

Patrick Schwab

OPTISCHE ANTENNEN AUS AL UND AU

*Anregungskonzepte und
Einfluss der Oxidation*



Scientific
Publishing

Patrick Schwab

Optische Antennen aus Al und Au

Anregungskonzepte und Einfluss der Oxidation

Optische Antennen aus Al und Au

Anregungskonzepte und Einfluss der Oxidation

von

Patrick Schwab

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Mai 2016
Hauptreferent: Prof. Dr. rer.nat. Uli Lemmer
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Christian Koos

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2016

ISBN 978-3-7315-0558-7
DOI 10.5445/KSP/1000057622

Optische Antennen aus Al und Au: Anregungskonzepte und Einfluss der Oxidation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Patrick Maximilian Schwab

geb. in Baden-Baden

Tag der mündlichen Prüfung:
Hauptreferent:
Korreferent:

24. Mai 2016
Prof. Dr. rer.nat. Uli Lemmer
Prof. Dr.-Ing. Christian Koos

Für Dich.

*„Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.“
(Antoine de Saint-Exupéry, *Der kleine Prinz*)*

Kurzfassung

Optische Antennen sind metallische Nanostrukturen, die sich durch ein resonantes Verhalten bei optischen Frequenzen auszeichnen. Wie auch für Hochfrequenz-Antennen erlaubt eine Längenvariation die gezielte Änderung der Resonanzwellenlänge. Durch die Anregung lokalisierter Plasmonoszillationen ergibt sich ein räumlich begrenztes, stark überhöhtes elektromagnetisches Feld. Dies erlaubt vielseitige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Fluoreszenzverstärkung, Spektroskopie und nichtlinearen Optik auf der Nanoskala. Aufgrund der Sensitivität der Plasmonresonanz als Funktion der dielektrischen Umgebung sind Sensorikanwendungen ein weiterer vielversprechender Einsatzbereich.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden optische Aluminium-Antennen mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt, experimentell mithilfe der linearen Dunkelfeld- und nichtlinearen Laserspektroskopie sowie numerisch unter Verwendung der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich auf ihr Verhalten im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Streuantwort im Fernfeld. Darüber hinaus werden auch die Nahfeldeigenschaften betrachtet. Aluminium bietet im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Edelmetall Gold den Vorteil höher energetischer Resonanzen bis in den ultravioletten Spektralbereich, reagiert jedoch im Gegensatz dazu mit dem Sauerstoff

der Luft. Dies führt zu einer Oxidbildung an der Strukturoberfläche, welche die Antennenantwort modifiziert. Um dabei geometrische und materialspezifische Einflüsse unterscheiden zu können, welche in der Realität stets paarweise auftreten, erfolgt eine detaillierte Untersuchung auf Basis numerischer Simulationen. Dabei ergeben sich gegenläufige spektrale Resonanzverschiebungen, welche je nach Größe der Struktur unterschiedlich zu gewichten sind. Bei der Mehrzahl der betrachteten Strukturen führt die Oxidation zu einer spektralen Rotverschiebung, welche so auch im Experiment beobachtet werden kann. Eine sauerstofffreie Prozessierung und Verkapselung erlauben es, die Bildung der Oxidhülle zu vermeiden und somit die unveränderte Antennenantwort vermessen zu können.

Im zweiten Teil der Arbeit steht zunächst das aus der klassischen Diffraktionstheorie bekannte Babinet-Prinzip zur Beschreibung komplementärer Blenden im Vordergrund. Durch die Invertierung einer stabförmigen optischen Antenne ergibt sich eine nanoskalige Blendenöffnung im ausgedehnten Metallfilm. Die Herstellung dieser Schlitze wird dabei über einen fokussierten Ionenstrahl oder das anisotrope Ionenstrahlätzen realisiert. An Strukturen aus Aluminium und Gold werden die grundsätzlichen Aussagen nach Babinet untersucht, wobei zur Beschreibung der komplementären Nanostrukturen neben der experimentellen Bestimmung der Streuantwort wiederum numerische Berechnungen erfolgen. Die oft zitierte Gültigkeit des Babinet-Prinzips wird dabei kritisch hinterfragt. Zwischen Stab- und Schlitzantennen zeigen sich umso stärkere Abweichungen, je kleiner deren Geometrie gewählt wird. Während eine rein qualitative Aussage bezüglich der Vertauschung elektrischer und magnetischer Felder auch bei optischen Frequenzen erlaubt ist, stößt man aufgrund der plasmonischen Licht-Materie-Wechselwirkung an deutliche Grenzen bei der quantitativen Beschreibung der optischen Eigenschaften dieser metallischen Nanostrukturen. Dadurch ist es notwendig, einzelne Strukturen individuell zu betrachten. So zeigen insbesondere die spektrale Resonanzlage, aber

auch die Breite der Resonanzen klare Unterschiede im Vergleich zu den nicht-invertierten Strukturen auf.

Bei der spektroskopischen Untersuchung der Schlitzgeometrien zeigt sich der Nachteil einer diffraktionslimitierten optischen Anregung in Gegenwart einer Metalloberfläche mit nicht zu vernachlässigender Rauheit. Insbesondere für die kleinsten Strukturen ist ein auf der Detektion der Streuantwort basierendes spektroskopisches Verfahren nur begrenzt zielführend, was zwei alternative Überlegungen motiviert. Zum einen erfolgt die Beschreibung der Herstellung atomar glatter Goldfilme mittels Thermolyseverfahren, zum anderen wird erstmals die Verwendung eines Rastertunnelmikroskops zur lokalen elektrischen Anregung nanoplasmonischer Strukturen vorgestellt. Dies erlaubt auf Basis des quantenmechanischen Tunneleffekts die Injektion von Ladungsträgern, was die Entstehung eines lokalisierten Plasmons zur Folge hat. Über die Ankopplung an eine propagierende Plasmonmode kann es hierbei zu einer Wechselwirkung mit der eigentlichen Nanostruktur kommen, deren Streuantwort dann spektroskopisch detektiert werden kann. Neben einer spektralen Verschiebung hin zu kürzeren Wellenlängen zeigt sich hier ein überraschendes gerichtetes Abstrahlverhalten. Ein Vergleich mit z-polarisiertem Licht legt die Vermutung nahe, dass hier verstärkt die Kanten und Flanken Einfluss auf die Emission nehmen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
1 Einleitung	1
2 Grundlagen nanoplasmonischer Antennen	5
2.1 Theorie elektromagnetischer Felder und Wellen	5
2.2 Die klassische Antenne	11
2.3 Metalle bei optischen Frequenzen	20
2.4 Streuung an metallischen Nanostrukturen	26
2.5 Plasmonische Strukturen	30
2.6 Optische Antennen	37
3 Verwendete Methoden	43
3.1 Herstellungsmethoden	43
3.2 Charakterisierungsmethoden	57
3.3 Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich	72
4 Optische Antennen aus Aluminium	83
4.1 Aluminiumplasmonik	84
4.2 Herstellung mittels Elektronenstrahlolithographie	85
4.3 Streuantwort und Laser-induzierte Lumineszenz	88
4.4 Polarisationsabhängige Plasmonenantwort	99
4.5 Zusammenfassung	105

5	Degradation optischer Antennen aus Aluminium	107
5.1	FDTD-Simulationen zur Degradation	108
5.2	Einfluss der Oxidation	112
5.3	Modifikation der Absorptionseigenschaften	119
5.4	Einfluss auf die Fernfeldintensität	122
5.5	Einfluss des Oxids auf die Nahfeldeigenschaften	127
5.6	Einfluss auf Stromverteilung und Abstrahlcharakteristik	130
5.7	Moden höherer Ordnung	133
5.8	Verschiebung des Farbortes im CIE-Farbdigramm	138
5.9	Verkapselung einer Antennenprobe	143
5.10	Zusammenfassung	147
6	Optische Schlitzantennen aus Aluminium	151
6.1	Das Babinet-Prinzip	152
6.2	Numerische Berechnung der Nah- und Fernfeldantwort	158
6.3	Zusammenfassung	169
7	Optische Schlitzantennen aus Gold	171
7.1	Das Simulationsmodell	172
7.2	Numerische Berechnung der Fernfeldantwort	173
7.3	Nahfeldeigenschaften	178
7.4	Herstellung optischer Schlitzantennen aus Gold	183
7.5	Spektroskopie an linearen Schlitzen	198
7.6	Die Grenzen des Babinet-Prinzips im Sichtbaren	210
7.7	Zusammenfassung	214
8	Elektrisch induzierte Lumineszenz plasmonischer Strukturen	217
8.1	Das verwendete Rastertunnelmikroskop	218
8.2	Herstellung der Spitzen für die Rastertunnelmikroskopie	219
8.3	STM-induzierte Lumineszenz	224
8.4	Substratoptimierung zur STM-Anregung	229
8.5	Elektrische Anregung optischer Babinet-Antennen	236
8.6	Zusammenfassung	242
9	Zusammenfassung und Ausblick	245
A	Herstellungsmethoden und Rezepte	251
	Literaturverzeichnis	261

Abbildungsverzeichnis	295
Abkürzungsverzeichnis	305
Danksagung	311
Veröffentlichungen	315
Betreute studentische Arbeiten	319

1 Einleitung

Seit nunmehr etwas über einem Jahrzehnt haben metallische Nanostrukturen, die ein resonantes Verhalten im für das menschliche Auge sichtbaren Spektralbereich aufweisen, eine verstärkte Aufmerksamkeit erfahren. Der wesentliche Grund hierfür liegt in den einzigartigen Eigenschaften bei der Wechselwirkung mit Licht, was bereits Michael Faraday im 19. Jahrhundert zu Nachforschungen in diesem Bereich motivierte. Dabei kommt es zu kollektiven Oszillationen der freien Elektronen an der Metall-Dielektrikum-Grenzschicht, den lokalisierten Oberflächenplasmonen, welche zu einer räumlich auf nur wenige Nanometer begrenzte Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in der direkten Umgebung des Partikels führen. Dies erlaubt die Kontrolle von Licht unterhalb des Diffraktionslimits.

Metallische Nanostrukturen stellen den zentralen Baustein für die Nanoplasmonik und dadurch motivierte Anwendungen im Bereich der Nanooptik dar. Aufgrund der Tatsache, dass viele ihrer grundlegenden Eigenschaften im Zusammenhang mit herkömmlichen Hochfrequenzantennen wiederzufinden sind, hat sich mittlerweile der Begriff der optischen Antenne etabliert. Als solche wird hierbei eine nanoskalige Metallstruktur bezeichnet, deren optisches Verhalten wohldefinierte Eigenschaften aufweist und damit über das reine Streuverhalten von

arbiträren Streupartikeln hinausgeht. Obwohl die der Beschreibung zugrunde liegenden Maxwell-Gleichungen längeninvariant sind und damit jegliche Längenskalierung erlauben, führen frequenzabhängigen Materialeigenschaften zu Abweichungen von der klassischen Antenne.

Die in den vergangenen Jahren erfolgten Untersuchungen optischer Antennen hatten ihren Schwerpunkt im Sichtbaren und nahen Infrarot. Dafür war eine Verbesserung der Herstellungsverfahren im Hinblick auf eine Verringerung der erzielbaren Strukturgrößen notwendig. Das Edelmetall Gold hat sich dabei unanfechtbar als Material der Wahl hervor getan. Es ist jedoch in weiten Teilen des sichtbaren und speziell im ultravioletten (UV) Spektralbereich stark limitiert, sodass hier ein großes Interesse an weiteren Materialien besteht, welche die optischen Antennen in diesen kurzwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums vordringen lassen können. Dabei hat sich Aluminium als aussichtsreicher Kandidat positioniert. Es ist nicht nur aus Sicht der Fabrikation beherrschbar, sondern ist aufgrund seiner hohen Verfügbarkeit in der Erdkruste kostengünstig und vor allem auch zu bestehenden Technologien kompatibel.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung optischer Antennen aus Aluminium. Hierfür werden mittels linearer und nichtlinearer Anregung spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um grundlegende optischen Eigenschaften im resonanten Verhalten der Nanostrukturen beschreiben zu können. Dabei werden die experimentellen Ergebnisse durch numerische Berechnungen auf Grundlage der FDTD-Methode vervollständigt. Einen zweiten Schwerpunkt stellt die Untersuchung des Einflusses der Degradation der Aluminiumstrukturen auf deren optisches Resonanzverhalten dar. So ändert eine wenige Nanometer dicke Oxidschicht die effektive Geometrie und damit die Nah- und Fernfeldeigenschaften, welche es qualitativ und quantitativ zu untersuchen gilt. Neben der Präsentation des alternativen plasmonischen Materials Aluminium und der dabei zu beobachtenden Degradation ist ein dritter Punkt, der diskutiert werden soll, die elektrische Anregung optischer Antennen am Beispiel

von invertierten Antennengeometrien. Diese gilt es zunächst optisch und numerisch zu untersuchen und dabei Gemeinsamkeiten und Unterschiede komplementärer Nanostrukturen herauszuarbeiten. Die Verwendung eines Rastertunnelmikroskops erlaubt schließlich eine lokalisierte Anregung, welche die Anregungskonzepte mit der bislang vorherrschenden optischen Anregung erweitern kann.

Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert: Kapitel 2 gibt zunächst einen Überblick über die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung auf der Nanoskala notwendig sind. Ausgehend vom Konzept der klassischen Antenne, über die Streuung einer elektromagnetischen Welle an Partikeln in der Größenordnung der Wellenlänge, wird das Fundament für die optische Antenne gelegt. Dabei wird auf die materialspezifischen Eigenheiten für die Nanoplasmonik vor dem Hintergrund der Verwendung von Aluminium als plasmonisches Material eingegangen. Kapitel 3 schließt mit einer Übersicht über die Methoden zur Herstellung und Charakterisierung sowie der Einführung der in dieser Arbeit verwendeten numerischen Berechnungsmethode FDTD.

In Kapitel 4 erfolgt dann die Untersuchung der linearen und nicht-linearen Streueigenschaften optischer Antennen aus Aluminium. Dabei wird auf die zu beobachtenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Anregungsmechanismen eingegangen und mit numerischen Berechnungen ergänzt. Die aus der Verwendung des unedlen Metalls Aluminium resultierende Oberflächenoxidation ist Gegenstand von Kapitel 5. Hier erfolgt mittels FDTD-Simulationen eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der sich ausbildenden Oxidhülle auf die zu beobachtenden Eigenschaften im Fern- und Nahfeld. Ergänzt wird dieses Kapitel durch den experimentellen Nachweis einer vor der Oxidation schützenden Verkapselung der Nanostrukturen.

Kapitel 6 erweitert die Betrachtung optischer Aluminiumantennen in Form einer numerischen Berechnung des Verhaltens invertierter nanoskaliger Antennen. Unter Bezugnahme auf das Babinet-Prinzip werden hierfür Schlitzstrukturen in denselben Dimensionen wie die

zuvor diskutierten nicht-invertierten optischen Antennen in einem ausgedehnten Aluminiumdünnschicht untersucht. Dieses Konzept wird anschließend in Kapitel 7 für entsprechende Schlitzantennen in einem Goldschicht weitergeführt. Neben der numerischen Bestimmung des Antennenverhaltens werden hier unterschiedliche Herstellungs- und Strukturierungsverfahren diskutiert, ehe die experimentell ermittelten Streuantworten behandelt werden. Ein Vergleich komplementärer Strukturen soll die Grenzen des Babinet-Prinzips im Optischen näher betrachten.

Die Arbeit endet schließlich mit der Untersuchung der elektrischen Anregung der zuvor diskutierten Schlitzstrukturen aus Gold mittels Rastertunnelmikroskop in Kapitel 8. Diese Art der lokalen Anregung stellt ein perspektivisches, die sonst üblichen rein optischen Verfahren zur Charakterisierung plasmonischer Strukturen ergänzendes Konzept dar. Die Zusammenfassung in Kapitel 9 rekapituliert die Ergebnisse dieser Arbeit und gibt einen Ausblick auf zukünftige Aktivitäten auf dem Gebiet der optischen Antennen – jenseits der sonst gängigen Goldstrukturen und der rein optischen Charakterisierung.

2 Grundlagen nanoplasmonischer Antennen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis der Theorie optischer Nanoantennen dargestellt. Nachdem die zentralen Merkmale der Licht-Materie-Wechselwirkung in isotropen Medien geschildert werden, erfolgt ausgehend von einem kurzen Exkurs zur klassischen Antennentheorie die Einführung der Streutheorie für metallische Nanopartikel. Es folgt eine Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften unterschiedlicher Metalle bei optischen Frequenzen. Hierbei liegt der Fokus auf Aluminium und seinen Besonderheiten im Vergleich zu Gold. Bevor schließlich das Konzept resonanter optischer Antenne als plasmonisches Bauteil präsentiert wird, erfolgt zunächst ein zusammenfassender Überblick über die Plasmonik als Teilgebiet der Optik.

2.1 Theorie elektromagnetischer Felder und Wellen

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die Licht-Materie-Wechselwirkung. Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen wird dargestellt, wie elektromagnetische Wellen durch Materie propagieren und mit ihr wechselwirken.

2.1.1 Maxwell-Gleichungen

Die von James Clerk Maxwell im Jahre 1865 aufgestellten und nach ihm benannten Gleichungen, welche die theoretischen Grundlagen der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen beschreiben, fassen erstmals die Theorien zur Beschreibung elektrischer und magnetischer Felder zusammen. Mit ihnen lässt sich sowohl das zeitliche als auch räumliche Verhalten elektromagnetischer Wellen in einem Medium beschreiben. In differentieller Form im Zeitbereich lauten die Maxwell-Gleichungen in SI-Einheiten [1]:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnen \mathbf{E} und \mathbf{H} die elektrische und magnetische Feldstärke, \mathbf{D} die dielektrische Verschiebung und \mathbf{B} die magnetische Flussdichte. ρ stellt die elektrische Raumladungsdichte und \mathbf{j} die elektrische Stromdichte dar. Im Allgemeinen sind diese Größen Funktionen von Ort \mathbf{r} und Zeit t , wobei zu Gunsten der besseren Lesbarkeit in der folgenden Notation auf die Angabe dieser beiden Argumente verzichtet wird.

Wendet man den Divergenzoperator auf Gleichung (2.2) an, führt dies zusammen mit Gleichung (2.3) auf den als Kontinuitätsgleichung bekannten Zusammenhang von Raumladungs- und Stromdichte:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (2.5)$$

2.1.2 Materialgleichungen

Die Relationen zwischen E und D sowie H und B werden durch die Materialgleichungen beschrieben:

$$D = \epsilon_0 E + P, \quad (2.6)$$

$$B = \mu_0(H + M). \quad (2.7)$$

Die dabei eingeführten Größen P und M stellen die Polarisation bzw. die Magnetisierung dar. ϵ_0 und μ_0 beschreiben die Permittivität¹ und Permeabilität² des Vakuums.

Mit der elektrischen und magnetischen Suszeptibilität χ_e und χ_m gilt bei Betrachtung linearer, homogener, isotroper Medien für P bzw. M

$$P = \epsilon_0 \chi_e E, \quad (2.8)$$

$$M = \chi_m H. \quad (2.9)$$

Die Gleichungen (2.6) und (2.7) vereinfachen sich somit zu

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E, \quad (2.10)$$

$$B = \mu_0 \mu_r H \quad (2.11)$$

mit $\epsilon_r = \epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega)$ und $\mu_r = \mu_r(\omega) = \mu_r'(\omega) - j\mu_r''(\omega)$ im Frequenzbereich³. Diese Materialdispersion spielt, wie wir im Laufe des Kapitels sehen werden, eine zentrale Rolle für die bei optischen Antennen zu beobachtende plasmonische Resonanz. Für ein inhomogenes Medium sind ϵ_r und μ_r Funktionen des Orts. Im Falle eines anisotropen Mediums werden beide Größen mittels Tensoren beschrieben.

¹ $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$

² $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ VsA}^{-1} \text{ m}^{-1}$

³ An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Real- und Imaginärteil der relativen Permittivität nicht unabhängig voneinander sind, sondern über die Kramers-Kronig-Beziehung miteinander verknüpft sind [2].

Darüber hinaus verknüpft das Ohm'sche Gesetz das elektrische Feld mit der Stromdichte. Der Proportionalitätsfaktor σ stellt dabei die Leitfähigkeit dar. Es gilt:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (2.12)$$

2.1.3 Wellengleichung

Für den durch die Gleichungen (2.10) und (2.11) sowie das Ohm'sche Gesetz beschriebenen Fall eines linearen, homogenen und isotropen Mediums ergeben sich im quellfreien Fall durch erneute Anwendung der Rotation auf Gleichung (2.1) bzw. (2.2) und Berücksichtigung der Operatoridentität $\nabla \times \nabla \times \equiv -\Delta + \nabla \nabla \cdot$ aus den Maxwell-Gleichungen die Telegraphengleichungen für das elektrische und magnetische Feld⁴:

$$\Delta \mathbf{E} = \sigma \mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (2.13)$$

$$\Delta \mathbf{H} = \sigma \mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \quad (2.14)$$

mit $c = 1/\sqrt{\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r} = 1/\sqrt{\mu \epsilon} = c_0/\sqrt{\mu_r \epsilon_r} = c_0/n$ der Lichtgeschwindigkeit im Medium und c_0 der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum⁵ sowie der frequenzabhängigen Brechzahl des Mediums n . Da sowohl ϵ_r als auch μ_r komplexwertig sind, gilt dies auch für die Brechzahl: $n = n' - jn''$.

Im Falle einer verschwindenden Leitfähigkeit vereinfachen sich die Telegraphengleichungen und es ergeben sich die Wellengleichungen für das elektrische und magnetische Feld:

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (2.15)$$

$$\Delta \mathbf{H} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2}. \quad (2.16)$$

⁴ In kartesischen Koordinaten lautet der Laplace-Operator $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$.

⁵ $c_0 = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

Eine ebene Welle mit konstanter Amplitude E_0 , der Wellenlänge $\lambda = c/f$, dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ der Form $E(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp(j(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}))$ löst die Wellengleichung und führt auf folgende Beziehung für die Wellenzahl k :

$$k^2 = |\mathbf{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.17)$$

$k = \omega/c$ beschreibt die Dispersion des Mediums und $k(\omega)$ wird daher als Dispersionsrelation bezeichnet. Es gilt $k = nk_0$. Durch Einsetzen des ebenen Wellen-Ansatzes in die Maxwell-Gleichungen sieht man, dass die elektrische und magnetische Feldkomponente senkrecht aufeinander stehen und beide Felder paarweise orthogonal zum Wellenvektor \mathbf{k} sind. Es gilt:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega \mathbf{B}, \quad (2.18)$$

woraus die Amplitudenbeziehung $|\mathbf{E}|/|\mathbf{B}| = c$ bzw. der Wellenwiderstand Z folgt:

$$Z = |\mathbf{E}|/|\mathbf{H}| = \sqrt{\mu/\epsilon} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} Z_0 \quad (2.19)$$

mit der Vakuumimpedanz

$$Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} \approx 120 \pi \Omega. \quad (2.20)$$

2.1.4 Die Energie des elektromagnetischen Feldes und der Poynting-Vektor

Für die Energiedichten w_e und w_m des elektrischen und magnetischen Feldes einer ebenen Welle gilt im zeitlichen Mittel:

$$\langle w_e \rangle = \frac{1}{4} \operatorname{Re}\{\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}^*\} = \frac{1}{4} \epsilon E_0^2, \quad (2.21)$$

$$\langle w_m \rangle = \frac{1}{4} \operatorname{Re}\{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}^*\} = \frac{1}{4} \mu H_0^2, \quad (2.22)$$

woraus sich die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes gemäß $\langle w_{\text{em}} \rangle = \langle w_{\text{e}} \rangle + \langle w_{\text{m}} \rangle$ ergibt [3]. Der zeitlich gemittelte Poynting-Vektor $\langle \mathbf{S} \rangle$, der die Energiestromdichte beschreibt, berechnet sich zu

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* \}. \quad (2.23)$$

2.1.5 Elektrostatisches und Vektorpotential

Ausgehend von den Gleichungen (2.1) bis (2.5) lässt sich grundsätzlich jedes Antennenproblem durch entsprechende Integration lösen. Zur Vereinfachung können das elektrische und das Vektorpotential – ϕ respektive \mathbf{A} – eingeführt werden [4]. Die Wirbelfreiheit des elektrostatischen Feldes, d. h. $\nabla \times \mathbf{E} = 0$, legt nahe, das elektrische Feld \mathbf{E} als Gradient eines skalaren Feldes darzustellen und man definiert

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi. \quad (2.24)$$

Analog zum elektrostatischen Potential ϕ kann man das magnetische Vektorpotential \mathbf{A} einführen. Da \mathbf{B} gemäß Gleichung (2.4) ein quellenfreies Wirbelfeld ist, lässt es sich als Rotation eines anderen Vektorfeldes – des Vektorpotentials \mathbf{A} – darstellen. Dabei gilt für diese rechnerische Hilfsgröße

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (2.25)$$

Für ein aus elektrischen Ladungen sowie magnetischer Induktion erzeugtes elektrisches Gesamtfeld \mathbf{E} gilt per Definition

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (2.26)$$

Unter Berücksichtigung der Maxwell- und Materialgleichungen ergibt sich mit der Lorentz-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = -1/c^2 \partial\phi/\partial t$ die Wellengleichung für das magnetische Vektorpotential bei eingepprägter Stromdichte

und damit die Entkopplung des Vektorpotentials vom elektrischen Potential:

$$\Delta A - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -\mu j. \quad (2.27)$$

Ebenso lässt sich aus den Maxwell-Gleichungen die entsprechende Wellengleichung für das elektrische Potential bei vorgegebener Raumladungsdichte herleiten:

$$\Delta \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}. \quad (2.28)$$

Bei Kenntnis der Strom- bzw. Ladungsverteilung lassen sich somit die Potentiale bestimmen, aus denen sich dann gemäß den Gleichungen (2.25) und (2.26) die elektrischen und magnetischen Felder ergeben. Aufgrund der Verknüpfung von Raumladungsdichte und Stromdichte über die Kontinuitätsgleichung (2.5) ist die Kenntnis einer der beiden Größen ausreichend, um die Felder zu bestimmen.

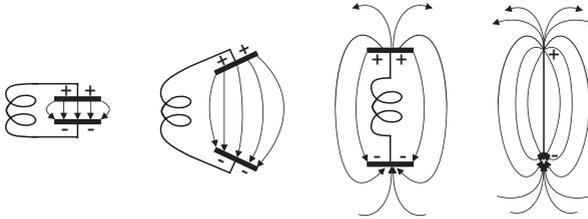
2.2 Die klassische Antenne

Antennen sind Bauteile zum Senden und/oder Empfangen elektromagnetischer Wellen und fungieren damit als Konverter zwischen gebundener und frei propagierender elektromagnetischer Energie. Die Bezeichnung *Antenne* im Kontext einer solchen Übertragung geht dabei auf Guglielmo Marconi (1895) zurück, der den schon seit der Antiken in der Zoologie geläufigen Begriff adaptierte. Marconi baute in seinen Experimenten auf den Erkenntnissen von Heinrich Hertz (1886) auf, dem erstmals der experimentelle Nachweise von Maxwells theoretischen Vorhersagen gelang [5]. Nahezu zeitgleich mit Marconi gelang auch Nikola Tesla eine drahtlose Übertragung, der ein erstes Patent im Jahre 1897 einreichte. Bis zum heutigen Tag gibt es darüber Diskussionen, wer als Erfinder der Antenne anzusehen ist [6].

Im einfachsten Szenario kann man sich eine Antenne als geöffneten Parallelschwingkreis vorstellen: Wird ein Plattenkondensator geöffnet

und reduziert sich die Induktivität auf die eines Leiters, so ergibt sich eine lineare Stabantenne, wie sie in Abbildung 2.1 (a) dargestellt ist.

(a)



(b)

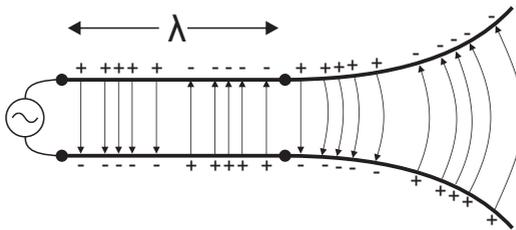


Abbildung 2.1: Schematisches Antennenmodell: (a) Vom Schwingkreis zur linearen Stabantenne. (b) Gekrümmte Übertragungslinie als Ausgangspunkt einer abgestrahlten Welle. Nach [4].

Ein als Antenne fungierendes Bauteil kann mit den in Abschnitt 2.1 hergeleiteten Gleichungen beschrieben werden. Dabei gilt das Reziprozitätsprinzip, nachdem es keinen Unterschied macht, ob eine sendende oder eine empfangende Antenne betrachtet wird [7]. Je nach Art der Anwendung und den sich daraus ergebenden Anforderungen haben sich unterschiedliche Antennentypen etabliert [4], von denen die von der Stabantenne abgeleitete $\lambda/2$ -Antenne im Folgenden näher betrachtet werden soll. Sie stellt die Basis für die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten optischen Ein- und Zweiarm-Antennen dar.

2.2.1 Hertz'scher Dipol und Halbwellen-Antenne

Die linearen Antennen lassen sich vom idealisierten Hertz'schen Dipol ableiten, welcher als infinitesimale Strahlungsquelle zur Vereinfachung typischerweise in den Ursprung eines Kugelkoordinatensystems gelegt wird. Dabei kann es sich um zwei Punktladungen $\pm q$ im Abstand Δz oder um ein kurzes Leiterstück der Länge Δz handeln, das von einem Strom $I(t)$ durchflossen wird. Dies stellt einen linearen harmonischen Oszillator dar, der eine elektromagnetische Welle abstrahlt.

Das magnetische Feld $d\mathbf{H}$ eines solchen vom Strom I am Ort \mathbf{r}' entlang der Strecke $d\mathbf{L}$ durchflossenen Leiterstücks berechnet man gemäß dem Gesetz von Biot-Savart zu [2]:

$$d\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{I(\mathbf{r}', t)}{4\pi} \frac{d\mathbf{L} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}. \quad (2.29)$$

Mithilfe dieser Gleichung kann also eine beliebige Stromverteilung einer Antenne stückweise approximiert werden. Eine Abstrahlung ins Fernfeld findet statt, wenn die Ladungen oszillieren oder die Antenne gekrümmt ist.

Ausgehend von Abbildung 2.1 (b) lässt sich in Abbildung 2.2 die Stromverteilung einer linearen Halbwellen-Dipolantenne auch graphisch herleiten. Die Bewegung freier Ladungsträger entlang einer Übertragungsstrecke erzeugt eine sich ausbreitende Stromwelle, die am Ende der Leitung reflektiert wird und dabei einen Phasensprung um π erfährt. Durch Interferenz der hin- und zurücklaufenden Wellen ergibt sich eine stehende Welle, die für jede Leitung des Leitungs-paares außer Phase schwingt. Die von den individuellen Antennen abgestrahlten Felder löschen sich für sehr kurze Distanzen aus und es ergibt sich eine nichtstrahlende Übertragungsstrecke. Kommt es zu einem Aufbiegen der Leitungen, so ist diese Auslöschung nicht mehr gegeben und es kann zu einer Abstrahlung kommen, auch wenn die Stromverteilung nahezu unverändert bleibt. Man erhält schließlich den in Abbildung 2.2 (c) dargestellten Fall einer Dipolantenne mit $L < \lambda$,

sodass die Ströme in den beiden Antennenarmen in Phase sind und in die gleiche Richtung fließen. Der Fall der $\lambda/2$ -Antenne ist schließlich in Abbildung 2.2 (d) zu sehen.

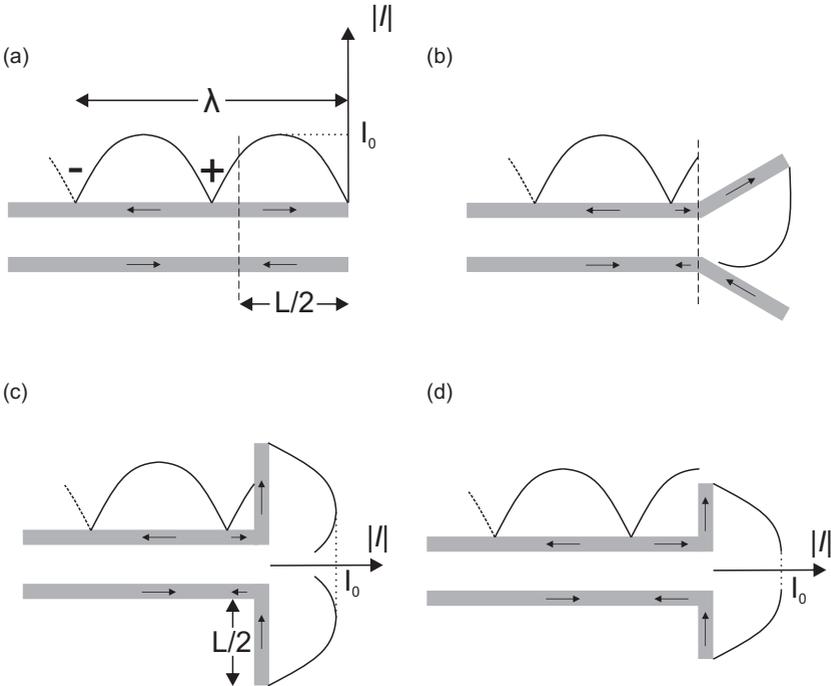


Abbildung 2.2: Stromverteilung über einer Halbwellen-Dipolantenne ausgehend von einer Übertragungslinie. (a) gerade Übertragungsstrecke, (b) geknickt, (c) lineare Stabantenne mit $L < \lambda$, (d) $\lambda/2$ -Antenne. Nach [4].

Die Stromverteilung einer linearen im Spalt gespeisten in z -Richtung orientierten Antenne mit vernachlässigbarem Durchmesser ist in guter Näherung sinusförmig und es gilt:

$$I(z) = I_0 \sin \left(k \left(\frac{L}{2} - |z| \right) \right). \quad (2.30)$$

Gemäß Gleichung (2.30) ist der Strom am Spalt ($z = 0$) Null, wenn die Antennenlänge einem geradzahigen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Damit ist der Eingangsstrom im idealisierten Fall Null und die Impedanz unendlich. Ein möglichst effizientes Abstrahlverhalten kann genau dann erzielt werden, wenn die komplexe Impedanz Z_{Ant} , die die Antenne beschreibt, rein reellwertig ist und der die Abstrahlung beschreibende Teil des Realteils möglichst groß ist. Dies gilt für eine Gesamtlänge L etwas kleiner als die halbe Wellenlänge sowie für alle ungeradzahigen Vielfachen davon. Man bezeichnet diesen Fall als Antennenresonanz. Mit zunehmender Antennenlänge nimmt jedoch die abgestrahlte Leistung ab [4].

2.2.2 Charakteristische Größen

Die zur Beschreibung einer Antenne häufig verwendeten Größen sollen in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Abstrahlcharakteristik

Eine Antenne strahlt in der Regel nicht isotrop ab, sondern weist vielmehr eine gewisse winkelabhängige Abstrahlcharakteristik auf. Diese wird typischerweise in Polardarstellung in Abhängigkeit von Azimuthal- und Elevationswinkel φ bzw. θ dargestellt. Beispiele für lineare Antennen unterschiedlicher Länge sind in Abbildung 2.3 zu finden.

Eine Stabantenne als eine der grundlegenden Baumformen zeigt ein keulenförmiges Abstrahlverhalten, bei dem sich unter bestimmten Winkeln eine stärkere Abstrahlung zeigt. Für Gesamtlängen $L > \lambda$ bilden sich aufgrund von Interferenz neben der Hauptkeule weitere Nebenkeulen aus.

Die mittlere abgestrahlte Leistung P_S ergibt sich als Flächenintegral über den zeitlich gemittelten Poynting-Vektor aus Gleichung (2.23):

$$P_S = \iint_{\text{Fläche}} \langle \mathbf{S} \rangle \, ds = \frac{1}{2} \iint_{\text{Fläche}} \text{Re}\{\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*\} \, ds. \quad (2.31)$$

Daraus ergibt sich die Strahlungsintensität U_S zu

$$U_S = r^2 \langle S \rangle \quad \text{und} \quad (2.32)$$

$$= D U_{\text{iso}} \quad (2.33)$$

mit der Direktivität D und der Strahlungsintensität U_{iso} eines isotropen Strahlers, für den gilt

$$U_{\text{iso}} = \frac{P_S}{4\pi}. \quad (2.34)$$

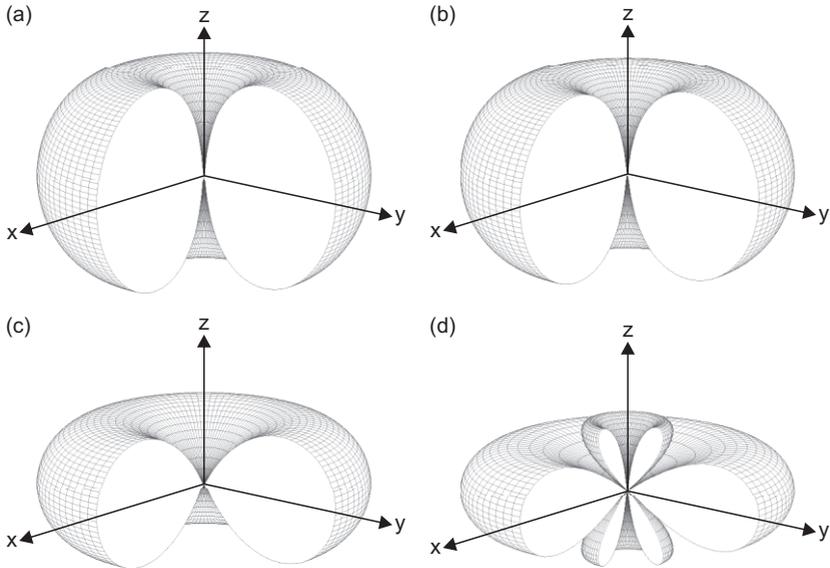


Abbildung 2.3: Normiertes Abstrahlverhalten eines entlang z orientierten (a) Hertz'schen Dipols ($L \ll \lambda$), (b) $L = \lambda/2$, (c) $L = \lambda$ und (d) $L = 1,25 \lambda$. Logarithmische Darstellung, berechnet nach Gleichung (2.35) [4].

Für die in Abbildung 2.3 dargestellten Strahlungsintensitäten linearer Stabantennen berechnet sich U_S zu

$$U_S \propto \left(\frac{\cos\left(\frac{kL}{2} \cos\theta\right) - \cos\left(\frac{kL}{2}\right)}{\sin\theta} \right)^2. \quad (2.35)$$

Antennen-Effizienz

Die Antennen-Effizienz η berücksichtigt die Verluste an den Eingangsabschlüssen sowie innerhalb der Antenne und lässt sich als Produkt dieser einzelnen Effizienzen darstellen:

$$\eta = \eta_{\text{Reflexion}} \eta_S. \quad (2.36)$$

$\eta_{\text{Reflexion}}$ und η_S beschreiben die Reflexions- bzw. Strahlungseffizienz der Antenne. Die Strahlungseffizienz bezieht die abgestrahlte Leistung auf die Gesamtleistung und mithilfe des in Abbildung 2.4 dargestellten Thévenin-Ersatzschaltbilds ergibt sie sich zu

$$\eta_S = \frac{P_S}{P_{\text{gesamt}}} = \frac{R_S}{R_S + R_V}. \quad (2.37)$$

Die Widerstände R_S und R_V beschreiben im Ersatzschaltbild die abgestrahlte sowie die Verlustleistung.

Verstärkung

Die Verstärkung G_{Ant} einer Antenne ist eng mit ihrer Direktivität und Effizienz verknüpft. Sie stellt das Verhältnis von Strahlungsintensität in eine gegebene Richtung zur Strahlungsintensität für den Fall, dass die Gesamtleistung isotrop abgestrahlt würde, dar. Zusammen mit den Gleichung (2.33),(2.34) und (2.37) ergibt sich:

$$\begin{aligned} G_{\text{Ant}}(\theta, \varphi) &= 4\pi \frac{U_S(\theta, \varphi)}{P_{\text{gesamt}}}, \\ &= \eta_S D(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (2.38)$$

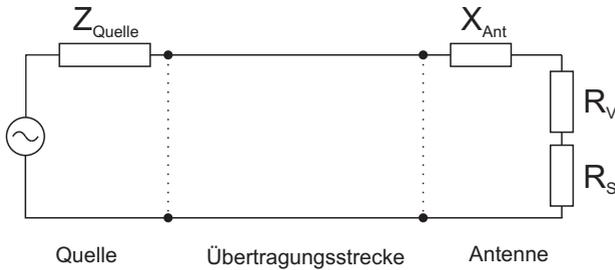


Abbildung 2.4: Thévenin-Ersatzschaltbild einer sendenden Antenne. Nach [4].

Antennen-Impedanz

Die Eingangsimpedanz einer Antenne Z_{Ant} ist definiert als Impedanz an ihren Abschlüssen. Entsprechend ihrem Ersatzschaltbild 2.4 ergibt sie sich zu

$$\begin{aligned} Z_{\text{Ant}} &= R_{\text{Ant}} + jX_{\text{Ant}}, \\ &= (R_S + R_V) + jX_{\text{Ant}}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Der Antennenwiderstand R_{Ant} ergibt sich dabei als Summe des Strahlungswiderstands R_S und des Verlustwiderstands R_V . X_{Ant} stellt die Antennenreaktanz dar. Für eine Impedanz Z_{Quelle} der Quelle ergibt sich eine maximale Leistung an der Antenne im Falle der komplex konjugierten Anpassung $Z_{\text{Ant}} = Z_{\text{Quelle}}^*$. Für $\eta = 1$ strahlt die Antenne dann maximal die Hälfte der Quellleistung ab, die andere Hälfte wird in Wärme umgesetzt. Entsprechendes gilt für eine empfangende Antenne: Hier kann maximal die Hälfte der empfangenen Leistung an die Last abgegeben werden, die andere wird gestreut.

Effektive Fläche

Die wirksame oder effektive Fläche A_{eff} einer Antenne beschreibt den Wirkungsquerschnitt, mit dem ein einfallendes elektromagnetisches Feld eingefangen wird. Sie stellt die auf die Leistungsdichte $\langle S \rangle$ des

einfallenden Feldes normierte an der Last verfügbare Leistung P_{Last} dar:

$$A_{\text{eff}} = \frac{P_{\text{Last}}}{\langle S \rangle}. \quad (2.40)$$

2.3 Metalle bei optischen Frequenzen

Die effektiven Permittivitäten von Metallen und Dielektrika können mithilfe des Drude- bzw. Lorentz-Modells beschrieben werden. Dabei können elektromagnetische Wellen die Elektronen des Mediums zu Schwingungen anregen, was eine makroskopische Polarisation erzeugt. Bei optischen Frequenzen wird typischerweise keine Magnetisierung erzeugt und somit kann die relative Permeabilität μ_r zu 1 gesetzt werden. Im Sichtbaren führen die freien Elektronen eines Metalls zu Oberflächen- und Volumenladungsträgeroszillationen, welche in Analogie zum klassischen Bild einer Plasmaoszillation als Plasmon-Polariton bzw. Plasmon bezeichnet werden, und eine charakteristische Resonanzfrequenz aufweisen. Für ihr Verständnis ist eine Beschreibung der komplexwertigen, frequenzabhängigen dielektrischen Funktion ϵ_r notwendig.

2.3.1 Dielektrische Funktion nach Drude und Lorentz

Das Lorentz-Modell

Das Lorentz-Modell dient zur Beschreibung dielektrischer Medien, wenn gebundene Elektronen mit einem externen Feld $\mathbf{E} = E_0 \exp(j\omega t)$ wechselwirken. Ihre Auslenkung \mathbf{r} um ihre Gleichgewichtslage kann man in guter Näherung mithilfe eines gedämpften harmonischen Oszillators mit der Eigenfrequenz ω_0 beschreiben:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + m_e \omega_0^2 \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 e^{j\omega t}. \quad (2.41)$$

Hier fließen die effektive Elektronenmasse m_e , die Elementarladung e und die Dämpfungskonstante γ ein. Mit dem Ansatz $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 \exp(j\omega t)$ ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (2.41) und unter Verwendung

der durch $\mathbf{P} = N e \mathbf{r}$ gegebenen Polarisation mit der Anzahldichte N an Oszillatoren sowie dem in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Zusammenhang zwischen \mathbf{E} und \mathbf{P} gemäß Gleichung (2.6) und (2.8) für die komplexe dielektrische Funktion

$$\begin{aligned} \epsilon_{r,\text{Lorentz}}(\omega) &= 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\gamma\omega} \\ &= 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} - j \frac{\gamma\omega_p^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Dabei wurde die als Plasmafrequenz bekannte Größe

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.43)$$

eingeführt. Existieren mehrere resonante Übergänge in einem Material, so ergibt sich die dielektrische Funktion als Summe über die einzelnen Lorentz-Terme.

Das Drude-Modell

Das nach Paul Drude benannte Modell dient zur Beschreibung idealer Metalle, die durch ein freies Elektronengas charakterisiert sind, welches die ortsfesten Kerne des Festkörpers umgibt. Ohne Rückstellkraft und somit mit $\omega_0 = 0$ ergibt sich mit der sich aufgrund von Stößen ergebenden Dämpfungskonstanten Γ die Differentialgleichung

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e E_0 e^{j\omega t} \quad (2.44)$$

und damit ϵ_r gemäß des Drude-Modells zu

$$\begin{aligned}\epsilon_{r,\text{Drude}}(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - j\Gamma\omega} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} - j\frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}.\end{aligned}\quad (2.45)$$

Das Drude-Lorentz-Modell

Für reale Metalle mit sowohl freien als auch gebundenen Elektronen bietet es sich an, das Drude- und das Lorentz-Modell zum Drude-Lorentz-Modell zu kombinieren. So lässt sich beispielsweise Gold zwar gut im infraroten Spektralbereich durch das Drude-Modell annähern, aufgrund von Interbandübergängen oberhalb von 2,5 eV zeigt es jedoch bei höheren Frequenzen ab ca. 1,8 eV Abweichungen vom vereinfachten Modell [8, 9]. Auch für Aluminium stößt das Modell aufgrund des Interbandübergangs bei ca. 1,5 eV an seine Grenzen und es müssen weitere Terme berücksichtigt werden. Um auch dem Einfluss durch Interbandübergänge und weiteren Resonanzen Rechnung tragen zu können, wird häufig ein frequenzunabhängiger Korrekturparameter ϵ^∞ eingeführt:

$$\epsilon_{r,\text{DL}}(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - j\Gamma\omega} + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma\omega}.\quad (2.46)$$

In Abbildung 2.5 sind die dielektrischen Funktionen für Gold und Aluminium sowie die Approximationen nach Drude bzw. Drude-Lorentz dargestellt⁶. Wie zu erkennen ist, ist für Metalle der Realteil der dielektrischen Funktion negativ und dadurch der Imaginärteil der Brechzahl n groß, wodurch Licht nur geringfügig ins Metall eindringen kann. Für große Frequenzen ($\omega > \omega_p$) strebt ϵ_r'' gegen Null: Es gibt keine Absorption, das Material wird transparent.

⁶ Man beachte, dass es sich bei den zugrunde liegenden Daten um experimentell am Volumenmaterial bestimmte Werte handelt. Die dielektrische Funktion nanoskaliger Partikel kann davon abweichen [10].

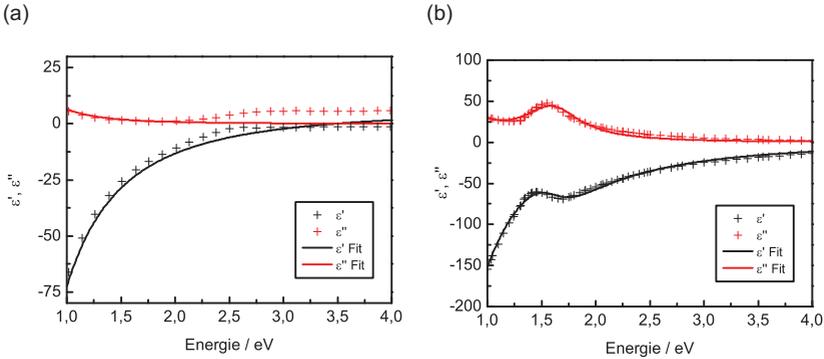


Abbildung 2.5: Dielektrische Funktion für (a) Gold (Drude-Modell) und (b) Aluminium (Drude-Lorentz-Modell). Fit-Parameter: siehe Tabelle 2.1, Daten nach [11, 12].

Parameter	Gold	Aluminium
ϵ^{∞}	6,63	2,73
$\hbar\omega_p/\text{eV}$	8,93	13,37
$\hbar\Gamma/\text{eV}$	0,084	0,118
$\hbar\tilde{\omega}_p/\text{eV}$		6,38
$\hbar\omega_0/\text{eV}$		1,63
$\hbar\gamma/\text{eV}$		0,648

Tabelle 2.1: Fit-Parameter nach dem Drude-Lorentz-Modell gemäß Gleichung (2.46). Die zugrunde liegenden experimentellen Daten beruhen auf [11, 12].

2.3.2 Eindringtiefe

Das ins Metall eindringende, exponentiell abklingende evaneszente Feld wird durch die Eindringtiefe δ_E (engl. *skin depth*) beschrieben, bei der das Feld auf $1/e$ abgefallen ist. Die Intensität ist bereits nach δ_I auf das $1/e$ -fache abgeklungen (engl. *penetration depth*). Es gilt:

$$\delta_E = (k_0 n'')^{-1} = 2 \delta_I. \quad (2.47)$$

Für Metalle bei optischen Frequenzen liegt die Eindringtiefe somit im Bereich weniger 10 nm (vgl. Abbildung 2.6), die genauen Werte hängen jedoch stark von der exakten dielektrischen Funktion ab [8].

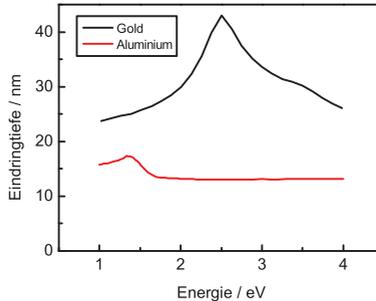


Abbildung 2.6: Eindringtiefe δ_E für Gold und Aluminium, basierend auf den Werten der dielektrischen Funktionen nach [11, 12].

2.3.3 Gold und Aluminium

An dieser Stelle sollen nun kurz wesentliche Merkmale der beiden in dieser Arbeit verwendeten Metalle, Gold und Aluminium, zusammengefasst werden. Ihre dielektrischen Funktionen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Unterhalb der Interbandabsorptionskante, welche durch die Position der d-Bänder bezogen auf das Fermi-Niveau und das sp-Band um die X- und L-Symmetriepunkte – entsprechend Energien von 1,8 bzw. 2,4 eV – bestimmt ist [13], zeichnet sich Gold durch geringe intrinsische Verluste aus, ist jedoch damit als plasmonisches Material auf Teile des sichtbaren und infraroten Spektralbereichs beschränkt. Ein resonantes Verhalten im UV ist folglich nicht zu beobachten. Hier besteht jedoch zunehmendes Interesse, wodurch andere Materialien in den Fokus gerückt sind.

Für Aluminium findet sich ein starker Interbandübergang mit der damit einhergehenden Dämpfung in einem schmalen Energiebereich um 1,5 eV, was auf Übergänge zwischen einem Paar nahezu paralleler Bänder um die Σ -Achse in der Γ -K-W-X-Ebene sowie Übergänge um

den W-Punkt zurückzuführen ist. Unter- und oberhalb davon ist der Einfluss des Interbandübergangs gering, sodass sich Aluminium hier sehr ähnlich wie ein ideales Drude-Metall verhält [14–17]. Für beide Metalle ist die resultierende Eindringtiefe in Abbildung 2.6 dargestellt. Aufgrund verstärkter Absorption kann das elektrische Feld weniger tief in Aluminium eindringen, wodurch es zwar näher am Ideal des perfekten Leiters mit vernachlässigbarer Eindringtiefe ist, aber gerade diese Verluste sind einer der Hauptgründe, warum bislang Gold das bevorzugte plasmonische Material im Sichtbaren war. Aluminium weist jedoch eine höhere Elektronendichte mit drei freien Elektronen pro Atom auf, was sich direkt in einer höheren Plasmafrequenz von ca. 15 eV im Vergleich zu ca. 8,6 eV für Gold widerspiegelt [18, 19] und damit höher energetische Resonanzen ermöglicht. Zudem wird durch den betragsmäßig großen, negativen Realteil die Resonanzbedingung für identische Geometrien nach Gleichung (2.58) erst bei einer höheren Frequenz erfüllt. Für Aluminium ist im Kurzwelligen sowohl $\epsilon'_r < 0$, als auch ϵ''_r verhältnismäßig gering. Ersteres ist für Silber, was ebenfalls ein resonantes Verhalten im Sichtbaren zeigt, unterhalb von 300 nm nicht mehr gegeben, sodass auch dieses Metall für Anwendungen im UV nicht verwendbar ist.

Im Vergleich zum Edelmetall Gold, das sich durch seine Biokompatibilität auszeichnet, ist Aluminium stärker reaktiv und es bildet sich eine wenige Nanometer dicke Oxidhülle (vgl. Kapitel 5) [20]. Des weiteren lassen sich nanoskalige Strukturen aus Gold verhältnismäßig einfach durch chemische Syntheseverfahren herstellen, sodass die Mehrzahl der bislang untersuchten plasmonischen Systeme auf Gold basieren. Jedoch ist Aluminium das am häufigsten in der Erdkruste vorkommende Element, in großer Menge verfügbar und entsprechend preiswert im Vergleich zu Gold. Es ist zudem zu bestehender CMOS-Technologie kompatibel und damit ein auch aus Anwendungssicht vielversprechendes Material für zukünftige plasmonische Systeme [21].

2.4 Streuung an metallischen Nanostrukturen

Die Art und Weise, die Wechselwirkung von Partikeln mit Licht zu beschreiben, hängt stark vom Verhältnis der Wellenlänge der Strahlung zur Größe der mit ihr wechselwirkenden Struktur sowie deren Form ab. Um das elastische Streuverhalten⁷ optischer Antennen beschreiben zu können, soll zunächst der einfachste Fall einer dielektrischen Kugel im Kontext der Mie-Streuung diskutiert werden.

2.4.1 Mie-Streuung

Um die Farbenpracht einer kolloidalen Metalllösung erklären zu können, entwickelte Gustav Mie 1908 eine Theorie zur Beschreibung der Streuung an Kugeln in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts [22]. Dies hatte bereits Michael Faraday im 19. Jahrhundert zu Untersuchungen an Kolloidlösungen motiviert[23]. Dabei berücksichtigte er die Maxwell-Gleichungen, um den Randbedingungen an der Kugeloberfläche Rechnung zu tragen. Mie war jedoch nicht der Erste, der sich dem Problem der Streuung an Kugeln widmete: Alfred Clebsch, Ludvig Lorenz sowie Peter Debye sind in diesem Zusammenhang zu nennen, sodass gelegentlich auch der als Mie-Theorie verkürzte Begriff der Lorenz-Mie-Debye-Theorie verwendet wird [24–28]. Auch wenn viele Probleme von dem einer einfachen Kugel abweichen, so stellt die Mie-Theorie in vielen Fällen auch für nichtsphärische Partikel eine gute erste Näherung dar. Ausgehend von den Wellengleichungen ergibt sich aufgrund der sphärischen Symmetrie für den Streu- und Extinktionsquerschnitt eine unendliche Summe sphärischer Vektorharmonischer mit den Mie-Koeffizienten a_i und b_i [29]:

$$\sigma_{\text{Streu}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) \left(|a_i|^2 + |b_i|^2 \right), \quad (2.48)$$

$$\sigma_{\text{Ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) \operatorname{Re}\{a_i + b_i\}. \quad (2.49)$$

⁷ Auf inelastische Streuprozesse wie Raman- oder Brillouin-Streuung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Die Absorption ergibt sich gemäß $\sigma_{\text{Abs}} = \sigma_{\text{Ext}} - \sigma_{\text{Streu}}$ aus der Differenz von Extinktion und Streuung. Die Koeffizienten a_i und b_i lauten:

$$a_i = \frac{\tilde{m}\psi_i(\tilde{m}x)\psi_i'(x) - \psi_i'(\tilde{m}x)\psi_i(x)}{\tilde{m}\psi_i(\tilde{m}x)\zeta_i'(x) - \psi_i'(\tilde{m}x)\zeta_i(x)}, \quad (2.50)$$

$$b_i = \frac{\psi_i(\tilde{m}x)\psi_i'(x) - \tilde{m}\psi_i'(\tilde{m}x)\psi_i(x)}{\psi_i(\tilde{m}x)\zeta_i'(x) - \tilde{m}\psi_i'(\tilde{m}x)\zeta_i(x)}, \quad (2.51)$$

mit der relativen Brechzahl $\tilde{m} = n/n_M$, wobei n die komplexe Brechzahl des Partikels und n_M den reellen Brechungsindex des Mediums, das ihn umgibt, darstellen. $k = |k|$ ist die Wellenzahl im Medium und $x = kr$ mit r dem Radius des Partikels. ψ_i und ζ_i sind die Riccati-Bessel-Funktionen⁸, die gestrichenen Größen stellen die Ableitungen dar. i ist der Laufindex über die Teilwellen, wobei $i = 1$ die Dipolschwingung repräsentiert.

2.4.2 Rayleigh-Streuung

Bricht man die Reihenentwicklung für die Mie-Koeffizienten nach den ersten Termen ab, so erhält man eine Näherung für kleine Partikel. Dies entspricht der Rayleigh-Näherung⁹ mit den Randbedingungen $x \ll 1$

⁸ Die Riccati-Bessel-Funktionen erster und zweiter Gattung lauten $\psi_i(x) = x j_i(x)$ und $\chi_i(x) = -x n_i(x)$ mit den sphärischen Bessel-Funktionen $j_i(x) = x^i \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^i \left(\frac{\sin x}{x}\right)$ und $n_i(x) = -x^i \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^i \left(\frac{\cos x}{x}\right)$. Im Gegensatz zur Notation in [29] wird aufgrund der $\exp(j\omega t)$ -Abhängigkeit $\zeta_i(x) = x h_i^{(2)}(x) = \psi_i(x) + j\chi_i(x)$ statt $\xi_i(x)$ verwendet. $h_i^{(2)}(x)$ ist die sphärische Hankelfunktion zweiter Gattung.

⁹ In der Rayleigh-Gans-Näherung, bei der die Partikel etwas größer sein dürfen als in der Rayleigh-Näherung, mit $|\tilde{m} - 1| \ll 1$ und $|\tilde{m} - 1|x \ll 1$, wird zusätzlich berücksichtigt, dass es zu Interferenz von Licht kommen kann, welches unabhängig von allen Volumenelementen gestreut wurde.

und $|\tilde{m}|x \ll 1$ und man erhält damit für den Streu- und Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_{\text{Streu}} = \pi r^2 \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right|^2 \propto \frac{V^2}{\lambda^4}, \quad (2.52)$$

$$\sigma_{\text{Abs}} = -\pi r^2 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right\} \propto \frac{V}{\lambda}. \quad (2.53)$$

Im Vergleich zu größeren Wellenlängen werden kleine Wellenlängen somit stärker gestreut. Es ist zu erkennen, dass für sehr kleine Partikel die Absorption über die Streuung dominiert. Da für Metalle in einem Medium mit ϵ_M jedoch $(\tilde{m}^2 - 1)/(\tilde{m}^2 + 2) = (\epsilon_r - \epsilon_M)/(\epsilon_r + 2\epsilon_M)$ keine schwach von der Frequenz abhängige Funktion ist, ist hier die Proportionalität streng genommen nicht gültig [29].

2.4.3 Quasi-statische Approximation

Die Rayleigh-Näherung entspricht der Annahme eines homogenen elektrischen Feldes, welches nur einer zeitlichen Änderung unterliegt. Daher und da der Ausdruck $(\epsilon_r - \epsilon_M)/(\epsilon_r + 2\epsilon_M)$ im Zusammenhang einer Kugel in einem elektrostatischen Feld auftritt, ist es naheliegend, die Situation als quasi-statisch zu betrachten. Durch Lösen der Laplace-Gleichung $\Delta\phi = 0$ lässt sich zeigen, dass eine kleine Kugel in einem elektrostatischen Feld durch einen idealen Dipol angenähert werden kann [29]. Es ergibt sich schließlich die quasi-statische bzw. Dipol-Approximation:

$$\sigma_{\text{Streu}} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha|^2, \quad (2.54)$$

$$\sigma_{\text{Ext}} = -\frac{k}{\epsilon_0} \operatorname{Im}\{\alpha\}. \quad (2.55)$$

Letzteres ist jedoch nur für den Fall verschwindender Streuung gültig. Man schreibt stattdessen $\sigma_{\text{Abs}} = -k/\epsilon_0 \operatorname{Im}\{\alpha\}$.

Die Polarisierbarkeit α einer kleinen metallischen Kugel in der quasi-statischen Näherung ist dabei für das Dipolmoment $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$ gegeben durch [30]¹⁰

$$\alpha(\omega) = 4 \pi \epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon_r(\omega) - \epsilon_M}{\epsilon_r(\omega) + 2 \epsilon_M}. \quad (2.56)$$

Für den Fall, dass $|\epsilon_r(\omega) + 2 \epsilon_M|$ minimal wird, erfährt sie somit eine resonante Verstärkung. Hier gilt unter der Annahme $\epsilon_r'' \approx 0$:

$$\epsilon_r'(\omega) = -2 \epsilon_M, \quad (2.57)$$

was als Fröhlich-Resonanz bekannt ist.

2.4.4 Streuung nichtsphärischer Partikel

Im Folgenden soll statt einer Kugel eine elongierte Struktur betrachtet werden. Für ein Ellipsoid mit den Halbachsen r_1 , r_2 und r_3 ergibt sich die Polarisierbarkeit α_i entlang einer der drei Hauptachsen ($i = 1, 2, 3$) zu [29, 32]:

$$\alpha_i(\omega) = \frac{4 \pi \epsilon_0}{3} r_1 r_2 r_3 \frac{\epsilon_r(\omega) - \epsilon_M}{\epsilon_M + L_i (\epsilon_r(\omega) - \epsilon_M)}. \quad (2.58)$$

L_i ist der Formfaktor. Im Falle eines zigarrenförmigen Ellipsoiden mit der Hauptachse r_1 und den kleineren Nebenachsen $r_2 = r_3$ gilt [32]:

$$L_i = \frac{1 - \nu^2}{\nu^2} \left(\frac{1}{2 \nu} \ln \frac{1 + \nu}{1 - \nu} - 1 \right), \quad (2.59)$$

mit $\nu^2 = 1 - r_2^2/r_1^2$. Es gilt $\sum_{i=1}^3 L_i = 1$ [33], sodass sich die anderen Werte mittels $L_2 = L_3 = (1 - L_1)/2$ berechnen lassen. Für Partikel

¹⁰ Die hier verwendete Definition des Dipolmoments $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$ entspricht der Definition in [30]. Teilweise erfolgt in der Literatur [29, 31] eine Multiplikation der rechten Seite mit der relativen Permittivität des umgebenden Mediums. Da hier ein einzelner Dipol betrachtet wird und der Einfluss des Mediums bereits in der Polarisierbarkeit enthalten ist, wird darauf verzichtet. \mathbf{p} ist in diesem Zusammenhang lediglich ein Hilfskonstrukt, um mittels Koeffizientenvergleich die Polarisierbarkeit herzuleiten.

mit $r_2 \neq r_3$ sowie zur Berücksichtigung höherer Ordnungen existieren darüber hinaus weitere Beschreibungen in der Literatur [34, 35].

2.5 Plasmonische Strukturen

Die Plasmonik beschreibt die Wechselwirkung der freien Elektronen eines Metalls mit einer elektromagnetischen Welle. Die Wechselwirkung mit Licht wurde bereits im Kapitel zur Streuung diskutiert. Dort haben wir – ausgehend von der Mie-Theorie zur Beschreibung sphärischer Strukturen – gesehen, dass ein resonantes Verhalten beobachtet werden kann, welche von Form, Größe, Material und dielektrischer Umgebung abhängt. Im Folgenden soll daher für unterschiedliche räumliche Randbedingungen der Begriff des Plasmons betrachtet werden.

2.5.1 Volumenplasmon

In Kapitel 2.3.1 wurde gezeigt, dass das Drude-Modell (2.45) eine gute Näherung für ein durch ein freies Elektronengas beschriebenes Metall darstellt. In Gegenwart eines elektromagnetischen Feldes können die Ladungsträger zu Schwingungen angeregt werden. Aufgrund von Kollisionen unterliegen sie dabei einer Dämpfung Γ . Die Volumenplasmafrequenz ω_p ergab sich zu $\sqrt{(N e^2)/(\epsilon_0 m_e)}$. Im Fall vernachlässigbarer Dämpfung ($\Gamma \approx 0$) ergibt sich für ein Drude-Metall $k = \sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2} k_0$ und damit die Dispersionsrelation

$$\omega(k) = \sqrt{\omega_p^2 + k^2 c_0^2}. \quad (2.60)$$

Für $\omega = \omega_p$ ist $\epsilon_r = 0$ und k strebt gegen 0. Es bildet sich eine kollektive longitudinale Schwingungsmode aus, bei der das Feld vollständig depolarisiert ist ($E = -1/\epsilon_0 P$) [36]. Diese wird als Volumenplasmon bezeichnet [37].

2.5.2 Oberflächenplasmon

Schränkt man das Metall in einer Dimension ein, erhält man eine Metall-Dielektrikum-Grenzschicht, entlang derer Oberflächenladungswellen propagieren können [38]. Aufgrund der Wechselwirkung mit

der sie anregenden elektromagnetischen Welle, hat sich der Begriff des propagierenden Oberflächenplasmon-Polaritons etabliert [39]. Für eine unendlich in der xy -Ebene ausgedehnte Grenzfläche kann wegen der Stetigkeitsrandbedingungen nur eine transversal-magnetische Mode mit den Komponenten E_x , E_z und H_y existieren (vgl. Abbildung 2.7) [36]. Setzt man eine entsprechend polarisierte ebene Welle in die Wellengleichung (2.15) mit $\sigma = 0$ (Helmholtz-Gleichung) ein, ergibt sich für die beiden Halbräume ($i = 1, 2$)

$$k_{x,i}^2 + k_{z,i}^2 = \epsilon_{r,i} k_0^2. \quad (2.61)$$

Die Forderungen der Stetigkeit an der Grenzfläche sowie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ liefern darüber hinaus

$$\epsilon_{r,1} E_{z,1} = \epsilon_{r,2} E_{z,2}, \quad (2.62)$$

$$E_{x,1} = E_{x,2} = E_x, \quad (2.63)$$

$$k_{x,1} = k_{x,2} = k_x, \quad (2.64)$$

$$k_{x,i} E_{x,i} + k_{z,i} E_{z,i} = 0 \quad (2.65)$$

und damit

$$k_{z,1} \epsilon_{r,2} = k_{z,2} \epsilon_{r,1}. \quad (2.66)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.61) erhält man die Dispersionsrelationen

$$k_x = \sqrt{\frac{\epsilon_{r,1} \epsilon_{r,2}}{\epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2}}} k_0, \quad (2.67)$$

$$k_{z,i} = \sqrt{\frac{\epsilon_{r,i}^2}{\epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2}}} k_0, \quad (2.68)$$

mit $k_0 = \omega/c_0$ der Wellenzahl in Vakuum. Der Verlauf von $\omega(k)$ ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

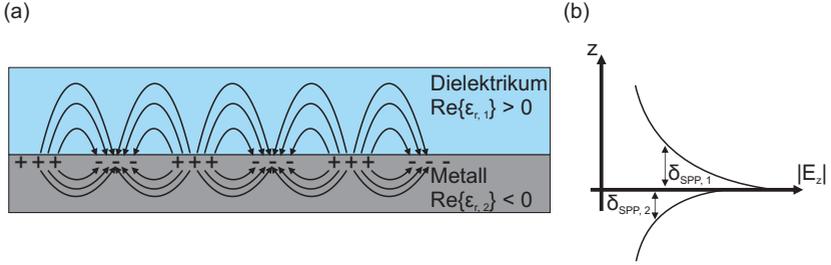


Abbildung 2.7: (a) Metall-Dielektrikum-Grenzfläche: Eine durch eine TM-Mode angeregte, in x-Richtung propagierende gebundene Oberflächenwelle. (b) Exponentiell abklingender Verlauf von $|E_z|$ in den beiden Halbräumen ($i = 1$: Dielektrikum, $i = 2$: Metall).

Für eine in x-Richtung propagierende und in z-Richtung exponentiell abklingende longitudinale Oberflächenwelle, deren Ladung und Energie an der Grenzfläche lokalisiert sind, muss k_x rein reell und $k_{z,i}$ rein imaginär sein. Für einen vernachlässigbaren Imaginärteil von $\epsilon_{r,2}$ liefert dies die Forderungen für die Existenz eines propagierenden Oberflächenplasmon-Polaritons:

$$\epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} < 0, \quad (2.69)$$

$$\epsilon_{r,1} \epsilon_{r,2} < 0. \quad (2.70)$$

Für $\text{Im}\{\epsilon_{r,2}\} > 0$ ergibt sich ein komplexwertiges k_x und damit eine gedämpfte Propagation. Die zugehörige Wellenlänge ist definiert als $\lambda_{\text{SPP}} = 2\pi / \text{Re}\{k_x\}$, die Propagationslänge als $\delta_{\text{SPP}} = (2 \text{Im}\{k_x\})^{-1}$. Mit zunehmender Oberflächenrauheit kommt es zu verstärkten Auskoppelverlusten und damit zu einer geringeren Propagationslänge [40].

Aus der Dispersionsrelation für k_x (2.67) folgt für ein Drude-Metall mit vernachlässigbarer Dämpfung ($\epsilon_{r,2} = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$) für die Resonanzfrequenz ω_{SPP} des Oberflächenplasmons, bei der $\epsilon_{r,1} = -\epsilon_{r,2}$ gilt,

$$\omega_{\text{SPP}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_{r,1}}}. \quad (2.71)$$

Handelt es sich also um eine Luft-Metall-Grenzfläche ($\epsilon_{r,1} = 1$), so gilt $\omega_{\text{SPP}} = \omega_p / \sqrt{2}$.

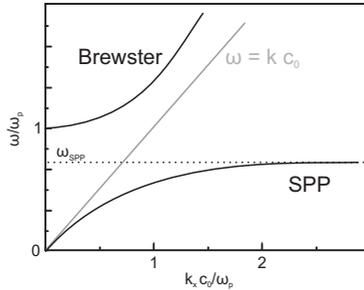


Abbildung 2.8: Schematischer Verlauf der Dispersionsrelation für das Oberflächenplasmon (Drude-Metall mit vernachlässigbaren Verlusten in Vakuum). Für $\omega < \omega_{\text{SPP}}$ ergibt sich das gebundene Oberflächenplasmon, für $\omega > \omega_p$ die frei propagierende Brewster-Mode, bei der das Metall einem Dielektrikum entspricht. grau: Vakuum-Lichtlinie.

Wie man in Abbildung 2.8 sehen kann, liegt k_x für alle Frequenzen überhalb der Wellenzahl eines Photons – eine Anregung des Oberflächenplasmons aus Luft ist somit nicht möglich. Gemäß Abbildung 2.9 bedarf es einer Nahfeldanregung oder einer Impulsanpassung aus dem Fernfeld, wie sie durch ein Gitter oder durch die Anregung überhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion durch ein höher brechendes Medium, z. B. in Otto- oder Kretschmann-Konfiguration, erreicht werden kann [41–43].

Für dünne Metallfilme existieren zwei Metall-Dielektrikum-Grenzflächen und somit auch zwei erlaubte Oberflächenplasmonmoden. Zwischen diesen kann es zu einer Kopplung kommen, was zu einem Aufsplitten von ω_{SPP} in eine höher- und eine niederenergetische Mode führen kann. Die Propagationslänge ist dabei umgekehrt proportional zur Filmdicke, sodass für dünne Filme langreichweitige Oberflächenplasmonen möglich sind [36].

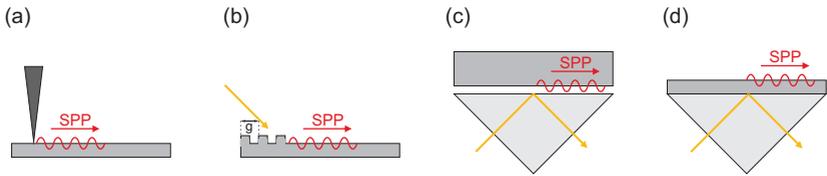


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung möglicher Anregungsarten eines propagierenden Oberflächenplasmon-Polaritons. (a) Aus dem Nahfeld, (b) mittels Gitter (Gitterkonstante g), durch ein Prisma in (c) Otto- oder (d) Kretschmann-Konfiguration.

2.5.3 Partikelplasmon

Begrenzt man das Volumen in allen drei Raumrichtungen, so führt dies zu einer lokalisierten Schwingung der Oberflächenladungsdichte, die über die Polarisierbarkeit α des Partikels beschrieben werden kann. Die zugehörigen Moden sind diskret, aufgrund der Dämpfung im Metall jedoch verbreitert [44]. Die Eigenschaften dieser lokalisierten Plasmonresonanz hängen somit von den intrinsischen Materialeigenschaften des Metalls, d. h. seiner komplexwertigen dielektrischen Funktion, seiner Geometrie und der Brechzahl des ihn umgebenden Mediums ab.

Die Verschiebung des freien Elektronengases führt dabei zu einer Oberflächenladung, welche ihrerseits eine Rückstellkraft bewirkt (Abbildung 2.10). Entspricht die Frequenz der anregenden ebenen Welle der Resonanzfrequenz des Partikels, kommt es zu starken Oszillationen – den resonanten Partikelplasmonmoden.

Liegt die Partikelgröße im Bereich der Eindringtiefe, so kann eine quasi-statische Beschreibung erfolgen, in der Retardationseffekte, d. h. Phasenunterschiede entlang der Struktur, ignoriert werden können (vgl. Kapitel 2.4.3). Die Streuung und Absorption der Nanopartikel kann dabei wiederum durch den Streu- und Absorptionsquerschnitt σ_{Streu} und σ_{Abs} (vgl. Abschnitt 2.4.3) in der Dipolnäherung als Funktion der Polarisierbarkeit beschrieben werden.

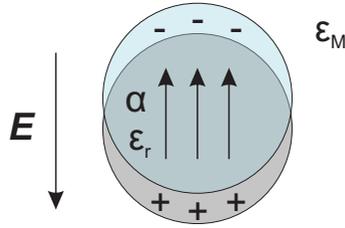


Abbildung 2.10: Entstehung eines lokalisierten Oberflächenplasmons. Ein als homogen angenommenes elektrisches Feld E führt zu einer Verschiebung des freien Elektronengases einer Kugel mit Polarisierbarkeit α und relativer Permittivität ϵ_r in einem Medium mit ϵ_M . Die daraus resultierende Oberflächenladung erzeugt eine Rückstellkraft.

Das elektrische Feld eines im Koordinatenursprung positionierten Hertz'schen Dipols ist gegeben durch [2]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \left[k^2 ((\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}) + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{r} + jk \right) (3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}) \right] e^{j(\omega t - k \cdot \mathbf{r})} \quad (2.72)$$

$\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ ist der Einheitsvektor entlang \mathbf{r} , $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$ das Dipolmoment.

Im Nahfeld ($kr \ll 1$) ergibt sich somit ein mit $\exp(j\omega t)$ oszillierendes quasi-statisches Feld:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{r^3} e^{j\omega t}, \quad (2.73)$$

während im Fernfeld ($kr \gg 1$) gilt:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}}{r} e^{j(\omega t - k \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.74)$$

In Kapitel 2.4 haben wir gesehen, dass die Theorie zur Beschreibung der Streuung an einer kleinen Kugel ein resonantes Verhalten begründet, wenn die Polarisierbarkeit α im Falle der Fröhlich-Resonanz (2.57)

überhöht ist. Für viele Metalle liegt die Resonanzfrequenz dabei im sichtbaren Spektralbereich, in dem die relative Permittivität ϵ_r einen betragsmäßig großen negativen Realteil und einen kleinen positiven Imaginärteil aufweist.

Wie bei der Mie-Streuung diskutiert, sind zur Beschreibung größerer Partikel zusätzliche Terme zu berücksichtigen, sodass Moden höherer Ordnung möglich werden. Für ein Drude-Metall in einem Medium mit ϵ_M erhält man die zugehörige größenunabhängige Resonanzfrequenz ω_l gemäß [44]

$$\omega_l = \omega_p \sqrt{\frac{l}{\epsilon_M(l+1) + l}}, \quad (2.75)$$

sodass die Dipolresonanz ($l = 1$) in Vakuum bei $\omega_p / \sqrt{3}$ liegt.

Für nichtsphärische Partikel wird die Resonanz über die anisotrope Polarisierbarkeit gemäß Gleichung (2.58) bestimmt. Über das Aspektverhältnis lässt sich somit die spektrale Lage der longitudinalen und transversalen Resonanz beeinflussen. Eine verallgemeinernde Beschreibung im quasi-statischen Limit für Partikel beliebiger Form wurde von Kuwata *et al.* vorgestellt [35]. Da eine ebene Welle, welche entlang der Hauptachse einer elongierten Strukturen polarisiert ist, nur Moden mit einem Netto-Dipolmoment anregen kann, d. h. für ungerades l , ist für $kr \ll 1$ nur $l = 1$, d. h. die Dipolmode effizient anregbar [45].

Mit zunehmender Größe kommt es zu Retardationsverlusten, sodass die quasi-statische Näherung ihre Gültigkeit verliert. In der Folge ist eine spektrale Rotverschiebung sowie eine Verbreiterung der Resonanz zu beobachten [44].

Nähert man zwei solcher metallischer Nanostrukturen auf wenige Nanometer an, so ergibt sich daraus eine Nahfeldkopplung aufgrund von Coulomb-Kräften¹¹, was eine Hybridisierung der Plasmonmoden

¹¹ Neben der Nahfeldkopplung wird sich für größere Abstände auch eine Fernfeldkopplung ergeben, welche sich aufgrund von Interferenzen in einer in ihrer Intensität und Halbwertsbreite modulierten Resonanz äußert [46].

zur Folge hat [47, 48]. Bei longitudinaler Anregung entsteht eine gegenphasige, sogenannte anti-bindende Mode höherer Resonanzfrequenz ohne Netto-Dipolmoment, welche allerdings nicht durch eine ebene Welle angeregt werden kann. Darüber hinaus entsteht die gleichphasige, bindende Mode mit einer geringeren Resonanzfrequenz mit einem Netto-Dipolmoment, welche über eine ebene Welle effektiv angeregt werden kann und somit auch im Experiment zu beobachten sein wird. Im Bereich der Kopplung kommt es zu einer hohen lokalen Feldüberhöhung. Für transversale Anregung wird man hingegen die höher-energetische Mode beobachten, was damit zu einer spektralen Blauverschiebung der Partikelantwort führt [49]. Interpretiert man den Antennenspalt (engl. *gap*) als kapazitives Element, so ermöglicht eine Variation seiner Größe eine Art der Impedanzanpassung [50].

Viele plasmonische Strukturen, wie die im Folgenden diskutierten optischen Antennen, sind nicht mehr exakt durch die Mie-Theorie oder gar die quasi-statische Näherung abgedeckt. Daher sind entsprechende numerische Verfahren unter Berücksichtigung der realen Form, Größe und dielektrischen Eigenschaften nötig.

2.6 Optische Antennen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, hängt die spektrale Lage der lokalisierten Plasmonresonanz einer Nanostruktur von deren Form, Größe, Material, Umgebung sowie möglicher Kopplungseffekte ab. Diese Parameter haben sowohl Einfluss auf das Nah- als auch das Fernfeld. Wesentliche Eigenschaften wie Streuverhalten und Abstrahlcharakteristik ähneln denen klassischer Antennen bei Radiofrequenzen. Wie diese dienen sie zur Konvertierung eines lokalen Feldes in eine propagierende Welle und umgekehrt. Daher ist es naheliegend, die dort etablierten Konzepte auf wohldefinierte Nanostrukturen, die optischen Antennen, zu übertragen [50, 51]. Vergleichbar mit ihren makroskopischen Vorbildern zeigen optische Antennen unter anderem eine Polarisationsabhängigkeit [52] und ein mit der Länge skalierendes Resonanzverhalten [53].

Die Aussagen über klassische Antennen in Kapitel 2.2 beruhen im Wesentlichen auf zwei Annahmen: Es handelt sich um einen perfekten Leiter, d. h. das Metall ist verlustfrei, und seine Dicke ist vernachlässigbar, sodass die Effizienz η_S nahezu 1 ist. Die frequenzabhängigen Metalleigenschaften sowie die Existenz lokalisierter Plasmonen führen jedoch dazu, dass es sich nicht nur um ein reines Herunterskalieren der Abmessungen der Antennen für den Betrieb bei optischen Frequenzen handelt. Dies führte schließlich zur Einführung der effektiven Wellenlänge und Plasmonlänge [53, 54].

Eine optische Antenne vereint somit konzeptionell die Welten der bei Radio- oder Mikrowellenfrequenzen eingesetzten klassischen Antenne als sendendes und empfangendes Bauteil und der Nanoplasmonik, welche die Wechselwirkung von Licht mit metallischen Nanopartikeln zum Gegenstand hat. Die optische Antenne ist damit mehr als nur ein streuender Partikel und muss damit entsprechend ausgelegt, hergestellt und optimiert werden. Dafür wurden in den letzten Jahren vielfältige grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung der Nah- und Fernfeldeigenschaften durchgeführt, um so ein besseres Verständnis zu erlangen.

Die einfachste Antennenengeometrie für Radiowellen stellt die bereits diskutierte $\lambda/2$ -Antenne dar. Ihr Analogon im Sichtbaren, die nanoskalige Stabantenne, ist die gängigste Form einer optischen Antenne, wobei hier die Resonanz aufgrund der Licht-Materie-Wechselwirkung bei deutlich geringeren Strukturgrößen zu finden ist. Als resonante plasmonische Struktur zeigt sie eine stark lokalisierte Feldüberhöhung an ihren Enden, was auf die Anpassung an das anregende Fernfeld, Plasmonoszillationen sowie die hohe Feldliniendichte in Bereichen großer Krümmung zurückzuführen ist [55]. Ihre Abstrahlung hat Dipolcharakter. Abhängig von ihrer Größe kann sie wiederum durch die anisotrope Polarisierbarkeit unter Berücksichtigung gegebenenfalls notwendiger Moden höherer Ordnung beschrieben werden.

Die Annäherung zweier Antennenarme auf wenige Nanometer verursacht eine Kopplung ihrer jeweiligen Partikelplasmonresonanz.

Die dadurch verursachte Reduktion der Rückstellkraft führt zu einer spektralen Rotverschiebung bei longitudinaler Anregung [49] in Einklang mit dem Hybridisierungsmodell. Bereits Grober *et al.* zeigten für Mikrowellenantennen, dass die Kopplung mit einer gesteigerten Feldüberhöhung einhergeht [56]. So führt in gekoppelten metallischen Nanostrukturen ein parallel zur Hauptachse ausgerichtetes Feld zu einem großen Ladungsträgergradienten entlang des Spalts und damit zu einer Feldkonzentration zwischen den einzelnen Antennenarmen. Für resonante gekoppelte Strukturen im Optischen wurden in der Folge weitergehende experimentelle und numerische Untersuchungen durchgeführt [57–62], wobei neben der spektralen Verschiebung und zunehmenden Feldverstärkung auch der Einfluss auf die Linienbreite der Resonanz, welche aufgrund veränderter radiativer Dämpfung mit geringer werdender Kopplungsdistanz schmaler wird, untersucht wurde [46]. Neuere Untersuchungen zielen verstärkt auf die Grenzen zwischen klassischer und quantenmechanischer Beschreibung im Falle von sub-Nanometer-Gaps ab [63–65].

Abbildung 2.11 zeigt neben einer Rasterelektronenaufnahme einer Zweiarml-Antenne beispielhaft das berechnete Nahfeld für gekoppelte und ungekoppelte Ellipsoide bei longitudinaler und transversaler Anregung sowie die dazugehörige Streuantwort.

Neben der Mie-Theorie zur Beschreibung des Antennenverhaltens im Sinne der Streuung kann auch ein mechanisches Modell betrachtet werden, welches die Antenne als Masse-Feder-System interpretiert. Dies eignet sich sowohl zur Beschreibung der Resonanzfrequenz als auch der Kopplungseffekte und liefert mit dem Dämpfungsterm eine Erklärung für die spektrale Verschiebung zwischen Nah- und Fernfeldresonanz. Dieses Modell wird in dieser Arbeit zwar nicht explizit erwähnt, findet jedoch in der Argumentation der Rückstellkraft an mehreren Stellen Verwendung. Darüber hinaus kann auch das Bild eines Fabry-Pérot-Resonators zur Beschreibung verwendet werden. Es liefert eine Erklärung zur linearen Skalierung von Antennenlänge und effektiver Wellenlänge. Da die optische Antenne jedoch einen

schlechten Resonator verkörpert [66], wird dieses Modell in dieser Arbeit nicht verwendet.

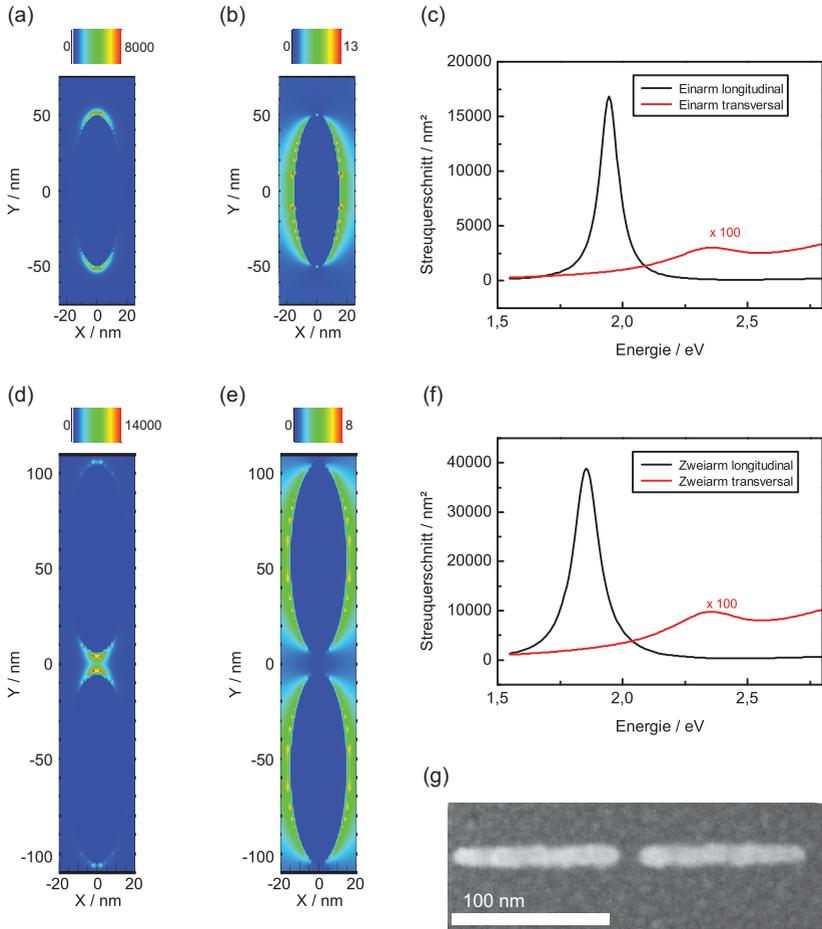


Abbildung 2.11: Verteilung der elektrischen Nahfeldintensität um einen einzelnen Antennenarm aus Gold bei (a) longitudinaler und (b) transversaler Anregung. (c) Stellt den spektralen Verlauf der Streuantwort dar. (d) bis (f) entsprechend für den gekoppelten Fall. Länge: 100 nm, Breite: 30 nm, Spalt: 10 nm. (g) Rasterelektronenaufnahme einer Zweiarm-Antenne aus Aluminium.

Eine zentrale Eigenschaft optischer Antennen ist die Lokalisierung und Erhöhung elektromagnetischer Felder, welche die Grundlage für alle potentiellen Anwendungsfelder darstellen und daher auch Gegenstand gezielter Optimierung sind [67]. Sie erlauben die Manipulation, Kontrolle und Verstärkung optischer Prozesse [58, 68, 69], das optische Einfangen nanoskaliger Partikel, Biomoleküle und Bakterien [70–72] und begünstigen und ermöglichen nichtlineare Prozesse [73]. Darunter die Frequenzvervielfachung, Summenfrequenzerzeugung und 4-Wellen-Mischung [74–77]. Eng damit verknüpft ist das Gebiet plasmonischer Laser [78–81]. Weitere Anwendungen zielen auf die spektroskopische (Bio-)Sensorik mit Empfindlichkeiten im Einzelmolekülbereich [82–85] sowie auf die Detektion von Licht und die damit verbundene Energiegewinnung. Mögliche Konzepte umfassen dabei die erhöhte Lichteinkopplung, die Erzeugung heißer Elektronen, das Auftrennen von Wasser in seine elementaren Bestandteile sowie die optische Gleichrichtung [86–93].

3 Verwendete Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Dissertation angewandten Methoden präsentiert. Zunächst erfolgt eine Vorstellung der Fabrikationstechniken der Mikro- und Nanotechnologie. Anschließend werden im zweiten Teil des Kapitels die Charakterisierungsmethoden dargestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf optischen und topographischen Verfahren zur Beschreibung von Nanostrukturen. Das Kapitel endet schließlich mit einer Einführung in die theoretischen Grundlagen der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich sowie des darauf basierenden Numerik-Programms.

3.1 Herstellungsmethoden

Die Herstellung optischer Antennen sowie die dafür nötigen Zwischenschritte erfolgten unter strengen Reinraumbedingungen. Eine solche Infrastruktur stand für die Durchführung dieser Arbeit sowohl am Lichttechnischen Institut (LTI)¹ als auch am Institut für Mikro- und Nanoelektronische Systeme (IMS)² zur Verfügung. Die durchgeführten Fabrikationsprozesse werden im Folgenden erläutert.

¹ www.lti.kit.edu

² www.ims.kit.edu

3.1.1 Dünnschichtabscheidung

Ein wesentlicher Schritt in der Fabrikation von Nanostrukturen besteht in der Abscheidung und Strukturierung dünner Filme.

Verdampfen

Das im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten verwendete Verfahren ist das thermische Verdampfen von Metallen im Hochvakuum. Das Material, das verdampft werden soll, wird in ein temperaturbeständiges, wenig reaktives Schiffchen oder einen Tiegel gegeben, welches durch hohe Ströme im Bereich bis zu einigen Hundert Ampere erhitzt werden kann. In dieser Arbeit wurden für diesen Zweck Wolframschiffchen verwendet. Das abzuscheidende Material beginnt bei Erreichen seiner spezifischen Siedetemperatur zu verdampfen und kann dann auf der kopfüber in einem Vakuumrezipienten überhalb der Quelle befestigten Probe kondensieren.

In der Nähe der zu bedampfenden Probe befindet sich ein Schwingquarz, mit dem die Aufdampfrate und damit auch die Schichtdicke kontrolliert werden kann. Dieser wird dabei ebenfalls bedampft und ändert aufgrund der zusätzlich aufgebrachten Masse seine Resonanzfrequenz. Diese Änderung kann nach einer Kalibration als Messgröße für die momentane Rate verwendet werden.

In der für die Aluminiumabscheidung am LTI verwendeten Anlage vom Typ Spectros der Firma Kurt J. Lesker besteht die Möglichkeit, dass die Probe während des Bedampfungsvorgangs rotiert. Dies kann eine räumlich variierende Aufdampfrate kompensieren und damit die Homogenität der erzielten Schichtdicke verbessern, erweist sich jedoch für einen nachfolgenden Lift-Off-Prozess (siehe Abschnitt 3.1.2) wegen der Flankenbenetzung als hinderlich. Für die in Kapitel 5 beschriebene inerte Prozessabfolge hat diese Anlage den großen Vorteil, dass sie an eine mit Stickstoff gefüllte Handschuhbox angeschlossen ist, welche eine sauerstoff- und wasserfreie Prozessierung in Schutzgasatmosphäre erlaubt.

Eine Variante dieses Verfahrens besteht in der Verdampfung mittels Elektronenstrahl, welche sich besonders für Materialien mit hohem

Schmelz- und Siedepunkt eignet [94]. Im Gegensatz zum thermischen Widerstandsheizern wird das Material nicht über das direkte Erhitzen eines Schiffchens oder Tiegels verdampft. Vielmehr emittiert ein Strom durchflossenes Filament hierbei thermisch Elektronen, welche durch eine angelegte Beschleunigungsspannung auf das zu verdampfende Material gelenkt werden. Somit lassen sich lokal hohe Temperaturen erreichen.

In allen verwendeten Anlagen erfolgt die Abscheidung bei einem Arbeitsdruck im Bereich von ca. 10^{-6} mbar, d. h. im Hochvakuum, um die mittlere freie Weglänge der abzuscheidenden Atome zu erhöhen.

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Illustration des Prinzips des thermischen und Elektronenstrahlverdampfens. Die genauen Rezepte zur Herstellung dünner Metallfilme finden sich in Anhang A.7.

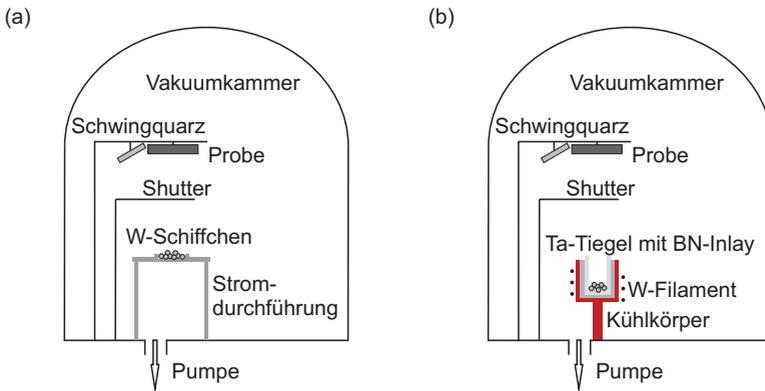


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des (a) thermischen Widerstandsheizens und (b) Elektronenstrahlverdampfens, wie sie in der vorliegenden Arbeit zur Dünnschichtabscheidung von Metallen verwendet wurden.

Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung wird das abzuscheidende Material in ein Plasma eingebracht. Eine entsprechende Anlage besteht im einfachsten Fall aus einer Anordnung zweier planparalleler Elektroden innerhalb

einer Vakuumkammer, in die ein Arbeitsgas eingelassen wird. Bei einer Gleichspannung von einigen hundert Volt kann sich nun ein Plasma bilden. Aus diesem trifft ein kontinuierlicher Strom positiver Ionen auf die Kathode bzw. das davor befestigte Target. Dieses besteht aus dem abzuscheidenden Material. Durch einen Impulsübertrag werden einzelne Cluster herausgeschlagen, welche sich dann auf dem vor der Anode angebrachten Substrat niederschlagen. Als Arbeitsgas wird ein inertes Edelmetall wie Argon eingesetzt. Diese Form der Deposition nennt sich aufgrund der Art der angelegten Spannung Gleichstrom-Kathodenzerstäubung (DC-Sputtern). Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 3.2.

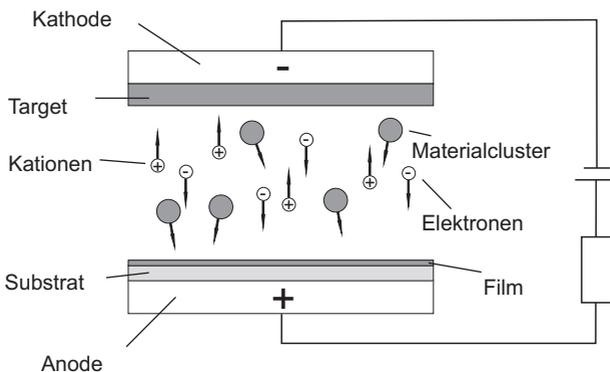


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Vorgangs der Kathodenzerstäubung (Sputtern), wie er in dieser Arbeit für die Herstellung dünner Indiumzinnoxid-Schichten zur Anwendung gekommen ist.

Um Aufladungseffekte bei nichtleitfähigen Targets zu verhindern, existieren weitere Varianten des Sputterns: das Hochfrequenz- oder Reaktivsputtern [95]. Bei der Hochfrequenz-Zerstäubung (RF-Sputtern) erreichen die Elektronen die Oberflächen schneller als die positiven Ionen, sodass sich jede Oberfläche gegenüber dem Plasma negativ auflädt. Im zeitlichen Mittel fließt daher ein Ionenstrom zum Target und kann dieses zerstäuben. Der große Vorteil des RF-Sputterns ist,

dass dabei auch ein Target aus nichtleitendem Material verwendet werden kann. Beim reaktiven Zerstäuben werden zusätzlich zum inerten Arbeitsgas ein oder mehrere reaktive Gase in die Kammer eingeleitet, was eine weitere Flexibilität bei der Auswahl der herzustellenden Materialien eröffnet.

Bringt man schließlich hinter dem Target Magnete an, so werden die im Plasma befindlichen freien Elektronen durch das Magnetfeld auf Kreisbahnen gezwungen und stoßen somit öfter mit den anderen Gaspartikeln innerhalb der Kammer zusammen. Durch diese Stöße erhöht sich der Ionisationsgrad des Plasmas, was zu einer erhöhten Abtragerate des Targets führt.

Beim Sputtern werden vermehrt auch die Seitenkanten beschichtet, weshalb sich gesputterte Schichten weniger gut für Lift-Off-Verfahren eignen. Durch die hohe kinetische Energie besteht darüber hinaus eine erhöhte Gefahr, dass das Substrat bzw. darauf befindliche Schichten beschädigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Sputtern daher lediglich dazu verwendet, um Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) als transparentes leitfähiges Oxid abzuscheiden. Sowohl am LTI (Sputteranlage vom Typ Univex 350, Firma Leybold) als auch später am Institut für Nanotechnologie (INT)³ erfolgte dies mittels RF-Sputtern.

Chemische Synthese von Goldmikrostrukturen

Radha *et al.* beschreiben eine Methode zur Herstellung einer Lösung, aus der durch einen Thermolyseprozess bis zu 100 µm große, atomar glatte Goldstrukturen entstehen können [96]. Die Lösung entsteht bei einer Phasentrennung aus Goldchloridionen ($(\text{AuCl}_4)^-$) in wässriger Lösung, welche in Toluol durch Tetraoctylammoniumbromid (ToABr) stabilisiert sind.

Ausgehend vom dort vorgestellten Prozess wurden im Rahmen dieser Arbeit atomar glatte Goldstrukturen (*Goldflakes*) hergestellt und das Verfahren auf die bestehenden Bedürfnisse hin optimiert. Dies ist in

³ www.int.kit.edu

Kapitel 7.4 ausführlich dargestellt. In Anhang A.6 finden sich sowohl die Prozessvorschriften zur Herstellung der Ausgangslösung als auch zur damit möglichen Goldflakes-Synthese.

3.1.2 Lithographie

Zum Übertrag mikro- und nanoskaliger Strukturen eignen sich mehrere Verfahren, darunter die Lithographie, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird. Ein polymerbasierter Lack wird durch UV-Belichtung (bei der Photolithographie) bzw. durch Belichtung mittels Elektronenstrahl (bei der Elektronenstrahlolithographie) und anschließendem Entwickeln strukturiert. Diese beiden Schritte stellen die Grundlage für die sich daran anschließenden Methoden des Lift-Offs oder Ätzens dar.

Die optische Lithographie wurde im Rahmen der Vorstrukturierung der Substrate verwendet, während die Elektronenstrahlolithographie aufgrund seines höheren Auflösungsvermögens für die eigentliche Herstellung optischer Antennen genutzt wurde.

Aufbringen des Lacks

Der zu strukturierende Lack muss zunächst auf ein Substrat aufgebracht werden. Dies erfolgt in der Regel durch Aufschleudern (engl. *spincoating*). Dabei wird das Substrat, das über einen Halter mittels Vakuum fixiert und anschließend bei Geschwindigkeiten von mehreren hundert bis einigen tausend Umdrehungen pro Sekunde zur Rotation gebracht wird, mit dem flüssigen Lack benetzt. Ein Großteil der viskosen Lösung wird dabei vom Substrat geschleudert. In Verbindung mit dem Ausgasen des Lösungsmittel bildet sich dabei ein dünner Nassfilm. Die Schichtdicke d der verbleibenden Lackschicht kann durch die Rotationsgeschwindigkeit ω_{rot} und den Feststoffgehalt c_s der Lösung und die damit einhergehende Viskosität beeinflusst werden. Dabei nimmt die Schichtdicke gemäß

$$d \propto \frac{c_s}{\sqrt{\omega_{\text{rot}}}} \quad (3.1)$$

mit höherer Rotationsgeschwindigkeit sowie abnehmender Viskosität und sinkendem Feststoffgehalt ab.

Spincoating zeichnet sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit und vergleichsweise einfache Handhabung aus und erlaubt somit insbesondere die vollständige Benetzung kleinerer Substrate mit Lösungsmittelbasierten Lacken bei guter Homogenität der Schichtdicke. Es erlaubt Schichtdicken bis hinunter zu einigen zehn Nanometern.

An den eigentlichen Aufschleudervorgang schließt sich ein Ausheizvorgang an, um Lösungsmittelrückstände zu reduzieren und damit den Lack zu trocknen. Dieser als *Softbake* bezeichnete Schritt verringert ein Ankleben des Lacks an der Photomaske, Blasenbildung während der Belichtung sowie einen erhöhten Dunkelabtrag während der späteren Entwicklung bei Positivlacken. In Abbildung 3.3 ist der prinzipielle Prozessablauf des Spincoatings schematisch dargestellt.

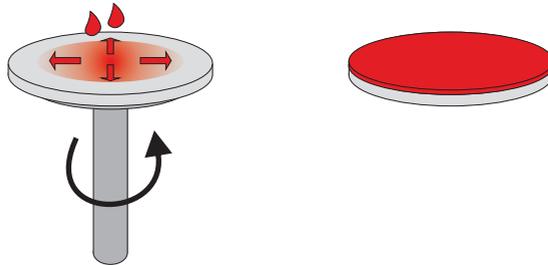


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Spincoatings zum Aufbringen dünner Nassfilme wie z. B. von Lackschichten für die Photo- und Elektronenstrahlolithographie.

Photolithographie

Zur Strukturübertragung bis hinunter in den Mikrometerbereich eignet sich die optische Lithographie, um mittels UV-Belichtung möglichst großflächig die Struktur einer Maske in den Lack zu übertragen. Diese ist wie eine optische Abbildung diffraktionslimitiert, wodurch in der Vergangenheit immer kleinere Wellenlängen oder höhere numerische Aperturen verwendet wurden. Neben der Kontaktbelichtung, bei der

die Maske direkt auf dem Photolack aufliegt und eine höhere Auflösung erzielbar ist, die andererseits jedoch den Nachteil mit sich bringt, dass Lack und Maske mechanisch beschädigt werden können, existiert die in dieser Arbeit verwendete Proximity-Belichtung, bei der ein minimaler Luftspalt zwischen Lack und Maske bestehen bleibt. Dies verringert zwar geringfügig das Auflösungsvermögen, verhindert jedoch die geschilderten Beschädigungen. Auch ist dieses Verfahren weniger empfindlich gegenüber beim Spincoating entstehenden Lackaufwerfungen am Substratrand, dem *Randwall*, und einer damit einhergehenden Verbiegung des Substrats. Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Projektionsbelichtung genannt, bei der die Maske über ein optisches System auf den Lack abgebildet wird.

Durch die Belichtung im entsprechenden Spektralbereich verändert sich die photoaktive Komponente, die neben Kunstharz (*Novolak*) und Lösungsmittel einer der Hauptbestandteile des Photolacks ist. Bei einem Positivlack erhöht die Bestrahlung die Löslichkeit im Entwickler, während sie bei einem Negativlack zu einer stärkeren Vernetzung der im Lack enthaltenen Kohlenstoffketten und damit zu einer geringeren Löslichkeit im Entwickler führt. Diese resultiert bei der anschließenden Entwicklung darin, dass bei gleicher Maske je nach Lack inverse, d. h. komplementäre Strukturen erhalten bleiben.

Neben diesen beiden Lacktypen existiert eine weitere Gruppe: die der Umkehrlacke. Ein solcher wurde für alle photolithographischen Prozesse in dieser Arbeit verwendet. Nach einem ersten Belichtungsvorgang, welcher die gewünschte Struktur einer Maske auf den Lack überträgt, folgt ein weiterer Backschritt bei einer im Vergleich zum Softbake höheren Temperatur. Direkt nach der ersten Belichtung ließe sich der Lack wie ein herkömmlicher Positivlack prozessieren, d. h. die belichteten Stellen zeigen eine erhöhte Löslichkeit. Der Umkehrbackschritt macht die belichteten Bereiche nun jedoch für den Entwickler unlöslich, indem die photochemisch aktivierten Bereiche thermisch quervernetzen. Eine komplette Flutbelichtung mit ausreichend hoher Dosis stellt sicher, dass die zuvor unbelichteten Stellen entwickelbar

werden, sodass nach der Entwicklung die Strukturen stehen bleiben, welche im ersten Schritt belichtet wurden. Der Umkehrprozess führt im Allgemeinen zu negativen Flanken, d. h. einem Lackprofil, bei dem der substratnahe Lack stärker entwickelt wird, was einen sauberen Lift-Off begünstigt (*Unterschnitt*).

Elektronenstrahlolithographie

Neben der Belichtung mittels ultravioletter Strahlung eröffnet die Elektronenstrahlolithographie darüber hinaus gehende Möglichkeiten zur Herstellung kleinster Strukturen. Innerhalb einer evakuierten Säule erzeugt eine Quelle durch thermische oder durch Feldemission einen Elektronenstrahl, der durch den Wehneltzylinder in seiner Intensität gesteuert, durch eine Hochspannung U_{HV} beschleunigt und mittels elektrischer und magnetischer Felder fokussiert und auf die Probenoberfläche gelenkt wird und diese abstrahlt. Der schematische Aufbau eines solchen Systems ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Theoretisch ist die Auflösung nur beugungsbegrenzt und nach de-Broglie gilt⁴:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e e U_{\text{HV}}}} . \quad (3.2)$$

In der Praxis limitieren jedoch die Elektronenstrahl-optik zur Erzeugung und Umlenkung des fokussierten Elektronenstrahls, der reale Strahldurchmesser sowie die Eigenschaften des Lackes und des Substrats die erzielbare Auflösung. Diese liegt typischerweise im Bereich weniger Nanometer. Die kleinsten (sub-10 nm) Strukturgrößen ergeben sich in Kombination mit einem Lift-Off-Prozess (vgl. Kapitel 3.1.2) für gedampft Gold aufgrund seiner Granularität [97]. Die Elektronenstrahlolithographie ist ein maskenloses, serielles Verfahren. Dies macht die Belichtung einerseits zeitintensiver, aber auch flexibler bezüglich möglicher Strukturgeometrien. Um Aufladungseffekte zu verhindern, ist es nötig, dass die zu untersuchende Probe leitfähig ist. Hierfür wird

⁴ In dieser Arbeit ist eine nichtrelativistische Betrachtung noch in guter Näherung erlaubt. Für die Beschleunigungsspannungen gilt $e U_{\text{HV}} \ll m_e c^2 \approx 511 \text{ keV}$.

entweder der Lack selbst metallisiert oder eine leitfähige Schicht unter dem Lack aufgebracht.

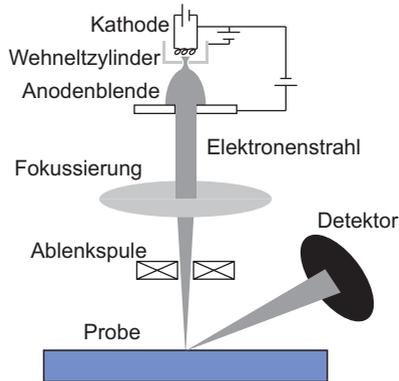


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Elektronenstrahlsystems zur Mikroskopie bzw. für die Elektronenstrahlolithographie.

Als Lack wird häufig *poly(methyl methacrylat)* (PMMA) verwendet, das bei der Belichtung mit Elektronen seine chemischen Eigenschaften ändert. Dabei werden seine Kohlenstoffketten aufgebrochen, wodurch er sich bei typischen Belichtungs Dosen wie ein Positivlack verhält. In Abhängigkeit von Molekulgewicht, Verdünnung und der Spincoating-Geschwindigkeit ergeben sich unterschiedliche Schichtdicken, was auch die erzielbare Auflösung beeinflusst.

Zur Belichtung des Lackes scannt ein fokussierter Elektronenstrahl die Oberfläche der mit PMMA beschichteten Probe ab und belichtet sie entsprechend einer digitalen Vorlage. Dabei stellen sich zwischen den Elektronen und den Molekülen des PMMA und des Substrats Streueffekte ein, was den Lithographieprozess nachhaltig beeinflusst. Aufgrund der Vorwärtsstreuung kommt es zu einer Strahlaufweitung, die mit zunehmender Elektronenenergie, d. h. bei höherer Beschleunigungsspannung, abnimmt. Ein Teil der Elektronen wird am Substrat in die Einfallsrichtung zurück gestreut, was zu einer rückwärtigen

Belichtung des Lackes führt. Hier nimmt die Strahlaufweitung mit steigender Elektronenenergie zu. Diese zusätzliche Belichtung wird als *Proximity-Effekt* bezeichnet. Da es damit zu einer ungewollten Belichtung benachbarter Bereiche kommt, können keine beliebig eng beieinander liegende Strukturen in den Lack geschrieben werden. Dies gilt es insbesondere bei der Herstellung von aus zwei einzelnen Stäben aufgebauten Dipolantennen zu berücksichtigen.

Für die Herstellung optischer Antennen stand im Reinraum des Instituts für Mikro- und Nanoelektronische Systeme (IMS) ein e_LiNE-System der Firma Raith (Abbildung 3.5) zur Verfügung. Hierbei wird der Elektronenstrahl mittels thermisch unterstützter Feldemission erzeugt. Eine Laser-Interferometer-Stage mit einem Bewegungsbereich von $100 \times 100 \text{ mm}^2$ und eine geregelte Piezo-Positionierung erlauben laut Herstellerangaben eine Auflösung von 2 nm sowie eine minimale Linienbreite von kleiner 20 nm [98]. Beim Schreibvorgang werden nur die zu belichtenden Bereiche angefahren, was die benötigte Schreibzeit reduziert. Man unterscheidet diesen Vektorscan vom Rasterscan, bei dem das gesamte Schreibfeld angefahren, aber lediglich an den zu belichtenden Stellen der Elektronenstrahl aktiviert wird.

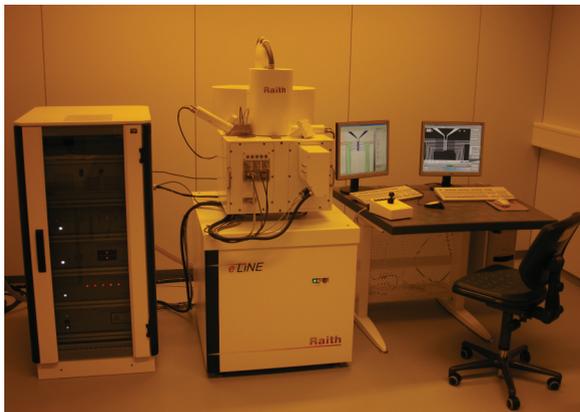


Abbildung 3.5: e_LiNE-System der Firma Raith im Reinraum des Instituts für Mikro- und Nanoelektronische Systeme (IMS).

Dieses System wurde darüber hinaus auch zur Darstellung mittels Rasterelektronenmikroskopie (vgl. Abschnitt 3.2.3) genutzt.

Lift-Off und Ätzen

Zum Übertrag der zuvor lithographisch hergestellten Lackstruktur auf ein anderes Material oder in eine Oberfläche existieren im Wesentlichen zwei Prozessklassen, die beiden in dieser Arbeit Anwendung fanden: der sogenannte Lift-Off-Prozess sowie verschiedene Ätzprozesse. Die Prozessabfolge beider Verfahren ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

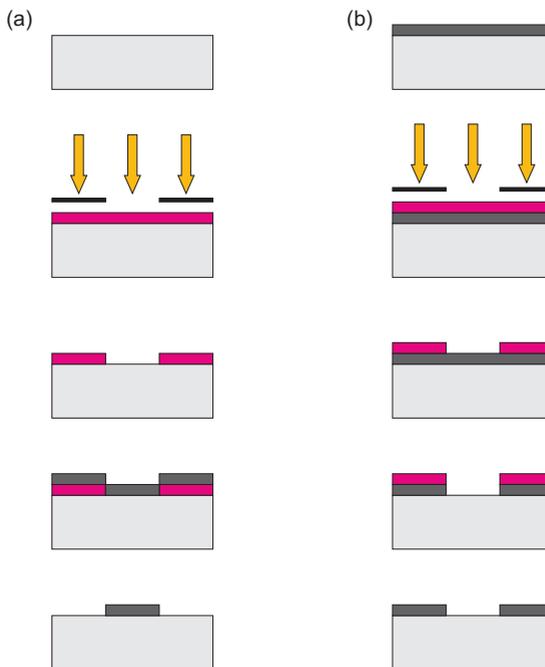


Abbildung 3.6: Darstellung der Prozessabfolge zur Strukturübertragung bei (a) Lift-Off und (b) Ätzen. Die Beschreibung der einzelnen Schritte findet sich im Text.

Für den Lift-Off-Prozess wird zunächst eine strukturierte Lackschicht mit dem gewünschten Material beschichtet. Anschließend wird die Lackmaske im Lösungsmittelbad entfernt, wobei das Material nur

in den Bereichen zurückbleibt, an denen es direkten Kontakt mit dem Substrat aufweist. An allen anderen Stellen wird es mitsamt des Lacks entfernt. Die Materialien werden typischerweise aufgedampft, da hierbei die Wahrscheinlichkeit einer Flankenbenetzung, wie dies beim Sputtern auftreten kann, geringer ist. Idealerweise finden Lacke Anwendung, die einen Unterschnitt im Profil aufweisen und deren Dicke die des aufgebracht Materials übersteigt.

Im Gegensatz zum Lift-Off-Verfahren wird die Lackstruktur durch Ätzprozesse auf eine bereits auf dem Substrat vorhandene Schicht übertragen, d. h. die Lackstruktur wird auf der zu strukturierenden Schicht prozessiert. Der Lack dient während des Ätzprozesses als Schutz der darunter befindlichen Schicht. Die Lackmaske selbst muss abschließend mit einem geeigneten Lösemittel entfernt werden.

Man unterscheidet dabei unterschiedliche Verfahrenskategorien, die sich hinsichtlich Selektivität und Isotropie voneinander abgrenzen. Während Prozesse, bei denen der physikalische Abtrag überwiegt, eine geringe Selektivität und Isotropie aufweisen, sind chemische Verfahren in der Regel selektiver und zeigen eine isotrope Ätzcharakteristik. Darüber hinaus existieren Verfahren, die beide Aspekte vereinen.

Beim nasschemischen Ätzen wird die Probe in ein entsprechendes Ätzbad gegeben, wobei die vom Lack nicht geschützten Bereiche abgetragen werden. Nasschemisches Ätzen ist üblicherweise stark isotrop, d. h. der Ätzprozess läuft in alle Richtungen gleich schnell ab⁵. Dies hat zur Folge, dass bei nasschemischen Verfahren die Lackstruktur unterätzt wird, weshalb sich das Verfahren nur für laterale Strukturgrößen eignet, die deutlich größer sind als die zu ätzende Schichtdicke. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Selektivität durch die Verwendung einer entsprechenden Ätzlösung. Nasschemisches Ätzen kam im Rahmen dieser Arbeit bei der Herstellung von Silbergittern auf Glas zum Einsatz (vgl. Abschnitt 8.4).

⁵ Die Isotropie ist stark materialabhängig. So weist z. B. einkristallines Silizium je nach Kristallorientierung deutlich unterschiedliche Ätzraten auf.

Das Ionenstrahlätzen (Abbildung 3.7) ist ein gängiger Vertreter der physikalischen Trockenätzverfahren. In einer Vakuumkammer kommt es durch den Beschuss mit inerten Gasionen zum Abtrag ungeschützter Bereiche über die gesamte Probenoberfläche, sodass die schützende Lackschicht mindestens der Abtragtiefe entsprechen muss. Eine thermische oder photophysikalische Behandlung der Lackstruktur kann diese widerstandsfähiger machen. Aufgrund der starken Richtungsabhängigkeit der beschleunigten Ionen ist dieses Verfahren stark anisotrop. Im Rahmen dieser Arbeit fand das Ionenstrahlätzen im Zusammenhang mit der Herstellung von Schlitzantennen Verwendung (siehe auch Abschnitt 7.4.2).

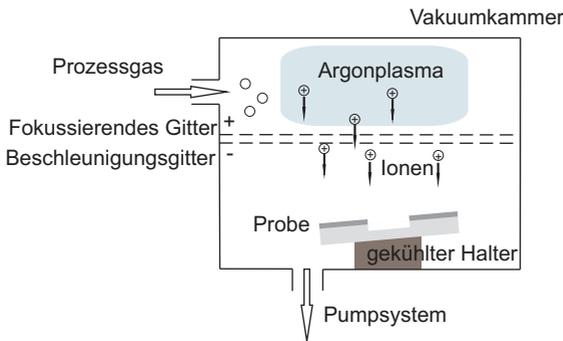


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Ionenstrahlätzanlage mit dem Edelgas Argon als Arbeitsgas.

Ein Mischverfahren zwischen dem physikalischen und chemischen Ätzen stellt das reaktive Ionenätzen dar, bei welchem ein reaktives Gas in die Kammer eingeleitet wird und den mechanischen Abtrag ergänzt.

3.1.3 Fokussierter Ionenstrahl

Ein fokussierter Ionenstrahl (engl. *focused ion beam*, FIB) arbeitet ähnlich wie ein System zur Elektronenstrahlolithographie. Auch hier wird die Probe abgerastert, wobei nun ein Ionenstrahl die Oberfläche auf der Nanoskala abträgt. Dies ist mit einem Fräsvorgang vergleichbar. Meist

kommen Gallium-Ionen zum Einsatz. Die Intensität des Strahlstroms kann mittels verschiedener Blenden reduziert werden, was somit die Kontrolle der Abtrage rate erlaubt. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie kommt es vermehrt zur Ionenimplantation in der Nähe der abgetragenen Bereiche. Der Beschuss mit Helium-Ionen kann hiervon Abhilfe schaffen. Ein solches Helium-Ionen-Mikroskop (HIM), das darüber hinaus auch eine verbesserte laterale Auflösung verspricht, steht zwar prinzipiell am Campus Nord des KIT zur Verfügung, jedoch war es während der Durchführung dieser Arbeit nicht funktionstüchtig.

Die beim Abrastern der Probenoberfläche austretenden Sekundärelektronen können analog zum Rasterelektronenmikroskop detektiert und entsprechend ihrer Intensität in ein Graustufenbild umgewandelt werden.

3.2 Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Verfahren zur Charakterisierung hergestellter Proben erläutert. Neben Methoden zur Untersuchung topographischer Eigenschaften (Abschnitt 3.2.3) werden in Abschnitt 3.2.2 Messmethoden zur Charakterisierung optischer Eigenschaften vorgestellt. Diese sind Kernstück der experimentellen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit. Darüber hinaus wird das Messprinzip zur Bestimmung des Flächenwiderstands erläutert.

3.2.1 Bestimmung des Flächenwiderstands

Zur Beschreibung der Leitfähigkeit einer Schicht dient der Flächenwiderstand R_{\square} (Einheit: Ω , bzw. zur besseren Abgrenzung häufig Ω/\square). Diesem liegt die Tatsache zugrunde, dass ein Quadrat (mit Länge L und Breite B) unabhängig von seiner Größe stets den gleichen Widerstand R besitzt.

$$R = \frac{\rho_{\text{spez}} L}{d B} \stackrel{L=B}{=} \frac{\rho_{\text{spez}}}{d} = R_{\square} \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet ρ_{spez} den spezifischen Widerstand des Materials und d die Dicke des Films.

R_{\square} kann mittels Vierpunktmessung ermittelt werden. Bei diesem Verfahren kontaktieren vier äquidistant hintereinander angeordnete Messspitzen die zu untersuchende Schicht. Während durch die beiden äußeren Spitzen ein Strom I eingepreßt wird, kann die sich einstellende Potentialdifferenz U zwischen den beiden inneren Kontakten gemessen werden. Der Einfluss der Kontaktwiderstände zwischen Messspitzen und Schicht wird dabei minimiert. Für eine unendlich ausgedehnte, dünne Schicht kann daraus der Flächenwiderstand wie folgt berechnet werden:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \quad (3.4)$$

3.2.2 Messung optischer Eigenschaften

In diesem Abschnitt stehen die Methoden zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Substraten und einzelner metallischer Nanostrukturen im Vordergrund. Für die optische Charakterisierung und Auswertung der in der vorliegenden Arbeit erstellten Antennenstrukturen wurde im Wesentlichen die Dunkelfeldspektroskopie sowie die Konfokalmikroskopie mittels Laseranregung verwendet. Für eine saubere Erläuterung der jeweils zugrunde liegenden Prinzipien erfolgt zunächst eine kurze Darstellung der optischen Mikroskopie.

Mikroskopie

Ein zentrales Merkmal bei der Darstellung kleiner Strukturen stellt das Auflösungsvermögen dar. Die Auflösung eines jeden optischen Systems ist dabei durch die Beugung begrenzt. Als Auflösungsgrenze wird der Radius des Beugungsscheibchens (*Airy-Scheibchen*) definiert. Für ein Objektiv mit der Brennweite f_{Objektiv} und dem Durchmesser D_{Objektiv} gilt [99]:

$$\Delta x_{\min} \geq 1,22 \frac{f_{\text{Objektiv}}}{D_{\text{Objektiv}}} \lambda. \quad (3.5)$$

Mit der numerischen Apertur $NA = n \sin \alpha \approx D_{\text{Objektiv}} / (2 f_{\text{Objektiv}})$ folgt daraus das Rayleigh-Kriterium für selbstleuchtende Objekte⁶:

$$\Delta x_{\min} \geq \frac{0,61 \lambda}{NA}. \quad (3.6)$$

Anschaulich lässt sich das Rayleigh-Kriterium damit erklären, dass zur Auflösung zweier benachbarter Objektpunkte der Abstand ihrer Beugungsmaxima mindestens so groß sein muss wie der Abstand des ersten Beugungsminimums zum -maximum. Somit ist es nicht möglich, beliebig kleine Strukturen lateral aufzulösen. Da auch der für die Konfokalmikroskopie verwendete Anregungslaser beugungsbegrenzt ist, gilt diese Aussage auch für die dabei beobachtete Multiphotonenlumineszenz. Hier ist allerdings die wirksame Spotgröße durch die nichtlineare Wechselwirkung verringert und die Auflösung durch die räumliche Ausdehnung im Fokus, der sogenannten Punktspreizfunktion, gegeben.

Das grundsätzliche Ziel der Mikroskopie besteht in der Vergrößerung eines Gegenstandes, d. h. in der Erhöhung des Sehwinkels, was durch ein geeignetes Linsensystem erreicht werden kann. Das reelle Bild eines Gegenstands wird dabei durch ein Okular betrachtet oder mittels Kamera abgebildet. Seine Größe hängt von der durch das Objektiv gegebenen Vergrößerung ab. Neben der Beugung bestimmen Farbfehler des Objektivs, Bildfeldwölbungen sowie chromatische Aberrationen die Qualität der Abbildung [100].

Während dieser Arbeit fanden insbesondere ein Auflichtmikroskop vom Typ Axioplan 2 sowie ein invertiertes Mikroskop vom Typ Axio Observer – beide der Firma Zeiss – Verwendung.

Dunkelfeldmikroskopie

Während bei der Hellfeldmikroskopie insbesondere das anregende Licht sowie vorhandene Fluoreszenz und Phosphoreszenz detektiert

⁶ Für nicht selbstleuchtende Objekte gilt das Abbe-Kriterium: $\Delta x_{\min} \geq \lambda / NA_{\text{Objektiv}}$ bzw. $\lambda / (2 NA)$ für Objektiv und Kondensator mit identischer NA.

wird, beruht die Grundidee der Dunkelfeldmikroskopie, welche auf R. A. Zsigmondy zurückgeht [101], darauf, dass dabei das an der Probe gestreute Licht aufgesammelt und das Anregungslicht am Objektiv vorbei geleitet wird. Die in dieser Arbeit am häufigsten verwendete Methode nutzt dabei die Dunkelfeldmessung in Transmission. Daneben existiert die Möglichkeit einer entsprechenden Reflexionsmessung. Beide Varianten sind diffraktionslimitiert. Sie werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Eine Blende im Strahlengang erzeugt eine ringförmige Lichtverteilung, die schräg, d.h. bei hoher numerischer Apertur, durch eine Kondensorlinse und eine entsprechende Spiegelanordnung auf die Probe gelenkt wird, an der es dann gestreut wird. Lediglich das in Vorwärtsrichtung gestreute Licht wird über ein Objektiv eingesammelt und schließlich detektiert. Durch die breitbandige Beleuchtung mit weißem Licht kann prinzipiell durch die detektierte Wellenlänge auf Größe, Form und Material der streuenden Partikel geschlossen werden. Die der Streuung zugrunde liegenden Überlegungen wurden bereits in Kapitel 2.4 eingeführt. Die schematische Darstellung des Strahlengangs bei der Dunkelfeldmikroskopie in Transmission findet sich in Abbildung 3.8.

Bei der Dunkelfeldmikroskopie in Reflexion wird statt separater optischer Komponenten ein spezielles Dunkelfeldobjektiv eingesetzt, das sowohl für die Anregung als auch zur Detektion des gestreuten Lichts dient. Es erzeugt einerseits einen Lichtring, der zur Anregung der Strukturen unter flachem Winkel auf die Probe fällt, und bündelt andererseits das Streulicht im Detektionsweg. Diese Variante bietet bei Einsatz in einem invertierten Mikroskop daher die Möglichkeit, zeitgleich die optischen Informationen der Dunkelfeldmikroskopie oder der im folgenden Kapitel beschriebenen Konfokalmikroskopie mit den Ergebnissen einer Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskopmessung zu kombinieren [102].

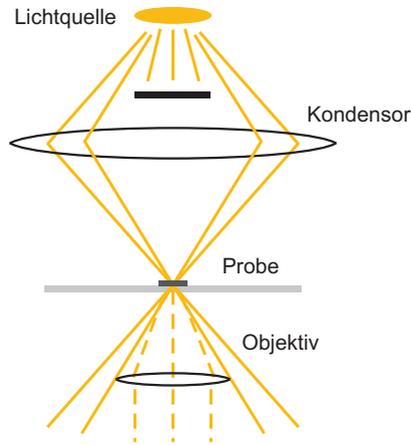


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Strahlengangs bei der Dunkelfeldmikroskopie in Transmission. Es wird lediglich das in Vorwärtsrichtung gestreute Licht detektiert.

Konfokalmikroskopie

Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie wurde von Marvin Minsky im Jahre 1957 zum Patent angemeldet [103]. Er selbst sprach anfangs von einem „doppelt fokussierten optischen System“, was die grundsätzliche Funktionsweise anschaulich beschreibt (vgl. Abbildung 3.9). Eine Probe wird dabei nur punktuell, d. h. räumlich begrenzt angeregt. Ebenso ist der Detektionsbereich eingeschränkt, was typischerweise über Blenden im Strahlengang realisiert wird. Dies limitiert letztlich jedoch die Tiefenschärfe des Mikroskops. Das Mikroskopiebild ergibt sich schließlich als gerastertes Ergebnis von Einzelmessungen, wobei jeweils ein Punkt im Anregungsfokus auf den Fokus der Detektion abgebildet wird [104], während die Probe sequentiell verfahren wird [105].

Bei Verwendung eines Lasers kann die Blende im Anregungspfad entfallen. Man spricht in diesem Fall von der konfokalen Laserrastermikroskopie. Die Begrenzung des angeregten Probenbereichs ist dabei durch die Größe des Laserspots gegeben. Die Blende vor dem Detektor blockt Signale von Objekten außerhalb der Fokusebene und abseits der optischen Achse, wodurch sich der Kontrast und der Dynamikumfang erhöhen [106], sodass auch ein schwaches Signal in der Nähe von starken Signalen detektiert werden können. Ist die Fläche des Detektors entsprechend klein, übernimmt dieser die Funktion der Blende, sodass auf diese ebenfalls verzichtet werden kann. Um das zu detektierende Signal von der Anregungswellenlänge zu trennen, werden in der Regel entsprechende Spektralfilter eingesetzt.

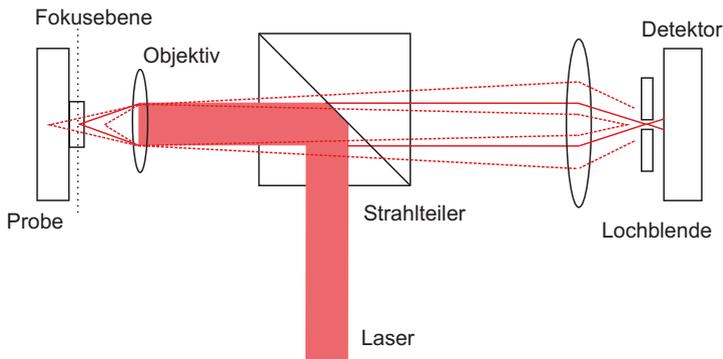


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der grundsätzlichen Funktionsweise bei der Konfokalmikroskopie.

Zur Beschreibung der diffraktionslimitierten Auflösung bedient man sich der Punktspreizfunktion, welche sich für ein Konfokalmikroskop aus der Faltung der Anregungs- und Detektions-Punktspreizfunktion berechnet. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Anregung über die Zweiphotonenabsorption, bei der hohe Feldstärken nötig sind, um zwei Photonen zu absorbieren. Das Volumen, in dem die Intensität der Anregung ausreichend ist, ist dementsprechend kleiner als das normale

Anregungsvolumen. Damit verkleinert sich auch die Punktspreizfunktion [31]. Einzelne Arbeiten deuten daraufhin, dass es sich bei dem zugrunde liegenden Absorptionsvorgang für Vielelektronensysteme wie Metalle jedoch nicht um den klassischen nichtlinearen Prozess 3. Ordnung handelt, sondern eine sequentielle Absorption zweier Photonen erfolgt [107, 108].

Spektroskopie

Bei der optischen Charakterisierung, der Beschreibung der spektralen Eigenschaften einer Quelle und zur Bestimmung von Transmissions- und Reflexionseigenschaften eines Mediums sowie der Untersuchung der Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Streueigenschaften finden spektroskopische Methoden Anwendung. Dabei wird die Intensität als Funktion der Wellenlänge gemessen. Die zu charakterisierende Strahlung muss mithilfe eines Monochromators durch ein dispersives (z. B. einem Prisma) oder diffraktives Element (z. B. einem Gitter) spektral zerlegt werden, bevor es z. B. mit einer Photomultiplerröhre oder Photodiode sequentiell oder einem Zeilen- oder Flächendetektor wie beispielsweise einer CCD-Kamera (engl. *charge coupled device*) detektiert werden kann (vgl. hierzu [109]).

Zur spektroskopischen Untersuchung metallischer Nanostrukturen wurde in dieser Arbeit ein Gitterspektrometer vom Typ Princeton Instruments Acton SpectraPro 2500i verwendet, welches ein geblatztes Reflexionsgitter in Czerny-Turner-Anordnung zur Zerlegung in die spektralen Komponenten nutzt. Zur Detektion diente eine Elektronenverstärkte CCD-Kamera (Andor iXon).

Ein Reflexionsgitter weist äquidistante, dicht beieinander liegende Rillen auf, an denen das Licht reflektiert wird. Der Abstand zwischen zwei Rillen wird als Gitterkonstante g bezeichnet: $g = 1 \text{ cm}/\#$ mit $\#$ der Anzahl an Linien pro Zentimeter. Das Auflösungsvermögen eines Beugungsgitters ist definiert als $\lambda/|\Delta\lambda|$ mit $\Delta\lambda$ der kleinsten trennbaren Wellenlängendifferenz [110]. Mit der Strichanzahl p ergibt sich:

$$\lambda/|\Delta\lambda| = m p \quad \text{mit } m \in \mathbb{N}. \quad (3.7)$$

Bei einem herkömmlichen Gitter tritt das globale Intensitätsmaximum in 0. Ordnung auf, in der das Licht nicht in seine spektralen Bestandteile zerlegt wird. Ein Blaze-Gitter ist hingegen so konstruiert, dass die maximale Intensität in der 1. Ordnung auftritt, wodurch die für die Charakterisierung notwendige spektrale Zerlegung erfolgt. In Abbildung 3.10 ist ein reflektierendes Blaze-Gitter schematisch dargestellt. Die Wellenlänge, bei der der gebeugte Strahl mit dem reflektierten Strahl zusammenfällt, wird als Blazewellenlänge bezeichnet. Der zugehörige Winkel⁷ – der Blaze-Winkel θ_B – ergibt sich zu $\theta_B = (\alpha + \beta)/2$ [99]. Es gilt die Gittergleichung

$$g (\sin \alpha + \sin \beta) = m \lambda \quad \text{mit } m \in \mathbb{N}. \quad (3.8)$$

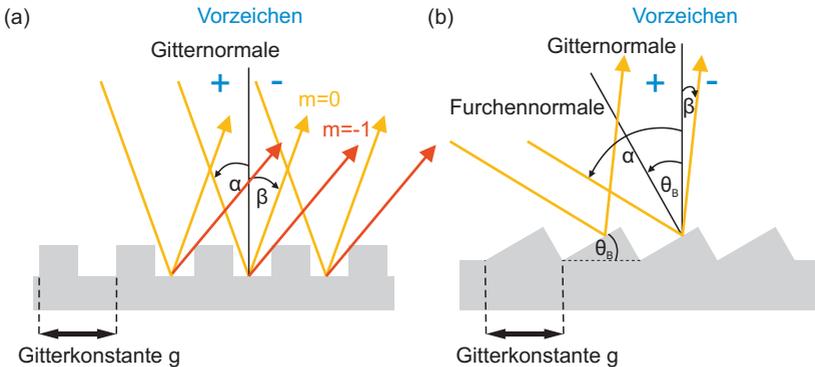


Abbildung 3.10: Vereinfachte Darstellung eines (a) Beugungs- bzw. (b) eines Blaze-Gitters mit Gitterkonstante g und Blazewinkel θ_B .

⁷ Die Winkel werden von der Gitternormale zum Strahl abgetragen. Es besteht die folgende Vorzeichenkonvention: positive (negative) Winkel für Strahlen links (rechts) von der Normale. In Abbildung 3.10 ist somit $\alpha > 0$ und $\beta < 0$. Ggf. ist ein Vorzeichenwechsel (auch bei der Ordnung m) vorzunehmen. Es gilt $\sin(-x) = -\sin(x)$.

Bei der spektralen Zerlegung darf es zu keiner Überlagerung stärker gebeugter großer Wellenlängen in 1. Ordnung mit den in 2. Ordnung gebeugten kleineren Wellenlängen kommen. Hierfür muss gelten:

$$\lambda_{\max} < 2 \lambda_{\min} \quad (3.9)$$

UV-VIS Spektroskopie

Zur Messung der Transmissionseigenschaften dünner Schichten im Kontext der Substratoptimierung (Kapitel 8.4) wird ein Transmissions- und Reflexionsphotospektrometer vom Typ Perkin Elmer Lambda 1050 verwendet. Dieses ermöglicht kontinuierliche Messungen vom infraroten bis zum ultravioletten Spektralbereich (3300 bis 175 nm). Es verfügt über mehrere Module, von denen in dieser Arbeit das *3-Detektor-Modul* zur Messung der direkten Transmission im Sichtbaren verwendet wurde. Als Strahlungsquelle wird in diesem Bereich eine Wolframlampe, als Detektor ein Photomultiplier genutzt. Das Messprinzip ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Das zu messende Signal wird in einem Monochromator spektral zerlegt und über einen Strahlteiler in zwei parallele Teilstrahlen aufgespalten (*Zwei-Strahl-Messprinzip*). Im Anschluss an eine Referenzmessung zur Kalibration wird der Messarm mit der Probe bestückt. Aus dem quantitativen Vergleich der in beiden Armen gemessenen Intensitäten ergibt sich der Transmissionsfaktor der Probe. Die maximale spektrale Auflösung im Sichtbaren wird vom Hersteller mit 0,05 nm angegeben [111].

3.2.3 Topographische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Topographie hergestellter Proben werden unterschiedliche Verfahren verwendet. Die Rasterkraftmikroskopie erlaubt die Vermessung der Höhe von Strukturen mit einer Genauigkeit unterhalb eines Nanometers und damit auch die Bestimmung von Oberflächenrauheiten. Gleiches gilt für die Rastertunnelmikroskopie, die darüber hinaus zur elektrischen Anregung von plasmonischen Strukturen verwendet wurde (vgl. Kapitel 8). Abschließend werden die Prinzipien der Rasterelektronenmikroskopie sowie der optischen

Profilometrie vorgestellt. Letztere basiert auf der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Konfokalmikroskopie.

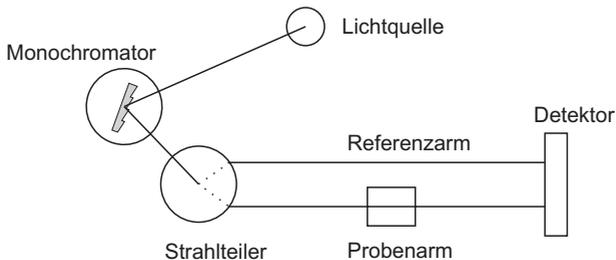


Abbildung 3.11: Prinzip der direkten Transmissionsmessung beim UV/VIS/NIR Photo-spektrometer Lambda 1050 der Firma Perkin Elmer. Der Vergleich zweier monochromatischer Strahlen, Referenz- und Probenstrahl, liefert die Transmission einer Probe.

Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope, bei dem das dargestellte Bild nicht auf einer optischen Abbildung, sondern auf der Kraftwechselwirkung einer Sonde mit der zu untersuchenden Probe beruht. Eine lokal mit der Probe wechselwirkende Messsonde, bei der es sich um eine – typischerweise aus Silizium oder Siliziumnitrid hergestellte – an einer Blattfeder, dem Cantilever, befestigte nanoskopische Nadel handelt, rastert die Probenoberfläche zeilenweise ab. Zur exakten Positionierung von Cantilever und Probe dienen Piezoelemente. Das AFM wurde 1986 von G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber erfunden [112]. Sein Messprinzip ist in Abbildung 3.12 skizziert.

Das Verfahren eignet sich für eine hochauflösende Darstellung der Probenoberfläche, wobei die gewonnene Abbildungsinformationen stets auf der Faltung der Topographie mit der Form der verwendeten Spitze beruht. Die sich ergebenden Auflösungsgrenzen sind daher insbesondere durch die Spitzegeometrie sowie die Genauigkeit der Piezoelemente gegeben und erlauben so detaillierte Messungen bis in den Ångström-Bereich.

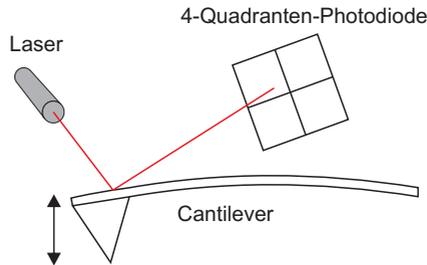


Abbildung 3.12: Vereinfachtes Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops: Die durch die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche ausgelenkte Blattfeder verursacht einen Versatz des an ihr zurückreflektierten Referenzlasers auf der 4-Quadranten-Photodiode.

Für den Betrieb eines AFM existieren mehrere Messmodi [113]. Man unterscheidet hierbei zwischen Kontaktmodus, Nicht-Kontaktmodus und dem intermittierenden Kontaktmodus, wobei in dieser Arbeit das AFM vom Typ NanoWizard 2 von JPK Instruments nur im letztgenannten betrieben wurde. Allen gemeinsam ist, dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche [114] zu einer Auslenkung der Blattfeder führt, welche über die Auslenkung eines an ihr reflektierten Laserstrahls auf einer Vier-Quadranten-Photodiode detektiert werden kann.

Beim *Intermittent Contact Mode* erfolgt die Anregung des Cantilevers bei einer konstanten Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz, welche typischerweise zwischen 100 und 300 kHz liegt, wodurch es zu einer Modulation des Abstandes zwischen der Messspitze und der zu untersuchenden Probenoberfläche kommt. Der Cantilever kann näherungsweise als gedämpfter harmonischer Oszillator betrachtet werden, dessen Eigenschwingung bei Interaktion mit der Probe durch zusätzliche Oberflächenkräfte gedämpft wird. Durch eine Regelung wird versucht, die Schwingungsamplitude konstant zu halten, indem der Abstand und damit die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und

Probe entsprechend angepasst wird. Die Messung der Amplituden- und Phasenänderung dient dazu, die Oberfläche rekonstruieren zu können [115].

Aus der Abbildung der Probenoberfläche lässt sich die Oberflächenrauheit berechnen. Die Rauheit R_{rms} (engl. *root mean square*) errechnet sich dabei aus dem Mittel der Abweichungsquadrate der Messpunkte von der durchschnittlichen Höhe $\langle z \rangle$:

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2} \quad (3.10)$$

Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM) gehört wie auch das AFM zur Gruppe der Rastersondenmikroskope, bei der eine Spitze eine Probenoberfläche sequentiell abrastert, mit ihr wechselwirkt und dadurch Rückschlüsse auf deren Struktur erlaubt. Mit der Entwicklung durch Binnig und Rohrer im Jahre 1981, war es zum ersten Mal möglich, atomare Auflösungen von Oberflächen zu erreichen [116, 117].

Diese Messmethode basiert auf dem quantenmechanischen Tunnel-effekt, wodurch Ladungsträger bei Anlegen einer entsprechenden Spannung eine Potentialbarriere überwinden können. Eine metallische Spitze, der Luftspalt und die leitfähige Probenoberfläche definieren dabei eine Metall-Isolator-Metall-Struktur. Der beim Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe messbare Tunnelstrom dient als Mess- und Regelgröße für die Untersuchung der Probe [118]. Um den Tunnelstrom auf wenige zehn pA genau messen zu können, wird dieser beim hier verwendeten, zum AFM kompatiblen STM-Modul direkt an der Messplatine, an der sich auch die Messspitze befindet, mittels Stromverstärker in den Regelkreis eingespeist. Dabei handelt es sich um einen PI-Regler.

Im *Konstantstrom-Modus* dient die Regelung des Strom auf den Sollwert I_{set} dazu, dass der Abstand von Spitze zu Probe nachgeregelt wird,

um so den Strom konstant zu halten. Unter der Voraussetzung, dass die zu untersuchende Probe überall die gleichen Materialeigenschaften bzw. räumlich homogene Austrittsarbeiten besitzt, wird die Spitze in einem konstanten Abstand über der Probe gehalten. Aus der Änderung der Piezoelemente kann dadurch die Topographie rekonstruiert werden. Es gilt $I(z) = I_{\text{set}} = \text{const.}$ Die Regelung wird jedoch nicht benötigt, wenn die Spitze auf konstanter Höhe gehalten werden soll. Man spricht dann vom *Modus konstanter Höhe*. Dies ist aber nur bei sehr flachen und nicht verkippten Proben möglich, da es sonst zum Zusammenstoß zwischen Spitze und Probe kommen kann. In diesem Fall wird der sich durch eine Änderung der Topographie ergebende Tunnelstrom zur Rekonstruktion der Höheninformation herangezogen. Hier gilt: $I = I(z = \text{const.})$ [119]. Beide Modi sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

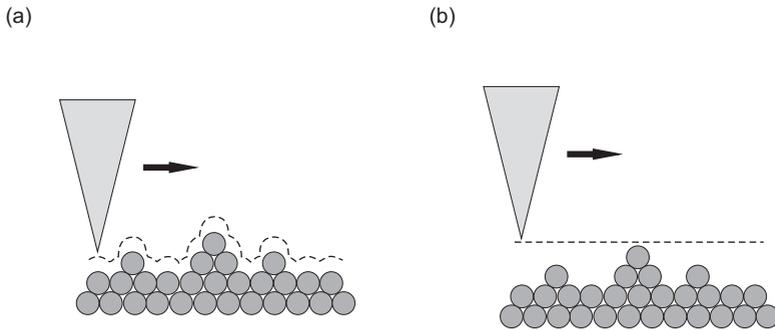


Abbildung 3.13: Vergleich der Messprinzipien eines Rastertunnelmikroskops: (a) Im Konstantstrom-Modus wird die Höhe der Spitze nachgeregelt, um Abstand und Tunnelstrom konstant zu halten. (b) Im Modus konstanter Höhe erfolgt keine Regelung. Als Messsignal dient direkt der Tunnelstrom.

Die relative Bewegung von Spitze und Probe wird über dieselben piezoelektrischen Komponenten wie beim AFM gesteuert. Dies erlaubt einerseits die Steuerung der Spitze in allen drei Raumrichtungen, andererseits auch die Bewegung der Probe.

Neben diesen beiden Messmethoden zur Topographiedarstellung existieren zwei Spektroskopieverfahren: Bei der $I(V)$ -Spektroskopie wird die Spitze mit voreingestelltem Tunnelstrom und Spannung an einen bestimmten Punkt der Probe gesetzt und in einem konstanten Abstand über der Probe gehalten. Anschließend wird die Spannung variiert, der Strom gemessen und schließlich in einem I - V -Diagramm dargestellt. So lassen sich die Spannungsabhängigkeit der Elektroden und damit die Verteilung der Zustandsdichte untersuchen [120]. Bei der $I(z)$ -Spektroskopie wird die Spitze zunächst in einem gewissen Abstand über der Probe platziert. Bei konstanter Spannung wird der Abstand von Spitze und Probe verändert und der sich ändernde Strom gemessen. Mit diesem Messmodus kann die Höhe der Potentialbarriere abgeschätzt und eine Aussage über die Qualität der Spitze getroffen werden, indem das exponentielle Abklingen des Tunnelstroms bei zunehmendem Abstand analysiert wird.

Eine zwischen Spitze und metallischer Probe angelegte Spannung kann durch die Erzeugung heißer Elektronen sowie den inelastischen Tunnelprozess zur Entstehung eines lokalisierten Plasmons und damit zur Lichtemission führen. Dies wird in Kapitel 8.3 zur elektrischen Anregung metallischer Nanostrukturen näher erläutert.

Rasterelektronenmikroskopie

Neben der Betrachtung mithilfe der bisher beschriebenen Mikroskopieverfahren wurden die Proben auch mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, welches durch die Nutzung eines hochenergetischen Elektronenstrahls eine deutlich höhere Auflösung als beispielsweise das Lichtmikroskop ermöglicht. Es bietet die Möglichkeit, Aussagen sowohl über die Topographie, als auch über die Materialzusammensetzung einer Probe treffen zu können. Zum Einsatz kam im Rahmen dieser Arbeit das Elektronenstrahlssystem e_LiNE der Firma Raith, welches auch für die Elektronenstrahlolithographie genutzt wurde. Der prinzipielle Aufbau eines REM ist Abbildung 3.4 im entsprechenden Abschnitt in Kapitel 3.1.2 zu entnehmen. Wie dort geschildert, wird im Hochvakuum ein Primärelektronenstrahl, der durch eine Hochspan-

nung beschleunigt und mithilfe elektrischer und magnetischer Felder fokussiert und auf die Probenoberfläche gelenkt wird, erzeugt. Dieser rastert die Probenoberfläche ab. Dabei werden durch inelastische Stöße in Oberflächennähe Sekundärelektronen ausgelöst, welche auf einem entsprechend angeordneten Detektor registriert werden. Daneben können auch höherenergetische zurückgestreute Elektronen (engl. *back scattered electrons*, BSE) detektiert werden. Beim SE2-Detektor dominieren die Topographie-Informationen, während beim ringförmigen *inlens*-Detektor⁸, der oberhalb des abzubildenden Objekts innerhalb der Säule im Strahlengang angeordnet ist, auch Materialzusammensetzungen erkennbar sind (z. B. durch unterschiedliche Austrittsarbeiten) [121]. Um Aufladungseffekte zu verhindern und damit eine korrekte Abbildung sicherstellen zu können, ist wiederum eine Kontaktierung der zu untersuchenden leitfähigen Probe nötig.

Entsprechend dem Auflösungsvermögen des Systems zur Elektronenstrahlolithographie ist auch die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops theoretisch zwar nur beugungsbegrenzt und kann über die de-Broglie-Wellenlänge beschrieben werden, allerdings wirkt jedoch die Elektronenstrahl-optik durch Abbildungsfehler beschränkend.

Optisches 3D-Profilometer

Ein weiteres Messverfahren zur Bestimmung der Topographie einer Oberfläche liefert das optische 3D-Profilometer, welches im Gegensatz zu AFM und STM auf optischen Prinzipien beruht. In der vorliegenden Arbeit wurde das konfokale Mikroskop Plu neox der Firma Sensofar verwendet. Es hat zwei Betriebsmodi: einen interferometrischen sowie einen konfokalen. Es ermöglicht, in kurzer Zeit einen großen Bereich mehrerer Quadratmillimeter mit ausreichend guter Höhengauflösung zu vermessen und somit berührungslos Rückschlüsse auf die Höhe sowie die Rauheit der Probe ziehen zu können.

⁸ Sowohl der SE2- als auch der *inlens*-Detektor detektieren Sekundärelektronen. Beim verwendeten System existiert kein BSE-Detektor, welcher insbesondere einen Materialkontrast liefern würde.

Das grundlegende Prinzip der Konfokalmikroskopie wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 erläutert. Je nach verwendetem Objektiv wird die Fokusebene in unterschiedlich großen Schrittweiten angepasst und eine Aufnahme gemacht. Der konfokale Messmodus wird ergänzt durch das Prinzip der Interferometrie, bei der ausgenutzt wird, dass polychromatisches Licht bei unterschiedlichen Verfahrwegen des Objektivs und damit bei unterschiedlichen optischen Gangunterschieden konstruktiv und destruktiv interferiert.

Durch das sequentielle Abbilden aufeinander folgender Ebenen kann dabei eine vollständige dreidimensionale Topographie erzeugt werden. Während der Höhenverlauf auf bis zu 1 nm genau bestimmt werden kann, ist die laterale Auflösung durch die Größe der verwendeten Blende sowie durch das Sichtfeld des Objektivs begrenzt. Bei den zur Verfügung stehenden konfokalen Objektiven beträgt die laterale Auflösung $0,14\ \mu\text{m}$ bei Verwendung eines 150-fach-Objektivs und $0,31\ \mu\text{m}$ bei einem 20-fach-Objektiv. Für die Untersuchung des Wachstums von Mikrostrukturen aus Gold (vgl. Abschnitt 7.4.1) wurde standardmäßig das 150-fach-Objektiv im konfokalen Messmodus verwendet.

3.3 Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich

Der folgende Abschnitt widmet sich der in dieser Arbeit verwendeten numerischen Methode der Finite-Differenzen im Zeitbereich (engl. *finite-difference time-domain*, FDTD). Zunächst werden die ihr zugrunde liegenden theoretischen Aspekte vorgestellt, ehe eine Darstellung des auf ihr basierenden Programms zur Durchführung der Berechnungen der Nah- und Fernfeldeigenschaften plasmonischer Nanoantennen erfolgt. Da diese Methode im Zeitbereich arbeitet, ist es möglich, über einen geeignet gewählten Anregungspuls ein breites Frequenzspektrum mit einer einzelnen Simulation abzudecken und zu analysieren [122]. Die FDTD-Methode stellt dabei einen vielseitig einsetzbaren Ansatz zur Lösung der Maxwell-Gleichungen unter Berücksichtigung materialspezifischer Eigenschaften im gesamten Simulationsgebiet dar. Aufgrund der Diskretisierung des gesamten Gebiets stellt die

Methode jedoch je nach Problemstellung hohe Anforderungen, was sich in der Berechnungsdauer widerspiegelt. Nichtsdestotrotz ist die FDTD-Methode aufgrund ihrer Einfachheit eine der am weitesten verbreiteten numerischen Verfahren zur Berechnung der Wechselwirkung elektromagnetischer Felder und Wellen mit Materie und damit für die hier betrachteten plasmonischen Systeme. Darüber hinaus existieren weitere Ansätze zur numerischen und semianalytischen Berechnung solcher Fragestellungen. Darunter die diskrete Dipolapproximation, Finite-Elemente Methode, mehrfach-Multipol-Methode oder auch die Randelementmethode [123–126]. Für einfache Materialmodelle und Geometrien können auch analytische Verfahren eingesetzt werden [127].

3.3.1 Die Grundlagen der FDTD-Methode

Das der FDTD-Methode zugrunde liegende Verfahren wurde 1966 von Yee vorgestellt [128], das Akronym 1980 von Taflove eingeführt [129]. Die FDTD-Methode stellt ein numerisches Berechnungsverfahren zur direkten Lösung der Maxwell-Gleichungen dar und beruht auf einer Diskretisierung des Raums und der Zeit in äquidistante Schritte Δx , Δy , Δz sowie Δt . Die in den Differentialgleichungen vorkommenden Ableitungen werden hierbei durch zentrale Differenzenquotienten approximiert. Die zeitliche Entwicklung der beteiligten elektrischen und magnetischen Felder E und H wird durch das Leapfrog-Verfahren zur numerischen Integration realisiert. Dabei werden die elektrischen und magnetischen Feldkomponenten um jeweils halbe Zeitschritte $\Delta t/2$ versetzt zueinander berechnet. Des Weiteren erfolgt auch die räumliche Bestimmung der jeweiligen Felder um halbe Diskretisierungsintervalle versetzt, wodurch die elektrischen Feldkomponenten an den Seitenflächen, die magnetischen entlang der jeweiligen Kanten einer den Raum diskretisierenden Zelle, der Yee-Zelle, definiert sind. Je nach Implementierung ist der Ort der Berechnung austauschbar. Dies erlaubt eine elegante Lösung der Maxwell-Gleichungen, bei denen die magnetischen und elektrischen Felder über die Rotation auseinander

hervorgehen. Die Feldkomponenten innerhalb einer Yee-Zelle sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Beschreibung der in diesem Abschnitt dargelegten Zusammenhänge basiert auf [130].

Die zeitlich schrittweise Berechnung der beteiligten Feldkomponenten erlaubt es somit auch, die zeitliche Entwicklung darzustellen und damit zum Verständnis der beteiligten Vorgänge beizutragen.

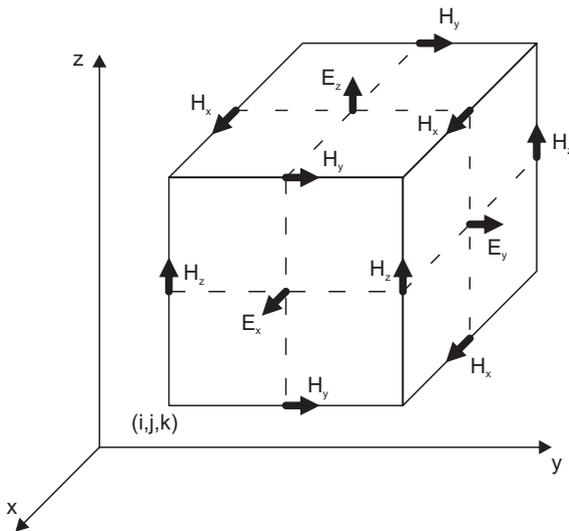


Abbildung 3.14: Darstellung der Yee-Zelle als Grundelement der FDTD-Methode zur Lösung der Maxwell-Gleichungen. Die elektrischen und magnetischen Felder E und H sind auf um $\Delta x/2$, $\Delta y/2$ und $\Delta z/2$ versetzten Gitterpunkten definiert. Nach [128, 130].

Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen (2.1) bis (2.4) und den Materialgleichungen (2.6), (2.7) lassen sich sechs gekoppelte skalare Gleichungen für die elektrischen und magnetischen Feldkomponenten E_x , E_y , E_z und H_x , H_y , H_z im kartesischen Koordinatensystem aufstellen. Da hierbei der Rotationsoperator ausgeschrieben wird, werden diese Gleichungen auch als Maxwell'sche Rotationsgleichungen bezeichnet. Stellvertretend für alle sechs Gleichungen werden

im Folgenden die zeitlichen Ableitungen der x -Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes dargestellt:

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - \sigma E_x \right), \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right). \quad (3.12)$$

Die Diskretisierung des Raums (vgl. Abbildung 3.14) und der Zeit erfolgt für eine Funktion u des Orts und der Zeit gemäß

$$(i,j,k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z) \quad \text{und damit} \quad (3.13)$$

$$u(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = u_{i,j,k}^n \quad (3.14)$$

mit i, j, k und $n \in \mathbb{N}$. Δx , Δy , Δz und Δt stellen dabei die räumlichen und zeitlichen Inkremente dar.

Die zugehörigen räumlichen Ableitungen zum Zeitpunkt $n\Delta t$ und die zeitliche Ableitung am Ort (i,j,k) werden durch die entsprechenden Differenzenquotienten approximiert. Die erste partielle Ableitung nach x sowie t lauten somit

$$\frac{\partial u}{\partial x}(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) \approx \frac{u_{i+1/2,j,k}^n - u_{i-1/2,j,k}^n}{\Delta x}, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) \approx \frac{u_{i,j,k}^{n+1/2} - u_{i,j,k}^{n-1/2}}{\Delta t}. \quad (3.16)$$

Die Gleichung (3.11) für $E_x(i, j + 1/2, k + 1/2, n)$ gemäß Abbildung 3.14 wird damit zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_x}{\partial t} &\approx \frac{E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2} - E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n-1/2}}{\Delta t} \\ &= \frac{1}{\epsilon_{i,j+1/2,k+1/2}} \cdot \left(\frac{H_z|_{i,j+1,k+1/2}^n - H_z|_{i,j,k+1/2}^n}{\Delta y} \right. \\ &\quad \left. - \frac{H_y|_{i,j+1/2,k+1}^n - H_y|_{i,j+1/2,k}^n}{\Delta z} - \sigma_{i,j+1/2,k+1/2} E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^n \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

E_x sei nur zu ungeradzahligen Zeitpunkten bekannt. $E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^n$ erhält man dann mittels linearer Interpolation:

$$E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^n = \frac{E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2} + E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n-1/2}}{2} \quad (3.18)$$

Einsetzen und Auflösen nach der höchsten zeitlichen Entwicklung liefert schließlich die explizite Berechnungsvorschrift für E_x :

$$\begin{aligned} E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2} &= \left(\frac{1 - \frac{\sigma_{i,j+1/2,k+1/2}\Delta t}{2\epsilon_{i,j+1/2,k+1/2}}}{1 + \frac{\sigma_{i,j+1/2,k+1/2}\Delta t}{2\epsilon_{i,j+1/2,k+1/2}}} \right) E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n-1/2} \\ &+ \left(\frac{\frac{\Delta t}{\epsilon_{i,j+1/2,k+1/2}}}{1 + \frac{\sigma_{i,j+1/2,k+1/2}\Delta t}{2\epsilon_{i,j+1/2,k+1/2}}} \right) \cdot \left(\frac{H_z|_{i,j+1,k+1/2}^n - H_z|_{i,j,k+1/2}^n}{\Delta y} \right. \\ &\quad \left. - \frac{H_y|_{i,j+1/2,k+1}^n - H_y|_{i,j+1/2,k}^n}{\Delta z} \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Analog erhält man die Berechnungsvorschriften für die weiteren fünf Feldkomponenten. Dabei gilt, dass die elektrischen und magnetischen Komponenten neben der räumlichen Versetzung um eine halbe Schrittweite stets auch zeitlich um $\Delta t/2$ zueinander verschoben sind, d. h. zur

Berechnung stets der um einen ganzen Zeitschritt zurückliegende Wert der gleichen Feldkomponente sowie die um einen halben Zeitschritt zurückliegende Komponenten des anderen Feldes herangezogen werden.

Damit die Stabilität der numerischen Berechnung sichergestellt werden kann, muss das folgende Kriterium zur Vermeidung numerischer Dispersion erfüllt sein. Für die Courant-Zahl S muss gelten [130, 131]

$$S = \frac{c\Delta t}{\Delta} \leq 1, \quad \text{mit} \quad \Delta^{-2} = (\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2} + (\Delta z)^{-2} \quad (3.20)$$

damit sich die Felder innerhalb eines Zeitschrittes maximal eine Gitterzelle ausbreiten.

Perfectly Matched Layer Randbedingung

Das Konzept eines angepassten Mediums (engl. *perfectly matched layers*, PML) als Randbedingung zur reflexionsvermeidenden Begrenzung des Simulationsvolumens durch vollständige Absorption an den Rändern wurde 1994 von Berenger eingeführt [132] und führt dabei die Idee absorbierender Randbedingungen fort. Die Besonderheit dieser Idee⁹ ist, dass das Medium an ebene Wellen willkürlicher Einfallsrichtung, Polarisation und Frequenz reflexionslos angepasst ist. PMLs bieten sich daher zur Berechnung endlicher Simulationsgebiete unter Vermeidung einer Rückwirkung der Grenzflächen an und sind dabei herkömmlichen Absorptionsrandbedingungen, wie Mur-Randbedingungen [133], überlegen.

Weitere Arten der Randbedingungen stellen perfekte elektrische oder magnetische Leiter dar. Hierbei werden die jeweiligen Feldkomponenten auf dem Rand des Simulationsgebiets gleich Null gesetzt. Dies entspricht mathematisch gesehen Dirichlet-Randbedingungen und ist numerisch recht einfach zu realisieren, kann jedoch zu ungewünschten Rückwirkungen führen, was durch absorbierende und insbesondere die PML-Randbedingung begrenzt werden kann. Für den Fall, dass

⁹ Formal handelt es sich bei den PMLs nicht um Randbedingungen, sondern um die Implementierung anisotroper, absorbierender Schichten am Rand des Simulationsgebiets [130].

– bezogen auf die Strukturen und die Feldverteilung – Symmetrien existieren, so können periodische (z.B. Bloch-) Randbedingungen eingesetzt werden.

3.3.2 Das verwendete FDTD-Programm

Für die Durchführung der numerischen Berechnungen auf Basis der FDTD-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit das kommerzielle Simulationsprogramm FDTD Solutions der Firma Lumerical Inc. verwendet. Es erlaubt das Lösen der Maxwell-Gleichungen für zwei- und dreidimensionale Probleme und liefert damit ein wertvolles Werkzeug für die Berechnung des Verhaltens plasmonischer Nanostrukturen.

An dieser Stelle sollen die wesentlichen Merkmale und Optionen vorgestellt werden, die das Programm dem Benutzer zur Verfügung stellt und in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung waren. Weiterführende Informationen und Einzelheiten zu weniger für diese Arbeit relevanten Möglichkeiten können über die Herstellerwebseite bezogen werden.

Zunächst muss die Geometrie der zu untersuchenden Struktur erstellt werden. Neben der Form muss dabei auch jedem diskretisierten Punkt eine Materialeigenschaft zugewiesen werden. Dies erfolgt über Datenbankwerte für Standardmaterialien wie typische Metalle und Dielektrika. Darüber hinaus können auch beliebig andere Materialien über eine explizite Eingabe experimentell bestimmter komplexwertiger Dielektrizitätskonstanten oder durch Angabe der Koeffizienten für gängige Materialmodelle, wie Drude- oder Lorentz-Modell, importiert werden. Somit lassen sich unter anderem auch nichtlineare Materialeigenschaften, Materialien mit optischer Verstärkung, Negativ-Index-Materialien oder magnetische Materialien hinzufügen.

Der kubische Simulationsbereich erlaubt die Formulierung von Randbedingungen. Dadurch lassen sich unter anderem periodische Strukturen erzeugen, was ebenso wie die Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften eine Verringerung der Speicheranforderungen sowie der Simulationsdauer bewirkt. Somit war es in dieser Arbeit möglich, das Simulationsvolumen auf ein Viertel des gesamten Volumens zu

reduzieren. PML-Randbedingungen sorgen dafür, dass ungewünschte von den äußeren Rändern des Simulationsvolumens zurücklaufende Wellen verhindert werden. Dies erhöht die Stabilität der Berechnung.

Für die Diskretisierung des Raumes (engl. *meshing*) steht eine Vielzahl an Parametern zur Verfügung, um auch kleinste Strukturgrößen ausreichend auflösen zu können. Dabei gilt zu beachten, dass die Simulationszeit für dreidimensionale Berechnungen proportional zu $1/\Delta x^4$ ist, wobei Δx die Länge einer Meshzelle bezeichnet. Dies ist nötig, um die oben eingeführte Courant-Zahl als Stabilitätskriterium zu erfüllen. In dieser Arbeit wird standardmäßig eine auf rechtwinkligen Yee-Zellen (siehe Abschnitt 3.3.1) basierende Kombination konformer Meshregionen und überlagerten Gebieten mit höherer Auflösung verwendet. Konforme Methoden, wie die Methode von Yu und Mittra [134, 135], erlauben es dabei durch Anpassung des Integrationsweges an Grenzflächen, auch Subzellen-Eigenheiten der Strukturen auflösen und somit realitätsnah unter Vermeidung von Treppenstufen-Effekten (engl. *staircasing*) simulieren zu können. In Lumerical erfolgt dies z. B. durch die Verwendung der Lumerical-eigenen *conformal mesh technology*, welche die Idee der Yu-Mittra-Methode für dispersive Materialien weiterführt. Bei der Wahl einer jeweiligen Diskretisierungsmethode ist es notwendig, entsprechende Konvergenztests durchzuführen, damit Simulationsartefakte gegebenenfalls erkannt und behoben werden können.

FDTD Solutions bietet eine umfassende Liste an elektromagnetischen Quelltermen. Darunter Dipole, Gaußstrahlen, vektoriell beschriebene diffraktionslimitierte Strahlen, ebene Wellen und eine spezielle Implementierung der ebenen Welle, der *total-field scattered-field* (TFSF) Quelle, welche auch in dieser Arbeit verwendet wird. Ebenso lassen sich auch beliebig andere Feldverteilungen vom Benutzer vorgeben. Dieser kann sämtliche Eigenschaften, wie die Propagationsrichtung, die spektrale Verteilung sowie die Polarisation bestimmen. Die TFSF-Quelle eignet sich insbesondere für die Untersuchung von Streueigenschaften, da sie das Simulationsgebiet in zwei Teilräume unterteilt.

Innerhalb des quaderförmigen Quellgebiets existieren sowohl die einfallenden Felder der Quelle als auch die gestreuten Felder. Das einfallende Feld ist dabei eine ebene Welle. An den Rändern des Quellgebiets werden die Felder der Quelle subtrahiert, sodass außerhalb nur die gestreuten Felder existieren. Dies macht sowohl die von der Struktur absorbierten, als auch die an ihr gestreuten Felder und ihre einzelnen Komponenten zugänglich. Für eine mathematische Darstellung der TFSF-Quelle sei auf [130] verwiesen.

Im Simulationsvolumen können Analysemonitore beliebig platziert werden. Dies erlaubt, einzelne Feld- und Leistungsflusskomponenten sowohl im Zeit- als auch Frequenzbereich zu extrahieren und somit das zeitliche und räumliche Verhalten zu beobachten. Dabei ist es auch möglich, benutzerdefinierte Analysen zu implementieren. In der vorliegenden Arbeit waren dies insbesondere die Monitore für die Absorptions- und Streuquerschnitte als auch für die Stromdichteverteilung. Erstere ergeben sich aus dem Netto-Leistungsfluss, d. h. über die Leistungstransmission T_P , für die jeweiligen Monitore, bezogen auf die Quelle:

$$\begin{aligned} \text{Querschnitt} &= T_P \cdot \frac{\text{Quelleistung}}{\text{Quellintensität}} & (3.21) \\ &= T_P \cdot \frac{\text{Quelleistung}}{\text{Quelleistung/Fläche}} \\ &= T_P \cdot \text{Fläche} \end{aligned}$$

Neben der reinen Simulation einer gegebenen Situation, erlaubt das Programm darüber hinaus auch gezielte Parameteroptimierungen durchzuführen und die Informationen der Monitore zu verarbeiten und zu analysieren. Dazu existiert eine eigene Skriptsprache. Eine schematische Übersicht über das Simulationsvolumen gibt Abbildung 3.15.

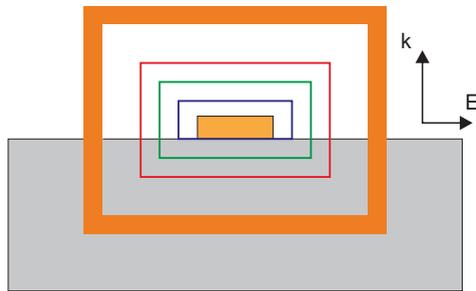


Abbildung 3.15: Schematische Übersicht des Simulationsvolumens innerhalb von Lumerical: grau: Substrat, gold: Antenne, orange: PML-Rand, rot: Streumonitor, grün: TFSS-Quelle und blau: Absorptionsmonitor.

4 Optische Antennen aus Aluminium

Dieses Kapitel stellt die experimentellen Ergebnisse für optische Antennen aus Aluminium vor. Zunächst wird der Herstellungsprozess auf leitfähigen Indiumzinnoxid- und nichtleitfähigen Glassubstraten mittels Elektronenstrahlolithographie dargestellt. Anschließend erfolgt eine Übersicht über die optische Charakterisierung der Nanostrukturen. Die Dunkelfeldspektroskopie liefert die lineare Streuantwort, während die konfokale Laserrastermikroskopie Rückschlüsse auf den nichtlinearen Prozess der Zweiphotonen-induzierten Photolumineszenz erlaubt. Hierbei sind sowohl spektrale als auch intensitätsbezogene Messungen Gegenstand der Untersuchungen. Letztere ermöglicht die Charakterisierung des zugrunde liegenden nichtlinearen Prozesses durch Betrachtung der polarisationsabhängigen Lumineszenzantwort. Erste Arbeiten zur spektroskopischen Untersuchung optischer Antennen aus Aluminium innerhalb unserer Arbeitsgruppe „Nanoscale Science“ fanden im Rahmen meiner Diplomarbeit statt [136]. Weitergehende Untersuchungen führten schließlich zur Veröffentlichung der Ergebnisse in [137]. Die Ergebnisse sind Teil dieses Kapitels.

4.1 Aluminiumplasmonik

Viele grundlegende Beobachtungen, welche in der Vergangenheit für optische Antennen und nanoplasmonische Systeme aus Gold gemacht wurden, lassen sich auch bei anderen Materialien wiederfinden [21, 138–140]. Erste Untersuchungen von Plasmonen in Nanopartikeln aus Aluminium erfolgten bereits 1980 [141]. Aus numerischer Sicht stellt die Untersuchung von Aluminium-Nanostrukturen daher in einem ersten Schritt nichts weiter dar, als dass die dielektrische Funktion von Gold durch die von Aluminium ersetzt werden muss. Aber es sind gerade diese Unterschiede, wie sie bereits im Kapitel 2.3 zum Verhalten von Metallen bei optischen Frequenzen erläutert wurden, die den Übergang hin zu Aluminium nicht nur aus experimenteller Sicht äußerst interessant machen und schließlich neue Anwendungsfelder eröffnen. Nicht zuletzt wegen seines hohen negativen Realteils der dielektrischen Funktion kann Aluminium als einer der aussichtsreichsten Kandidaten im Wellenlängenbereich unter 600 nm bis hinunter in den ultravioletten Spektralbereich angesehen werden. Die vermeintliche Problematik der Oxidbildung wird in Kapitel 5 ausführlich behandelt.

Einer der bisherigen Schwerpunkte liegt auf der Charakterisierung von Aluminium für die Verstärkung von Fluoreszenz im UV [142, 143], ein anderer auf zukünftigen Displaykonzepten [144, 145] und damit im Sichtbaren. Ebenso existieren Sensorikkonzepte, die auf der plasmonischen Antwort von Nanostrukturen aus Aluminium beruhen [146]. Dies wird unterstützt von der Tatsache, dass viele Proteine, Farbstoffe und Moleküle starke Absorption im UV zeigen, die Raman-Signalstärke mit der vierten Potenz der Frequenz einhergeht und dort in der Regel keine Fluoreszenz zu beobachten ist, welche das Signal überlagern könnte [147].

Im Kontext der UV-Plasmonik werden auch weitere Materialien neben dem auch in dieser Arbeit verwendeten Aluminium diskutiert. Diese haben in der Regel jedoch keine größere Relevanz, da sie zu meist eine hohe Reaktivität aufweisen und damit herstellungstechnisch schwer bis gar nicht handhabbar sind. Darunter fallen Alkalimetalle,

Übergangsmetalle sowie Elemente der Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffgruppen [148–151].

4.2 Herstellung mittels Elektronenstrahlithographie

Grundlage der Untersuchung plasmonischer Nanostrukturen ist die Entwicklung eines reproduzierbaren Herstellungsprozesses. Dieser basiert auf der Beschreibung in [152] und soll in diesem Abschnitt erläutert werden. Eine grundlegende Erklärung der dabei verwendeten Methoden ist in Kapitel 3.1 zu finden. Kernstück der in dieser Arbeit verwendeten Prozessierung ist dabei die Elektronenstrahlithographie (ESL). Eine Übersicht über die verwendeten Prozessschritte findet sich in Anhang A.3.

Standardmäßig wird die Elektronenstrahlithographie auf leitfähigen Substraten durchgeführt, um Aufladungseffekte und damit eine schlechtere Auflösung zu vermeiden. Eine wenige zehn Nanometer dicke Schicht Indiumzinnoxid als transparentes, leitfähiges Oxid ist hier in der Regel ausreichend, geht jedoch mit einer etwas verringerten Transmission und einer erhöhten Oberflächenrauheit einher. Daher soll für die in diesem Kapitel diskutierten optischen Antennen auf die ITO-Schicht verzichtet werden. Ein Verzicht darauf verringert in geringem Maße auch die bei der Beleuchtung mit einem intensiven Laserstrahl auftretende Autofluoreszenz. Um trotzdem die nötigen ESL-Einstellungen, wie Justage der Kathode und Apertur, sowie Korrektur des Astigmatismus und Fokus, vornehmen zu können, wird eine alternative leitfähige Beschichtung der Probe benötigt. Diese geschieht partiell, d. h. nur dort, wo später keine Nanostrukturen hergestellt werden sollen, mittels Photolithographie und besteht in einer strukturierten 30 nm dicken Niob-Schicht. Aufgrund der geringen Strukturgrößen und der damit verbundenen kurzen Verweildauern des Elektronenstrahls lag die Vermutung nahe, dass es trotz des Verzichts auf eine vollflächige leitfähige Beschichtung nicht zu nennenswerten

Aufladungseffekten kommen sollte. Der dämpfende Einfluss dünner metallischer Zwischenschichten zur Haftungsverbesserung auf das resonante plasmonische Verhalten wurde unter anderem von Habteyes *et al.* und Siegfried *et al.* untersucht [153, 154].

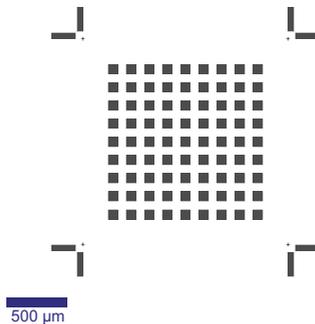


Abbildung 4.1: Darstellung des Maskenlayouts für die Niobstrukturierung im Rahmen der ITO-freien Prozessierung.

Vor der Strukturierung wurde zunächst das als Substrat verwendete Mikroskopdeckglas der Firma Menzel Gläser mit einer nominellen Dicke von $175\ \mu\text{m}$ in einem Ofen bei $500\ ^\circ\text{C}$ für 8 h ausgebacken, um so Oberflächendefekte zu minimieren. Nach einem Standardreinigungsprozess in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad wurde eine $25\ \text{nm}$ dicke Niob-Schicht in einer Leybold Univex 450 Anlage mittels DC-Magnetron aufgesputtert. Der Basisdruck des als Arbeitsgas zum Einsatz gekommenen Argon betrug $5 \cdot 10^{-3}\ \text{mbar}$ und resultierte in einer Depositionsrate von $2,8\ \text{\AA}/\text{s}$. Nach einer weiteren Reinigung in n-Hexan, Aceton und Isopropanol wurde der Photolack AZ 5214E der Firma Microchemicals aufgeschleudert und ausgebacken. Das in Abbildung 4.1 abgebildete Fenstermuster wurde mittels Maskaligner vom Typ Karl Süss MJB-3 in den Photolack übertragen, welche als Ätzmaske für den nachfolgenden reaktiven Ionenätz-Schritt diente. Bei einem Druck von $260\ \text{mTorr}$ und einem Gasfluss für Sauerstoff (O_2) und Tetrafluormethan (CF_4) von $5,9$ und $30\ \text{sccm}$ erfolgte der

Ätzvorgang bei einer RF-Leistung von 100 W. Nachdem der Lack in Aceton und Isopropanol entfernt wurde, wurde PMMA 950k, 3% als für die Elektronenstrahlbelichtung sensitiver Lack in einer 1:1 Verdünnung aufgeschleudert und ausgebacken. Die dabei erzielte Schichtdicke beträgt nominell ca. 50 nm.



Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von auf ITO hergestellten optischen Zweiarm-Antenne aus Aluminium mit nomineller Breite und Höhe 30 nm sowie Spaltweite von 20 nm. Der Maßstabsbalken entspricht jeweils 100 nm. links: 50 bis 130 nm, rechts: 140 bis 200, 250, 300 nm.

In der ESL-Workstation e_LiNE der Firma Raith GmbH wurden nun die Fokussierung sowie die nötigen ESL-Einstellungen auf der Niobschicht in unmittelbarer Nähe zu den eigentlichen Schreibfeldern für die Nanostrukturen vorgenommen. Diese wurden als flächige Strukturen bei einer Hochspannung von 10 kV und einer Aperturgröße von $10\ \mu\text{m}$ mit einer Dosis von $125\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in den Lack geschrieben.

Nach Belichtung und Entwicklung wurde ein 30 nm Aluminiumfilm durch Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht. Ein Lift-Off in Aceton löste das PMMA und das darauf befindliche Aluminium ab, sodass die metallischen Nanostrukturen direkt auf den ITO-freien Glasbereichen in den Niob-Fenstern zurück blieben. Es zeigte sich, dass die Haftung des Metalls auf dem Glas dabei ausreichend gut war. Abbildung 4.2 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der analog auf ITO hergestellten optischen Zweiarml-Antennen unterschiedlicher Armlänge.

4.3 Streuantwort und Laser-induzierte Lumineszenz

Die optische Charakterisierung mittels Dunkelfeldspektroskopie und Laser-induzierter Lumineszenzspektroskopie ist Gegenstand dieses Abschnitts. Neben der spektralen Information erlaubt die konfokale Lasermikroskopie auch Untersuchungen der Intensität der Antennenemission. Zunächst soll der verwendete Messaufbau beschrieben werden. Auch wenn die Herstellung der Aluminium-Nanoantennen auf dem Prozess für optische Antennen aus Gold basiert, so wurde die Standardbreite der Aluminiumstrukturen von 20 auf 30 nm erhöht, um eine ausreichende Signalintensität – auch vor dem Hintergrund der Oberflächenoxidation [155] – zu erzielen. Zeigen vergleichbare Antennen aus Gold auch bei einer Armlänge von bis hinunter zu 25 nm ein ausreichendes Signal-zu-Rauschen, so lassen sich – auch aufgrund der im blauen Spektralbereich limitierten Detektionsmöglichkeiten – für Armlängen unterhalb 70 nm kaum experimentelle Aussagen tätigen.

4.3.1 Der Messaufbau

Die lineare optische Charakterisierung der Nanoantennen erfolgte via Fernfelddetektion der Streuantwort durch Dunkelfeldspektroskopie in Transmission. Ein Dunkelfeldkondensator (Leitz Wetzlar, $NA = 1,2$)

wurde homogen durch die Mikroskophalogenlampe (Zeiss HAL 100) beleuchtet und mithilfe von Index-angepasstem Immersionsöl mit der Probenrückseite in Kontakt gebracht. Die gestreute Strahlung wurde durch ein 40-fach-Objektiv (Zeiss, NA = 0,95) zu einem abbildenden Spektrometer (Princeton Instruments, Acton SpectraPro 2500i) mit einem bei 600 nm geblazten Gitter (50 Linien/mm) geführt und mithilfe einer elektronenverstärkten CCD-Kamera (EMCCD-Kamera, Andor iXon) abgebildet bzw. spektral vermessen. Durch Anpassen der Eingangsspaltöffnung und eine exakte Positionierung der Probe ist es somit möglich, gleichzeitig mehrere Streuspektren aufzunehmen.

Zur Untersuchung der optischen Antennen auf Grundlage der nicht-linearen Laseranregung wurde ein gepulster Ti:Sa Laser (Coherent Mira) mit einer Wellenlänge von 810 nm, einer Pulsbreite von ca. 500 fs und einer Repetitionsrate von 76 MHz genutzt. Das Anregungslicht wurde durch ein 100-fach-Ölimmersionsobjektiv (Zeiss, NA = 1,46) auf die Probenoberfläche fokussiert, welches auch zur Detektion des von der metallischen Nanostruktur emittierten Lichts verwendet wurde. Im Detektionspfad befanden sich ein Kurzpassfilter (Semrock RazorEdge 785RU-25), um die Laserlinie aus dem Signal herauszufiltern, sowie ein optionaler linearer Polarisationsfilter für polarisationsabhängige Messungen. Das Signal der Antennen konnte für spektrale Untersuchungen mit dem weiter oben beschriebenen Spektrometer mit EMCCD-Kamera oder für Intensitätsmessungen mit zwei konfokal positionierten einzelphotonenzählenden Lawinenphotodioden (APD) detektiert werden.

Eine dreiachsige Piezo-Stage, auf der die zu untersuchende Probe befestigt war, erlaubte es, die Probe innerhalb eines maximalen Bereichs von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ exakt zu positionieren und abzurastern. Somit ist es möglich, individuelle Nanostrukturen anzufahren und sequentiell mit einer nichtdestruktiven Laserintensität anzuregen, während die emittierten Photonen von den APDs gezählt werden können. Es ergibt sich somit ein räumlich aufgelöstes Abbild der Emissionsintensität der Probe, aus der sich die Intensität einzelner Strukturen durch Integrieren

über einen entsprechenden Pixelbereich und Berücksichtigung der Hintergrundintensität bestimmen lässt. Ein Schema des gesamten optischen Aufbaus ist in Abbildung 4.3 zu sehen.

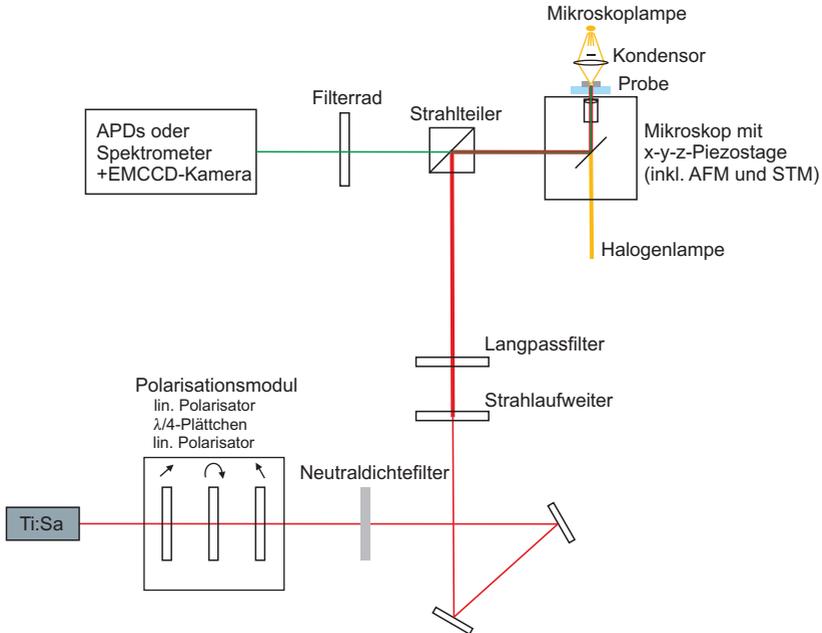


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur optischen Charakterisierung von metallischen Nanoantennen.

4.3.2 Dunkelfeldspektroskopie

Bei der Untersuchung der linearen Streuantwort zeigte sich, dass sich die transversale Streukomponente, d. h. die Emission für den Fall eines senkrecht zur Antennenachse im Detektionspfad positionierten Polarisationsfilters, mit dem bestehenden Aufbau spektral nicht auflösen lässt. Es ist anzunehmen, dass für die untersuchten Antennenbreiten von 20 bis 40 nm die Resonanz der transversalen Komponente bei sehr kurzen Wellenlängen im tiefen Ultraviolett zu finden ist, wo die

Messempfindlichkeit des vorhandenen Aufbaus nicht ausreicht, um das ohnehin schon schwache Streusignal zu detektieren. Vielmehr ist das Streusignal durch die longitudinale Komponente bestimmt, sodass im Weiteren die unpolarisierten Streuspektren präsentiert werden. Abbildung 4.4 zeigt die normierten Streuspektren von Einarm- und Zweiarm-Antennen unterschiedlicher Armlänge.

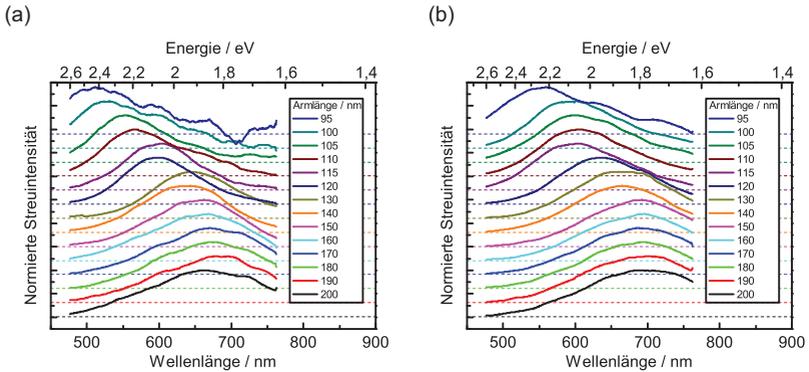


Abbildung 4.4: Streuspektren für (a) Einarm- und (b) gekoppelte Zweiarm-Antennen aus Aluminium als Funktion der Armlänge. Die nominelle Höhe und Breite betragen 30 nm, die Spaltweite für die Zweiarm-Strukturen beträgt 20 nm. Alle Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Ein Offset zwischen individuellen Streuspektren soll ihre Unterscheidung erleichtern.

Wie beispielsweise durch das Konzept der Plasmonlänge gemäß [54] zur Beschreibung längenabhängiger Effekte der Plasmonresonanz vorhergesagt, ist aufgrund der ausgedehnteren Strukturform für beide Antennengeometrien ein spektrales Schieben hin zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Armlänge zu beobachten. Für die kleinsten experimentell untersuchten Nanoantennen zeigen sich durch die kurze Distanz der Ladungsschwerpunkte entlang der Metallstruktur und der dadurch erhöhten Rückstellkräfte auf die Ladungsträger Resonanzspektren mit einem Maximum im grünen und teilweise auch blauen Spektralbereich, was für optische Antennen aus Gold vergleichbarer Geometrie nicht möglich war. Vergleicht man die Resonanzspektren

von aus einem einzelnen metallischen Arm bestehenden Antennen mit denen der gekoppelten Zweiarm-Antennen für gegebene Armlängen, so ergibt sich für letztere als Merkmal einer symmetrischen, bindenden Mode eine geringere Resonanzenergie. Dieser spektrale Unterschied bestätigt die trotz einer Oberflächenoxidation vorhandene Kopplung für Zweiarm-Strukturen.

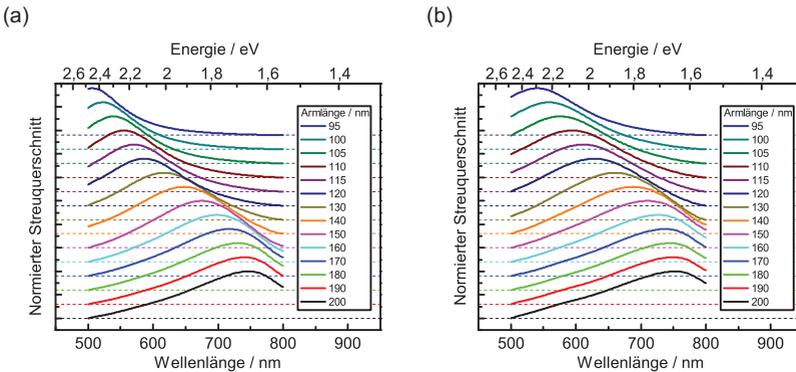


Abbildung 4.5: FDTD-Berechnungen des Streuquerschnitts für (a) Einarm- und (b) gekoppelte Zweiarm-Antennen aus Aluminium als Funktion der Armlänge. Die nominelle Höhe und Breite betragen 30 nm, die Spaltweite für die Zweiarm-Strukturen beträgt 20 nm. Eine 3 nm dicke Oxidschicht ist berücksichtigt. Alle Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Ein Offset zwischen individuellen Streuspektren soll ihre Unterscheidung erleichtern.

Für beide Strukturformen zeigt sich ab einer Armlänge von 150 nm ein konvergentes Verhalten der Resonanzenergie der Fernfeld-Streuanantwort: Trotz einer kontinuierlichen Erhöhung der Antennenarmlänge kann keine weitere spektrale Resonanzverschiebung hin zu größeren Wellenlängen festgestellt werden. Durch die weitere Erhöhung der Armlänge nähert sich die Resonanz dem Interbandübergang bei 1,5 eV – entsprechend 827 nm – an, wodurch die intrinsische Dämpfung erhöht wird und das Streumaximum schließlich bei 680 bzw. 700 nm für Einarm-, respektive Zweiarm-Antennen sättigt und nicht weiter schiebt. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen, decken sich die Erkenntnisse

aus dem Experiment sehr gut mit den Ergebnissen der auf der Finite-Differenzen-Methode basierenden numerischen Berechnungen. Details zu den Simulationen sind in Kapitel 5.1 aufgeführt. Dies legt die Vermutung nahe, dass man im linearen Dunkelfeld-Streuexperiment in der Tat das entlang der longitudinalen Achse polarisierte lokalisierte Plasmon-Polariton beobachtet. Dadurch dass sich die Streuantwort näher an den verbotenen Spektralbereich rund um den Interbandübergang annähert – sei es durch zunehmende Armlänge oder durch die zusätzlichen Kopplungseffekte des zweiten Antennenarms im Falle der Zweiarmanntennen – konkurriert der Prozess der Streuung mit dem durch die Interbanddämpfung begünstigten Ohm'schen Verlustkanal.

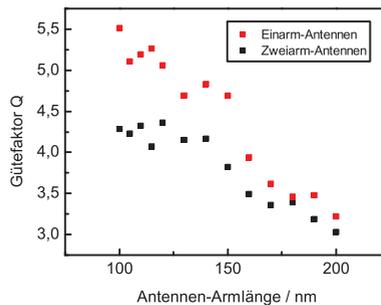


Abbildung 4.6: Güte Q als Funktion der Armlänge für die experimentell untersuchten optischen Einarm- und Zweiarmanntennen.

Betrachtet man schließlich die Güte Q der Resonanz als Quotient von Resonanzfrequenz und spektraler Halbwertsbreite FWHM für Einarm- und gekoppelte Zweiarmanntennen unterschiedlicher Armlänge, so ergibt sich, dass sich Q mit zunehmender Armlänge im betrachteten Strukturgrößenbereich von ca. 5,5 auf 3 verringert, wobei der Wert für Einarm-Antennen stets über dem entsprechenden Wert für Zweiarmanntennen liegt. Dies ist in Abbildung 4.6 dargestellt und zeugt von verstärkten strahlenden oder Ohm'schen Verlusten. Die im Vergleich zu Goldstrukturen hohe spektrale Breite (vgl. hierzu [152, 156]) ist

insbesondere auf den hohen Imaginärteil der dielektrischen Funktion sowie auf die erhöhten Ohm'schen Verluste aufgrund des Interbandübergangs zurückzuführen. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass die größere Korngröße des verwendeten Metalls die Güte verringert. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Sobhani *et al.* berichtet in diesem Zusammenhang von einer Linienbreitenreduktion für Nanopartikel aus Aluminium, welche sich auf einem ausgedehnten Aluminiumfilm befinden [157].

4.3.3 Multiphotonen-induzierte Lumineszenz

Nichtlineare Laseranregung basierend auf Multiphotonenabsorption stellte bereits in der Vergangenheit eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung von Biomolekülen aber auch optischer Antennen dar [13, 52, 158–160]. So konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die Streuspektren optischer Antennen aus Gold in sehr guter Näherung mit den Spektren übereinstimmen, welche man mittels Zweiphotonenanregung messen konnte [161]. In diesem Abschnitt werden die ersten entsprechenden Messungen für optische Antennen aus Aluminium vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert. Neben dieser in diesem Abschnitt dargestellten rein spektroskopischen Betrachtung erfolgt im folgenden Abschnitt eine Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit der Emission.

Um eine Aussage über das spektrale Resonanzverhalten optischer Antennen aus Aluminium unter Laseranregung mit ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis tätigen zu können, ohne die Strukturen dabei zu beschädigen oder gar zu zerstören, muss die Anregungsleistung des Lasers mittels Neutraldichtefilter eingestellt werden. Hierfür muss für unterschiedliche Armlängen eine passende Leistung verwendet werden, um die geometrische Fehlanpassung der Strukturen an die konstante Laserwellenlänge λ_{Laser} zu kompensieren. Während die Leistung für Antennen, deren Resonanz in der Nähe von λ_{Laser} liegt, reduziert werden kann, so muss diese für nichtresonante Strukturen auf einen Wert erhöht werden, der für die angepassten Strukturen zur

Zerstörung führen würde. Formveränderungen oder eine (teilweise) Ablation der Struktur ändern das spektrale Verhalten, sodass ein über die Dauer der Messung stabiles Resonanzspektrum ein Nachweis der Unversehrtheit der optischen Antennen darstellt. Überschreitet man die kritische Leistung, welche für resonante Zweiarm-Antennen ungefähr $4 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$ entspricht, so lässt sich in vielen Fällen kurzzeitig eine stark überhöhte Intensität beobachten, welche von einem spektralen Blauschieben aufgrund des Aufschmelzens und einem dadurch induzierten verringerten Aspektverhältnis (Länge/Breite) begleitet wird, wie es von Yorulmaz *et al.* auf kontrollierte Art für Nanostäbe aus Gold durchgeführt wurde [162]. In den meisten Fällen kommt es jedoch zur kompletten Zerstörung der Struktur, sodass im Anschluss kein optisches Signal gemessen werden kann.

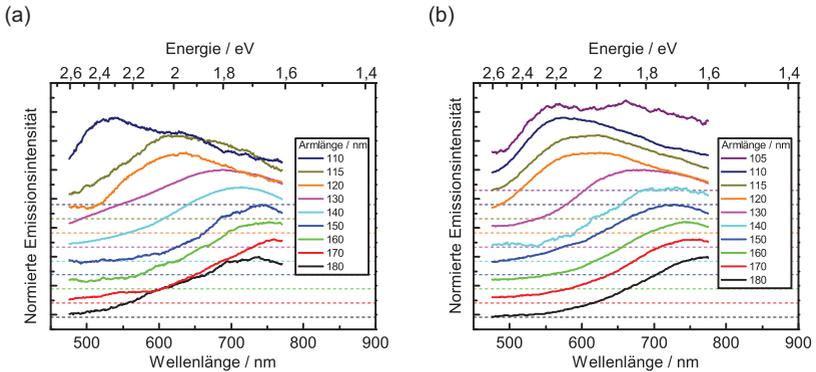


Abbildung 4.7: Multiphotonenabsorption-induzierte Resonanzspektren für Einarm- und Zweiarm-Antennen. Aufgrund notwendiger unterschiedlicher Intensitäten des Anregungslasers sind die Spektren normiert dargestellt.

Abbildung 4.7 zeigt die Resonanzspektren für Einarm- und Zweiarm-Antennen bei Laseranregung. Um den unterschiedlichen Anregungsleistungen Rechnung zu tragen, sind diese normiert dargestellt. Wie bei der linearen Streuantwort schieben mit zunehmender Armlänge die Resonanzspektren zu größeren Wellenlängen, wobei wiederum die

Emissionsspektren der gekoppelten Strukturen rot verschoben sind. Die spektrale Rotverschiebung mit zunehmender Armlänge $\Delta\lambda_{\text{res}}/\Delta L$ fällt dabei geringer aus als bei vergleichbaren Nanostrukturen aus anderen Metallen im betrachteten Spektralbereich. Dies deckt sich mit den numerischen Vorhersagen von Novotny [53]. Die spektrale Breite ist vergleichbar mit den Werten der Dunkelfeldmessungen. Während in einem gewissen energetischen Abstand zum Interbandübergang die Resonanzen der Dunkelfeldspektroskopie und die der Laseranregung – wie bereits für Gold gezeigt [161] – auch für Aluminium gut übereinstimmen, lassen sich für Aluminium-Nanoantennen in der Nähe des Interbandübergangs Unterschiede erkennen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Dunkelfeldspektroskopie setzen die Resonanzspektren ihren Trend, mit zunehmender Armlänge spektral rot zu schieben, fort. Es scheint, als ob die intrinsisch existierende Absorption von Aluminium aufgrund der nichtlinearen Anregung nahe des Interbandübergangs überwunden wäre. Diese Beobachtung lässt sich somit als Auseinanderdriften des Photolumineszenzmaximums bezeichnen, welches auftritt, wenn man die auf elastischer Streuung beruhende Einphotonenanregung mit der inelastischen Multiphotonenlaseranregung vergleicht (siehe Abbildung 4.8).

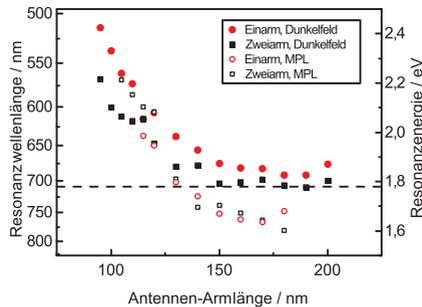


Abbildung 4.8: Vergleich der mittels Dunkelfeld- und nichtlinearer Lumineszenzspektroskopie bestimmten Resonanzwellenlängen für Einarm- und Zweiarmannten unterschiedlicher Länge.

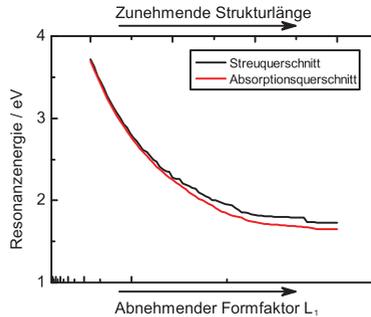


Abbildung 4.9: Berechnung der Resonanzenergie für Absorption und Streuung als Funktion des Formfaktors L_1 gemäß Gleichung (2.56) in der quasi-statischen Approximation.

Es scheint, als könne die plasmonische Struktur aus Aluminium als Vielelektronensystem interpretiert werden, welches in Analogie zu einem molekularen System ein eindeutiges Dipolmoment besitzt. Für ein solches ist bekannt, dass abhängig vom Matrixelement des jeweils bei der Einphotonen- bzw. Zweiphotonenanregung adressierten Übergangs-Dipolmoments unterschiedliche Lumineszenzspektren beobachtet werden können. Wie bei einem optischen Pumpvorgang eines molekularen Systems, bei dem die nichtlineare Anregung durch ein Aufweichen der Auswahlregeln aufgrund des zusätzlichen Impulses des zweiten am Anregungsprozess beteiligten Photons einen anderen radiativen Relaxationskanal eröffnet, kommt es hierdurch zu einem strahlenden Beitrag von zuvor verbotenen Übergängen. Neben dieser Betrachtungsweise kann das Auseinanderdriften der Resonanzmaxima auch dahin gehend interpretiert werden, dass durch den nichtlinearen Charakter der Anregung sowie die hohe lokale Feldüberhöhung der impedanzangepassten optischen Antennen die der Plasmonlänge folgenden radiativen Zerfallskanäle begünstigt sind, während bei der linearen Anregung die Streuung mit dem nichtstrahlenden Interbandabsorptionskanal konkurrieren muss, wodurch es zu dem oben gezeigten konvergenten Verhalten kommt. Bereits aus der Polarisierbarkeit eines metallischen Ellipsoids in der quasi-statischen

Approximation gemäß Gleichung (2.56) kann man für Absorption und Streuung unterschiedliche Resonanzmaxima feststellen. Das Absorptionsmaximum ist bei einer geringeren Energie anzutreffen und nähert sich stärker dem Interbandübergang bei 1,5 eV an. Dies ist in Abbildung 4.9 dargestellt und spiegelt sich auch in den in Kapitel 5.3 gezeigten Simulationsergebnissen wider.

4.3.4 Verstärkte SHG-Intensität

In der Literatur wird von einem verstärkten frequenzverdoppelten Signal (engl. *second harmonic generation*, SHG) der Anregungswellenlänge bei Anregung optischer Antennen aus Aluminium berichtet [163]. Ein solches bei ca. 405 nm zu erwartendes Signal konnte jedoch bei keinem der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente beobachtet werden. Ein wesentlicher Unterschied der untersuchten Probenarchitekturen liegt in der Anwesenheit bzw. in unserem Fall in der Nichtexistenz einer ITO-Schicht. Daher wurde der Einfluss einer solchen ca. 40 nm dicken leitfähigen Schicht näher untersucht. Hierzu wurde zunächst auf das ausgebackene und gereinigte Glas mittels RF-Sputtern in einer Leybold Univex 350 Anlage ITO abgeschieden und für 30 h bei 500 °C getempert. Schließlich wurde das identische Antennenlayout mittels Elektronenstrahlolithographie auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat prozessiert. Proben von Aluminium-Nanoantennen auf Glassubstraten mit und ohne ITO wurden dabei auf identische Weise vermessen.

Allein durch das Fokussieren des Lasers auf die ITO-Oberfläche konnte nun ein starkes SHG-Signal bei 405 nm detektiert werden. Bei identischer Anregungsleistung konnte bei einem reinen Glassubstrat ohne ITO keinerlei SHG-Signatur beobachtet werden. Es darf daher davon ausgegangen werden, dass das SHG-Signal primär durch die Lasereinwirkung auf die ITO-Schicht erzeugt wird, welche die Anforderung der Symmetriebrechung für einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung erfüllt und nicht auf die Nanoantenne an sich zurückzuführen ist. Über die Frequenzverdoppelung bei ITO wurde detailliert

z.B. von Wang *et al.* berichtet [164]. Die Wechselwirkung mit der metallischen Antennenstruktur, ihre Feldverstärkung sowie die hohe intrinsische nichtlineare Suszeptibilität metallischer Grenzflächen und Partikel mag dies allenfalls begünstigen. Abbildung 4.10 zeigt die entsprechenden SHG-Spektren mit und ohne Antenne.

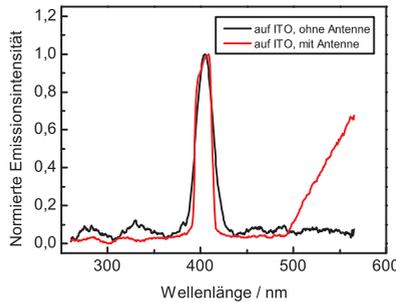


Abbildung 4.10: Frequenzverdoppeltes Signal bei 405 nm ohne Aluminium-Nanoantenne im Anregungsfokus (schwarz) im Vergleich zum detektierten Signal in Anwesenheit einer optischen Antennen (rot), welches neben dem SHG-Signal auch einen spektralen Beitrag der Antennenresonanz aufweist.

4.4 Polarisationsabhängige Plasmonenantwort

Während bei der linearen Dunkelfeldspektroskopie die Anregung der optischen Antennen unpolarisiert über das evaneszente Feld erfolgt, ist es bei der Laseranregung durch einen im Anregungskanal befindlichen Polarisationsfilter möglich, weitergehende Untersuchungen zur Polarisations sensitivität durchzuführen.

4.4.1 Longitudinale und transversale Anregung

Bei transversaler Anregung der Aluminiumstrukturen konnte wie für Gold keine Antennenantwort detektiert werden. Dies liegt darin begründet, dass die zu erwartende Querresonanz für Aluminium deutlich von der verwendeten konstanten Laserwellenlänge von 810 nm verschieden ist und somit keine effiziente Ankopplung des einfallenden

Feldes an die transversale Plasmonmode möglich ist. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse beruhen daher auf einer longitudinalen, d. h. entlang der Hauptachse der Antenne ausgerichteten Polarisation des verwendeten Lasers.

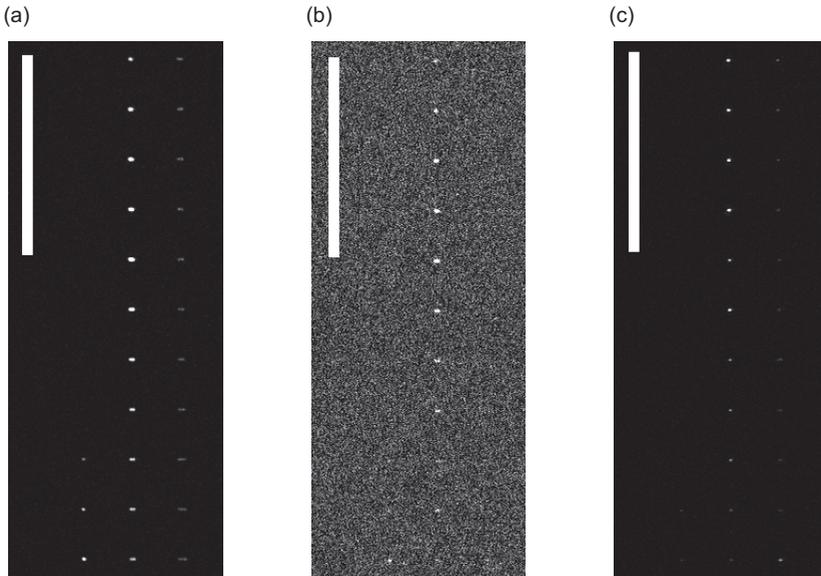


Abbildung 4.11: Gerastertes Intensitätsabbild von gekoppelten Zweiarml-Antennen unterschiedlicher Armlänge: rechte Spalte: 250 bis 400 nm, mittlere Spalte: 140 bis 240 nm, linke Spalte: 75 bis 130 nm (von oben nach unten) bei longitudinaler Anregung. Die Detektion erfolgt (a) entlang der langen Achse, (b) entlang der kurzen Achse. (c) zeigt die entsprechende Messung für Einarml-Antennen bei longitudinaler Anregung und Detektion. Eine transversale Emissionskomponente der Einarml-Strukturen konnte nicht beobachtet werden. Die Grauwertskala entspricht der Anzahl detektierter Photonen an den APDs. Der Maßstabsbalken entspricht 20 μm . Pixelauflösung: 55 μm /512 Pixel. Linienscanrate: 2 Hz.

Die konfokale Laseranregung erlaubt, ein räumlich aufgelöstes Bild der Emission wie in Abbildung 4.11 für einzelne Antennen zu erstellen. Die Grauwertdarstellung ergibt sich durch zeitliche Integration über einzelne Photonendetektionsevents. Mithilfe von Polarisationsfiltern

im Detektionspfad lassen sich somit die longitudinale und transversale Emissionskomponenten trennen und separat charakterisieren. Abbildung 4.12 zeigt die daraus bestimmte normierte Emissionsintensität bei longitudinaler Laseranregung als Funktion der Armlänge. Hierzu wird der Pixelwert mehrerer Pixel um individuelle Antennen aufaddiert und der Hintergrund subtrahiert. Um thermische Beschädigung durch eine zu hohe Laserintensität zu verhindern, wurde eine konstante nichtdestruktive Laserfluenz von 1 bzw. $2 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$ für Zweiarms- bzw. Einarm-Antennen verwendet.

Während für die aus zwei Armen bestehenden Antennen sowohl ein longitudinal als auch transversal polarisiertes Emissionssignal detektiert werden kann, ist letzteres für die Einarm-Antennen aufgrund des geringeren Volumens und des nicht existierenden Antennenspalts und der daraus resultierenden schwächeren Intensität im Fernfeld nicht messbar.

Für die kürzesten untersuchten Antennen, deren Resonanz weit von der Laserwellenlänge entfernt und damit nicht an das einfallende Feld angepasst sind, beträgt die gemessene Intensität nahezu Null. Durch Erhöhung der Armlänge und damit einer besseren Anpassung der Struktur an die Anregungswellenlänge ergibt sich eine gesteigerte Intensität der Antennenantwort mit einem Maximum für eine Armlänge von $L \approx 170 \text{ nm}$ für die Zweiarms-Antennen bzw. 190 nm für die Einarm-Antennen. Eine weitere Verlängerung des Antennenarms resultiert erneut in einem erhöhten Maß der Fehlanpassung und damit in einer geringeren messbaren Intensität. Dabei ist zu beobachten, dass für die längsten Arme trotz der geometrischen Fehlanpassung eine – wenn auch geringe – Restintensität messbar ist. Dies lässt sich damit begründen, dass hier das größere Metallvolumen zu einem Lumineszenzsignal führt, welches noch detektiert werden kann. Eine weitere Erklärung ergibt sich durch die Tatsache, dass für die längsten Antennenarme zwar die Dipolresonanz nicht effizient angeregt werden kann, jedoch die erste Harmonische, die Quadrupolresonanz, einen möglichen Anregungskanal eröffnet.

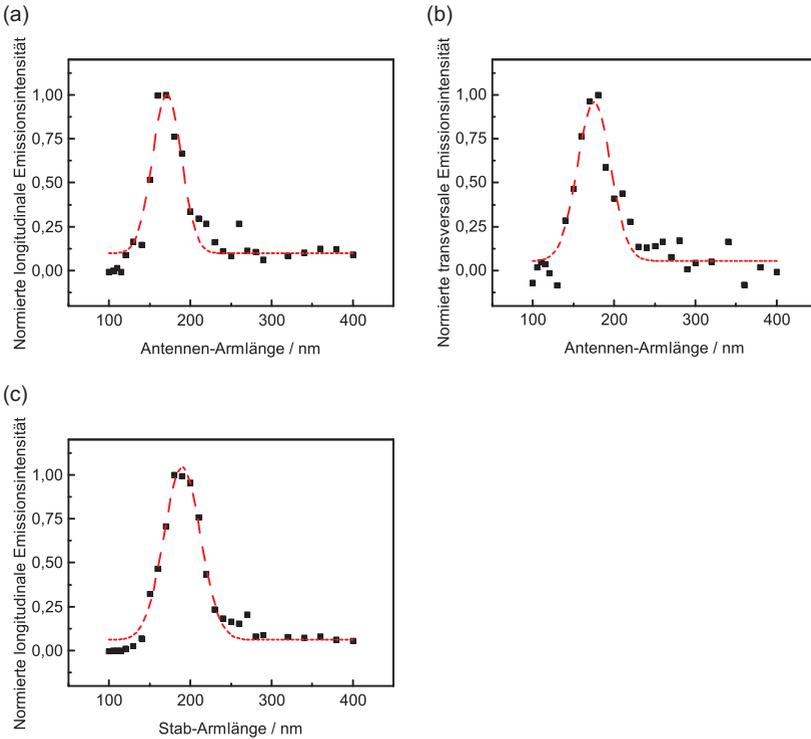


Abbildung 4.12: (a) Longitudinale und (b) transversale Emissionsintensität für Zweiarm-Antennen sowie (c) longitudinal polarisiertes Emissionssignal für Einarm-Antennen. Jeweils bei longitudinaler Anregungspolarisation mit $\lambda_{\text{Laser}} = 810\text{ nm}$. Die gestrichelte rote Gauss-Kurve dient jeweils der optischen Führung.

Vergleicht man die Armlängen-abhängige Emissionsintensität für beide untersuchten linearen Polarisierungen, so zeigt sich kein signifikanter Unterschied im Intensitätsverlauf. Dies kann im Sinne der Kopplungseffizienz verstanden werden: Je nach Geometrie und der dadurch festgelegten Plasmonresonanz koppelt jede optische Antenne unterschiedlich an das anregende Feld. Je besser dabei eine einzelne Antenne an die Laserwellenlänge angepasst ist, desto besser können die Elektronen des Metalls angeregt werden. Nach der Anregung

mittels linear polarisiertem Licht und einer nachfolgenden Generation eines Plasmons, welche potentiell ähnlich verlaufen dürfte wie im Modell von Dulkeith *et al.* für Gold-Nanopartikel [160], kann dieses mit Polarisationskomponenten entlang der langen sowie der kurzen Antennenachse strahlend zerfallen und ins Fernfeld abstrahlen. D. h. die ursprüngliche Polarisation bleibt beim Prozess der Plasmonemission nicht erhalten.

Durch den Kurzpassfilter im Detektionskanal, der die Laserwellenlänge vom Emissionssignal trennt, werden auch Teile der langwelligen Antennenantwort, die mit zunehmender Armlänge verstärkt in diesen Spektralbereich schiebt, ab ca. 775 nm entfernt, sodass die längeren Strukturen in Bezug auf ihre Emissionsintensität im Vergleich zu den kürzeren Antennen, deren Antwortsignal vollständig detektierbar ist, unterschätzt werden. Als Folge dessen ist das tatsächliche Intensitätsmaximum bei geringfügig größeren Armlängen, als von Abbildung 4.12 suggeriert, zu erwarten. Da sich die Ergebnisse jedoch auch gut mit den spektralen Beobachtungen decken, können sie als ausreichend gute Approximation angenommen werden.

4.4.2 Bestimmung des zugrunde liegenden Prozesses

Die untersuchten optischen Aluminiumantennen zeigen eine geringere thermische Stabilität bei einer Laseranregung als die entsprechenden Strukturen aus Gold. Hierfür sind mehrere Gründe anzuführen: Einerseits ist die Plasmonfrequenz von Aluminium im Vergleich zu Gold bei kürzeren Wellenlängen zu finden, sodass hier die Anpassung der Laserwellenlänge weniger effizient erfolgen kann und somit die Anregung bei erhöhter Leistung erfolgen muss. Darüber hinaus erfolgt die Anregung sehr nahe am Interbandübergang von Aluminium, sodass hier der Ohm'sche Verlustkanal in den Vordergrund tritt. Die dabei frei werdende Energie kann durch eine Erwärmung der Struktur schließlich zur Zerstörung der Struktur führen, was insbesondere für Strukturen aus Aluminium zu erwarten ist, welche von einer Oxidhülle und damit

von einem Material mit unterschiedlichem – in diesem Fall: geringerem – Wärmeausdehnungskoeffizienten ummantelt sind.

Somit stellt die Laserleistung einen limitierenden Faktor bei der Anregung der Aluminium-Nanostrukturen dar, der es nicht erlaubt, die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Anregungsintensität zu untersuchen und dadurch die Ordnung des zugrunde liegenden Anregungsprozesses zu bestimmen. Stattdessen wurde ein alternativer Ansatz verfolgt, der unter anderem bereits von Rothenberg *et al.* für einzelne Quantenstäbchen aus CdSe/ZnS gewählt wurde [165]. Dabei wird die Emissionsintensität als Funktion der Anregungspolarisation gemessen. Hierfür wurde im Anregungspfad ein Polarisationsaufbau installiert, wie er bereits in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt ist. Dieser besteht aus zwei Linearpolarisatoren vor und hinter einem als $\lambda/4$ -Plättchen genutzten Berek-Kompensator (New Focus, 5540M). Letzterer erzeugt bei korrekter Justage aus linear polarisiertem zirkular polarisiertes Licht. Zur Installation wird zunächst der erste Polarisator so ausgerichtet, dass die dahinter gemessene Laserintensität maximal ist. Er ist damit parallel zur Laserpolarisation ausgerichtet. Ebenso wird für den zweiten Polarisator vorgegangen, sodass beide parallel zueinander sind. Platziert man nun den Berek-Kompensator und stellt die beiden Einstellmöglichkeiten *Retardation* und *Orientierung* auf Null, so bleibt die gemessene Intensität nahezu unverändert. Der erste Wert wird so eingestellt, dass der Phasenversatz einer Viertel Wellenlänge entspricht. Die Orientierung der Phasenplatte beträgt für zirkular polarisiertes Licht den Wert des Winkels des einfallenden Lichts plus 45° . Dreht man den hinteren Linearpolarisator, so sollte die gemessene Leistung für alle Winkel konstant sein. Ist dies nicht der Fall, so müssen die Einstellungen nachjustiert werden. Schließlich lässt sich somit durch Drehen des Linearpolarisators der gewünschte Winkel der linearen Polarisation einstellen, sodass die am Mikroskop für jeden Winkel messbare Leistung konstant ist. Abbildung 4.13 zeigt die unter dieser Anregung gemessene winkelabhängige Emissionsintensität für mehrere nominell identische Zweiarml-Antennen sowie Regressions-

kurven zur Bestimmung der Ordnung des Anregungsprozesses. Durch eine Regressionsanalyse der gemessenen Daten mit einer \cos^n -Funktion lässt sich die Ordnung des Prozesses zu $n/2 \approx 4,22/2 \approx 2,11(\pm 0,1)$ bestimmen, was in guter Übereinstimmung mit der oft getätigten Annahme eines Zweiphotonenanregungsprozesses ist.

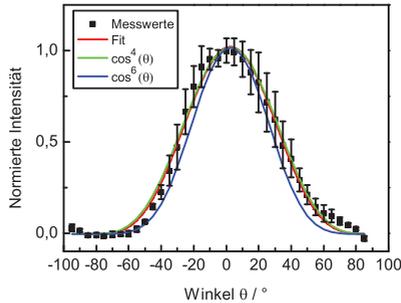


Abbildung 4.13: Gemessene Emissionsintensität als Funktion der Anregungspolarisation für gekoppelte Zweiarml-Antennen aus Aluminium. Die Fehlerbalken berücksichtigen dabei die Abweichungen zwischen einzelnen der neun untersuchten Antennen. Die rote Kurve beschreibt einen Kosinus hoch 4,22 als beste Approximation. Zum Vergleich sind darüber hinaus auch ein \cos^4 und \cos^6 abgebildet.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse einer detaillierten Studie zur optischen Charakterisierung optischer Antennen aus Aluminium auf nichtleitenden Substraten mittels linearer Dunkelfeldspektroskopie und nichtlinearer Laseranregung vorgestellt. In beiden Fällen zeigt sich für sowohl Einarm- als auch gekoppelte Zweiarml-Antennen ein spektrales Rotschieben der Resonanz mit zunehmender Armlänge. Dabei lassen sich je nach Art der Anregung unterschiedliche Antwortfunktionen beobachten. Dieser Umstand äußert sich in erster Linie darin, dass die Resonanzen je nach Charakterisierungsmethode in der Nähe des Interbandübergangs von Aluminium, d.h. für Armlängen über 150 nm, aufsplitten. Während die lineare Streuantwort nicht

weiter mit der Armlänge spektral rotschiebt, tritt diese Sättigung für die Laser-induzierte Plasmonantwort nicht auf. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass durch den Prozess der Zweiphotonenanregung eine Umverteilung der lokalen Zustandsdichte erfolgt, welche zuvor verbotene strahlende Übergänge ermöglicht. Eine weitere Erklärung liefert das berechnete Resonanzverhalten von Absorption und Streuung, die sich spektral geringfügig unterscheiden und so den Resonanzverlauf hervorrufen. Für die in der Literatur berichtete Frequenzverdoppelung durch optische Antennen aus Aluminium konnte gezeigt werden, dass diese in erster Linie auf die ITO-Schicht zurückzuführen ist und keine direkte Folge der Präsenz einer optischen Antenne darstellt.

Darüber hinaus konnte eine für das Verständnis von Aluminium als plasmonisches Material zentrale Frage beantwortet werden. Mittels Rotation der Anregungspolarisation wurde die der Laser-induzierten Lumineszenz für Aluminium-Nanoantennen zugrunde liegende Anregung als quadratisch von der Anregungsintensität abhängigen Prozess bestimmt. Um den Einfluss der interbandübergangsnahen Laseranregung auf das Antennenverhalten näher zu untersuchen, könnte die Verwendung eines kürzerwelligen Lasers behilflich sein, um dadurch die Interbandabsorption zu verringern und den strahlenden Anteil der Plasmonantwort effizienter auszugestalten.

Optische Antennen aus Aluminium stellen aufgrund der höheren Plasmafrequenz und der damit einhergehenden Möglichkeit, Resonanzen im blauen und sogar ultravioletten Spektralbereich zu realisieren, eine vielversprechende Ergänzung im Kontext der Nanoplasmonik dar. Bei gleicher Strukturgröße wie entsprechende Strukturen aus Gold zeigen optische Antennen aus Aluminium ein resonantes Verhalten bei deutlich kürzeren Wellenlängen. Mittels UV-Raman-Streuung kann hier ein potentieller Schlüssel zur effizienten Sensorik liegen. Die im Vergleich zu Gold größere Halbwertsbreite aufgrund des hohen Imaginärteils der dielektrischen Funktion könnte insbesondere für breitbandige Anwendungen im Sichtbaren von Interesse sein.

5 Degradation optischer Antennen aus Aluminium

Nachdem im letzten Kapitel die grundlegenden optischen Streueigenschaften optischer Antennen aus Aluminium untersucht worden sind, widmet sich dieses Kapitel nun der Oxidbildung und der damit verbundenen Entstehung eines Kern/Hülle-Nanopartikels als optische Antenne. Der komplexe Vorgang der Oxidation wird numerisch mittels Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich in grundsätzliche Geometrie- und Materialänderungen unterteilt. Diese werden individuell für optische Einarm- und gekoppelte Zweiarml-Antennen unterschiedlicher Länge betrachtet und ihr Zusammenspiel quantifiziert. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung der Rolle des sich ändernden Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses. Neben den Streueigenschaften wird das Absorptionsverhalten sowie die Nahfeldverstärkung untersucht. Darüber hinaus wird in einem experimentellen Abschnitt eine Verkapselung der plasmonischen Nanostruktur vorgestellt, die ein Degradieren der Nanostruktur verhindert, ohne dabei die lokalen dielektrischen Eigenschaften der Probe zu ändern. Teile dieser Ergebnisse sind in [166] veröffentlicht.

5.1 FDTD-Simulationen zur Degradation

Bisherige Arbeiten zum Thema Oxidbildung bei optischen Antennen aus Aluminium rückten den experimentell beobachtbaren Vorgang der spektralen Änderung der Resonanz in den Vordergrund. Langhammer *et al.* untersuchten einzelne metallische Nanoscheiben und verknüpften die spektrale Resonanzänderung mit der mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie an Aluminiumfilmen bestimmten Oxiddicke von 3 nm [139]. Knight *et al.* untersuchten den Einfluss der Herstellungsparameter auf den Oxidgehalt in der Struktur und die damit einhergehende Resonanzänderung. Diese schlugen sie als Sensorelement für den Oxidgehalt vor [167]. Um der real hergestellten Metallstruktur Rechnung tragen zu können, werden die Herstellungsverfahren weiter optimiert und charakterisiert [168–170]. Morphologieuntersuchungen der Oxidation von Aluminium erfolgten durch Rai *et al.* [171].

Experimentelle Beobachtungen können stets nur die ganzheitliche Änderung der Strukturen widerspiegeln. Der Vorgang der Oxidation umfasst jedoch neben einer Abnahme des metallischen Kernvolumens und der Ausbildung einer dielektrischen Hülle mit einer größeren Brechzahl als Luft auch eine Änderung des Aspektverhältnisses der Antennengeometrie. Um den individuellen Beitrag dieser Änderungen theoretisch zu untersuchen, wird im Folgenden ein FDTD-Modell entworfen und in der Simulationsumgebung Lumerical FDTD Solutions angewendet, welche im Methodenteil dieser Arbeit in Kapitel 3.3 eingeführt wurde. Bevor die Ergebnisse dieser Berechnungen diskutiert werden können, werden zunächst das Modell sowie seine Anwendbarkeit mittels Konvergenzuntersuchung betrachtet. Der numerische Ansatz wird dadurch begründet, dass ein analytisches Vorgehen nur für einfachste Geometrien wie Kugeln möglich ist.

5.1.1 Modellierung der Degradation

Die optische Antenne aus Aluminium wird dabei als Quader bzw. für den Fall der gekoppelten Zweiarm-Antennen als zwei benach-

barte Quader modelliert. Diese weisen die Armlänge L , die Breite B sowie die Höhe H auf. Der Abstand der gekoppelten Armen wird mit der Spaltweite G bezeichnet. Das entsprechende Modell ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Armlänge variiert dabei entsprechend den Angaben im Text und ist die wesentliche Stellgröße zur Manipulation der Resonanzlage. Die Breite und Höhe sind mit 30 nm konstant, ebenso die Spaltweite mit 20 nm. Diese Werte entsprechen den real hergestellten Strukturen. Um numerische Artefakte in Form von unrealistisch überhöhten elektrischen Feldern an Kanten und Ecken der Quader zu vermeiden, sind diese mit einem Krümmungsradius von 3 nm modelliert. Die Antennenstruktur befindet sich auf einer 50 nm dicken ITO-Schicht, welche sich auf einem unendlich ausgedehnten Glassubstrat befindet.

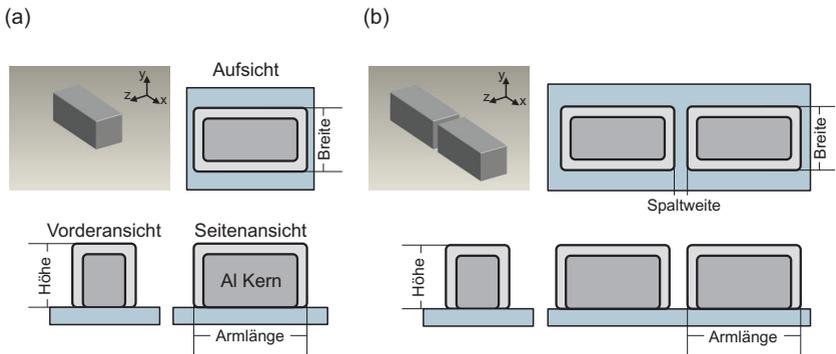


Abbildung 5.1: Geometrisches Modell, wie es für die numerische Berechnung der (a) Einarm- und (b) Zweiarml-Antennenstrukturen mit metallischem Aluminiumkern und Oxidhülle verwendet wurde. Die geometrischen Angaben im Text entsprechen den Bezeichnungen in der Graphik.

Um die dielektrischen Eigenschaften der beteiligten Materialien zu beschreiben, werden für Aluminium und sein Oxid Literaturwerte von Palik [12], für ITO institutsintern gemessene Ellipsometriedaten und für Glas eine konstante Brechzahl $n = 1,5$ verwendet [172].

Die Anregung der jeweiligen Antenne erfolgt mittels einer linear polarisierten ebenen Welle von der Substratseite aus. Hierfür wird die TFSF-Quelle (vgl. Kapitel 3.3) verwendet, welche den Simulationsbereich in zwei Teilbereiche unterteilt. Die Polarisation ist parallel zur Hauptachse der Antennen orientiert, d. h. es handelt sich stets um eine longitudinale Anregung. Das verwendete Simulationsvolumen der Größe $1500 \times 1500 \times 1500 \text{ nm}^3$ ist im Bereich der Antenne und ihrer direkten Umgebung in feine Meshzellen mit einer Kantenlänge von $0,5 \text{ nm}$ unterteilt, wobei sich die Meshgröße hin zu den äußeren Grenzen kontinuierlich vergrößert. Für Berechnungen im ultravioletten Spektralbereich, d. h. oberhalb von $3,8 \text{ eV}$ wird die Meshgröße auf $0,25 \text{ nm}$ verringert, um sicherzustellen, dass hier keine Oszillationen und damit Interferenzen innerhalb einer Meshzelle auftreten. Als Randbedingung dienen 24 PMLs, um eine ungewollte Rückreflexion der elektromagnetischen Welle zu verhindern. Aufgrund der Symmetrie der Struktur reicht die Berechnung eines Viertels der Gesamtstruktur aus, was die benötigte Berechnungsdauer verringert. Die Simulationsdauer beträgt 150 fs und ist damit ausreichend hoch, um die Konvergenz der Ergebnisse sicherzustellen.

Das gewählte Modell stellt eine vereinfachte Betrachtungsweise des komplexen Oxidationsvorgangs dar. Eine konstant angenommene Oxiddicke und glatte Seitenflächen der Strukturen berücksichtigen keinen möglicherweise vorhandenen Einfluss der Oberflächenrauheit oder die tatsächlichen Geometrie nach dem Herstellungsprozess, wie sie mittels Rasterelektronen- oder Rasterkraftmikroskopie bestimmt werden können. Den Einfluss der realistischen Form, welche z. B. durch die Korngrößenverteilung des verwendeten Metalls beeinflusst wird, untersuchten Kern *et al.* sowie Moosmann *et al.* für Strukturen aus Gold [173, 174].

Zur Berechnung der Absorptions- und Streuquerschnitte dienen um die Antenne angeordnete Leistungsmonitore. Die durch die jeweilige Box fließende Leistung wird auf die Quellintensität normiert und ergibt somit den Wechselwirkungsquerschnitt. Die Nahfeldverstärkung ist

durch das Betragsquadrat des normierten¹ elektrischen Feldes im Antennenspalt der gekoppelten Zweiarm-Antenne gegeben, während die zweidimensionale räumliche Feldverteilung in der Symmetrieebene der Antenne bestimmt wird.

5.1.2 Konvergenzbetrachtung

Zwei grundlegende Überlegungen im Hinblick auf die Konvergenz der Simulationsergebnisse sind, (i) dass die Kanten der im Modell enthaltenen Strukturen mit den Kanten des kubischen Meshs zusammenfallen, sodass die dielektrische Funktion ortsgetreu angewendet werden kann, sowie (ii) dass eine ganzzahlige Mindestanzahl an Meshzellen in den modellierten Schicht existiert. Für die benötigte Simulationsdauer t_{sim} gilt dabei: $t_{\text{sim}} \propto \Delta_{x,y,z}^{-4}$ [175], sodass im Interesse einer kurzen Simulationsdauer die Meshzellen so groß wie möglich gewählt werden sollten. Während für einfache Nanostrukturen Meshgrößen von 0,625 nm ausreichend sind [174], so muss dieser Wert für das vorliegende Problem einer sehr dünnen Oxidschicht, welche den metallischen Kern ummantelt, angepasst werden. Um die oben genannten Bedingungen für minimale Oxiddicken von bis zu 1 nm zu erfüllen, wurden Meshgrößen von $\Delta_{x,y,z} = 0,1, 0,2, 0,25$ und 0,5 nm getestet. Für Einarm- und Zweiarm-Antennen unterschiedlicher Armlänge und unterschiedlicher Oxiddicke wurden jeweils Absorptions- und Streuquerschnitt sowie die Nahfeldverstärkung bestimmt. Der Einfluss der gewählten Meshgröße soll im Folgenden an hand eines Beispiels diskutiert werden. Abbildung 5.2 zeigt hierzu den Vergleich für die vier genannten Meshgrößen für eine 50 nm Zweiarm-Antenne mit 1 nm Oxidhülle.

Für Energien unterhalb von 3,8 eV stellen sich die spektralen Verläufe der Resonanzkurven nahezu deckungsgleich dar. Obwohl in diesem Beispiel die kleinste untersuchte Oxiddicke von 1 nm gewählt wurde, zeigt sich, dass eine Meshgröße von 0,5 nm, d. h. der halben Schichtdicke entsprechend, ausreichende Konvergenz liefert. Erst überhalb von

¹ Das lokale elektrische Feld wird auf die Feldamplitude der Quelle normiert.

3,8 eV zeigen sich Unterschiede aufgrund der Meshgröße. Eine weitere Verringerung der Meshgröße von 0,25 auf 0,2 oder 0,1 nm zeigt keine Veränderung – erfordert jedoch eine deutlich höhere Simulationszeit und mehr Arbeitsspeicher.

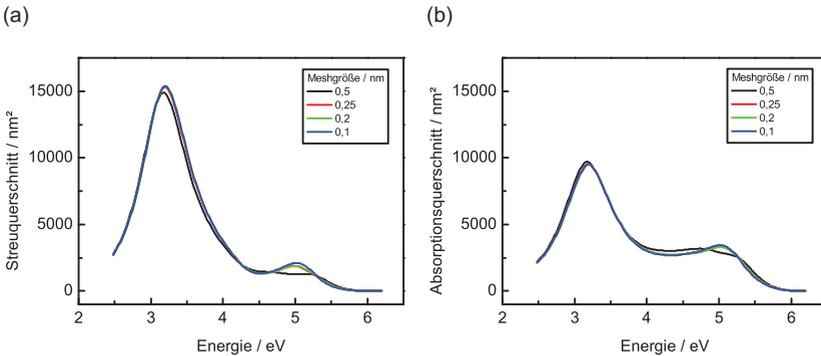


Abbildung 5.2: Untersuchung des Einflusses der Meshgrößen $\Delta_{x,y,z} = 0,1, 0,2, 0,25$ und $0,5$ nm auf (a) den Streu- und (b) den Absorptionsquerschnitt einer 50 nm Zweiarm-Antenne mit 1 nm Oxid.

5.2 Einfluss der Oxidation

Zunächst soll der Einfluss der Oxidbildung auf die Streueigenschaften optischer Antennen aus Aluminium untersucht werden. Um präzise zwischen geometrischen und dielektrischen Veränderungen unterscheiden zu können, werden sieben Konfigurationen definiert, die in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind.

Abbildung 5.3 (a) zeigt den berechneten Streuquerschnitt einer exemplarischen 100 nm Einarm-Antenne unter Berücksichtigung der sieben Einzelkonfigurationen. Im Vergleich zur Antennenstruktur ohne Oxid ergibt sich ein spektrales Rotschieben. Betrachtet man die einzelnen Resonanzspektren, so lässt sich ablesen, dass für diese Struktur die sich insgesamt ergebende spektrale Verschiebung mehrheitlich durch das Oxid, d. h. durch die erhöhte dielektrische Umgebung, bestimmt wird

und damit die spektrale Blauverschiebung, welche sich als Konsequenz der Volumenreduktion ergibt, überkompensiert wird. Die Verringerung der Armlänge führt zu der erwarteten Erhöhung der Resonanzenergie und ist bei longitudinaler Anregung damit die dominierende Größe bei der gesamtheitlichen Volumenreduktion, während andererseits sowohl die Höhen- als auch Breitenreduktion zu einem erhöhten Aspektverhältnis und damit zu einem leichten spektralen Rotschieben der dabei beobachteten Resonanz führen.

Nr.	Beschreibung	
I)	ursprüngliches Aluminiumvolumen	kein Oxid
II)	ursprüngliches Aluminiumvolumen	mit Oxid
III)	verringertes Aluminiumvolumen	mit Oxid
IV)	verringerte Höhe, ursprüngliche Länge & Breite	kein Oxid
V)	verringerte Breite, ursprüngliche Länge & Höhe	kein Oxid
VI)	verringerte Länge, ursprüngliche Höhe & Breite	kein Oxid
VII)	verringertes Aluminiumvolumen	kein Oxid

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der sieben für die Simulation der Oxidation von Aluminium-Nanostrukturen verwendeten Konfigurationen. Konfiguration I) entspricht dabei der Situation vor der Degradation, Konfiguration III) der danach.

Abbildung 5.3 (b) zeigt die Resonanzverschiebung für Armlängen von 30 bis 300 nm. Dabei werden die drei wesentlichen Konfigurationen betrachtet und in Bezug zur ursprünglichen Resonanzenergie gebracht. Es zeigt sich, dass sowohl der spektrale Einfluss der Reduktion des Aluminiumvolumens als auch der durch das zusätzliche Oxid mit zunehmender Armlänge, d. h. mit kleiner werdendem Oberflächen-Volumen-Verhältnis, abnimmt. Insbesondere fällt für die beiden größten untersuchten Armlängen auf, dass hier die Volumenreduktion das Aspektverhältnis derart ändert, dass keine Blau- sondern eine geringfügige Rotverschiebung beobachtet werden kann. Diese verstärkt den Effekt des Oxids und damit die Verringerung der Resonanzenergie.

Die Ausreißer für die Armlängen 190 bzw. 200 nm resultieren aus dem Interbandübergang von Aluminium bei 1,5 eV. Dies wird in einem späteren Abschnitt ausführlicher diskutiert.

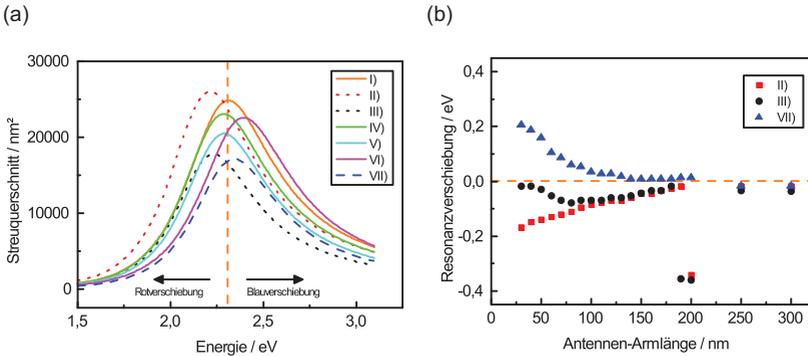


Abbildung 5.3: (a) Numerisch berechneter Streuquerschnitt für die sieben in Tabelle 5.1 definierten Konfigurationen einer Aluminium Einarm-Antenne mit nomineller Länge 100 nm, Breite und Höhe jeweils 30 nm. Die Oxiddicke beträgt 3 nm. (b) Energetische Verschiebung der Resonanz bezogen auf den nicht-oxidierten Fall für unterschiedliche Armlängen. Die vertikale und horizontale orange gestrichelten Linien dienen der optischen Führung und beziehen sich auf die nominelle Resonanzenergie der ursprünglichen Antennen vor der Degradation.

Ein wesentliches Merkmal gekoppelter Zweiarml-Antennen ist die stark lokalisierte Feldüberhöhung im Antennenspalt. Von großem Interesse ist daher, wie sich eine Änderung der dielektrischen Funktion durch die Präsenz des Oxids in diesem Bereich auswirkt. In Abbildung 5.4 sind daher die entsprechenden Ergebnisse für gekoppelte Antennenstrukturen mit einer nominellen Spaltweite von 20 nm dargestellt. Das grundsätzliche Verhalten entspricht dabei dem von Einarm-Antennen. Hier wirkt sich der Interbandübergang erkennbar für Armlängen zwischen 160 und 180 nm aus. Aufgrund der Kopplung und der damit einhergehenden Rotverschiebung der Resonanz im Vergleich zu Einarm-Strukturen ergibt sich die Wechselwirkung mit dem Interbandübergang hier bereits für kürzere Armlängen. Für die zwei größten untersuchten Armlängen ist keine merkliche Resonanzverschiebung durch eine Reduktion des Volumens erkennbar, wodurch die Änderung der Resonanz allein durch das Oxid, welches die Antenne umhüllt, bestimmt ist.

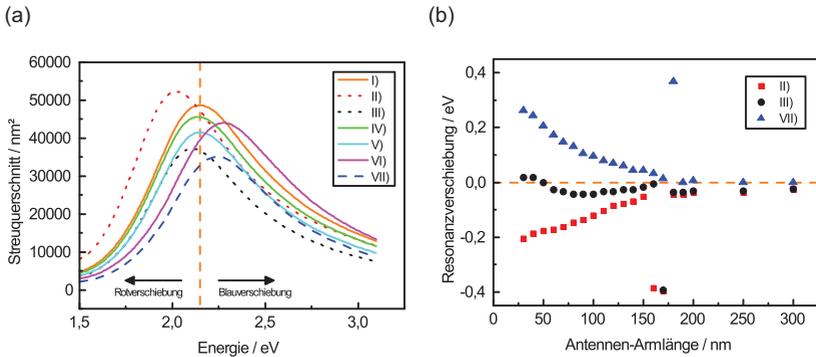


Abbildung 5.4: (a) Numerisch berechneter Streuquerschnitt für die sieben in Tabelle 5.1 definierten Konfigurationen einer Aluminium Zweiarm-Antenne mit nomineller Länge 100 nm, Breite und Höhe jeweils 30 nm und Spaltweite von 20 nm. Die Oxiddicke beträgt 3 nm. (b) Energetische Verschiebung der Resonanz bezogen auf den nicht-oxidierten Fall für unterschiedliche Armlängen. Die vertikale und horizontale orange gestrichelten Linien dienen der optischen Führung und beziehen sich auf die nominelle Resonanzenergie der ursprünglichen Antennen vor der Degradation.

Vergleicht man wiederum die individuellen Einflüsse auf die Resonanzlage, so sieht man für den Fall der gekoppelten Zweiarm-Antenne, dass hier die Reduktion der Breite und Höhe eine geringere Rotverschiebung, die reduzierte Armlänge hingegen eine größere Blauverschiebung zur Folge hat. Die erste Beobachtung ist eine direkte Konsequenz des Antennenspalt, welcher sich auch im Gradienten in Abbildung 5.6 widerspiegelt und auch in den Berechnungen von Mohammadi *et al.* für Nanostrukturen aus Kupfer wiedergefunden werden kann [176]. Der Antennenspalt, welcher als Kopplungselement und als Ort hoher lokaler Feldüberhöhung gesehen werden kann, stört das Antennendipolmoment und ändert dabei die wirkende Rückstellkraft und somit die Resonanzfrequenz des Systems. Dabei überwiegt und schwächt er somit die durch das veränderte Aspektverhältnis hervorgerufene spektrale Resonanzverschiebung.

Die zweite Beobachtung geht auf die Tatsache zurück, dass die zunehmende Oxidschicht nicht nur die Armlänge verringert, sondern

zusätzlich auch die effektive Spaltweite, d.h. den Abstand der beiden metallischen Arme, erhöht. Von beiden Änderungen ist bekannt, dass sie eine spektrale Blauverschiebung der Resonanz der Antenne hervorrufen [60]. Im Fall einer reduzierten Armlänge, wie sie bei der Oxidation auftritt, summieren sich somit zwei im Prinzip unabhängige Effekte auf und führen schließlich zu diesem erhöhten Anstieg der Resonanzenergie verglichen mit der aus einem einzelnen Arm bestehenden Antennengeometrie.

In Kombination führen beide Beobachtungen im Falle des reduzierten Volumens somit zu einem stärkeren Blauschieben, während das im Bereich des Antennenspalts vorhandene Oxid die Rotverschiebung im Vergleich zur Einarm-Antenne begünstigt. Für die gekoppelten Zweiarml-Strukturen lässt sich somit festhalten, dass der Einfluss von sowohl Dielektrikum als auch Geometrie verstärkt wird.

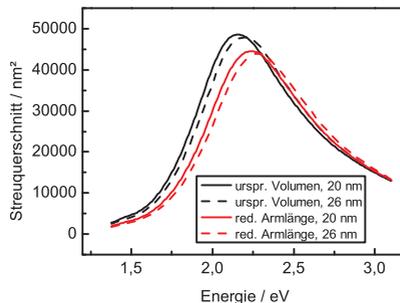


Abbildung 5.5: Streuquerschnitt einer Zweiarml-Antenne aus Aluminium mit nomineller Armlänge 100 nm, Höhe und Breite je 30 nm. Vergleich der ursprünglichen Geometrie mit einer Antenne mit reduzierter Armlänge und dadurch verringertem Gesamtvolumen unter dem Einfluss der die Kopplung bestimmenden Spaltweite von 20 bzw. 26 nm.

Um den oben geschilderten doppelten Einfluss der Armlängenreduktion zu verifizieren, wurde die Konfiguration der verkürzten Armlänge für die Zweiarml-Antenne in zwei Unterkonfigurationen unterteilt: Einerseits in den Fall des ursprünglichen Metallvolumens, jedoch mit der auf 26 nm erhöhten Spaltweite, und andererseits in

den Fall der verringerten Armlänge, jedoch mit der ursprünglichen Spaltweite von 20 nm. Obwohl die Gesamtlänge vergrößert wird, führt ersteres nicht nur zu einer geringen spektralen Blauverschiebung, sondern auch zu einer etwas geringeren Streuintensität. Beides ist eine Folge der schwächeren Kopplung. Die verkürzten Arme hingegen verringern aufgrund des minimierten metallischen Gesamtvolumens nicht nur die Intensität deutlich, sondern führen auch zu einer stärkeren Blauverschiebung der Resonanz infolge der verkürzten Strukturgröße in longitudinaler Richtung. Dies ist ganz im Sinne des Konzepts der Plasmonlänge. Abbildung 5.5 fasst diese Erkenntnisse für eine 100 nm Zweiarml-Antenne graphisch zusammen.

Aufgrund des starken Interbandübergangs bei 1,5 eV ist für optische Antennen aus Aluminium die Streuung in diesem Bereich gedämpft, wodurch sich bei dieser Energie keine Maxima im Resonanzverhalten beobachten lassen (siehe Abbildungen 5.6 und 5.7). Die Fernfeldantwort für Antennenresonanzen in der Nähe dieser Energie zeigt statt eines einzelnen Maximums vielmehr eine spektrale Verteilung mit zwei Maxima, da der eigentliche Höchstwert unterdrückt wird. Dies lässt sich auch als Hybridisierung der Plasmonantwort in Gegenwart eines lokalen Interbandübergangs interpretieren [177, 178]. Definiert man die Resonanzenergie also als die Energie des globalen Maximalwerts der Streuintensität, wird man daher keine stetige, sondern eine halbstetige Resonanzverschiebung sehen. Die eingefügte Graphik in Abbildung 5.6(a) veranschaulicht als Beispiel den resultierenden Energieunterschied von ca. 0,3 eV zwischen einer nicht-oxidierten 200 nm Einarm-Antennen und der gleichen Antenne mit einer 1 nm Oxidhülle.

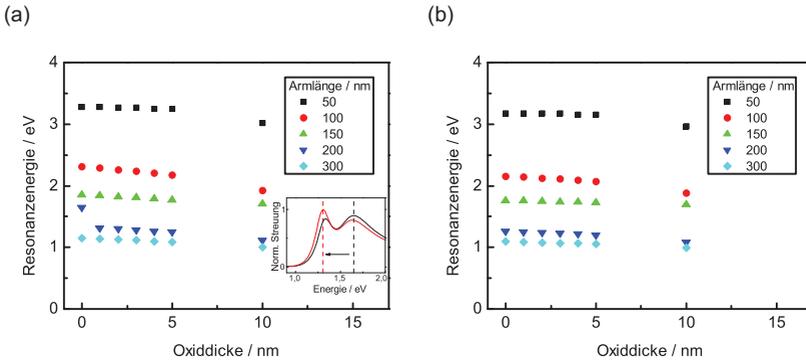


Abbildung 5.6: Einfluss der Oxiddicke auf die spektrale Lage der Resonanz für (a) Einarm-Antennen und (b) gekoppelte Zweiarm-Antennen unterschiedlicher Armlänge. Die in (a) eingefügte Graphik zeigt die Streuantwort einer Einarm-Antenne (rot) mit und (schwarz) ohne Oxidhülle. Aufgrund des durch den Interbandübergang unterdrückten Hauptmaximums der Resonanz ergibt sich ein Sprung in der Maximumsenergie.

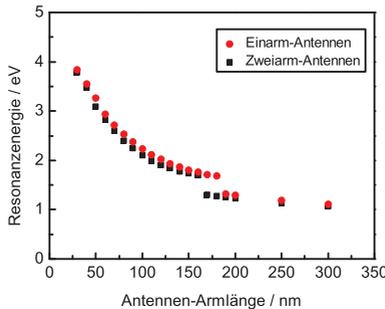


Abbildung 5.7: Darstellung der armlängenabhängigen Resonanzlage von Einarm- und gekoppelten Zweiarm-Antennen. Aufgrund der zusätzlichen Kopplung durch den Antennenspalt sind die Resonanzen der Zweiarm-Antennen im Vergleich spektral rotverschoben. Die Antennenresonanzen beider Geometrien zeigen aufgrund des Interbandübergangs eine energetische Lücke um 1,5 eV. Die Oxiddicke beträgt 3 nm.

Um den spektralen Einfluss ΔE_{VII} bzw. ΔE_{II} durch die Volumenreduktion (Konfiguration VII) und das Oxid (Konfiguration II) auf die sich insgesamt ergebende Resonanzverschiebung (Konfiguration III, ΔE_{III}) zu quantifizieren, wird der Gewichtungsfaktor a eingeführt:

$$\Delta E_{VII} + a \Delta E_{II} = \Delta E_{III} . \quad (5.1)$$

Für sowohl Einarm- als auch Zweiarmanntennen, deren Resonanz nicht durch den Interbandübergang beeinträchtigt wird, ist der Wert für a mit $1,08 \pm 0,05$ bzw. $1,17 \pm 0,08$ stets größer 1, was unterstreicht, dass das höhere Dielektrikum in der direkten Antennenumgebung einen stärkeren Einfluss auf die Resonanz hat als die veränderte Geometrie. Mit zunehmender Armlänge, d. h. mit kleinerem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, wirken sich beide Effekte weniger stark aus, sodass die dann zu beobachtende Auswirkung der Oxidation in Form einer spektralen Resonanzverschiebung nahezu nicht mehr nachzuweisen ist.

5.3 Modifikation der Absorptionseigenschaften

Neben den Streueigenschaften wird auch das Absorptionsverhalten der optischen Antennen durch die Degradation beeinflusst. Die vom Streuquerschnitt bekannten Beobachtungen gelten hier analog für sowohl Einarm- als auch gekoppelte Zweiarmanntennen. So führt die Bildung des Oxids ebenso zu einem spektralen Rotschieben der Absorption mit zunehmender Oxiddicke. Als Beispiel für den Einfluss des Oxids auf die Absorption sind in Abbildung 5.8 die in Tabelle 5.1 definierten sieben Konfigurationen zur Modellierung der Degradation anhand des Absorptionsquerschnitts für eine 100 nm Zweiarmanntenne dargestellt.

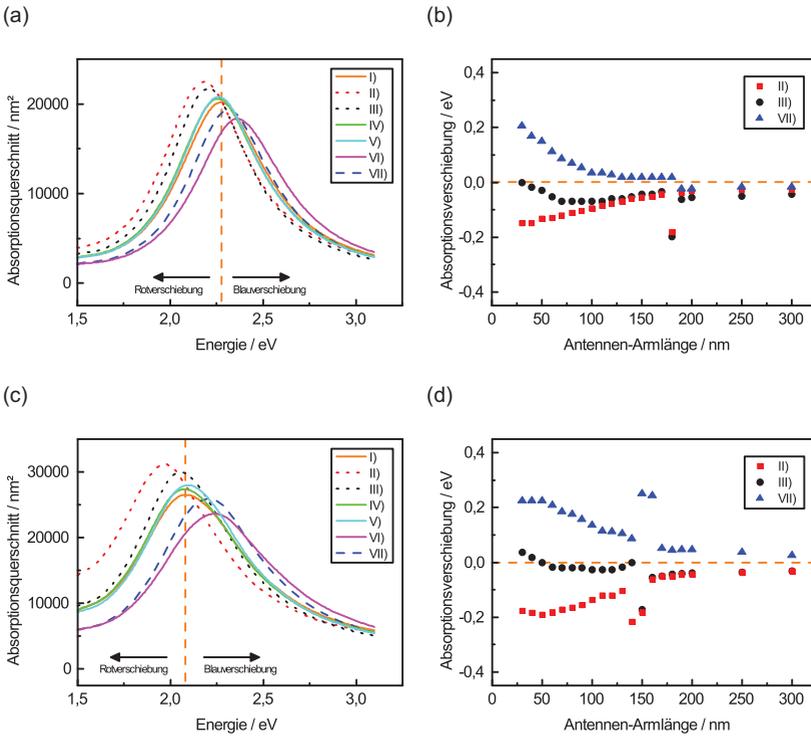


Abbildung 5.8: Einfluss der Degradation anhand der sieben in Tabelle 5.1 definierten Konfigurationen auf den Absorptionsquerschnitt einer (a) Einarm- und (c) gekoppelten Zweiarml-Antenne mit nomineller Armlänge 100 nm, Höhe und Breite jeweils 30 nm sowie Spaltweite von 20 nm. (b) und (d) zeigen die zugehörige Resonanzverschiebung der Absorption als Funktion der Armlänge.

Vergleicht man, wie in Abbildung 5.9 dargestellt, die Streu- und Absorptionsquerschnitte für optische Antennen aus Aluminium mit und ohne 3 nm Oxidschicht unterschiedlicher Armlänge miteinander, so sieht man, dass für die untersuchten Strukturen im Sichtbaren die Absorptionsresonanz bei einer niedrigeren Energie liegt als die Resonanz der Streuung. Für sehr kurze Strukturen ($L = 30$ bis 50 nm) hingegen ist die Streuung minimal rotverschoben gegenüber der Ab-

sorption. Dies zeigt sich unabhängig von der Existenz des Oxids und für sowohl Einarm- als auch gekoppelte Zweiarml-Antennen und liegt vermutlich darin begründet, dass sich für Frequenzen, bei denen die entsprechenden Resonanzen anzutreffen sind, die dielektrische Funktion von Aluminium der eines idealen plasmonischen Materials mit einem betragsmäßig kleinen Imaginärteil von ϵ_r annähert.

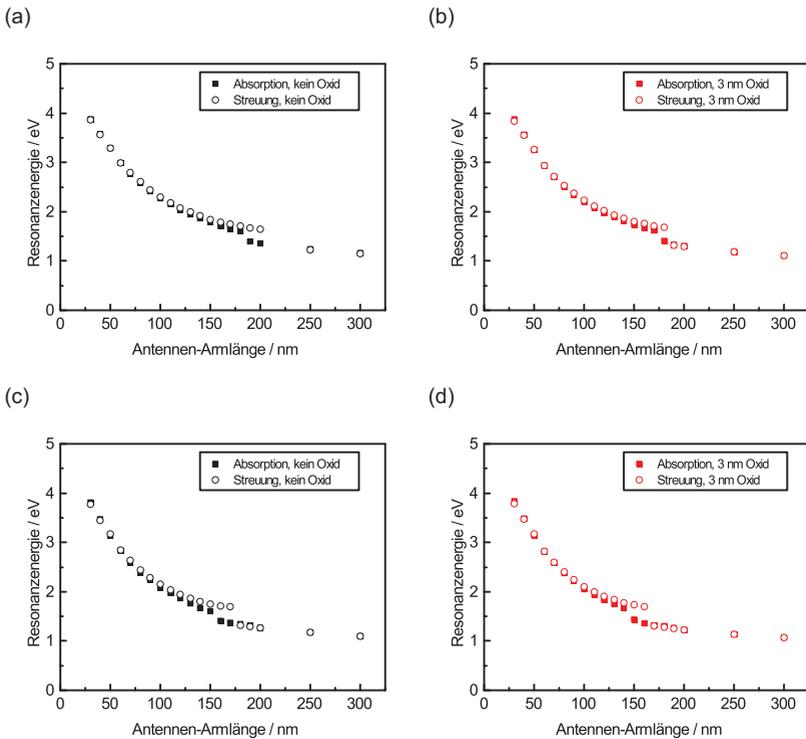


Abbildung 5.9: Vergleich der Resonanzenergie des Streu- und Absorptionsquerschnitts für Einarm-Antennen unterschiedlicher Armlänge aus Aluminium (a) ohne und (b) mit einer 3 nm Oxidschicht. (c) und (d) entsprechend für gekoppelte Zweiarml-Antennen.

Eine Annäherung der Resonanzen für Absorption und Streuung lässt sich bereits anhand der für Ellipsoide gültigen Beschreibung der Polarisierbarkeit gemäß Gleichung (2.56) und der daraus abgeleiteten

Streu- und Absorptionsquerschnitte ablesen. Geometrische Abweichungen durch Kanten- und Eckeneffekte bei der realen Struktur, insbesondere für kleine Strukturen, bei denen deren Einfluss bezogen auf das Volumen stärker ist, tragen schließlich zu dieser Beobachtung bei. Darüber hinaus ist der Verlauf der Resonanzenergien in allen dargestellten Fällen sehr ähnlich. Spektrale Unterschiede der Resonanzen hin zu geringeren Energien sind somit für die Absorption im Vergleich zur Streuung, für oxidierte Strukturen im Vergleich zu rein metallischen Strukturen und letztlich für gekoppelte im Vergleich zu ungekoppelten optischen Antennen zu beobachten. Der Einfluss dieser Effekte offenbart sich insbesondere im Bereich des Interbandübergangs, sodass die Unstetigkeit in der Resonanzenergie in diesen Fällen bereits bei kürzeren Armlängen auftritt.

Des Weiteren zeigt sich deutlich, dass der vom Interbandübergang dominierte Spektralbereich, in dem sich keinerlei Streumaxima finden lassen, für die Absorption hingegen keinesfalls einen unerlaubten Bereich darstellt. Vielmehr schiebt mit zunehmender Armlänge die Absorptionsresonanzenergie weiter in diesen Energiebereich hinein und kann auch unterhalb von 1,5 eV eher beobachtet werden als dies für die Streuung der Fall ist, wodurch hier das Absorptionsmaximum nun bei einer höheren Energie zu finden ist als die Streuung. Insbesondere für Strukturen ohne Oxidhülle ist dieser Effekt stark ausgeprägt, sodass hier eine nahezu stetige Abnahme der Absorptionsresonanzenergie mit der Armlänge festzustellen ist.

5.4 Einfluss auf die Fernfeldintensität

In der bisherigen Diskussion stand die spektrale Veränderung aufgrund der Oxidation im Vordergrund. Bezüglich des Einflusses des Oxids auf die Intensität konnte bislang beobachtet werden, dass die Oxidbildung die Streuintensität für die gezeigten Fälle verringert (vgl. Abbildungen 5.3(a) und 5.4(a)). Andererseits ist sowohl der absolute Maximalwert als auch der integrierte Wert der Absorption für Resonanzen überhalb des Interbandübergangs in der Gegenwart

der Oxidschicht erhöht (Abbildung 5.8). Dies lässt sich auch anhand des Modells einer metallischen Kugel, welche mit dem Oxid bedeckt ist, durch entsprechende FDTD-Simulationen reproduzieren. Für beide Wechselwirkungsquerschnitte erhöht das Oxid zwar den Maximalwert im Vergleich zu einer im Volumen reduzierten Metallkugel ohne Oxid (für die Streuung je nach Volumen zwischen 30 und 45 % stärker als für die Absorption), jedoch ist die mit dieser Volumenreduktion einhergehende Verringerung des Streu- bzw. Absorptionsquerschnitts für ersteren wesentlich stärker (ca. Faktor 2) ausgeprägt (vgl. Abbildung 5.10). Als Summe ergeben sich durch die Oxidation somit die geschilderte Erhöhung des Absorptions- und Verringerung des Streuquerschnitts. Um schließlich auch weitere Einflüsse durch eine (Fehl-)Anpassung der dielektrischen Funktion des Oxids mit dem unterhalb der Antennen befindlichen Substrat, welche zusammen eine Metall-Isolator-Metall-Architektur definieren, ausschließen zu können, wurden Vergleichssimulationen ohne dieses Substrat, bestehend aus ITO und Glas, durchgeführt. Es zeigt sich, dass auch ohne das Substrat, welches die Resonanz spektral zu niedrigeren Energien verschiebt, die maximale Absorption erhöht ist.

Analog zur Streuung soll auch für die Absorption die Situation der verringerten Armlänge für Zweiarm-Antennen genauer untersucht werden. So wird auch die Absorption durch die erhöhte Spaltweite geringfügig verringert, während bei konstanter Spaltweite bei verringerter Armlänge die Absorption im Gegensatz zur Streuung nahezu unverändert bleibt. Entsprechend der Mie-Theorie für sphärische Partikel skaliert die Streuung mit dem Quadrat des Volumens, während die Absorption linear mit dem Volumen zunimmt. Im vorliegenden Fall einer Gesamtlänge von $(100 + 20 + 100)$ nm und einer im Vergleich zu anderen Metallen höheren Plasmafrequenz, wodurch die Antenne eigentlich nicht mehr als kleiner Partikel in der quasi-statischen Approximation diskutiert werden kann, beträgt die Volumenänderung durch das Oxid ca. 30 %. Trotzdem ist die qualitative Annahme einer höheren

Sensitivität der Streuung auf eine Volumenänderung des Partikels im betrachteten Größen- und damit Spektralbereich weiterhin gültig.

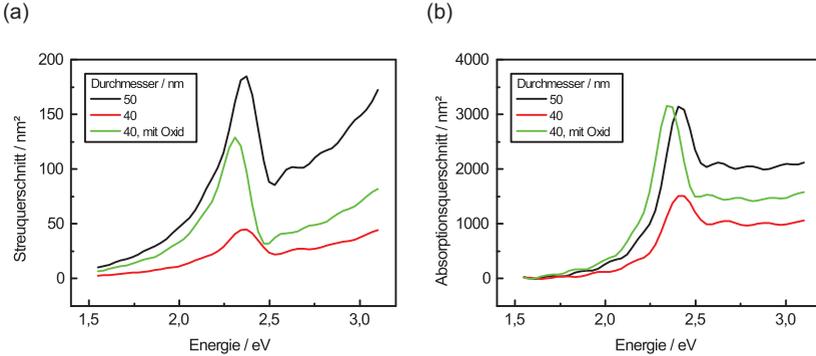


Abbildung 5.10: Mittels FDTD-Methode berechnete (a) Streu- und (b) Absorptionsquerschnitte einer metallischen Kugel (hier: Gold) mit dem angegebenen Durchmesser. Die Intensitätsänderung aufgrund der Volumenreduktion als auch der Aluminiumoxidhülle sind für die Streuung ausgeprägter als bei der Absorption. In Summe ergibt sich ein verringerter Streuquerschnitt und ein leicht erhöhter Absorptionsquerschnitt.

Als weiteren Aspekt gilt es, die Polarisierbarkeit α als Funktion von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Aluminium und seinem Oxid gemäß Gleichung (2.56) zu betrachten. Die Polarisierbarkeit skaliert entsprechend Gleichung (2.55) gemäß $\sigma_{\text{Streu}} \propto |\alpha|^2$ und $\sigma_{\text{Abs}} \propto \text{Im}\{\alpha\}$ mit den Wechselwirkungsquerschnitten. Somit lassen sich die Streu- und Absorptionsquerschnitte für einen in das Oxid eingebetteten und einen Partikel in Vakuum jeweils ins Verhältnis setzen. Es zeigt sich auch mit diesem analytischen Ansatz, dass eine reine Erhöhung der dielektrischen Umgebung – ohne zusätzliche Änderung des metallischen Volumens – einen ausgeprägteren Einfluss auf die Streuung als auf die Absorption hat. Da in diesem Modell der ganze das Ellipsoid umgebende Raum mit dem Dielektrikum ausgefüllt ist und somit nicht nur eine dielektrische Hülle darstellt, sind beiden Wirkungsquerschnitte verringert. Abbildung 5.11 stellt die analytisch berechneten Größen mit und ohne Dielektrikum für ein

Ellipsoid mit der Hauptachse 150 nm und den Nebenachsen 30 nm dar. Betrachtet man die spektral verschobenen Maxima, so ergibt sich für diese konkrete Struktur für die Streuung eine Intensitätsverringering auf 19,2% und für die Absorption auf 58,8% des ursprünglichen Werts. Sowohl in den FDTD-Simulationen als auch im analytischen Modell lässt sich das Verhalten bezüglich Resonanzlage und Intensität von Absorption und Streuung durch eine Änderung der dielektrischen Konstante (z. B. 1,46 für SiO_2) beeinflussen.

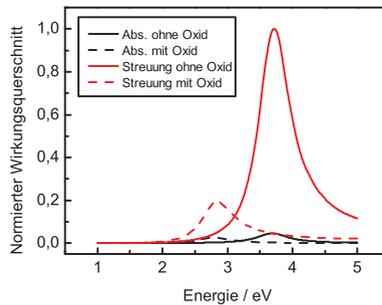


Abbildung 5.11: Mithilfe der Polarisierbarkeit α analytisch berechnete Wirkungsquerschnitte eines in ein Medium ($n_M = 1,77$) eingebetteten und eines im Vakuum befindlichen metallischen Ellipsoids mit Hauptachse 150 nm und Nebenachsen 30 nm.

Die Abbildung 5.12 stellt abschließend für Einarm- und Zweiarmanntennen nochmals die maximale Streu- und Absorptionsintensität für nicht-oxidierte Strukturen und Strukturen mit einer 3 nm Oxidschicht in Abhängigkeit von der nominellen Armlänge gegenüber. Der Einfluss der Oxiddicke auf die maximalen Absorptions- und Streuquerschnitte ist für 100 nm Einarm- und Zweiarmanntennen in Abbildung 5.13 dargestellt.

Somit lässt sich also sagen, dass es nicht so sehr die Absorption ist, die im Bereich des Interbandübergangs über den Prozess der Streuung dominiert oder dass die Streuung hier durch diesen konkurrierenden Verlustkanal unterdrückt würde, sondern vielmehr, dass die Resonanz

an sich insgesamt schwächer ausgeprägt ist. Dies wirkt sich stärker auf die Streuung aus, wobei allerdings auch die Absorption beeinflusst wird, was sich in einer Abnahme oder zumindest einer weniger starken Zunahme ihrer Intensität äußert. Ruft man sich nochmals die Resonanzlage in Erinnerung, bei der Spektralbereiche existieren, in denen sich die Resonanzenergie der Absorption mit zunehmender Armlänge noch ändert, die der Streuung aber bereits stagniert, so scheint dies auch eine Folge davon zu sein, dass sich die schwächere Resonanz stärker auf die Streuung als auf die Absorption auswirkt. Diese theoretische Beobachtung stellt somit eine weitere mögliche Erklärung für die im Experiment unterschiedliche Resonanzverschiebung zwischen Dunkel-feldmessungen und Zweiphotonen-induzierter Lumineszenzmessung (vgl. Kapitel 4.3) dar.

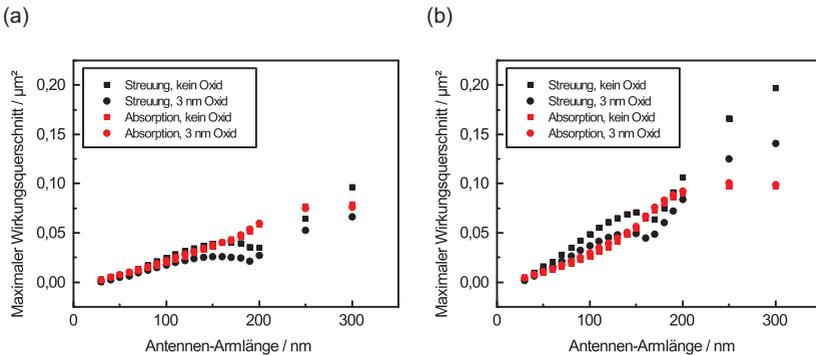


Abbildung 5.12: Maximaler berechneter Streu- und Absorptionsquerschnitt als Funktion der Armlänge für (a) Einarm- und (b) Zweiarm-Antennen. Verglichen werden jeweils die Strukturen mit und ohne 3 nm Oxidhülle.

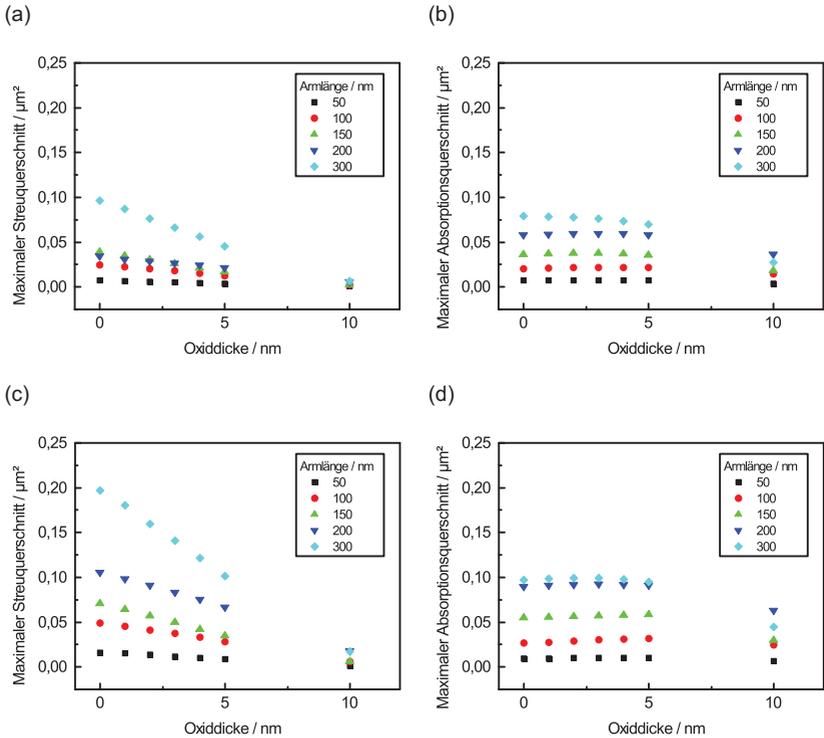


Abbildung 5.13: Maximaler berechneter Streu- und Absorptionsquerschnitt als Funktion der Oxiddicke für (a), (b) Einarm- und (c), (d) Zweiarm-Antennen unterschiedlicher Armlänge.

5.5 Einfluss des Oxids auf die Nahfeldeigenschaften

Neben den bisher betrachteten Fernfeldeigenschaften wird auch das Nahfeld durch die Oxidation des metallischen Aluminiums beeinflusst und die Feldverstärkung im Antennenspalt lässt sich mit zunehmender Oxidbildung bei kleineren Resonanzenergien beobachten. Wie aus der Literatur bekannt ist, befindet sich das Maximum der Nahfeldverstär-

kung im Vergleich zur Fernfeldresonanz bei einer kleineren Frequenz [58, 179]. Dies lässt sich auch in Abbildung 5.9 deutlich erkennen. Für die Nahfeldverstärkung ist durch den Interbandübergang die Energie-lücke der berechneten Resonanzen noch deutlicher ausgeprägt als bei Absorptions- und Streuquerschnitt.

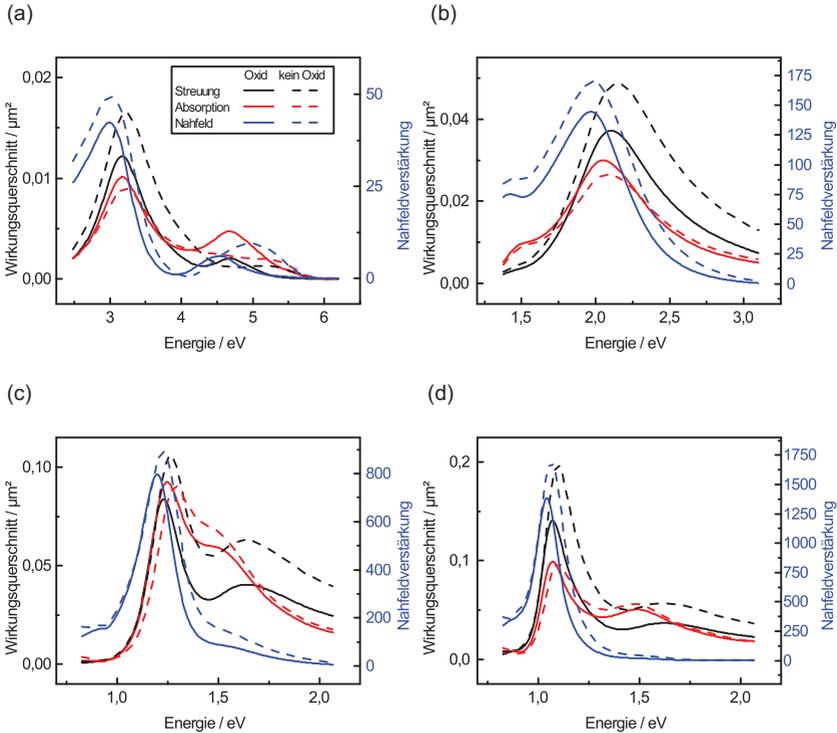


Abbildung 5.14: Absorptions- und Streuquerschnitt sowie Nahfeldverstärkung im Antennenspalt einer gekoppelten Zweiarmanne aus Aluminium mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) 3 nm Oxidschicht. Die nominelle Breite und Höhe betragen 30 nm, die Spaltweite 20 nm. Antennen-Armlängen: (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm und (d) 300 nm.

In Gegenwart einer Oxidschicht fällt die lokale Feldüberhöhung im Antennenspalt geringer aus. Als Zusammenfassung und Gegen-

überstellung zeigt Abbildung 5.14 die Absorption, Streuung und die Nahfeldverstärkung für ausgewählte Armlängen von gekoppelten Zweiarml-Antennen mit und ohne Oxid. Die zugehörigen normierten räumlichen Feldverteilungen für Zweiarml-Antennen unterschiedlicher Armlänge mit und ohne Oxid sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

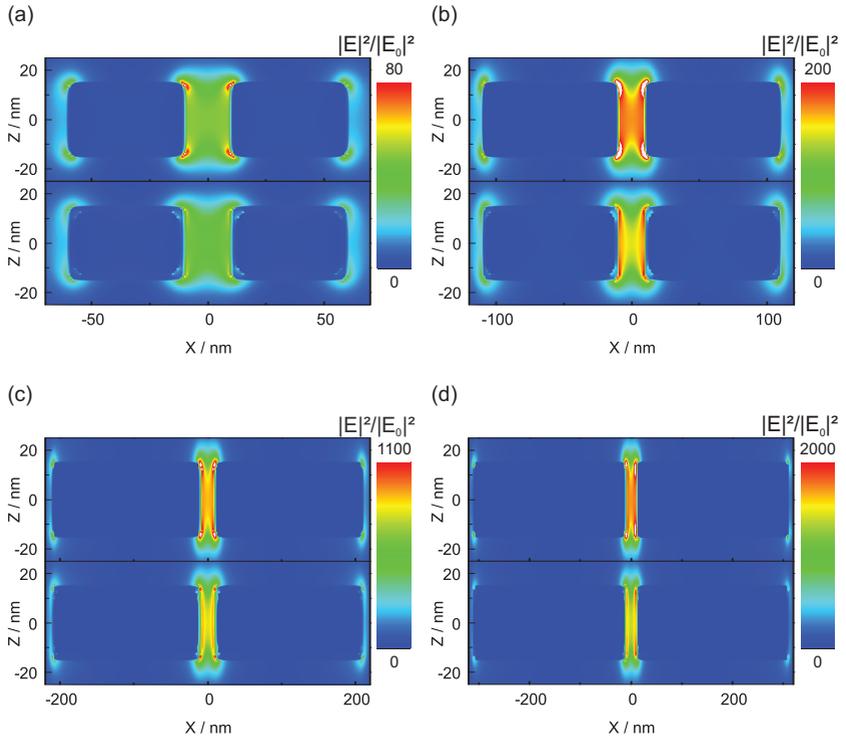


Abbildung 5.15: Zu Abbildung 5.14 gehörige normierte räumliche Feldverteilung im jeweiligen Resonanzfall $\omega = \omega_{\text{res}}$ in der xz -Ebene (Aufsicht) in halber Antennenhöhe. Der Fall ohne Oxid ist jeweils in der oberen, der Fall mit Oxid jeweils in der unteren Graphik dargestellt. Länge: (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm und (d) 300 nm. Zu beachten sind die unterschiedlichen x -Achsen sowie Farbskalen.

Die elektrische Nahfeldverstärkung verringert sich durch das Oxid um bis zu 18 %, während die räumliche Verteilung unverändert bleibt.

Das elektrische Feld ist vorrangig im Antennenspalt und nicht in der Oxidschicht mit der höheren Brechzahl lokalisiert. Das Oxid fungiert vielmehr als abschirmende Schicht für das evaneszente elektrische Feld.

5.6 Einfluss auf Stromverteilung und Abstrahlcharakteristik

Als letzte Größen sollen die Stromverteilung und die Abstrahlcharakteristik im Resonanzfall $\omega = \omega_{\text{res}}$ betrachtet werden. Erstere ist dabei eng mit der Feldverteilung und dem Modenprofil verknüpft. Da die prinzipielle Form der Antennen während der Oxidation erhalten bleibt, sind beide Größen qualitativ nahezu unverändert. Die Stromverteilung entspricht der einer linearen Stabantenne, wie sie auch aus der klassischen Antennentheorie bekannt ist. So findet sich das Strommaximum für jede z-Position in der Mitte der Struktur. Für Zweiarm-Antennen ist der gemeinsame Spalt stromlos und das jeweilige Maximum ist im Vergleich zu den Einarm-Antennen in Richtung des Spaltes verschoben. Durch die Oxidation und die damit einhergehende Verkleinerung des metallischen Kerns kommt es zu einer räumlichen Einschnürung in diesen Bereich. Das Oxid selbst ist nahezu stromlos. Lediglich minimale Verschiebungsströme sind hier zu beobachten. Da durch die Oxidation die Höhe der Antenne verringert wird, die Stromverteilung aber stets in der Mitte der Struktur, d. h. auf halber Antennenhöhe, bestimmt wird, erfolgt die Beschreibung der Stromdichte näher an der Oberfläche. Hierdurch vergrößert sich der Absolutbetrag der untersuchten Größe. Betrachtet man die Stromdichte für den oxidierten und den ursprünglichen Fall jeweils im gleichen Abstand zur Metallgrenzfläche, so verringert sie sich durch die Oxidbildung geringfügig. Auch hier bleibt aber die qualitative räumliche Stromdichteverteilung erhalten. Abbildung 5.16 zeigt die räumliche Verteilung der Stromdichte in halber Antennenhöhe senkrecht zur Einfallrichtung des Lichts und

damit parallel zur Substratoberfläche für Einarm- und gekoppelte Zweiarml-Antennen der Länge 100 nm ohne und mit Oxidhülle.

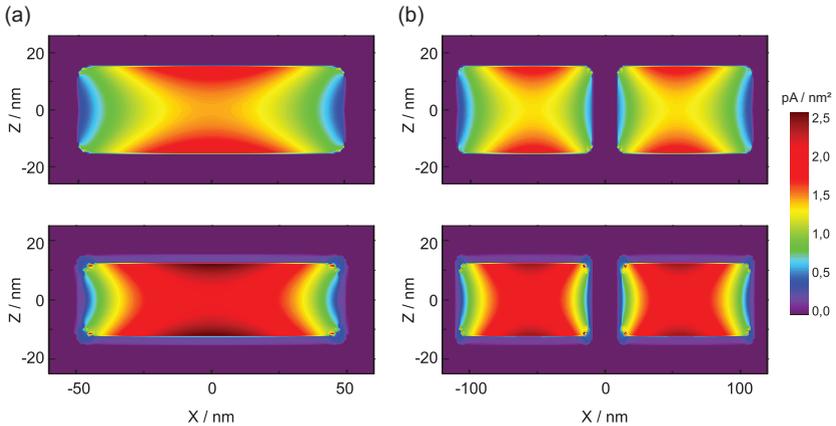


Abbildung 5.16: Vergleich der Stromdichteverteilung von (a) Einarm- und (b) Zweiarml-Antennen der Armlänge 100 nm senkrecht zur Einfallrichtung in halber Antennenhöhe. Die obere Darstellung zeigt jeweils den Fall ohne Oxid, die untere den Fall einer Aluminiumantenne mit 3 nm Oxidschicht.

Durch das geringere Volumen reduziert sich – wie wir bereits gesehen haben und nun auch bei der Abstrahlcharakteristik ersichtlich ist – die gestreute Leistung, auf die Winkelabhängigkeit der Abstrahlung hat dies jedoch keinen erkennbaren Einfluss. Zunächst wird die Antenne ohne Substrat betrachtet. Für Einarm- und Zweiarml-Antennen entspricht das Abstrahlverhalten der einer linearen Dipolantenne, bei der parallel zur Hauptachse keine Intensität und senkrecht dazu das Maximum beobachtet werden kann. Für Frequenzen außerhalb der Resonanz fällt auf, dass in Rückwärtsrichtung (Winkel $\varphi = 0$ relativ zur y -Achse) eine geringfügig höhere Intensität gemessen werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass hier die nichtresonante Streuung von der gerichteten Rückreflexion überlagert wird. Mit zunehmender Armlänge und damit überproportional zur effektiven Fläche ansteigendem Streuquerschnitt verringert sich dieser Effekt, sodass für die

längste betrachtete Struktur mit $L = 300$ nm kein Unterschied zwischen der Fernfeldintensität in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung beobachtet werden kann. Für den Resonanzfall $\omega = \omega_{\text{res}}$ dominiert die Streuung, sodass auch hier kein Unterschied zwischen dem Abstrahlverhalten in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung festzustellen ist.

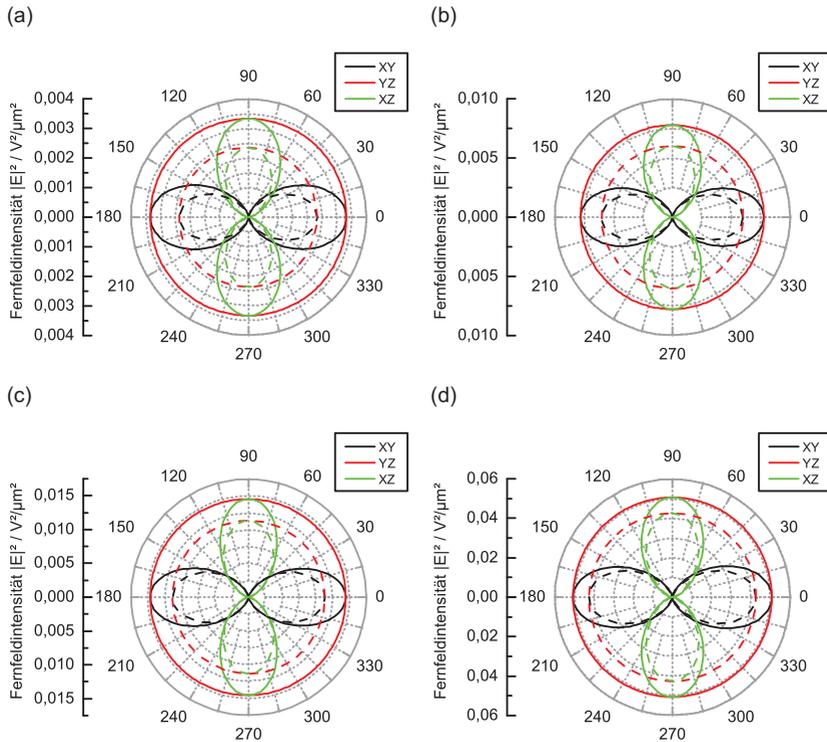


Abbildung 5.17: Berechnetes Abstrahlverhalten optischer Zweiarml-Antennen aus Aluminium im Resonanzfall mit (gestrichelte Linie) und ohne (durchgezogene Linie) 3 nm Oxid für Armlängen von (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm und (d) 300 nm.

Abbildung 5.17 fasst die berechnete Abstrahlcharakteristik linearer Zweiarml-Antennen für vier unterschiedliche Armlängen zusammen und vergleicht dabei Strukturen mit und ohne Oxidhülle. Für Einarm-

Antennen erfolgt die Abstrahlung in einen größeren Winkelbereich, d. h. sie ist weniger gerichtet (vgl. Abbildung 5.18).

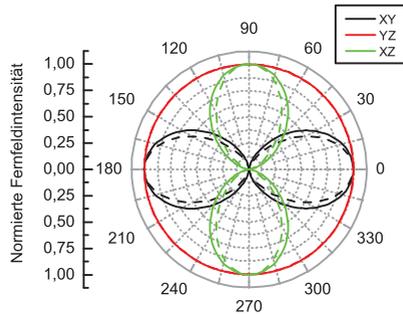


Abbildung 5.18: Normierte Abstrahlcharakteristik einer 100 nm Einarm- und Zweiarm-Antenne ohne Oxid. Die gekoppelte Struktur (gestrichelt) zeigt eine erhöhte Richtcharakteristik.

Berücksichtigt man zusätzlich zur Antenne auch das Substrat, so zeigt sich ein verändertes Abstrahlverhalten, welches insbesondere durch Grenzflächeneffekte bestimmt wird. Neben einem erhöhten Intensitätsanteil in Rückwärtsrichtung aufgrund der Reflexion an der Glas-Luft-Grenzfläche sowie der im Substrat gebrochenen von der Antennen gestreuten Intensität fällt auf, dass für unterschiedliche Resonanzwellenlängen aufgrund variiertes Armlänge die Anforderung der Impulserhaltung eine Änderung des bevorzugt zu beobachtenden Wellenvektors nach sich zieht. Insgesamt ergibt sich hierbei jedoch kein einheitliches Bild.

5.7 Moden höherer Ordnung

In den bisherigen Betrachtungen lag der Schwerpunkt auf Antennenresonanzen erster Ordnung. Moden höherer Ordnung ([180]) wurden hingegen nicht weiter betrachtet. Im sichtbaren Spektralbereich lassen sich diese erst für Armlängen ab 200 nm beobachten. Sie sollen in diesem Abschnitt näher untersucht werden. Mögliche Modenverteilungen

sind in Abbildung 5.19 schematisch dargestellt. Durch die Kopplung zweier Arme ergeben sich eine erlaubte (symmetrische) und eine nicht erlaubte (antisymmetrische), die dunkle Mode. Es sind die ersten drei Ordnungen abgebildet: Dipol-, Quadrupol- und Oktupolmode. Anders als in den Experimenten, bei denen die Strukturen unter einem schrägen Winkel angeregt werden, lassen sich in den Simulationen mittels senkrechter ebener Welle nur die dipolare und oktopolare Moden anregen und detektieren (siehe dazu [45]). Der Quadrupol strahlt nicht senkrecht zur Hauptachse ab und aufgrund des Reziprozitätsprinzips lässt er sich folglich auch nicht anregen. Dies lässt sich durch einen schrägen Einfall der anregenden ebenen Welle umgehen, soll aber hier nicht weiter untersucht werden. Stattdessen folgt ein Vergleich der Dipolmode mit der zweiten Harmonischen, der Oktupolmode.

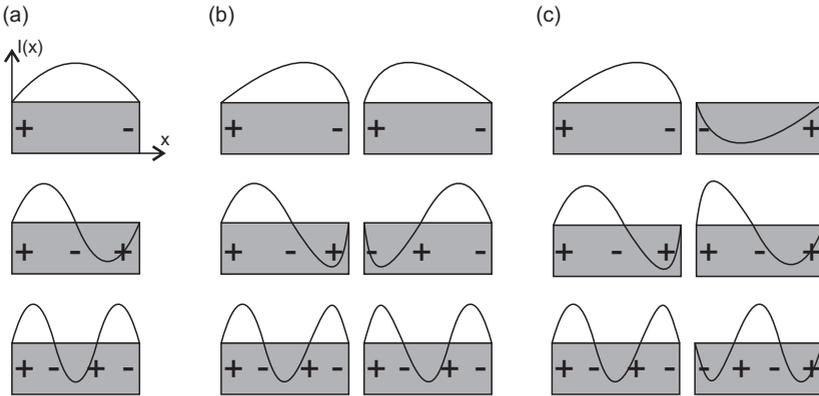


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung möglicher Modenverteilungen (Ladungs- und Stromverteilung) für (a) Einarm- und (b), (c) gekoppelte Zweiarml-Antennen mit symmetrischer bzw. antisymmetrischer Ladungsverteilung. Antisymmetrische Moden, die sog. dunklen Moden, können durch eine ebene Welle nicht angeregt werden. Oben: dipolare, mittig: quadrupolare, unten: oktopolare Mode.

Wie für die Grundmode gezeigt, so schiebt auch die Resonanz der Harmonischen durch eine vorhandene Oxidschicht spektral hin zu kleineren Frequenzen. Und auch hier ist zu beobachten, dass die Resonanzen der Einarm-Antennen verglichen mit denen der Zweiarml-

Antennen stärker durch das Oxid beeinflusst werden. Im Folgenden sollen für beide Antennentypen jeweils die Resonanz erster Ordnung einer Antenne mit kurzer Armlänge mit der Oktupolresonanz einer Antenne mit längerer Armlänge, welche spektral möglichst bei der gleichen Energie anzutreffen sind, miteinander verglichen werden. Wie in Abbildung 5.20 zu sehen, fallen bei den Einarm-Antennen die Resonanzen der höheren Ordnung der Armlängen 250 und 300 nm mit den Grundmoden für Armlängen von 70 bzw. 80 nm zusammen. Analog gilt für die Zweiarm-Antennen, dass hier die zugehörigen Resonanzen der Grundmode bei Armlängen von 60 bzw. 70 nm zu finden sind.

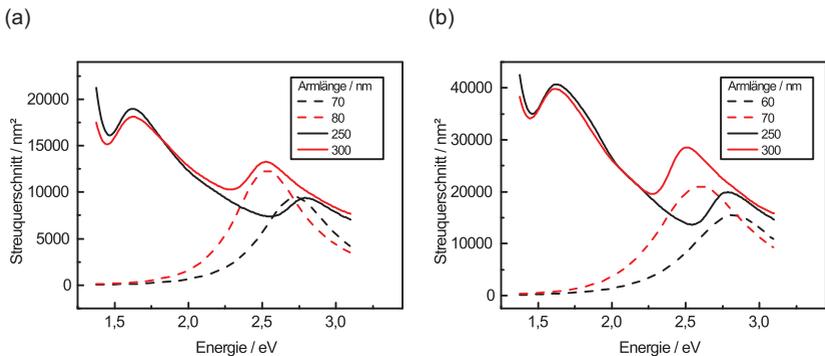


Abbildung 5.20: Spektraler Verlauf des Streuquerschnitts für optische Antennen aus Aluminium mit 3 nm Oxidschicht. Vergleich der Grundmode und der ersten bei senkrechter Anregung zu beobachtenden Harmonischen für (a) Einarm- und (b) Zweiarm-Antennen, welche für kurze (gestrichelte Linien) bzw. längere Armlängen (durchgezogene Linien) bei nahezu identischer Frequenz auftreten.

In Abbildung 5.21 sind die zugehörigen Stromdichten gezeigt. Die Stromdichteverteilung der Oktupolresonanz entspricht dabei mit drei Maxima entlang eines Antennenarms dem Schema in Abbildung 5.19. Während die Grundmode der längeren Armlängen im Bereich des Interbandübergangs ihre Resonanz hat, fallen ihre Harmonische sowie die Grundmode der kürzeren Antenne in den Spektralbereich von

2,5 bis 2,8 eV. Es ist also prinzipiell möglich durch exakte Anpassung der Armlängen jeweils ein Antennenpaar zu finden, bei dem eine Antenne ihre Grundmode, die andere eine ihrer Harmonischen bei exakt derselben Frequenz aufweist. Dabei ist die maximal zu beobachtende Intensität stets für den Oberton zu beobachten, was auf das im Vergleich vergrößerte Volumen zurückzuführen ist. Dies bietet interessante Anwendungsmöglichkeiten, bei denen eine Energiekonversion benötigt wird oder der spektrale Verlauf außerhalb der Resonanz eine untergeordnete Rolle spielt.

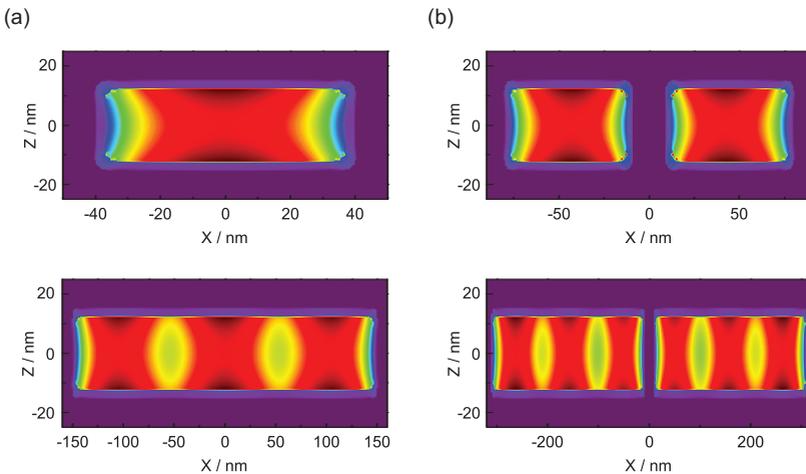


Abbildung 5.21: Stromdichteverteilung in halber Antennenhöhe für die längsten (a) Einarm- und (b) Zweiarms-Antennen bei ihrer jeweiligen Oktupolresonanz bzw. den entsprechenden Antennen bei ihrer Dipolresonanz entsprechend Abbildung 5.20.

Anders stellt sich jedoch die Nahfeldverstärkung dar: Hier sind, wie in Abbildung 5.22 dargestellt, die Grundmoden der kürzeren Antennen stärker ausgeprägt. Hier kann die Oktupolresonanz nicht vom vergrößerten Volumen profitieren, sondern leidet unter der geringeren Zustandsdichte im Vergleich zur Grundmode, welche dadurch im Nahfeld mehr als doppelt so stark ausgeprägt ist.

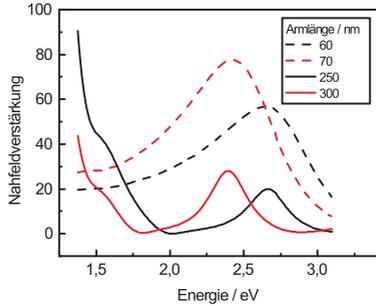


Abbildung 5.22: Zu Abbildung 5.20 (b) gehörige Nahfeldverstärkung.

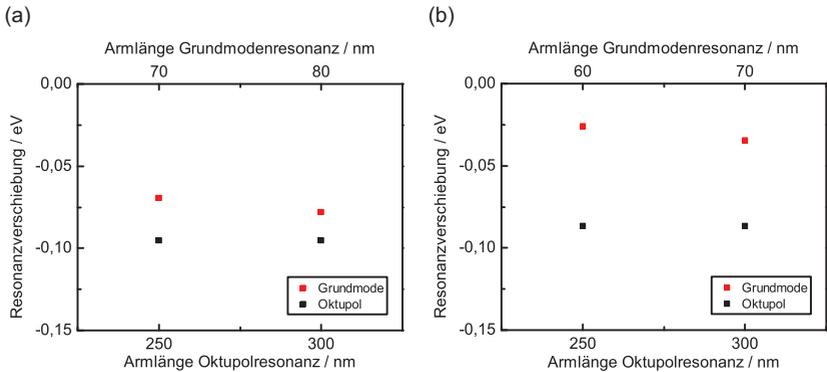


Abbildung 5.23: Vergleich des Einflusses der Oxidhülle (Dicke: 3 nm) auf die Resonanzenergie der Grund- und Oktupolmode bei (a) Einarm- und (b) Zweiarm-Antennen aus Aluminium. Es werden Armlängen verglichen, bei denen die betrachteten Moden jeweils bei gleicher Frequenz anzutreffen sind.

Betrachtet man für die gezeigten Fälle die spektrale Abhängigkeit von der Oxidhülle (Abbildung 5.23), so sieht man, dass die Grundmode weniger sensitiv auf eine entsprechende Änderung der dielektrischen Umgebung reagiert. Für die gekoppelten Zweiarml-Antennen ist die spektrale Verschiebung in Folge einer Oxidation für die Oberschwingung ungefähr dreimal so stark wie die Verschiebung der entsprechenden Resonanz der Grundmode der kurzen Antennen. Dies wiederum könnte im Sensorbereich ein Vorteil sein, wenn es darauf ankommt, kleinste dielektrische Änderungen in der Umgebung in eine möglichst große spektrale Verschiebung zu übersetzen.

5.8 Verschiebung des Farbortes im CIE-Farbdigramm

Eine veränderte Streuantwort der optischen Antennen hat auch Einfluss auf die zugehörige Farbwahrnehmung durch den Menschen. Durch die relative spektrale Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges, welche durch die $V(\lambda)$ -Kurve beschrieben wird, bewirkt eine Änderung des Streuquerschnitts eine veränderte Farbwahrnehmung. Dies hat nicht zuletzt für die in der Zwischenzeit verstärkt diskutierte Displayanwendungen optischer Antennen [144, 145] aus Aluminium eine große Bedeutung. Daher sollen in den folgenden Abschnitten die zur Beschreibung des Farbeindrucks verwendete Normfarbtafel und die in diesem Zusammenhang beobachteten Veränderungen durch die Oxidbildung für unterschiedliche optische Antennen dargestellt werden.

5.8.1 Das CIE-Farbdreieck

Die Normfarbtafel nach DIN 5033 [181], welche auch CIE-Farbdreieck (*Commission internationale de l'éclairage*, Internationale Beleuchtungskommission) [182] genannt wird, ist eine zweidimensionale Illustration von Farbton und Farbsättigung. Das Farbdreieck entspricht dabei dem vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farbraum. Die gesättigten

Spektralfarben liegen hierbei auf dem Rand des Farbdreiecks, beginnend bei Violett ab einer Wellenlänge von 380 nm über Blau, Grün, Gelb, Orange bis hin zu Rot bei 780 nm. Die Gerade zwischen den äußersten Punkten wird als Purpurlinie bezeichnet. Der Ort einer Farbe im Farbdreieck wird durch die x - und y -Koordinaten festgelegt. Diese ergeben sich aus den Tristimuluswerten X , Y und Z [181, 183] eines Normbeobachters gemäß

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (5.2)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (5.3)$$

Der Weißpunkt hat somit die Koordinaten $(x,y) = (1/3, 1/3)$. Eine Helligkeitsbeschreibung kann in dieser Darstellung nicht erfolgen.

MacAdam konnte zeigen, dass Gleichabständigkeit in der Farbwahrnehmung dabei nicht mit einer Gleichabständigkeit im (x,y) -Farbraum einhergeht [184]. Diesen Nachteil beheben die auf MacAdam zurückgehenden, von der CIE 1960 bzw. 1976 empfohlenen Darstellungen in der UCS-Farbtabelle (engl. *uniform chromaticity scale*, gleichabständige Farbart-Tafel) im (u,v) - bzw. (u',v') -Farbraum [185]. Die in dieser Arbeit verwendeten (u',v') -Koordinaten lassen sich mittels Transformation aus den (x,y) -Koordinaten berechnen [186]:

$$u' = \frac{4x}{-2x + 12y + 3}, \quad (5.4)$$

$$v' = \frac{9y}{-2x + 12y + 3}. \quad (5.5)$$

Das zugehörige Farbdiaagramm ist in Abbildung 5.24 abgebildet. Die Darstellung umfasst darüber hinaus den als Schwarzkörper-Kurve bezeichneten Farbort von Schwarzkörperstrahlern mit einer Temperatur von 2300 bis 25000 K.

Neben dem Farbort spielt auch die Farbwiedergabe eine wichtige Rolle bei der Beschreibung einer spektralen Verteilung. Sie wird anhand des Farbwiedergabeindex (engl. *color rendering index*, CRI) quantifiziert und ist ein Maß dafür, wie gut eine Lichtquelle Farben wiedergeben kann. Er lässt sich mittels acht Testfarben gemäß Norm 15.3:2004 der CIE berechnen [183]. Die Resonanzspektren optischer Antennen aus Aluminium sind aufgrund ihrer Dämpfung im Vergleich zu solchen aus Gold oder gar Fluoreszenzemitlern recht breitbandig, wodurch sich gerade bei der Addition mehrerer Streuspektren ein hoher CRI ergeben sollte. Bereits für einzelne nicht-weiße Streuspektren sollte sich daher ein erhöhter CRI zeigen. Die Angabe des CRI macht jedoch nur in der Nähe der Schwarzkörperkurve Sinn [187].

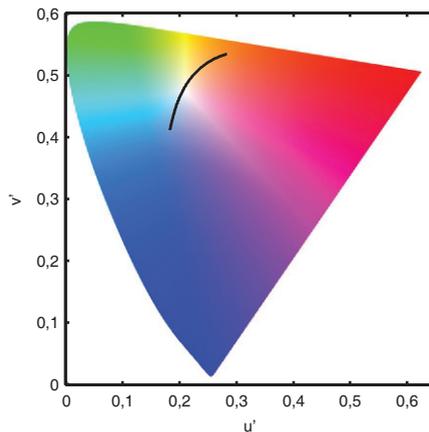


Abbildung 5.24: CIE-Farbdiaagramm von 1976 zur Darstellung einer Farborts in (u', v') -Koordinaten. Eingezeichnet ist auch die Schwarzkörper-Kurve von 2300 bis 25000 K.

Zur Berechnung der im Folgenden dargestellten Farborte wurde das webbasierte Programm SpectrAsis verwendet [188], welches über die Homepage des Lichttechnischen Instituts (LTI) zu erreichen ist. Weitere Informationen können der Dissertation von Mescher [189] entnommen werden.

5.8.2 Ergebnisse

Die untersuchten optischen Antennen – sowohl die Einarm- als auch Zweiarm-Antennen – decken einen großen Teil des vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Bereichs ab. So ist insbesondere der blaue Farbbereich sehr gut abgedeckt. Die kleinsten Strukturen haben dabei aufgrund ihres hohen für das menschliche Auge nicht wahrnehmbaren UV-Anteils nur eine geringe Sättigung. Diese nimmt zunächst mit ansteigender Armlänge zu, ehe der Farbeindruck über den grünlichen, gelben und orangenen Bereich sich der Schwarzkörper-Kurve annähert. Die längsten Strukturen finden sich schließlich in der Nähe des Weißpunktes wieder. Eine Übersicht für Einarm- und gekoppelte Zweiarm-Antennen ohne und mit 3 nm Oxidschicht findet sich in Abbildung 5.25. Die berechneten Farbeindrücke decken sich somit sehr gut mit den in Abbildung 5.26 gezeigten, im Dunkelfeldstreuexperiment ermittelten Echtfarb-Streuantworten von Einarm-Antennen der Länge 70 bis 140 nm.

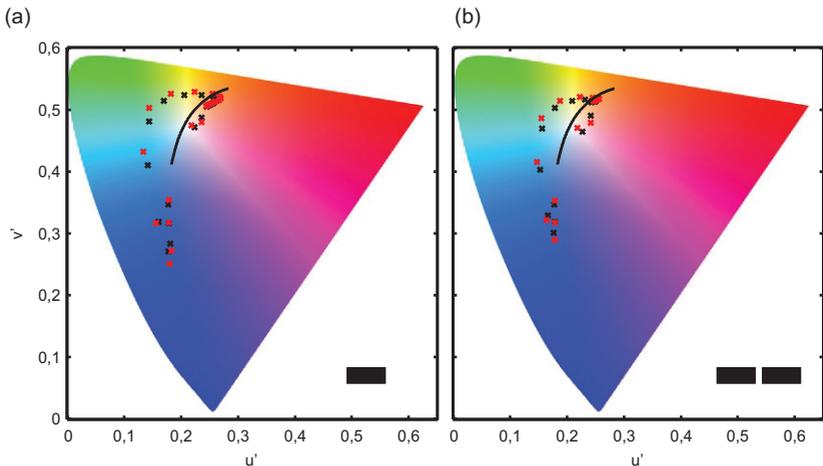


Abbildung 5.25: Armlängen-abhängiges Verschieben des Farborts für (a) Einarm- und (b) Zweiarm-Antennen mit (rot) und ohne (schwarz) 3 nm Oxidschicht.

Während der prinzipielle Verlauf für beiden Strukturtypen gleich ist, so zeichnen sich die Einarm-Strukturen im Vergleich durch eine höhere Farbsättigung aus. Ab einer Armlänge von 120 nm nähern sich die Farborte der Schwarzkörper-Kurve an und verlaufen dann nahezu parallel zu dieser. Im Armlängen-Bereich von 120 bis 200 nm liegen die Farborte der Zweiarml-Antennen-Resonanzen deutlich näher an der Referenzkurve der Schwarzkörperstrahler, sodass für diese auch die Angabe der ähnlichsten Farbtemperatur sowie des Farbwiedergabeindex CRI gestattet ist. Für die Einarm-Strukturen ist dies nur für die Antennen der Länge 120 und 130 nm der Fall. Abbildung 5.27 gibt hierüber Aufschluss.

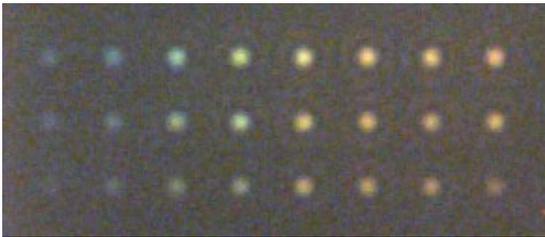


Abbildung 5.26: Echtfarben-CCD-Darstellung der Streuantwort von Einarm-Antennen der Länge 70 bis 140 nm (von links nach rechts). Der Abstand zwischen einzelnen Antennen beträgt 5 μm .

Für die Einarm-Antennen ergibt sich der höchste CRI von 96,1 für die oxidierte 130 nm lange Struktur. Entsprechend beträgt der Wert für Zweiarml-Antennen maximal 98,3 bei $L = 200$ nm. Insgesamt liegen die Farbwiedergabewerte für die gekoppelten Strukturen etwas höher im Vergleich zu den Einarm-Strukturen und betragen für alle Armlängen zwischen 120 und 200 nm zwischen 95,9 und 98,3.

Für Strukturen in diesem Armlängenbereich liegt die ähnlichste Farbtemperatur zwischen 2900 und 3200 K und liefert somit einen warmweißen Farbeindruck, was im Wesentlichen auf den hohen Anteil im roten Spektralbereich zurückzuführen ist. Die Einarm-Antennen zeigen hier einen minimal kleineren Wert. Für beide Antennenarten verringert

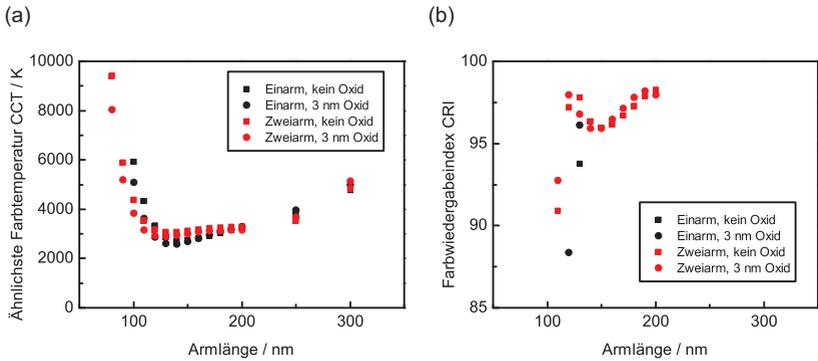


Abbildung 5.27: Verlauf der (a) ähnlichsten Farbtemperatur CCT und (b) des Farbwiedergabeindex CRI für Einarm- und Zweiarml-Antennen mit und ohne 3 nm Oxid. Nicht dargestellte Werte sind nicht definiert, wenn der Abstand zur Schwarzkörper-Kurve zu groß ist. Ausnahme: Zweiarml-Antennen der Armlänge 30 und 70 nm: Hier liegt der CCT über 25000 K.

die Oxidschicht die Farbtemperatur geringfügig. Ausnahmen bilden die beiden längsten Strukturen, für die die ähnlichste Farbtemperatur durch das Oxid minimal erhöht wird. Für Armlängen unterhalb von 100 nm für die Einarm- bzw. 80 nm für die Zweiarml-Antennen liegen die Farborte zu weit von der Schwarzkörper-Kurve entfernt, sodass der CCT nicht definiert ist. Lediglich für die Zweiarml-Antennen der Armlängen 30 und 70 nm ist dies wiederum gestattet und die Werte liegen über 25000 K und entsprechen damit einem kalt-weißen Farbeindruck durch den hohen Blauanteil im Resonanzspektrum.

5.9 Verkapselung einer Antennenprobe

Um die in diesem Kapitel numerisch betrachtete Degradation optischer Antennen aus Aluminium mit experimentellen Daten zu komplettieren, eignet sich ein Vergleich einer Antennenprobe, die unter Standard-Laborbedingungen prozessiert und gelagert wurde, mit einer unter inerten Bedingungen hergestellten Probe. Während die Präparation und die Elektronenstrahlithographie analog zu Kapitel 4.2 erfolgen

konnte, wurde es für die Metallisierung und den Lift-Off-Prozess nötig, auf inerte Arbeitsbedingungen auszuweichen.

Hier bietet die Reinraum-Infrastruktur des LTI die entsprechenden Möglichkeiten. Im Vergleich zu den zuvor hergestellten Aluminiumproben wurden die hierfür verwendeten Metallschichten nun mit der Verdampfungsanlage vom Typ Spectros der Firma Kurt J. Lesker abgeschieden. Da diese Anlage direkt an eine mit Stickstoff gefüllte Handschuhbox angeschlossen ist, erlaubt sie die Durchführung aller notwendiger Schritte in einer inerten Atmosphäre, was insbesondere den Wasser- und Sauerstoffanteil betrifft. Die verwendeten Aufdampfparameter sind in Anhang A.7 aufgeführt. Um den Druck in der Kammer weiter herabzusetzen und restliche Bestandteile an Wasser und Sauerstoff zu binden, wurde im Vorfeld an den eigentlichen Aufdampfprozess zunächst für 30s Aluminium gegen die Innenwand der Kammer gedampft, welches als Opferschicht fungiert hat. Der anschließende Lift-Off-Prozess erfolgte in der Handschuhbox unter Verwendung von darin gelagertem Aceton. Der nachfolgende Schritt zur Verkapselung erfolgte unter Verwendung eines zweiten Glassubstrats und eines metallischen Trägers, der als Adapter für das Mikroskop für die späteren optischen Untersuchungen diente. Ein UV-aushärtender Kleber (Norland NOA 68), der auch für die Verkapselung von beispielsweise organischen Lasern verwendet wird [190], wurde mit einer Spritze aufgebracht und in der Stickstoffatmosphäre der Handschuhbox unter UV-Bestrahlung ausgehärtet. Die sich ergebende Sandwichstruktur ist in Abbildung 5.28 zu sehen. Die Nanostrukturen befinden sich somit in einem mit Stickstoff gefüllten Spalt, welcher eine Degradation durch Oxidation des Aluminiums verhindern sollte.

Im Gegensatz zu anderen Ansätzen, wie einer Passivierung der Aluminiumoberfläche durch eine Schutzschicht, erlaubt dieses Vorgehen, die Antennen ohne Änderung der dielektrischen Umgebung zu untersuchen. Während die Idee der Verkapselung in anderen Gebieten der Optoelektronik weit verbreitet ist, scheint sie – nicht zuletzt auch wegen der häufigen Verwendung des im Vergleich zu Aluminium chemisch

stabileren Elements Gold – im Bereich der optischen Antennen bisher keine Rolle zu spielen.

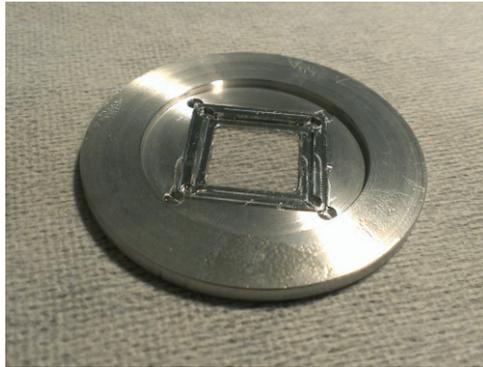


Abbildung 5.28: Das Foto zeigt eine verkapselte Antennenprobe. Das metallische Gehäuse dient als Adapter für die Mikroskophalterung für die optische Charakterisierung. Das obere Glas hat eine Seitenlänge von 25 mm und dient der Verkapselung, das eigentliche Probensubstrat ist $20 \times 20 \text{ mm}^2$ groß. Der gesamte Halter hat einen Durchmesser von 6 cm.

Zur Untersuchung des Einflusses einer solchen Verkapselung auf das Resonanzverhalten wurden die Proben mittels linearer Dunkelfeldspektroskopie in Transmission charakterisiert, wofür zeitintegrierte Streuspektren einzelner Antennen gemessen wurden. Um den Einfluss fabrikationsbedingter Unterschiede auf einer Probe ausschließen zu können, wurden stets dieselben Antennen miteinander verglichen. Um den zeitlichen Verlauf der Degradation und damit die veränderte spektrale Lage des Streumaximums über einen Zeitraum von 26 Tagen zu quantifizieren, diente ein Lorentz-Fit erster Ordnung dazu, die Resonanzenergie eines jeden Spektrums zu bestimmen. Die Streuspektren einer verkapselten und nicht-verkapselten 100 nm-Zweiarm-Antenne mit Höhe und Länge jeweils 30 nm sind in Abbildung 5.29 zu sehen. Die zugehörigen Resonanzenergien sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Die Wahl dieser Geometrie ist dadurch begründet, dass

die damit einhergehende Resonanz auch mit Oxid weit genug vom Interbandübergang von 1,5 eV entfernt liegt und darüber hinaus eine ausreichend hohe Streuintensität und damit verbunden ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist.

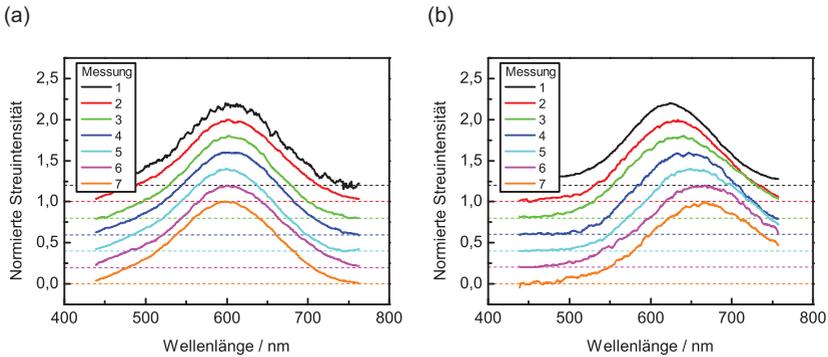


Abbildung 5.29: Dunkelfeldspektren einer (a) verkapselten und (b) nicht-verkapselten Antennenprobe aus Aluminium. Armlänge 100 nm, Höhe und Breite je 30 nm. Alle Spektren sind auf eins normiert und ein Offset von 0,2 zwischen einzelnen Spektren wurde eingeführt, um die Unterscheidung zu erleichtern. Die horizontalen, gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

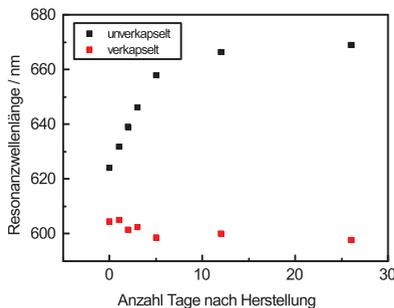


Abbildung 5.30: Spektrales Schieben der Streuantwort als Funktion der Zeit für eine verkapselte und eine nicht-verkapselte Zweiarm-Antenne der Armlänge 100 nm aus Aluminium. Während die Resonanzenergie für die verkapselte Probe über die Zeit konstant bleibt, ist eine deutliche Änderung der Resonanz im unverkapselten Fall zu sehen.

Während die Lage der Resonanzen für die verkapselte Probe über die Zeit konstant bleibt, ist eine deutliche Änderung der Resonanz im unverkapselten Fall hin zu kleineren Energien zu sehen. Nach ca. drei Wochen der Beobachtung lässt sich feststellen, dass die Resonanzenergie eine untere Grenze erreicht. Dies bestätigt den in der Literatur beschriebenen selbst-terminierenden Charakter der Oxidation durch das Ausbilden einer sauerstoffundurchlässigen Oxidschicht. Variationen in der Signalqualität rühren von minimal unterschiedlichen Platzierungen des Dunkelfeldkondensators im Strahlengang her.

Direkt nach der Herstellung lässt sich bereits ein Unterschied zwischen den Resonanzenergien beider Proben beobachten. Dieser kann einerseits von beginnenden äußeren Einflüssen stammen, andererseits lassen sich auch kleinste Unterschiede in der Geometrie der verglichenen Antennen nicht ausschließen.

Die gesamte über die Zeit beobachtete spektrale Änderung ist etwas größer als von Langhammer *et al.* gezeigt [139]. Dabei bleibt jedoch festzuhalten, dass sich sowohl die untersuchten Geometrien als auch die spektroskopischen Verfahren von den hier präsentierten unterscheiden. Die sich tatsächlich ausbildenden Oxiddicken könnten sich auch aufgrund der sich ergebenden Oberflächenrauheit unterscheiden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Ergebnisse zeigen, dass der verwendete Ansatz eine in vielen Fällen praktikable Lösung ist, um eine Oxidation zu verhindern oder zumindest abzuschwächen. Ist jedoch eine direkte Manipulation wie z. B. durch AFM, STM oder durch Einleiten eines Mediums mit dielektrischem Kontrast beabsichtigt, so ist das hier vorgestellte Vorgehen nicht oder zumindest nicht unverändert zu übernehmen.

5.10 Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der auf numerischen Berechnungen basierenden Analyse der Degradation optischer Antennen aus Aluminium. FDTD-Simulationen erlauben die Berechnung ihrer Nah- und Fernfeld-Antwort in beliebiger Konfiguration. Der komplexe Prozess

der Degradation, welcher im Wesentlichen auf einer Verringerung des metallischen Volumens und der Entstehung einer das Metall umhüllenden Oxidschicht beruht, kann dadurch approximativ untersucht werden. Der numerische Ansatz erlaubt es dabei, experimentell nicht zu trennende Effekte individuell zu betrachten und zu quantifizieren. Hierzu wurden sieben Hauptkonfigurationen definiert, welche die geometrischen und dielektrischen Veränderungen der Nanostrukturen berücksichtigen.

Mit zunehmender Oxiddicke kommt es zu einem spektralen Rot-schieben der Fernfeldresonanz und einer Reduktion ihrer Intensität. Für eine Oxiddicke von 3 nm, welche dem häufigsten zitierten Wert in der Literatur entspricht, konnte der Einfluss auf Absorption- und Streuung für Einarm- und Zweiarm-Antennen unterschiedlicher Armlängen detailliert untersucht werden. Die dabei zu beobachtende spektrale Verschiebung setzt sich im Wesentlichen aus der Volumenreduktion des metallischen Kerns sowie der erhöhten dielektrischen Umgebung zusammen, wobei der Effekt des Dielektrikums überwiegt. Für Zweiarm-Antennen sind beide individuellen Effekte aufgrund ihrer Wirkung auf den koppelnden Spalt zwischen den Antennenarmen verstärkt. Durch die Änderung des Streuquerschnitts als Funktion der Armlänge unter Einfluss der Oxidhülle erfolgt auch eine veränderte Farbwahrnehmung für das menschliche Auge. Dies ist durch eine Verschiebung des Farborts im CIE-Farbdiagramm von 1976 gekennzeichnet. In diesem Zusammenhang wird auch die Änderung der Farbtemperatur und Farbwiedergabe diskutiert und quantifiziert.

Für Armlängen im Bereich von 150 bis 200 nm konnte der auch im Experiment zu beobachtende Effekt des Interbandübergangs bei 1,5 eV reproduziert werden. Hierfür wurde insbesondere sein Einfluss auf Absorption, Streuung und die Nahfeldverstärkung betrachtet. Es zeigt sich, dass die energetische Resonanzlücke um den Interbandübergang im Falle der Absorption nahezu nicht in Erscheinung tritt, was auch eine Erklärung für die experimentell beobachteten Unterschiede von Dunkelfeldantwort und Zweiphotonenlumineszenz darstellt. Neben

diesen spektralen Betrachtungen wird darüber hinaus auf den Betrag der jeweiligen Wirkungsquerschnitte eingegangen. Auch hier zeigen sich für Einarm- und Zweiarm-Antennen unterschiedlich ausgeprägte Verläufe durch die Oxidhülle. So ist die Streuung deutlich stärker in ihrer Intensität reduziert als die Absorption. Letztere bleibt nahezu unverändert und erfährt sogar eine minimale Verstärkung. Auch in dieser Betrachtung zeigt sich wiederum die Rolle des Interbandübergangs als die Resonanz schwächender Einflussfaktor.

Da die prinzipielle Antennengeometrie trotz der Bildung des Oxids unverändert bleibt, bleiben die räumliche Nahfeldverteilung, die Stromverteilung entlang der Antenne sowie das Abstrahlverhalten qualitativ identisch. Obertöne im sichtbaren Spektralbereich werden durch die Stromverteilung identifiziert und hinsichtlich ihrer spektralen Lage und Intensität mit den Dipolmoden kürzerer Antennen verglichen. Es zeigt sich, dass sie durch das Oxid deutlich stärker in ihrer spektralen Resonanzlage beeinflusst werden als die Grundmoden.

Das Kapitel schließt mit einer experimentellen Demonstration einer Verkapselungsmethode mittels einem Deckglas und UV-aushärtendem Klebstoff. Eine entsprechend unter inerten Bedingungen hergestellte Probe zeigt über die Zeit eine stabile Resonanzwellenlänge, während eine konventionell ohne Verkapselung hergestellte Antennenprobe eine deutliche spektrale Verschiebung durch die Oxidation erfährt.

6 Optische Schlitzantennen aus Aluminium

Dieses Kapitel stellt das Konzept invertierter Antennen vor. Ausgehend von den stabförmigen Antennen, wie sie in den bisherigen Kapiteln behandelt wurden, soll die dazu komplementäre Strukturform einer Schlitzantenne in einem ausgedehnten Metallfilm diskutiert werden. Hierfür wird zunächst das zugrunde liegende Babinet-Prinzip, welches seinen Ursprung in der Beschreibung der Diffraktion hat, vorgestellt. Es folgt eine Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung, welche bislang schwerpunktmäßig Nano- und Mikrostrukturen mit Resonanzen bis zu Wellenlängen im Infraroten untersucht hat. Dies soll auf kürzere Wellenlängen ausgedehnt werden und somit den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdecken. Im zweiten Teil des Kapitels folgt dazu eine numerische Berechnung der Nah- und Fernfeld-Charakteristik bezüglich ihres Resonanzverhaltens sowie der Vergleich mit den nicht-invertierten Stabantennen, um somit die Gültigkeit des Babinet-Prinzips im Sichtbaren unter Berücksichtigung plasmonischer Effekte zu untersuchen.

6.1 Das Babinet-Prinzip

Das nach dem französischen Physiker Jacques Babinet benannte Prinzip von 1829 verknüpft die Beugungsfelder einer Blende mit denen der dazu komplementären Blende [191]. Es soll daher im Folgenden in seinen Grundzügen hergeleitet und seine Relevanz im Optischen diskutiert werden.

6.1.1 Herleitung

In Kapitel 2.4 wurde die der Streuung zugrunde liegende Theorie eingeführt. Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die Streuung die Wechselwirkung einer Welle an einem kleinen Objekt beschreibt. Die gestreute Welle enthält damit Informationen über das Streuobjekt. Eng damit verknüpft und insbesondere für Nanostrukturen nicht komplett davon zu trennen ist die Beugung, welche ebenso eine Wechselwirkung mit einem Objekt beschreibt. Im Folgenden soll zur Unterscheidung die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einer Apertur, d. h. einer Blendenöffnung, als Beugung und die Wechselwirkung mit der komplementären Struktur eines oder mehrerer Partikels als Streuung bezeichnet werden. In beiden Fällen weicht das zu beobachtende Bild von dem durch die geometrische Optik hergeleiteten Bild ab [192]. Die folgende Herleitung basiert auf der Beschreibung in J.D. Jacksons Buch *Classical Electrodynamics* [2] zum Kapitel der Beugungstheorie. Für eine explizite Herleitung sei daher an dieser Stelle darauf verwiesen.

Eine Blendenöffnung S_{Apertur} liege in der Fläche S , welche den Raum in zwei Teilgebiete unterteile. Die dazu komplementäre Blende S_{komp} ist dann diejenige Fläche, die man durch Vertauschen der Schirmfläche und der Öffnung der ursprünglichen Blende erhält. Es gilt nun

$$S = S_{\text{Apertur}} + S_{\text{komp}} \quad (6.1)$$

Erzeugt ein Quellterm im linken Halbraum gemäß Abbildung 6.1 ein skalares Feld ψ , wie eine elektrische oder magnetische Feldkomponente, dann wird dieses im rechten Halbraum am Ort r bei An- und Abwe-

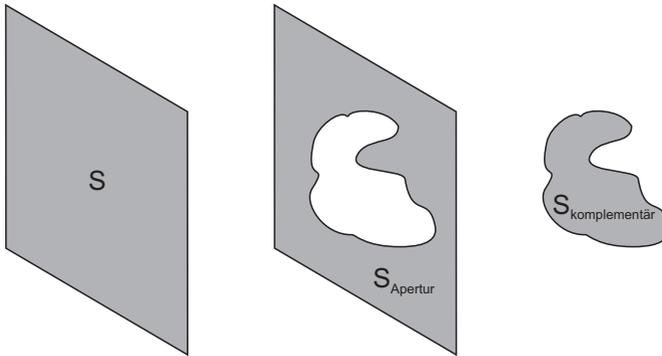


Abbildung 6.1: Die Fläche S unterteilt den Raum in einen rechten und linken Halbraum. S kann dabei als Blende S_{Apertur} oder als Komplement S_{komp} davon realisiert sein.

senheit der beiden Schirme durch das Kirchhoff'sche Beugungsintegral gemäß Gleichung (6.2) bestimmt. Dabei ist jeweils über die relevante Fläche S_i zu integrieren:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{S_i} \frac{e^{-jk r}}{r} \mathbf{n} \cdot \left[\nabla \psi - jk \left(1 - \frac{j}{kr} \right) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Schirm}}}{r} \psi \right] dA \quad (6.2)$$

\mathbf{n} beschreibt die Normale von S_i , k die Wellenzahl und r den Betrag von $\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Schirm}}$. Der Term $\exp(-jkr)/r$ beschreibt dabei eine Kugelwelle, wodurch ersichtlich wird, dass diese mathematische Beschreibung der anschaulichen Vorstellung des Huygens'schen Prinzips entspricht [193].

Es ergibt sich die nachfolgende Beziehung zwischen den Feldern:

$$\psi = \psi_{\text{Apertur}} + \psi_{\text{komp}} \cdot \quad (6.3)$$

Dies kann als eine Formulierung des Babinet-Prinzips für skalare Felder in der Kirchhoff'schen Näherung angesehen werden.

Für einen unendlich dünnen, ideal leitenden, ebenen Schirm in der Ebene $z = 0$ und seine komplementäre Öffnung lässt sich eine weitere

Formulierung angeben. Das ursprüngliche sowie das komplementäre Beugungsproblem werden dabei durch den Quellterm und die Schirme S_{Apertur} und S_{komp} definiert. Die auftretenden Felder werden hierbei gemäß

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{E}' \quad \text{und} \quad (6.4)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^0 + \mathbf{B}' \quad (6.5)$$

in jeweils zwei Bestandteile zerlegt: \mathbf{E}^0 und \mathbf{B}^0 sind die vom Quellterm erzeugten Felder in Abwesenheit eines Schirms oder sonstigen streuenden oder beugenden Objekts. \mathbf{E}' und \mathbf{B}' bezeichnen hingegen die gestreuten Felder, welche man bei Existenz des Schirms beobachten kann.

Für die Apertur S_{Apertur} sind die Felder mit $\mathbf{E}_{\text{Apertur}}^0$ und $\mathbf{B}_{\text{Apertur}}^0$ gegeben. Entsprechend ergeben sich für den komplementären Schirm mittels Substitution $\mathbf{E}_{\text{komp}}^0 = c\mathbf{B}_{\text{Apertur}}^0$ und $\mathbf{B}_{\text{komp}}^0 = -\mathbf{E}_{\text{Apertur}}^0/c$.

Bei diesem komplementären Problem ist somit der Schirm durch das exakte Komplement des ursprünglichen Schirms gegeben, die Felder hingegen weisen in den beiden Fällen entgegengesetzte Polarisations-eigenschaften auf. Mittels Integration über die komplementäre Fläche S_{komp} und unter Ausnutzung der Linearität der Maxwell-Gleichungen gelangt man schließlich zum Babinet-Prinzip in Vektorform für einen unendlich dünnen, ideal leitenden, ebenen Schirm, welches in vielen Fällen als ausreichend gute Näherung anzusehen ist:

$$\mathbf{E} - c\mathbf{B}_{\text{komp}} = \mathbf{E}^0 \quad \text{und} \quad (6.6)$$

$$\mathbf{B} + \mathbf{E}_{\text{komp}}/c = \mathbf{B}^0. \quad (6.7)$$

In Abbildung 6.2 ist abschließend ein Beispiel einer nach Babinet äquivalenten Geometrie graphisch dargestellt. Sie bildet die Grundlage der im zweiten Abschnitt dieses Kapitels diskutierten optischen Babinet-Antenne. Hierbei wird ein rechteckiger Schlitz in einem ausgedehnten Metallfilm mit einem metallischen Stab verglichen. Vertauscht man,

wie oben diskutiert, die Polarisation derart, dass das magnetische Feld $H = B/\mu$ parallel zum Schlitz und das komplementäre elektrische Feld E parallel zum Stab ausgerichtet sind, so ergibt sich das identische Beugungsbild.

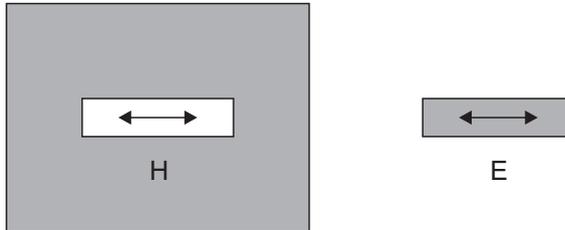


Abbildung 6.2: Komplementäre und nach dem Prinzip von Babinet äquivalente Systeme, welche im Folgenden die Grundlage für die Diskussion rechteckiger Aperturen als Babinet-Komplement zu den im bisherigen Teil der Arbeit diskutierten linearen Stabantennen darstellen.

6.1.2 Das Babinet-Prinzip im Kontext plasmonischer Systeme

Das Babinet-Prinzip besitzt also seinen Ursprung in der Optik. Später wurde es jedoch in Form von Aperturantennen in der Hochfrequenztechnik theoretisch und experimentell untersucht [194] und spielt dort auch heute noch eine zentrale Rolle [4, 5]. 1946 führte H.G. Booker das Babinet-Prinzip für HF-Anwendungen explizit ein und machte einige aus heutiger Sicht interessante Feststellungen [195]. So ist das Babinet-Prinzip zur Beschreibung komplementärer Strukturen über den Umweg der Hochfrequenztechnik nun wieder bei optischen Frequenzen angekommen. In seiner ursprünglichen Form lag keine Beachtung auf der Polarisation, welche jedoch für Antennenanwendungen und damit auch für die in dieser Arbeit relevanten optischen Antennen von großer Bedeutung ist. So geht Booker darauf ein, dass das elektrische Feld der einfallenden Welle parallel zur Stabantenne ausgerichtet sein

muss, während für die komplementäre Schlitzantenne das magnetische Feld parallel zum Schlitz orientiert sein muss, um den gewünschten Spannungsabfall über dem Schlitz zu erzielen – eine Tatsache, wie wir sie auch im Laufe dieses und des nächsten Kapitels beobachten und diskutieren werden. Er weist darauf hin, dass entsprechende Schirme, deren geometrische Abmessung vergleichbar oder kleiner der Wellenlänge sind, im Bereich der Optik zum damaligen Zeitpunkt noch nie betrachtet worden waren. Dies sollte sich durch den technischen Fortschritt bezüglich der Herstellungsmethoden im Nanometerbereich in den letzten Jahren ändern, sodass zum heutigen Zeitpunkt das Babinet-Prinzip für plasmonische Systeme zumindest bis zum infraroten Spektralbereich gut zugänglich ist.

Booker stellt in seiner Arbeit drei wesentliche Anforderungen für die Nutzung des Babinet-Prinzips im Hochfrequenzbereich auf. So soll der Schirm

- eben
- perfekt leitfähig
- unendlich dünn

sein. Durch Rotation des Systems um 90° trägt man der notwendigen Vertauschung der elektrischen und magnetischen Feldkomponenten der einfallenden Welle Rechnung.

Das Babinet-Prinzip berücksichtigt dabei keinerlei Resonanzeffekte, welche jedoch im Zusammenhang mit nanoskaligen Strukturen eine zentrale Rolle spielen. Die bislang in dieser Arbeit beschriebenen Resonanzen linearer Antennen beruhen im Wesentlichen auf elektrischen Dipolresonanzen, während andere Arten von Nanostrukturen wie *split ring Resonatoren* (SRR) ein magnetisches Dipolmoment aufweisen [196]. Bethe und später Bouwkamp zeigten, dass sich Öffnungen in einem perfekt leitenden Schirm wie eine Superposition elektrischer und magnetischer Dipolmomente verhalten [197, 198], was die Grundlage für Ebbesens *et al.* Beobachtung außergewöhnlicher Transmission

durch ein Array von Nanolöchern darstellte [199]. Eine vergleichbare Arrayanordnung konnte für Raman-Experimente genutzt werden [200], in denen die Löcher zu hohen lokalisierten Feldern führen. Die elastischen Streuspektren von Nanolocharrays wurden experimentell unter Berücksichtigung der Polarisation von Alaverdyan *et al.* [201] untersucht.

Die Komplementarität von Reflexions- und Transmissionseigenschaften für die ursprüngliche und die invertierte Struktur, wie sie im ursprünglichen Kontext des Babinet-Prinzips betrachtet werden, findet sich insbesondere für Metaoberflächen wieder. Hierfür erfolgte bislang auch die Mehrzahl numerischer und experimenteller Untersuchungen. Die dabei am häufigsten untersuchte Struktur stellt wiederum der SRR bzw. sein Komplement c-SRR dar [202, 203]. Darüber hinaus existiert eine Vielzahl an Strukturformen, welche im Laufe der letzten Jahre als Grundbausteine von Metamaterialien numerisch und experimentell untersucht wurden [204–206]. Im Zentrum des Interesses lag zumeist die Beschreibung der magnetischen Felder und ihres Resonanzverhaltens [207–209]. Des Weiteren wurde die Polarisationsabhängigkeit elliptischer Arrays [210] sowie das Transmissionsverhalten einzelner Aperturen in vorwiegend mehreren hundert nm dicken, d. h. opaken Metallfilmen betrachtet [211].

Neben durchgängigen Schlitzten wurden auch einzelne Vertiefungen, bei denen die Schlitztiefe kleiner als die Filmdicke ist, in metallischen Silberfilmen mittels Kathodolumineszenz untersucht [212].

Wie bei den stabförmigen Antennen spielen auch bei den invertierten Strukturen Kopplungseffekte eine wesentliche Rolle. Dabei auftretende Hybridisierungseffekte sowie durch die Komposition aus inversen und nicht-invertierten Strukturen zur Kopplung elektrischer und magnetischer Dipolmomente entstehende Resonanzen wurden von Ögüt *et al.* bzw. Hentschel *et al.* [213, 214] behandelt.

Im Hinblick auf potentielle Anwendung spielen die Fokussierung und die Lokalisierung von Licht eine zentrale Rolle [215, 216]. Bio-

und Brechungsindexänderungssensorik sind weitere mögliche Einsatzgebiete nanoskaliger Aperturen [217–220].

Im Kontext der Aluminium-Plasmonik sei an dieser Stelle noch auf numerische Untersuchungen an dreieckigen Schlitzen [221] und auf die Beobachtung nichtlinearer Effekte verwiesen [222, 223]. Dabei konnte gezeigt werden, dass das in dieser Arbeit an Stäben gezeigte kritische Temperaturverhalten, welches zu einem Aufschmelzen der Struktur führen kann (vgl. Kapitel 4.3.3), für flächiges Aluminium mit kleinsten Öffnungen umgangen werden kann [223].

Zusammengefasst lässt sich also festhalten, dass die durchgeführten Analysen zeigen, dass das Babinet-Prinzip qualitativ auch für optische Frequenzen gelten kann. Der Schwerpunkt – insbesondere der experimentellen Arbeiten aufgrund der Fertigungsanforderungen – lag auf Metamaterialien und dem infraroten Spektralbereich.

6.2 Numerische Berechnung der Nah- und Fernfeldantwort

Betrachtet man erneut die Anforderungen nach Booker zur Anwendung des Babinet-Prinzips gemäß Abschnitt 6.1.2, so fällt auf, dass für plasmonische Nanostrukturen die erste und dritte Anforderung in guter Näherung als erfüllt angesehen werden können. Die Forderung nach perfekter Leitfähigkeit ist, wie in Kapitel 2.3 diskutiert, aufgrund der nicht mehr zu vernachlässigenden Eindringtiefe des elektrischen Feldes bei optischen Frequenzen jedoch nicht mehr gewährleistet. Dies und die materialspezifischen Besonderheiten von Aluminium, wie sie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden, sollen in diesem Abschnitt numerisch untersucht werden. Dabei steht die vergleichende Untersuchung der Komplementarität unter Berücksichtigung einer Polarisationsdrehung um 90° für den sichtbaren Bereich im Vordergrund.

Grundlage der im Folgenden dargestellten Ergebnisse der FDTD-Simulationen ist das in Kapitel 5.1.1 vorgestellte Modell. An die Stelle

eines metallischen Quaders tritt nun ein ausgedehnter Aluminiumfilm mit einer darin befindlichen Öffnung mit rechteckiger Grundfläche. Alle anderen Größen bleiben erhalten. Die Substrateigenschaften sowie die verwendeten dielektrischen Funktionen entsprechen den Werten der Simulation der nicht-invertierten linearen Stabantennen. So bleibt auch die Metalldicke mit 30 nm unverändert. Die Anregung erfolgt wiederum von der Substratseite in Form einer ebenen Welle.

Um die Vergleichbarkeit mit den nicht-invertierten Strukturen sicherstellen zu können, beschränken sich die nachfolgenden Simulationen auf einzelne rechteckige Öffnungen im Metallfilm als Komplement zu einzelnen metallischen Stäben. Wie in Kapitel 5.9 gezeigt, kann eine Verkapselung vor einer Oxidation der Strukturen schützen. Aus diesem Grund und um die Komplementarität im Sinne des Babinet-Prinzips in den Vordergrund zu stellen, werden nur Antennen und Aperturen ohne Oxidschicht betrachtet. Eine solche Oxidhülle würde wiederum zu einer Verringerung der Intensität im Fernfeld sowie einer spektralen Verschiebung der Resonanz führen.

Zunächst soll eine der grundlegenden Aussagen des (erweiterten) Babinet-Prinzips für Aluminium-Nanoantennen und -aperturen anhand der Drehung der Polarisation des einfallenden Feldes überprüft werden. Dazu erfolgt für eine Länge von 100 nm, Breite von 30 nm und Höhe von 30 nm die Anregung parallel und senkrecht zur Hauptachse der jeweiligen Struktur. Die Ergebnisse für die Fernfeldresonanz sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

Entsprechend des Babinet-Prinzips erfordert die Stabantenne für eine effiziente Kopplung die Ausrichtung des elektrischen Feldvektors der einfallenden Welle parallel zu ihrer Hauptachse. Die schlitzförmige Öffnung hingegen zeigt erst bei einer Rotation des elektrischen Feldes um 90° ein merkliches Resonanzverhalten. Es ist leicht zu erkennen, dass in diesem Vergleich die prinzipielle Idee zwar bestätigt wird, die quantitative Übereinstimmung bezüglich Betrag und spektraler Resonanzlage jedoch gewisse Defizite aufweist. Die zugehörigen elektrischen und magnetischen Nahfelder für $\omega = \omega_{\text{res}}$ sind in den Abbildungen 6.4

und 6.5 zu sehen. Auch hier lässt sich die qualitative Gültigkeit des Babinet-Prinzips erkennen.

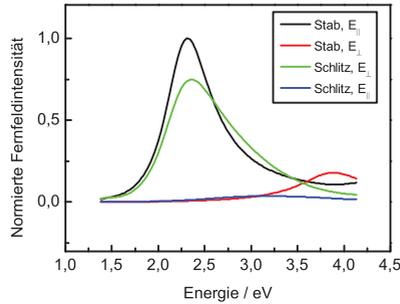


Abbildung 6.3: Vergleich der Fernfeldantwort einer linearen Stabantenne und ihres Komplements mit Länge 100 nm und Breite und Höhe je 30 nm bei paralleler und senkrechter Ausrichtung des E-Feldes relativ zur Hauptachse.

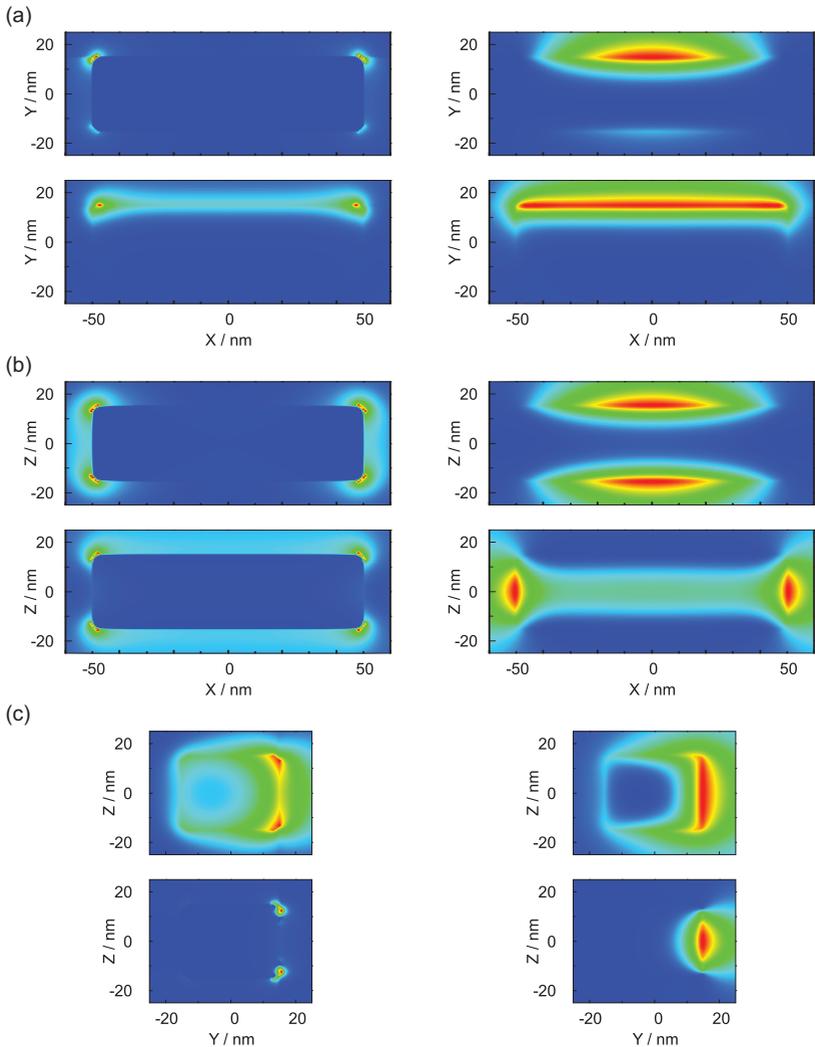


Abbildung 6.4: Qualitative Darstellung der räumlichen Verteilung des elektrischen (linke Spalte) und magnetischen (rechte Spalte) Nahfelds gemäß Abbildung 6.3 für eine Stabantenne. (a) xy-Ebene, (b) xz-Ebene, (c) yz-Ebene. Die longitudinale Anregung ist jeweils oben, die transversale unten dargestellt. Die Intensität ist auf das jeweilige Maximum normiert.

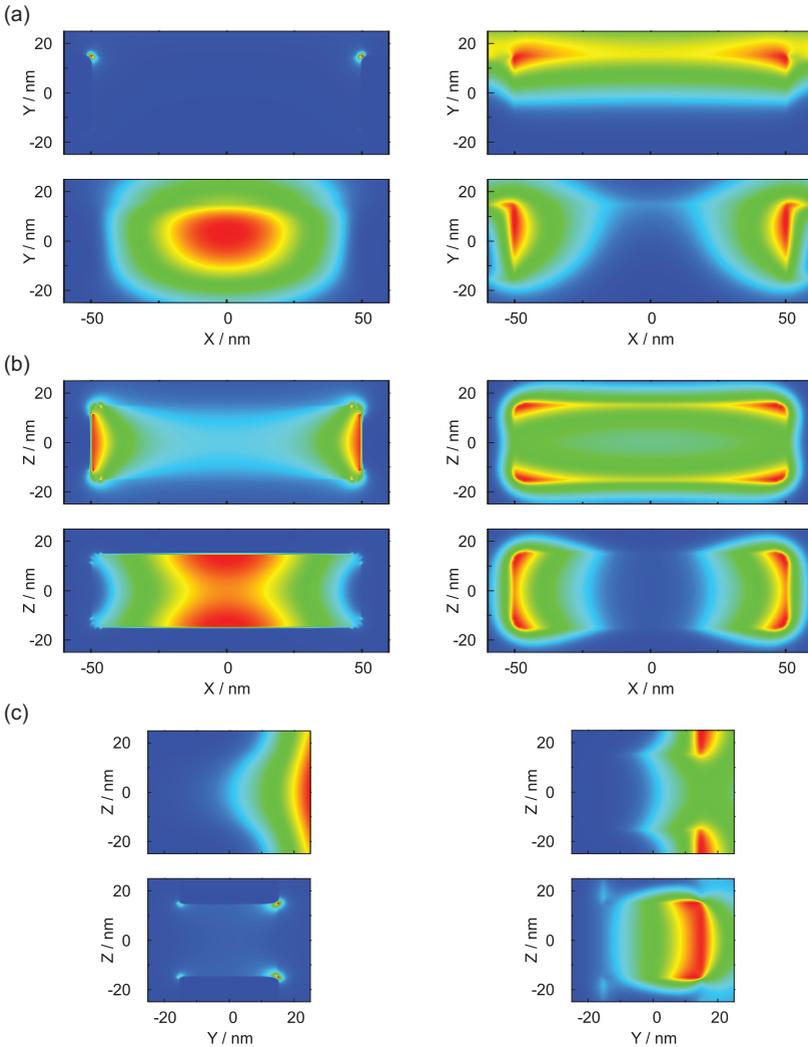


Abbildung 6.5: Qualitative Darstellung der räumlichen Verteilung des elektrischen (linke Spalte) und magnetischen (rechte Spalte) Nahfelds gemäß Abbildung 6.3 für eine Aperturantenne. (a) xy -Ebene, (b) xz -Ebene, (c) yz -Ebene. Die longitudinale Anregung ist jeweils oben, die transversale unten dargestellt. Die Intensität ist auf das jeweilige Maximum normiert.

Berücksichtigt man auch die absoluten Werte der Nahfeldintensität, so zeigt sich, dass die elektrische Komponente hierbei für Stäbe und Schlitze mehr als fünf Größenordnungen größer ist als die magnetische, das Nahfeld also im Wesentlichen elektrischer Natur ist. Hierbei spielt keine Rolle, ob sie transversal oder longitudinal angeregt werden. Es dominiert stets das elektrische Feld. Beide Felder sind dann betragsmäßig am größten, wenn die Anregung wie oben dargestellt erfolgt, d. h. für die Stäbe mit der elektrischen Komponente der einfallenden Welle entlang der langen Achse, für Schlitze entlang der kurzen Achse. Im weiteren Verlauf der Arbeit liegt bei den hier untersuchten linearen Strukturen der Fokus daher eher auf der elektrischen Feldkomponente.

Wie zu erwarten, ist die räumliche Lokalisierung der elektrischen und magnetischen Felder für alle Konfigurationen um 90° relativ zueinander verdreht. Für die longitudinal angeregte Stabantenne ist das elektrische Feld an den Enden lokalisiert, das magnetische Feld an den Seiten. Die invertierte Struktur weist bei transversaler Anregung ein erhöhtes elektrisches Feld auf, das sich im Wesentlichen in der Mitte des Schlitzes befindet, während hier das magnetische Feld an den Enden im Bereich der größten Krümmung des Metalls anzutreffen ist. Darüber hinaus fällt auf, dass beide Felder aufgrund der Anregung von der Substratseite hin zur Glas-Metall-Grenzfläche verschoben sind.

Neben diesen grundsätzlichen qualitativen Erkenntnissen soll die Fernfeldantwort individueller Stab- und Aperturantennen als Funktion der Länge bei ansonsten identischen Dimensionen untersucht werden. Dazu wird in Abbildung 6.6 für Längen von 30 bis 200 nm die jeweilige Resonanzenergie ermittelt und gegenübergestellt.

Für die Schlitzstrukturen zeigt sich eine kontinuierliche Verringerung der Resonanzenergie mit zunehmender Armlänge, wie wir es bereits für die nicht-invertierten Strukturen in den vorangegangenen Kapiteln gesehen haben. Erneut ist ein Sprung in der spektralen Resonanzlage für die längste Struktur in Folge des Interbandübergangs zu beobachten. Der Vergleich mit den Einarm-Antennen zeigt, dass der Verlauf der Resonanzenergie ähnlich, jedoch keinesfalls identisch verläuft. Im

Sichtbaren ist die Stabresonanz mehrheitlich spektral rot verschoben, d. h. bei geringeren Energien anzutreffen. Sie führen jedoch zu einer stärker gekrümmten armlängenabhängigen Resonanzkurve, sodass für die kleinsten hier betrachteten Strukturen, welche ihre Resonanz an der Grenze zum oder bereits im UV haben, die Resonanz bei höheren Energien auftritt. Hier spielen zwei Ursachen eine Rolle. Zum einen tritt für die Schlitzantennen der vorhandene Aluminiumfilm etwas stärker in den Vordergrund und mit ihm die Absorption im UV, welche das weitere spektrale Schieben etwas mindert. Dies spielt vermutlich jedoch eine eher untergeordnete Rolle im Vergleich zum zweiten Punkt, der auf die relative Geometrieänderung zurückzuführen ist. Als nahezu unendlich ausgedehnter Film ändert sich das Metallvolumen für die Schlitz-Konfiguration nur geringfügig, während es sich für die Stabantenne linear mit der Länge verringert. Eng damit verknüpft ist die Abhängigkeit der Resonanzenergie von der Plasmonlänge, welche für den Schlitz nicht unerheblich von der endlichen Breite der Struktur abhängt. Dies wird im nächsten Abschnitt näher diskutiert, wenn nicht nur die Länge, sondern auch die Breite der invertierten Antenne variiert wird.

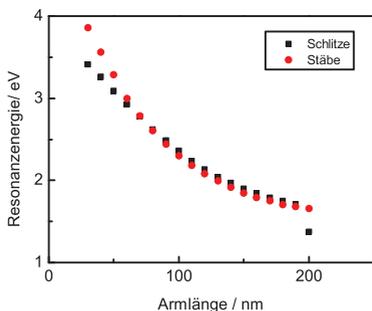


Abbildung 6.6: Vergleich der Resonanzenergie der Fernfeldantwort von Stabantennen aus Aluminium und Aperturen in einem geschlossenen Aluminiumfilm. Die Höhe und Breite der Strukturen betragen jeweils 30 nm.

Abbildung 6.7 gibt schließlich einen Überblick über die Resonanzenergie für Schlitzantennen aus Aluminium unterschiedlicher Breite als Funktion ihrer Länge. Es ist zu erkennen, dass die Resonanz für alle untersuchten Breiten mit zunehmender Schlitzlänge zu kleineren Energien schiebt, wobei im Sinne eines kleineren Aspektverhältnisses eine breitere Struktur eine höhere Resonanzenergie zur Folge hat. Alternativ bedeutet eine größere Schlitzbreite eine größere Spaltweite und damit eine geringere Kopplung, welche für nicht-invertierte Zweiarm-Antennen eine spektrale Blauverschiebung bewirkt. Wie für Einarm- und gekoppelte Zweiarm-Antennen zeigt sich auch für die Schlitzstrukturen der Einfluss des Interbandübergangs bei 1,5 eV in Form einer spektralen Resonanzlücke für die Fernfeldantwort.

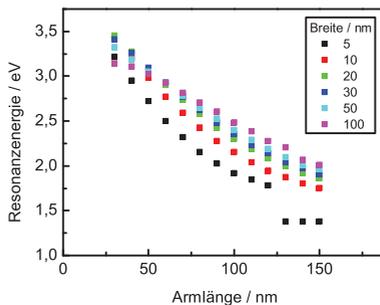


Abbildung 6.7: Resonanzenergie der Fernfeldantwort von Nanoaperturen in einem geschlossenen Aluminiumfilm für unterschiedliche Schlitzbreiten als Funktion der Länge. Die Höhe beträgt 30 nm.

Unterhalb einer Armlänge von 70 nm kommt es – zunächst für die breitesten Strukturen – zu einer Abweichung der Resonanzenergie von dem durch das Aspektverhältnis nahegelegten spektralen Schieben. Mit kleiner werdender Schlitzlänge ergibt sich eine geringere Zunahme der Resonanzenergie wie es bereits Abbildung 6.6 ansatzweise zu entnehmen war. Je breiter die Struktur, desto stärker ist dieses Abknicken der Resonanzkurve ausgeprägt. Für die breiteste untersuchte Struktur

mit $B = 100 \text{ nm}$ hat dies zur Folge, dass die ursprünglich kurzweiligste Resonanzantwort bei einer Länge von 30 nm nun die kleinste Resonanzenergie aufweist. Dies ist nicht durch das Aspektverhältnis zu erklären. Dieses beschreibt den Verlauf der Resonanzenergie lediglich in einem eingeschränkten Armlängenbereich. Hier gilt es, das Konzept der Plasmonlänge näher zu betrachten. Gemäß Abbildung 6.8 ergibt sich die Plasmonlänge für eine stabförmige Einarm-Antenne in guter Näherung allein durch ihre Länge, während sie für die Schlitzantenne in erster Näherung der Summe von Länge und Breite entspricht. Letzteres sorgt also dafür, dass bei einer breiteren Schlitzstruktur der die resonante Mode charakterisierende Strompfad um die Struktur herum vergrößert ist. Dies wirkt der Idee des Aspektverhältnisses entgegen und sorgt letztlich dafür, dass die Resonanzverschiebung als Funktion der Länge weniger stark ausgeprägt ist, sobald die Länge ungefähr gleich oder gar geringer als die Breite ist. Letzteres entspricht einer transversalen Anregung, was zur Ausbildung einer im Vergleich zur longitudinalen Anregung anderen Mode führt.

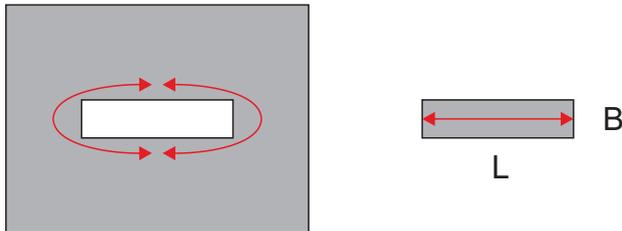


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung der Rolle der Plasmonlänge (rot) für eine Stab- und Schlitzantenne der Länge L und Breite B .

Der Vollständigkeit halber sei noch ein kurzer Hinweis auf die zu den gekoppelten Zweiarm-Antennen komplementären Strukturen gegeben. Invertiert man diese, so ergeben sich zwei entlang ihrer Hauptachse und damit parallel zum Magnetfeld durch einen Metallsteg getrennte

Aperturöffnungen. Die zugehörige Fernfeldantwort sowie Nahfelder sind Abbildung 6.9 zu entnehmen.

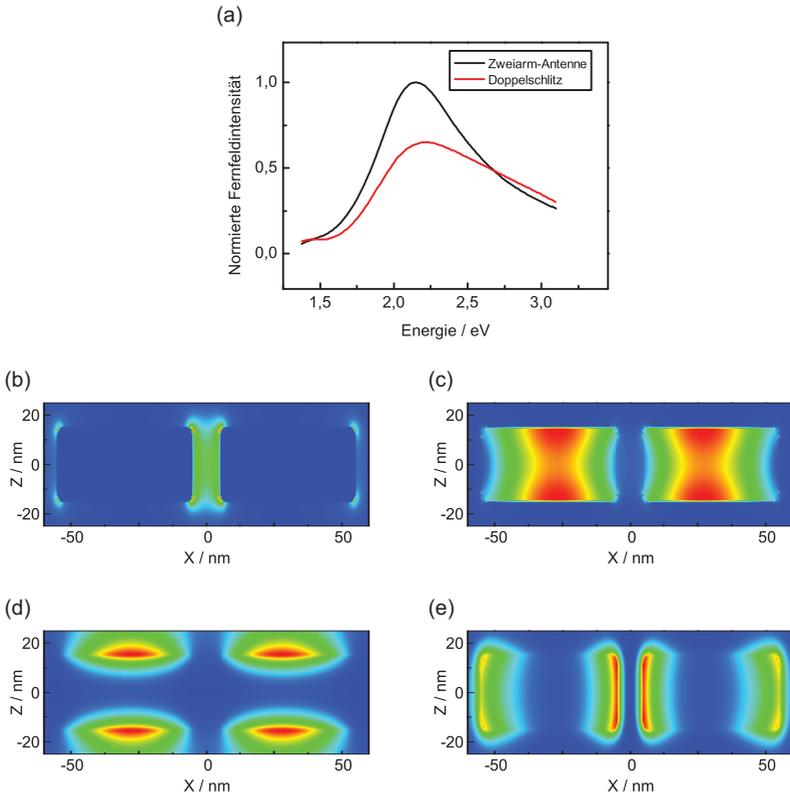


Abbildung 6.9: (a) Fernfeldantwort einer nicht-invertierten 100nm Zweiarms-Antenne und ihrer komplementären Struktur. (b) und (c) stellen die qualitative räumliche Verteilung des elektrischen, (d) und (e) die des magnetischen Feldes im Resonanzfall dar. Diese sind jeweils auf ihr Maximum normiert.

Wie für die individuellen Strukturen ist auch die Fernfeldantwort der doppelten Schlitzstruktur geringfügig spektral blau verschoben, spektral breiter und ihre Intensität geringer als bei ihrem nicht-invertierten Analogon. Im Vergleich mit der einzelnen Schlitzantenne zeigt sich eine

spektrale Rotverschiebung, welche auf die Kopplung zwischen beiden Öffnungen zurückzuführen ist. Diese Kopplung äußert sich auch in der räumlichen Verteilung des elektrischen und magnetischen Feldes. Hier ergibt sich für das elektrische Feld eine leichte räumliche Verschiebung von der Mitte der Öffnung hin zum metallischen Steg zwischen den beiden Aperturen. Ebenso ist das magnetische Feld im zentralen Bereich der Struktur höher als an den Enden, ohne jedoch einen räumlichen Überlapp der Felder beider Schlitze zu bewirken. Im Gegensatz zu den gekoppelten Zweiarm-Antennen, welche eine Feldüberhöhung im Antennenspalt zeigen, sind die Feldamplituden für die Schlitzantennen im gekoppelten Zustand sogar geringer als bei den einzelnen Öffnungen. Die Kopplung bewirkt also keine zusätzliche Intensitätserhöhung im Nahfeld.

Vielmehr lässt sich somit sagen, dass das für Zweiarm-Strukturen wesentliche Merkmal der Kopplung mittels Hybridisierung zweier plasmonischer Moden die Aussagen des Babinet-Prinzips beeinflusst und es an seine Grenzen treibt.

Die in diesem Kapitel untersuchten Schichtdicken betragen 30 nm. Durch die zu beobachtende Resonanzverschiebung mit zunehmender Schlitzlänge sowie durch die berechnete Nahfeldverteilung, kann man davon ausgehen, dass hier Resonanzeffekte in der Ebene auftreten und nicht auf vertikale Fabry-Pérot-Resonanzen zurückzuführen sind, wie sie unter anderem von Porto *et al.* theoretisch untersucht wurden [224]. Diese wären bei konstanter Schichtdicke unabhängig von der Schlitzgeometrie und würden größere Schichtdicken erfordern [207]. Nach [3] existiert eine Grenzwellenlänge λ_{grenz} überhalb derer Licht nicht als geführte Mode (TE_{11}) durch die Öffnung transmittiert werden kann: $\lambda_{\text{grenz}} \simeq 3,42 r$ mit r dem Radius des Lochs. Licht, welches transmittiert wird, basiert dann vielmehr auf dem Tunneln von Photonen aufgrund evaneszenter Felder, welche den Metallfilm durchdringen. Es weist nur eine geringe Intensität auf, was aufgrund der geringen Grundfläche unter Berücksichtigung der Beobachtung Bethes, dass die transmittierte Leistung proportional zu $(r/\lambda)^4$ ist, wenig verwunderlich ist [197].

6.3 Zusammenfassung

Aus Gleichung (6.6) wird ersichtlich, dass im Resonanzfall, d. h. für $E, c \mathbf{B}_{\text{komp}} \gg E^0$, das gesamte elektrische Feld der Ausgangskonfiguration identisch mit dem gesamten Magnetfeld der komplementären Konfiguration sein muss. Dies lässt sich auch bei den hier betrachteten komplementären resonanten Strukturen zumindest qualitativ in guter Näherung beobachten. Allerdings überwiegt für beide Konfigurationen der elektrische Charakter der Nahfeldresonanz und die beobachteten spektralen Unterschiede sowie die Intensitätsabnahme zeigen deutlich, dass das Babinet-Prinzip zur Beschreibung komplementärer Strukturen hier an seine Grenzen stößt. Dies wird offensichtlich, wenn man nicht nur die Einarm-Antennen und ihr Komplement, sondern auch die gekoppelten Zweiarml-Antennen mit ihrer dazu invertierten Struktur vergleicht.

Für eine resonante Transmission im kurzwelligen Spektralbereich erfordern entsprechende Aperturen sehr kleine Abmessungen, was nach Bethe jedoch einen verschwindend geringen Leistungsfluss nach sich zieht. Hier bietet Aluminium aufgrund seiner hohen Plasmafrequenz das Potential, die detektierbare Leistung zu erhöhen. Bei identischer Resonanzfrequenz können die Strukturen größer ausgelegt werden als bei anderen Metallen, was somit den optischen Durchsatz erhöht.

Auch wenn Nanostrukturen aus Gold auf den längerwelligen Bereich im Sichtbaren und Infrarot beschränkt sind, werden sie jedoch in der Regel aus herstellungstechnischer Sicht zu bevorzugen sein. Daher wird im folgenden Kapitel eine ausführliche numerische und experimentelle Untersuchung von Nanoschlitzantennen aus Gold vorgestellt. Hier finden sich auch weitere Details zur Polarisationsabhängigkeit, Höhenvariation und zur Intensität im Resonanzfall. Darüber hinaus erfolgt eine Auseinandersetzung zur Realisierung der den Simulationen zugrunde liegenden Modellierung der Schlitzstrukturen.

7 Optische Schlitzantennen aus Gold

Nachdem im letzten Kapitel invertierte Aluminiumschlitzantennen numerisch untersucht worden sind, führt dieses Kapitel dies für Goldstrukturen fort. Das Ziel dabei ist eine kritische Auseinandersetzung mit den Grenzen der Beschreibung komplementärer plasmonischer Strukturen auf Grundlage des Babinet-Prinzips. Hierfür erfolgt sowohl eine ausführliche numerische Untersuchung der Strukturen als auch deren reale Herstellung und experimentelle Charakterisierung. Zunächst wird das numerische Modell zur Beschreibung der Geometrie vorgestellt und der Einfluss von Abrundungen und Substrat hinterfragt sowie die Polarisationsabhängigkeit der Antennenantwort untersucht. Danach erfolgt die Untersuchung der Streueigenschaften bei Variation der Länge, Breite und Höhe der Schlitzantennen. Es folgt eine Darstellung des Nahfelds. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Herstellung resonanter Schlitzantennen sowie deren optische Charakterisierung vorgestellt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage zur Diskussion der Gültigkeit des Babinet-Prinzips bei optischen Frequenzen am Beispiel nanoskaliger Goldstrukturen in optisch dünnen Schichten.

7.1 Das Simulationsmodell

Zunächst gilt es, ein geeignetes geometrisches Modell zur Simulation der invertierten Schlitzstrukturen auszuwählen. Hierzu wurden fünf verschiedene Arten näher betrachtet, welche in Abbildung 7.1 dargestellt sind. Dabei handelt es sich um (a) eine rechteckige Öffnung im Goldfilm ohne jegliche Abrundung, (b) eine Öffnung, bei dem die vier Ecken zylinderförmig abgerundet sind, (c) eine komplette Abrundung aller Ecken und Kanten, (d) eine innen in die Öffnung hineinragende Abrundung und (e) eine Abrundung der Kanten an der Luft-Metall-Grenzschicht.

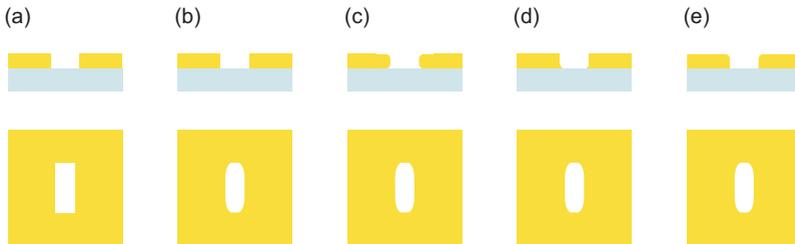


Abbildung 7.1: Mögliche Geometrie-Konfigurationen für das Simulationsmodell für Schlitzantennen. Oben: Querschnitt, unten: Aufsicht. (a) Rechteck ohne Abrundung, (b) vertikale Abrundung der Ecken, (c) wie (b) mit zusätzlicher horizontaler Abrundung an Ober- und Unterseite des Goldfilms, (d) inverse horizontale Abrundung nur unten, (e) horizontale Abrundung nur an der Oberseite.

Konfiguration (a) ist die simpelste Form des Schlitzes, entspricht jedoch aufgrund der Fabrikationstoleranzen am wenigsten der realen Struktur und führt wegen der nicht abgerundeten Ecken und Kanten zu künstlich überhöhten Feldern und einer rot verschobenen Resonanz aufgrund der größeren Distanz der Ladungsschwerpunkte. Ähnliches gilt im Fall (d), bei dem die stärkste Rotverschiebung aufgrund des in den Bereich des Schlitzes hineinragenden spitz zulaufenden Metalls. Darüber hinaus sind hier die Intensitäten wegen des Blitzableitereffekts verfälscht. Die Konfigurationen (b), (c) und (e) liefern vergleichbare Ergebnisse, wobei (c) die kurzweiligste Resonanz ergibt.

Die Anzahl der verwendeten Elemente zur Konstruktion der Toroide für (c) bis (e) zur Modellierung der inneren Abrundungen sowie eine geringfügige Änderung des Krümmungsradius hatten hierbei keinen erkennbaren Einfluss auf die spektrale Lage und Intensität der Resonanz. Wie bei den nicht-invertierten Strukturen führt das Substrat zu einer deutlichen spektralen Rotverschiebung und einer Änderung der Streuamplitude.

Insgesamt liefert Modell (b) mit seinen senkrechten Flanken und abgerundeten Ecken die realistischste Geometrie, sodass für alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse diese Konfiguration verwendet wird. Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass je runder die Struktur ist, desto höher die Resonanzenergie liegt. Dies bestätigt sich auch bei Vergleichssimulationen mit elliptischer statt rechteckiger Grundfläche.

7.2 Numerische Berechnung der Fernfeldantwort

Das Verhalten optischer Antennen im Fernfeld stellt eine ihrer zentralen Eigenschaften dar. Hierfür soll wiederum das Streuverhalten als Funktion der Wellenlänge, aber auch der Anregungspolarisation untersucht werden. Wie wir in Kapitel 6.2 gesehen haben, ist letztere für Schlitzstrukturen entlang der kurzen Achse zu wählen, wenn eine effektive Ankopplung erzielt werden soll.

7.2.1 Polarisationsabhängigkeit

Die Abhängigkeit der maximalen Streuintensität und der zugehörigen Resonanzenergie von der Polarisation des einfallenden elektrischen Feldes ist in Abbildung 7.2 zu sehen. Der maximale Streuquerschnitt folgt für alle untersuchten Strukturgrößen einem \cos^2 -förmigen Verlauf. Das Maximum ist für 90° , d. h. senkrecht zur langen Achse des Schlitzes, zu finden. Je mehr das elektrische Feld entlang der langen Achse ausgerichtet ist, desto weniger stark kann es in den Schlitz eindringen und desto geringer fällt die Streuung aus, bis schließlich bei 0° nur noch die schwache spektral blau verschobene Resonanz zu beobachten ist. Für optisch dicke Aluminiumfilme wird diese auf eine

lokalisierte evaneszente – im Vergleich zur propagierenden – Mode im Schlitz zurückgeführt [225]. Die größte effektive Plasmonlänge und damit die geringste Resonanzenergie ergibt sich unter 90° . Aufgrund der endlichen Strukturbreite kommt es bei nicht perfekter Ausrichtung des einfallenden elektrischen Feldes zunächst zu einer leichten spektralen Blauverschiebung, ehe die Resonanz für 0° in die höherenergetische transversale Mode springt. Hier reicht bereits eine leichte Drehung um 10° aus, um eine wesentliche Feldkomponente senkrecht zum Schlitz

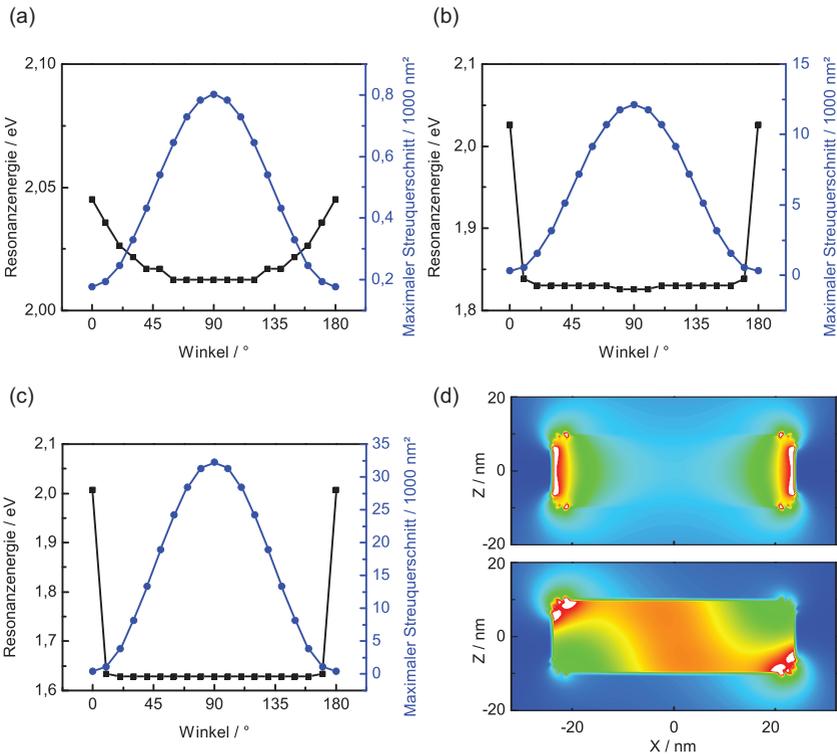


Abbildung 7.2: Polarisationsabhängige Resonanzenergie und maximaler Streuquerschnitt für Schlitz unterschiedlicher Länge: (a) 30 nm, (b) 60 nm und (c) 90 nm. Breite 20 nm, Höhe 30 nm. 0° entspricht der Anregung entlang der langen, 90° entlang der kurzen Achse. (d) zeigt die Feldverteilung für die Geometrie aus (b) unter 0 und 10° .

zu bewirken (Abbildung 7.2 (d)) und somit die Resonanzenergie dem Fall der senkrechte Anregung anzunähern. Je unterschiedlicher die spektrale Lage der longitudinalen und transversalen Mode aufgrund eines größeren Aspektverhältnisses der gewählten Geometrie ausfällt, desto stärker ist die zugehörige spektrale Verschiebung.

7.2.2 Einfluss der Metalldicke

Ein weiterer zentraler Punkt, der auch aus experimenteller Sicht von Bedeutung ist, ist die Dicke der Schicht, in der sich die Schlitzstruktur befindet. Dazu stellt Abbildung 7.3 (a) die berechnete Resonanzlage für Schlitz unterschiedlicher Metalldicke dar.

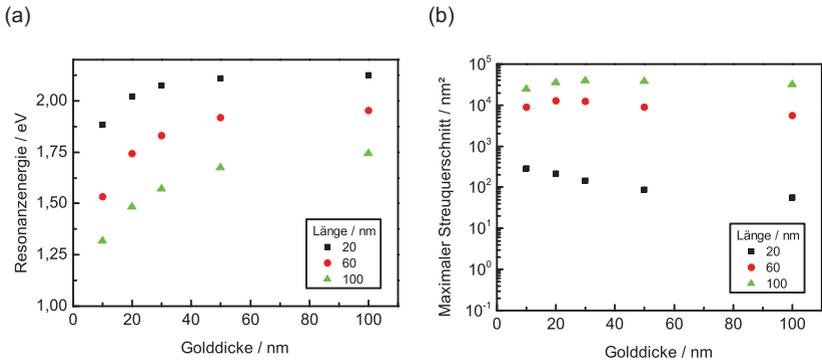


Abbildung 7.3: Einfluss der Goldfilmdicke auf die spektrale Lage und den maximalen Streuquerschnitt der Schlitzantennen-Resonanz für unterschiedliche Schlitzlängen. Die Breite des Schlitzes beträgt 20 nm.

Mit zunehmender Metalldicke ergibt sich eine spektrale Blauverschiebung der zu beobachtenden Resonanz, wobei sich deren spektrale Breite nur geringfügig verringert, sodass die Güte insgesamt einen ähnlichen Verlauf wie die Resonanzenergie aufweist und somit mit zunehmender Metalldicke ansteigt.

Die zugehörige Streuintensität ist in Abbildung 7.3 (b) zu sehen. Hier ergibt sich zunächst eine erhöhte Streuamplitude mit größer werdender Dicke. Ab einer gewissen Schichtdicke reduziert sie sich jedoch wieder.

Für längere Strukturen ist die maximale Streuung für größere Dicken zu beobachten, für kleinere Schlitzlängen sind für eine möglichst hohe Streuamplitude geringere Dicken zu wählen. Für die kleinste betrachtete Struktur mit $L = 20$ nm ergibt sich eine kontinuierlich mit der Dicke abfallende Streuintensität.

Sowohl die spektrale Blauverschiebung als auch der Verlauf der Streuintensität lassen sich durch Kopplungseffekte erklären, wenn man die Feldverteilung um den Spalt näher betrachtet. Während die an den beiden Grenzflächen lokalisierten Plasmonresonanzen für geringe Schichtdicken stark miteinander koppeln und in der Folge energetisch im Sinne einer Hybridisierung aufspalten und somit die Resonanz bei geringeren Energien zu beobachten ist (vgl. [208, 226]), verringert sich die Kopplung und damit die Aufspaltung mit zunehmender Schichtdicke. Gleichzeitig verlagert sich der Schwerpunkt des elektrischen Feldes näher an die Grenzschicht zum dielektrischen Substrat, was eine spektrale Rotverschiebung erwarten lässt. Dies führt zum beobachteten Abflachen des Resonanzverlaufes in Abbildung 7.3(a), wenn die Metalldicke größer als die Eindringtiefe wird. Guo *et al.* untersuchten unter anderem die Höhenvariation von Gold-Bowtie-Antennen im Infraroten und unterschieden dabei plasmonische und Fabry-Pérot-artige Resonanzen [207], wobei die Betrachtung des Nahfelds zeigt, dass nur erstere den in dieser Arbeit untersuchten Resonanzen entsprechen. Eine der zentralen Aussagen jener Arbeit ist, dass die Dickenvariation keinen Einfluss auf die spektrale Lage der plasmonischen Resonanz habe. Diese sei lediglich eine Funktion des Umfangs der Struktur. Dies steht auf den ersten Blick im Widerspruch zu den hier präsentierten Ergebnissen, kann jedoch damit begründet werden, dass die Goldschichten in jener Arbeit dicker als die dicksten hier untersuchten und damit auch dicker als die Eindringtiefe des elektrischen Feldes in das Metall bei optischen Frequenzen sind. Somit liegen die zugehörigen Resonanzen in dem hier vorgestellten abgeflachten Bereich nahezu konstanter Resonanz.

Während sich die Kopplung der ober- und unterhalb des Goldfilms lokalisierten Plasmonen abschwächt, kommt es zu einer verstärkten horizontalen Kopplung über den Schlitz hinweg, was ein erhöhtes elektrisches Feld im Antennenspalt zur Folge hat. Dem entgegen stehen jedoch die verringerten Transmissionseigenschaften, da das Licht als gebundene Mode den Schlitz weniger effizient durchdringen kann. Shi *et al.* führten ähnliche auf Simulationen beruhende Beobachtungen an unendlich langen Schlitzen in einem perfekten elektrischen Leiter auf Interferenzeffekte an der Vorder- und Rückseite zurück, während ansonsten die Skalierung der Transmission nach Bethe und Bouwkamp reproduziert werden konnte [227].

7.2.3 Variation der Schlitzlänge und -breite

Während die Höhe der Schlitz durch die Metalldicke fest vorgegeben ist, lassen sich Länge und Breite während der Fabrikation verhältnismäßig einfach variieren. Die entsprechenden numerischen Ergebnisse sind in Abbildung 7.4 zusammengefasst. Die kleinsten Breiten betragen 5 nm, sodass quantenmechanische Effekte noch auszuschließen sind.

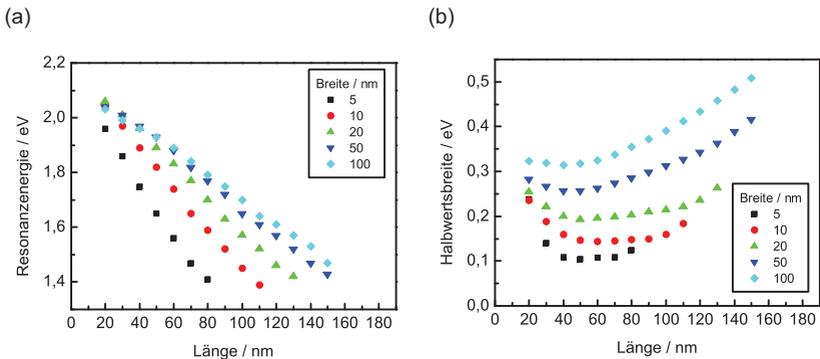


Abbildung 7.4: Längen- und Breitenvariation der Schlitzantennen in einem 30 nm dicken Goldfilm. Verlauf der (a) spektralen Resonanzenergie und (b) Halbwertsbreite.

Entsprechend der möglichen räumlichen Stromverteilung ergibt sich eine erhöhte Plasmonlänge und damit eine verringerte Reso-

nanzenenergie als Funktion der Schlitzlänge. Für schmalere Strukturen ergibt sich ein höheres Aspektverhältnis und damit ebenfalls eine spektrale Rotverschiebung – analog zum Einfluss der Spaltweite bei nicht-invertierten Zweiarml-Antennen. Man erkennt, dass die Konzepte der Plasmonlänge und des Aspektverhältnisses zur Beschreibung der Resonanzlage also an ihre Grenzen stoßen. Je breiter und länger die Strukturen, desto höher fallen die radiativen Verlustkanäle aus (*superradiant*). Die spektrale Breite der Resonanz nimmt zu. Für die kleinsten Strukturen kommt es zur Feldlokalisierung (*subradiant*), was ebenso die spektrale Breite erhöht und damit die Ausbildung eines Minimums begründet. Entsprechend ergibt sich für die schmalsten Strukturen der größte Gütefaktor mit maximal 16,1 bei einer Länge von 40 nm. Mit zunehmender Breite verringert sich dieser Wert, sodass bei einer Breite von 100 nm nur noch eine Güte von bis zu 6,3 zu beobachten ist. Dabei ist die jeweils maximale Güte mit zunehmender Breite bei kleineren Armlängen zu finden.

Interpretiert man das Produkt aus Schlitzlänge, -breite und -höhe als streuendes Volumen, so lässt sich die spektral integrierte Streuung als Potenzfunktion des Volumens angeben. Hier ergibt sich ein nahezu quadratischer Zusammenhang – der bestimmte Exponent beträgt 1,9 – was in guter Übereinstimmung mit dem Streuverhalten nicht-invertierter Strukturen im quasi-statischen Limit ist.

7.3 Nahfeldeigenschaften

Neben den Fernfeldeigenschaften spielt bei den invertierten Strukturen auch insbesondere das Nahfeld eine wichtige Rolle, da es hier naheliegt, Partikel wie Quantenpunkte in diesen Bereich zu platzieren – ähnlich wie in den Antennenspalt bei nicht-invertierten Zweiarml-Antennen – was diese somit in ihrer Emission effizient verstärken kann [228, 229]. Dazu soll im Folgenden die Natur des Nahfelds untersucht werden.

7.3.1 Die Rolle des elektrischen und magnetischen Feldes für lineare Nanoschlitzantennen

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Antennen handelt es sich ausnahmslos um lineare Strukturen. Für eine effiziente Anregung der invertierten Strukturen bedarf es einer Ausrichtung der elektrischen Feldkomponente senkrecht zur Hauptachse. Das resultierende Nahfeld hat sowohl einen elektrischen als auch magnetischen Anteil, welche in ihrer räumlichen Verteilung und Intensität stark unterschiedlich ausgeprägt sind, wobei durch die Verknüpfung durch die Maxwell-Gleichungen beide Beschreibungen (über E- und H-Felder) äquivalent sind. Für die linearen Strukturen ist dabei die elektrische Komponente diejenige, die das Nahfeld dominiert. Ein ausgeprägtes magnetisches Moment würde einen Ringstrom voraussetzen, welcher aufgrund der gewählten Geometrie und Anregungsart nicht möglich ist, auch wenn man die Struktur qualitativ aufgrund der Babinet'schen Vertauschung der elektrischen und magnetischen Felder als magnetischen Dipol interpretieren könnte.

Intensitätsbetrachtung

Nun soll geklärt werden, in wie weit die elektrische oder magnetische Feldkomponente das Nahfeldverhalten der Schlitzantenne bestimmen. Dazu wird ein 60 nm langer Schlitz der Breite 20 nm exemplarisch betrachtet: Abbildung 7.5 zeigt den spektralen Verlauf der Verstärkung des elektrischen und magnetischen Feldes in der Mitte des Schlitzes. Hierbei ist zu beachten, dass das magnetische Feld seinen maximalen Wert nicht in der Mitte, sondern an den Enden des Schlitzes zeigt und sich seine räumliche Verteilung stärker mit der Frequenz ändert. Dies führt auch zu dem im Vergleich zum elektrischen Feld asymmetrischen Verlauf der magnetischen Resonanz. Daher wird für den Resonanzfall auch zusätzlich der räumlich über den Schlitz gemittelte Wert berechnet. Dieser beträgt 108 bzw. 10,9 für das elektrische bzw. magnetische Feld.

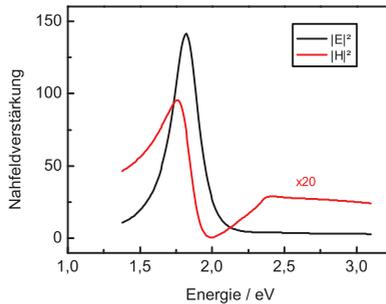


Abbildung 7.5: Verstärkung des elektrischen und magnetischen Feldes in der Mitte eines Schlitzes der Länge 60 nm und Breite 20 nm.

Modenprofil und Feldkomponenten

Das elektrische Feld ist entsprechend der Polarisation des einfallenden Feldes im Wesentlichen durch die x -Komponente senkrecht zur langen Schlitzachse gegeben. E_x ist in Abbildung 7.6 (a) dargestellt. Es füllt den Bereich des Schlitzes nahezu homogen aus und schwingt dabei in Phase. Darüber hinaus existierende Anteile von E_y und E_z sind primär auf den Blitzableitereffekt am gekrümmten Metall zurückzuführen.

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt, dass die H_x -Komponente nahezu verschwinden muss. Das magnetische Feld setzt sich somit aus H_y und H_z zusammen, wobei erstere deutlich stärker ausgeprägt ist. Beide sind in Abbildung 7.6 (b) zu sehen. Während H_z den Schlitz in guter Näherung homogen ausfüllt, ist H_y an den Flanken lokalisiert und erfährt einen Vorzeichenwechsel, d. h. H_y schwingt gegenphasig um $z = 0$.

7.3.2 Das elektrische Nahfeld

Im Folgenden soll nur noch das elektrische Nahfeld betrachtet werden. Wie bereits gezeigt, ist dieses zum einen stärker ausgeprägt und zum anderen spielt sie bei der Licht-Materie-Wechselwirkung bei optischen Frequenzen typischerweise die entscheidende Rolle, da zumeist kein nennenswertes magnetisches Moment erzeugt werden kann.

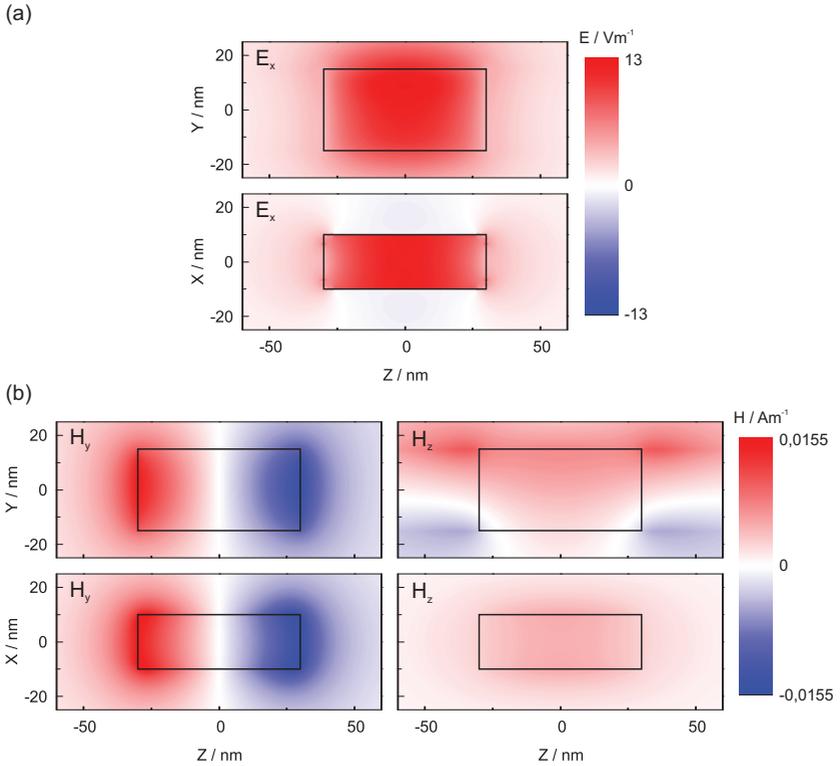


Abbildung 7.6: Darstellung der Feldkomponenten in der yz -Ebene (oben) und xz -Ebene (unten). (a) Elektrische Komponente E_x , (b) magnetische Komponenten H_y und H_z . Der Umriss des Schlitzes ist zur besseren Orientierung schwarz dargestellt.

Resonanzverschiebung

Die Resonanzenergie des elektrischen Nahfelds zeigt in Abbildung 7.7 den gleichen Verlauf wie die Streuung. Lediglich die zu erwartende leichte spektrale Rotverschiebung des Nahfelds sowie eine deutlich blau verschobene Resonanz für die Struktur mit Länge 20 nm und Höhe 100 nm stellen erkennbare Unterschiede dar. Letzteres rührt daher, dass für diese Schlitzöffnung das elektrische Feld erst für kleinere Wellenlängen eindringen kann und ansonsten an der Metall-Substrat-Grenzfläche

lokalisiert bleibt. Ähnliches ist für Strukturen zu beobachten, bei denen die Breite größer als die Länge ist. Hier kommt es für die spektrale Lage des Nahfeldmaximums zu einem verstärkten Abknicken.

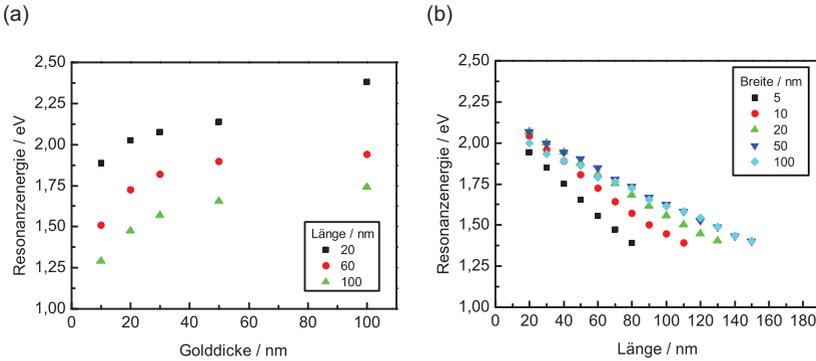


Abbildung 7.7: Abhängigkeit der Resonanzenergie der Nahfeldverstärkung für eine Variation (a) der Golddicke bei konstanter Breite 20 nm und (b) der Schlitzlänge bei konstanter Höhe 30 nm.

Intensitätsabhängigkeit

Betrachtet man statt der spektralen Lage der Resonanz den Wert der zugehörigen Nahfeldverstärkung (Abbildung 7.8), so ergibt sich für dickere Goldfilme eine deutlich reduzierte Nahfeldintensität in der Mitte des Schlitzes, da das Feld weniger effektiv in die Struktur eindringen kann. Hier muss jedoch beachtet werden, dass das Volumen, in dem eine – wenn auch weniger starke – Feldverstärkung auftritt, deutlich größer ist, sodass für eine mögliche Kopplung mit anderen Partikeln die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit erhöht ist. Vergrößert man die Schlitzlänge bei konstanter Dicke, so vergrößert sich auch der Bereich potentieller Wechselwirkung, darüber hinaus ist auch die maximal zu beobachtende Nahfeldverstärkung erhöht. Den größten Einfluss auf die Nahfeldintensität hat jedoch die Schlitzbreite. Je schmaler die Struktur, desto stärker sind die Coulombkräfte auf die Ladungsträger und folg-

lich das Nahfeld – analog zu kleinen Spaltweiten für nicht-invertierte gekoppelte Zweiarml-Antennen.

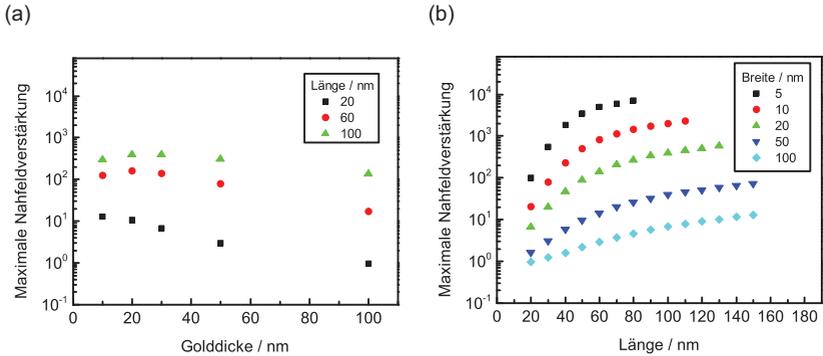


Abbildung 7.8: Abhängigkeit der maximalen Nahfeldverstärkung für eine Variation (a) der Golddicke bei konstanter Breite 20 nm und (b) der Schlitzlänge bei konstanter Höhe 30 nm.

7.4 Herstellung optischer Schlitzantennen aus Gold

Für die Herstellung der im vorangegangenen Abschnitt numerisch untersuchten Babinet-Antennen wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Diese teilen sich im Wesentlichen in die beiden Bereiche der Goldfilmherstellung und Schlitzstrukturierung auf.

In einem ersten Schritt wurde dafür ein Goldfilm durch thermisches Verdampfen auf ein Substrat aufgebracht. Als Qualitätsmerkmal dient hierbei insbesondere die erzielbare Oberflächenrauheit, da diese einen direkten Einfluss auf ungewünschte plasmonische Auskoppelverluste hat. Dazu wurden Goldfilme mit einer typischen Dicke von 50 nm in unterschiedlichen Anlagen auf identische Substrate aufgebracht. Mit einem Rasterkraftmikroskop wurde die Topographie vermessen und die Rauheit bestimmt. Die Ergebnisse der mit der am Lichttechnischen Institut (LTI) verfügbaren Anlage PiekeVac und einer am Institut für

Mikrostrukturtechnik (IMT) vorhandenen thermischen Aufdampfanlage hergestellten Dünnschichten zeigen mit $R_{\text{rms}} = 866$ bzw. 397 pm Oberflächenrauheit typische Werte einer multikristallinen Goldschicht. Die zugehörigen AFM-Aufnahmen sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Es sind deutlich die Unterschiede in der Korngröße zu sehen: So zeigen die am LTI hergestellten Filme größere Korngrößen als dies bei den Goldfilmen des IMT der Fall war.

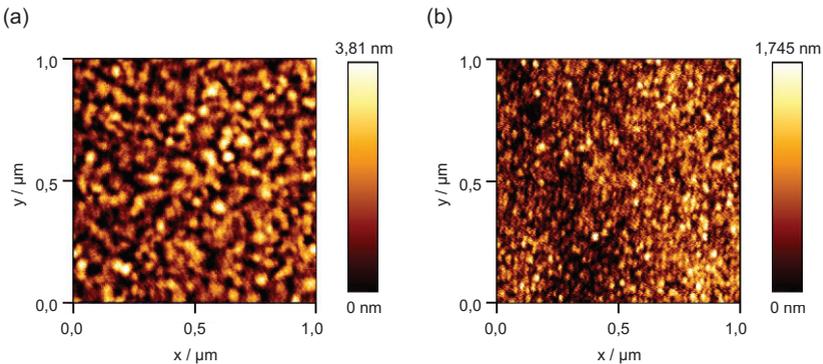


Abbildung 7.9: Rasterkraftmikroskopaufnahmen einer am (a) LTI und (b) IMT hergestellten Goldprobe mit einer nominellen Dicke von 50 nm auf Glas. Die Rauheit (RMS-Wert) ergibt sich zu 866 bzw. 397 pm.

Eine Variante, die auf einem thermischen Verdampfungsprozess basiert, ist das *Template-Stripping* [230, 231]. Die Grundidee besteht dabei in der Annahme, dass die Oberflächenrauheit einer metallischen Dünnschicht reduziert werden kann, wenn statt der typischerweise verwendeten oberen Seite die Unterseite des auf ein atomar glattes Substrat (wie z. B. Silizium oder Mica) abgeschiedenen Metallfilms verwendet wird. Dazu muss die ursprünglich obere Seite des Films nach dem Aufdampfprozess auf ein neues Trägersubstrat überführt werden. Eine Vorstrukturierung erlaubt damit auch einen Strukturübertrag auf die dann glatte Metallschicht [217, 232–234]. In der vorliegenden Arbeit konnte dies über ein Aufdampfen auf einen Siliziumwafer erreicht

werden. So kann das Silizium mit seiner nativen Oxidschicht als Opferschicht und der darauf befindlichen Metallschicht nass-chemisch geätzt werden, sodass sich der Metallfilm löst und auf ein Zielsubstrat übertragen werden kann [235]. Als Ätze kam in diesem Fall eine 40 %-ige KOH-Lösung zum Einsatz. Da sich hierbei jedoch Reste der Lösung zwischen Metall und Zielsubstrat ansammeln und dadurch zu einer makroskopischen Welligkeit führen können, wurde dieses Vorgehen nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurde der UV-aushärtende Klebstoff NOA68 von Norland auf den Metallfilm aufgebracht, das Zielsubstrat angedrückt und mittels UV-Belichtung ausgehärtet. Im anschließenden Prozessschritt lässt sich der Metallfilm vom ursprünglichen Träger-substrat lösen. Eine AFM-Aufnahme einer entsprechend hergestellten Goldschicht ist in Abbildung 7.10 zu sehen. Die Prozessparameter dieser Methoden sind in Anhang A.5 zusammengefasst.

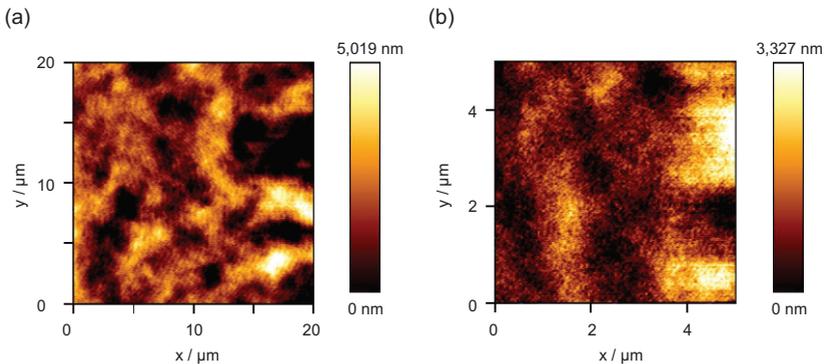


Abbildung 7.10: Rasterkraftmikroskopaufnahmen einer mittels Template-Stripping hergestellten 50 nm Goldschicht auf Glas. Die Rauheit ergibt sich zu 756 pm.

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt als ein weiteres mögliches Herstellungsverfahren die chemische Synthese einkristalliner Goldmikrostrukturen. Im Vergleich zu thermisch abgeschiedenen Goldfilmen weisen sie aufgrund ihrer atomar glatten Oberfläche deutlich geringere Auskoppellverluste auf. Die Schichtdicke und Positionierung dieser

Strukturen lassen sich im Vergleich zu thermisch aufgedampften vollflächigen Goldfilmen jedoch weniger exakt kontrollieren, sodass stets ein sorgfältiges Abwägen der Vor- und Nachteile der hier vorgestellten Verfahren erfolgen sollte.

7.4.1 Synthese einkristalliner Goldstrukturen

Einkristalline Goldstrukturen stellen aufgrund ihrer atomar glatten Oberfläche eine vielversprechende Alternative zu den bisher beschriebenen dünnen Schichten dar. Als solche sind sie von zentralem Interesse für die Herstellung plasmonischer Nanostrukturen für eine große Zahl verschiedener Anwendungen – neben den in dieser Arbeit behandelten optischen Antennen auch für plasmonische Schaltkreise [236], die Sensorik [237, 238] und Photovoltaik-Anwendungen [88]. Aufgrund ihres einkristallinen Wachstums ermöglichen sie die präzise, formtreue Fertigung nanoskaliger Strukturen im Vergleich zu aufgedampften Filmen, welche eine zufällige Verteilung unterschiedlicher Korngrößen aufweisen. Darüber hinaus stellt diese Art der Goldflakesynthese ein verhältnismäßig günstiges und einfaches Verfahren dar, da man insbesondere auf aufwändige Vakuumtechnologie verzichten kann. Zur Herstellung solcher einkristalliner Strukturen existieren unterschiedliche Ansätze. So werden sie teilweise in Lösung gewachsen und anschließend auf ein Substrat aufgebracht [239–242], teilweise jedoch – und so auch in dieser Arbeit – direkt auf einem Substrat gewachsen. Auch das Inkjet-Drucken einer entsprechenden Ausgangslösung konnte gezeigt werden [243]. Die in dieser Arbeit verwendete Prozessabfolge ist im Detail im Anhang A.6 dargestellt und basiert auf den Publikationen von Radha *et al.* [96, 244]. Das Wachstum durch Keimbildung und Anlagerung von Goldatomen [245] direkt auf dem Substrat bietet unter anderem den Vorteil, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich Verunreinigungen unter den Goldflakes befinden, verringert wird und somit die Oberfläche auch über größere Distanzen glatt ist und die Strukturen eine gute Haftung am Substrat aufweisen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Existenz von {100}-Kristallebenen das

laterale Wachstum im Vergleich zum Höhenwachstum beschleunigt [246], sodass man letztlich Goldstrukturen mit einer lateralen Ausdehnung im Bereich mehrerer 10 bis zu wenigen hundert μm bei einer Höhe von einigen 10 bis 100 nm erzielen kann. Mit einer solchen Strukturgröße sind die Partikel folglich bestens für die Herstellung nanoskaliger Bauteile geeignet. Während man für die Herstellung optischer Antennen mittels FIB (siehe Kapitel 3.1.3) eher Goldflakes mit kleiner lateraler Ausdehnung bevorzugt, um weniger Material abtragen zu müssen, um somit den Herstellungsprozess zu verkürzen, sind für die Herstellung inverser Schlitzstrukturen eher großflächige Partikel wünschenswert.

Nach der Synthese der Goldsalzlösung kann diese auf ein Substrat der Wahl aufgebracht werden. Mittels Thermolyse lassen sich hochsymmetrische μm -große Goldstrukturen herstellen. Die Beschreibung der Herstellung dieser als Mikroflakes bezeichneten Partikel und ihre Evaluation ist Gegenstand dieses Abschnittes. Abbildung 7.11 zeigt eine Mikroskopaufnahme damit hergestellter Goldstrukturen im Hell- und Dunkelfeld sowie mit dem Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskop. Außerdem wird zur Bestimmung der Höheninformation eine Messung mit dem optischen 3D-Profilometer dargestellt. Die mit dem AFM gemessene Oberflächenrauheit ist durch die Auflösung in z-Richtung der Piezomotoren der Messeinrichtung beschränkt und liegt unter 300 pm.

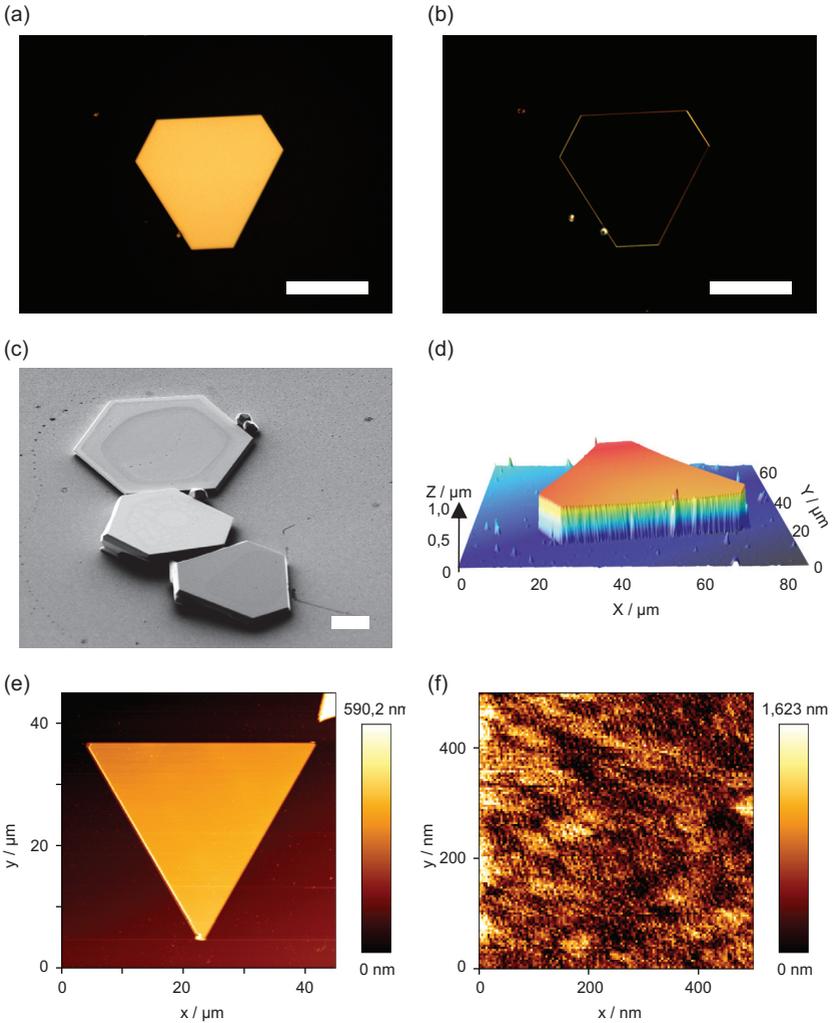


Abbildung 7.11: Mikroskopaufnahme unterschiedlicher einkristalliner Goldstrukturen im (a) Hell- und (b) Dunkelfeld. Maßstabsbalken entspricht jeweils 50 μm . (c) zeigt eine REM-Aufnahme (Maßstabsbalken entspricht 5 μm) und (d) eine Messung mit dem optischen 3D-Profilometer zur Bestimmung der Dicke der Strukturen. Abbildungen (e) und (f) zeigen entsprechende AFM-Aufnahmen. Die RMS-Rauheit ergibt sich zu unter 300 pm .

Heizplatten stellen während der Herstellung die für das Wachstum benötigte thermische Energie bereit. Darüber hinaus eignen sich auch Öfen, für die jedoch aufgrund des unterschiedlichen Temperaturprofils andere Fabrikationsparameter gefunden werden müssen. Selbst eine Herstellung in einem handelsüblichen Mikrowellenofen schien grundsätzlich möglich. Ebenso beeinflussen Modifikationen der Ausgangslösung die optimalen Herstellungsbedingungen, sodass dieser Parameter konstant gehalten wurde. Alle nachfolgend präsentierten Ergebnisse basieren auf der Herstellung auf Heizplatten. Bei der Untersuchung der sich ergebenden Strukturen hinsichtlich Anzahl und Größe (laterale Ausdehnung sowie Höhe) liegt der Schwerpunkt auf der Temperatur und der Wachstumsdauer. Darüber hinaus wird kurz auf den Einfluss des verwendeten Substrats eingegangen.

Abbildung 7.12 zeigt die statistische Seitenlängenverteilung der Goldmikrostrukturen in Abhängigkeit von Substratmaterial, Temperatur und Herstellungsdauer. Als Substratmaterialien wurden Glas, ITO-beschichtetes Glas sowie Silizium verwendet. Hierfür wurden jeweils 10 μl der Goldsalzlösung auf das Substrat aufgebracht und nach der angegebenen Zeit die Zahl der Strukturen in verschiedenen Größenintervallen gezählt. Um die Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, wurden die unterschiedlichen Substrate zeitgleich prozessiert und ausgewertet. Es erfolgte an dieser Stelle kein Spülvorgang mit Lösemittel um Reste der Ausgangslösung zu entfernen.

Auch wenn der Herstellungsprozess stark unterschiedliche Partikel hervorbringt, so lassen sich anhand der Ergebnisse einige Grundsätze ableiten. Dabei liegt der Fokus der Zielsetzung auf der Herstellung möglichst großflächiger Flakes, um der Idee von Schlitzten Rechnung zu tragen. Um Strukturen solcher Abmessungen in einem überschaubaren Zeitfenster herstellen zu können, bedarf es Temperaturen größer 150 °C. Je höher die Temperatur gewählt wird, desto schneller erfolgt das Wachstum und je wahrscheinlicher wird das Wachstum großflächiger Strukturen. Ab Temperaturen von 190 °C kommt es zum Aufschmelzen und Zerfließen der Strukturen. Ebenfalls ist hier teilweise eine Art

Dendrimerbildung zu sehen. Dies ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Es ergibt sich somit ein grundsätzlicher Temperaturbereich von 150 bis 190 °C für ein erfolgversprechendes Wachstum. Für Temperaturen ab 170 °C zeigt sich, dass es zwischen den Beobachtungszeitpunkten nach 8 und 15 h nur noch zu minimalem Wachstum kommt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Precursormoleküle bereits mehrheit-

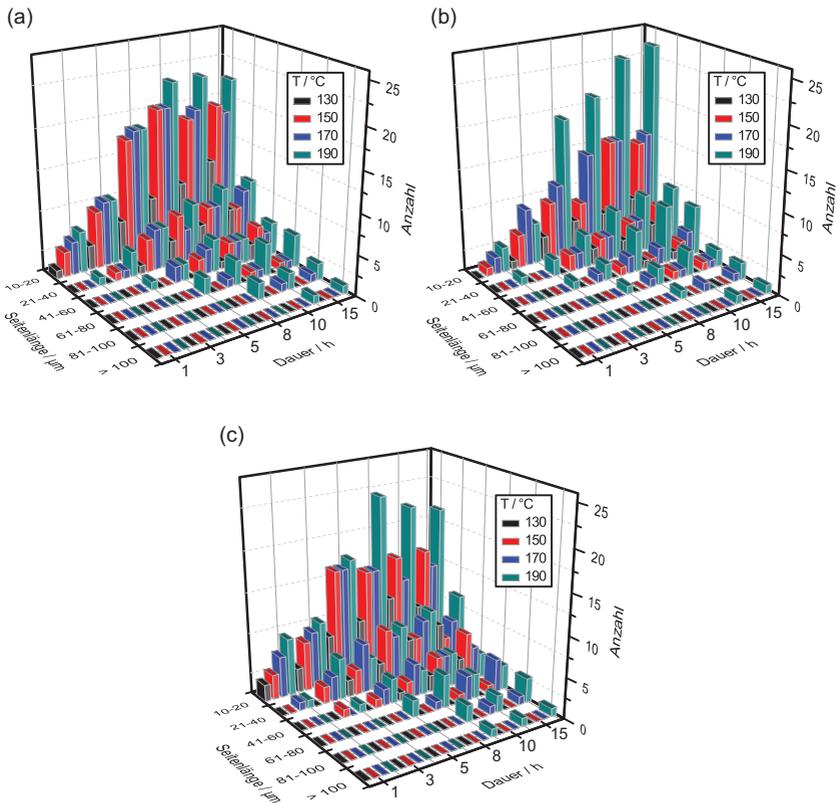


Abbildung 7.12: Größenverteilung für das Goldflakeswachstum auf den drei Substrat-typen (a) Glas, (b) ITO/Glas und (c) Silizium bei unterschiedlichen Temperaturen von 130, 150, 170 und 190 °C nach 1, 3, 5, 8, 10 sowie 15 Stunden.

lich zu Goldstrukturen reduziert wurden und somit nicht weiter zum Wachstum beitragen können. Hier besteht in einem kontinuierlichen Nachpipettieren der Lösung eine Möglichkeit, das Wachstum weiter voranzutreiben. Dies wird in einem späteren Abschnitt kurz diskutiert.

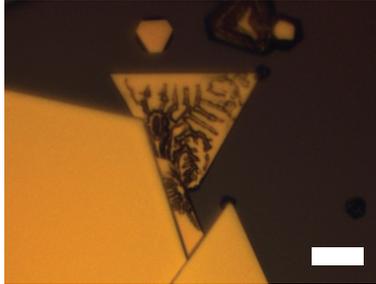


Abbildung 7.13: Mikroskopaufnahme von hergestellten Goldflakes bei 190 °C. Dendri-
merbildung als Artefakt des Wachstums. Der Maßstabsbalken entspricht 20 μm .

Der Größenvergleich auf unterschiedlichen Substratmaterialien zeigt, dass diese Einfluss auf die erzielbaren lateralen Abmessungen haben. Die größten Strukturen sind im durchgeführten Vergleich für Silizium zu beobachten, während die ITO-Beschichtung das Wachstum auf Gläsern minimal verringert. Insbesondere ist hier auch die Anzahl an Strukturen im mittleren Größenbereich verringert. Anstelle dieser treten dafür eine Vielzahl an Strukturen im einstelligen μm -Bereich, der im obigen Histogramm nicht erfasst ist, da Strukturen dieser Größe keinerlei Relevanz für die Herstellung von Schlitzantennen haben.

Betrachtet man neben dem lateralen Wachstum auch das Höhenwachstum, so fällt auf, dass diese beiden Wachstumsvorgänge ganz offensichtlich unabhängig voneinander erfolgen und dass die mittlere Höhe deutlich über dem beabsichtigten Bereich von wenigen 10 bis maximal 100 nm liegt. So sind bei den Flakes mit Seitenlängen über 60 μm für alle Substratmaterialien keine Flakes anzutreffen, die eine Dicke unter 500 nm aufweisen. Vielmehr sind hier maximale Dicken

von bis zu $1,2\ \mu\text{m}$ zu beobachten. Auch bei kleineren Strukturen liegt die Mehrheit der Höhen im Bereich zwischen 400 und 800 nm.

Vor einer weiteren Verwendung der hergestellten Goldflakes muss das Substrat in Toluol gespült werden, um die Rückstände der Ausgangslösung, insbesondere Polymerketten, zu entfernen. Dabei wird jedoch ein Großteil der gewachsenen Strukturen auch abgespült und geht somit verloren, soweit sie nicht aufgefangen und auf ein anderes Substrat übertragen werden können. Das Abspülen der Goldflakes ist ein Indiz auf eine in vielen Fällen nicht ausreichende Haftung auf dem Substrat. Dies lässt sich bei allen Substratmaterialien beobachten.

Sowohl die mangelnde Haftung am Substrat als auch das zu starke Höhenwachstum deuten darauf hin, dass der ursprüngliche Film nach dem Aufpipettieren der Lösung zu dick ist und dass dadurch das Wachstum bevorzugt im Volumen stattfindet. Diese Vermutung wird von Mikroskopaufnahmen bestätigt, die zeigen, dass viele Flakes nicht planparallel zur Substratoberfläche liegen, sich teilweise überlagern und man den Abbildungsfokus stark variieren muss, um alle gewachsenen Strukturen identifizieren zu können (Abbildung 7.14).

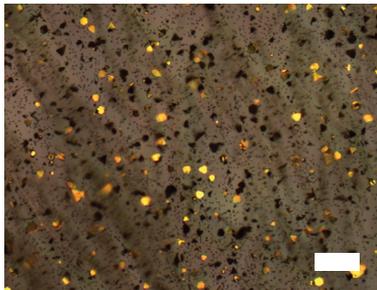


Abbildung 7.14: Wachstum der Flakes im Volumen der Ausgangslösung. Die Strukturen liegen schräg zur Substratoberfläche und überlagern sich teilweise gegenseitig. Der Maßstabsbalken entspricht $50\ \mu\text{m}$.

Das mechanische Einschränken des Höhenwachstums durch ein zweites von oben angedrücktes Glassubstrat konnte nur eine geringe Verbesserung herbeiführen. Die Höhe konnte zwar minimal auf durchschnittlich 450 nm reduziert werden, jedoch konnten trotz Variation der Wachstumstemperatur nahezu keine Goldflakes über 50 µm lateraler Breite gefunden werden. Ein Hauptgrund hierfür liegt darin, dass durch das zweite Substrat die Ausgangslösung so weit auseinander gedrückt wird, dass keine ausreichende Precursordichte vorliegt, die das Goldwachstum wie gewohnt vorantreiben könnte. Anstelle dieses mechanischen Ansatzes wird im Folgenden eine chemische Oberflächenmodifikation untersucht.

Da die Ausgangslösung auf dem unpolaren Lösemittel Toluol basiert, sollte eine hydrophobe Oberfläche zu einem besseren Zerfließen der Lösung und damit zu einer geringeren Filmdicke führen. Zum Einsatz kam Butyltrichlorsilan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$, welches – verdünnt in wasserfreiem Toluol – im Volumenverhältnis 1:20 auf ein im Sauerstoffplasma gereinigtes Substrat aufgebracht wurde. Das Plasma sorgt durch eine Anlagerung von OH^- -Gruppen für eine erhöhte Polarität der Substratoberfläche, an die sich wiederum die Silangruppe anlagern kann und damit für eine Vorzugsrichtung der Ausrichtung des Moleküls sorgt. Im Idealfall bildet sich somit eine selbstorganisierende Monolage aus, an deren freien Ende die Methylgruppe für eine Modifikation der Oberfläche im Sinne einer hydrophoben Charakteristik sorgt. Dies konnte nach einer Dauer von zehn Minuten beobachtet werden, nachdem überschüssige Silanreste in Toluol abgespült worden sind. Da das Silan stark mit Wasser reagiert, ist bei der Substratbehandlung auch insbesondere auf eine geringe Luftfeuchtigkeit zu achten. So konnte bei Luftfechtigkeiten über 50 % regelmäßig die Ausbildung eines unerwünschten Polymerfilms beobachtet werden. Diese Beobachtung korrelierte dabei stark mit einem weiteren unerwünschten Effekt: So reagierte das Chlor des Silanmoleküls mit freien Wasserstoffatomen zu Salzsäure (HCl), welches standardmäßig zum Ätzen von ITO eingesetzt wird, und im vorliegenden Fall dafür sorgte, dass die ITO-Schicht aufgelöst wurde,

wodurch die Leitfähigkeit der Probe verloren gegangen ist. Hier könnte eine der Silanisierung vorangehende Behandlung der Substrate in einer Pufferlösung aus Essigsäure Abhilfe schaffen.

Erfolgt die Goldflake-Herstellung auf silanisierten ITO-Oberflächen, so konnte hierbei in der Tat ein erhöhtes Zerfließen der Lösung direkt nach dem Aufpipettieren beobachtet werden. Insgesamt wuchsen hier zwar weniger Goldstrukturen, jedoch wiesen die vorhandenen tendenziell eine größere Oberfläche auf. Gleichzeitig – und das stellt den größten Vorteil der Silanisierung dar – verringerte sich die untersuchte Golddicke auf 80 bis 350 nm, was somit eine deutliche Verbesserung darstellte.

Führt man die für das Wachstum nötigen Prozessschritte auf einem vollflächig oder teilweise metallisierten Substrat (getestet wurden Gold- und Silberschichten) durch, so lässt sich nahezu kein Wachstum beobachten. Stattdessen wird das bereits vorhandene Metall, wie in Abbildung 7.15 zu erkennen, von der Lösung angegriffen. Durch Reaktion mit den in der Lösung enthaltenen Bromidionen kommt es zu einer Reduktion des elementaren Metalls.

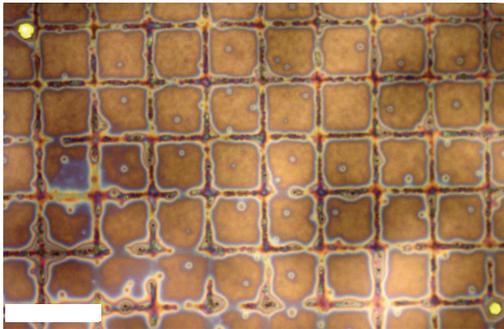


Abbildung 7.15: Auflichtmikroskopaufnahme einer metallisierten Glasprobe zur Herstellung der Goldstrukturen. Im Gegensatz zu einer nicht metallisierten Probe zeigt sich nahezu kein Wachstum auf der Oberfläche. Stattdessen reagiert die Bromidlösung mit dem vorhandenen elementaren Metall und löst dieses auf. Maßstabsbalken: 100 μm .

Dies ist auch ein Hinweis auf eine der Ursachen der zuvor bereits diskutierten geringeren Strukturgrößen bei ITO-beschichteten Glassubstraten. So könnten minimale metallische Rückstände im Oxid das Wachstum zumindest behindern. Um einen solchen negativen Einfluss des Substrats auf das Wachstum zu umgehen, bietet es sich an, die Strukturen nicht direkt auf dem gewünschten Zielsubstrat wachsen zu lassen, sondern stattdessen einen Strukturtransfer durchzuführen [247]. Dies erhöht die Flexibilität in Bezug auf kompatible Substratmaterialien. Eine hierfür im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich getestete Vorgehensweise liegt in der Verwendung eines sogenannten *thermal release tapes*¹. Dabei handelt es sich um eine spezielle Klebefolie, mit deren Hilfe sich zunächst die Struktur vom ursprünglichen Substrat abziehen lässt. Erhitzt man sie über eine typenspezifische Temperatur, führt dies zu einem thermischen Zersetzen des Klebstoffs, sodass die Klebewirkung aufgehoben wird. Bringt man also diese Folie mit daran haftenden Strukturen auf ein Zielsubstrat auf und erhitzt dieses mit z. B. einer Heizplatte, so lässt sich die Folie rückstandslos entfernen und die Mikrostrukturen verbleiben auf dem gewünschten Substrat. Abbildung 7.16 zeigt eine entsprechend übertragene Struktur aus Gold, wobei keinerlei Beschädigung zu erkennen ist.

Ein regelmäßiges Nachpipettieren der Goldsalzlösung sorgt für eine ausreichende Konzentration an Reaktionsteilnehmern und wirkt einer Verarmung der Reaktionsedukte in der Nähe von bereits gewachsenen Strukturen entgegen, die dadurch in ihrem Wachstum ungehindert fortschreiten können. Die beobachtete Flächenzunahme legt nahe, dass das Wachstum durch sich kontinuierlich an die Seitenfacetten der bereits gewachsenen Strukturen anlagernde Goldatome getrieben wird. Hier scheint eine zentrale Möglichkeit zu bestehen, das flächige Wachstum hin zu sehr großen Strukturen zu fördern. Eine reine Erhöhung der ursprünglich aufgebrauchten Goldsalzlösungsmenge scheint hingegen keinen Einfluss auf das Wachstum einzelner Strukturen zu haben, son-

¹ Beim verwendeten Produkt handelt es sich um Revalpha 3195MS der Fa. Nitto, einer einseitig beschichteten PET-Folie mit einer spezifizierten Temperatur von 120 °C.

dem lediglich zu einer größeren Anzahl an Strukturen zu führen, die dabei über einen größeren Bereich verteilt sind. Dabei lässt sich eine weitere interessante Beobachtung machen: So kann es für vereinzelte Strukturen während des Wachstumsprozesses zu einer Formänderung kommen, wobei nicht nur eine reine Größenzunahme, sondern auch ein Wechsel zwischen dreieckigen und hexagonalen Strukturen beobachtet werden kann.

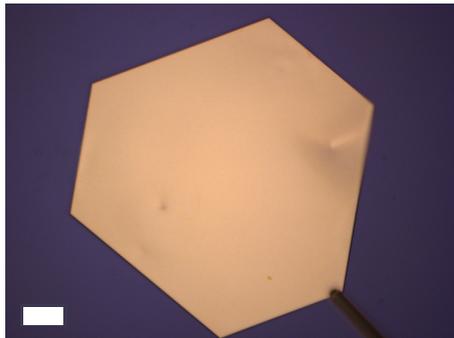


Abbildung 7.16: Auflichtmikroskopaufnahme einer Goldmikrostruktur, die mittels *thermal release tape* auf ein anderes Substrat transferiert wurde. Der Maßstabsbalken entspricht 20 μm .

7.4.2 Strukturierung der Schlitzantennen

Nachdem eine möglichst glatte Goldschicht hergestellt wurde, müssen nun die Schlitzstrukturen mit den gewünschten Geometrievariationen erzeugt werden. Dazu wurden in dieser Arbeit zwei Verfahren genutzt, die kurz vorgestellt und verglichen werden sollen. Das erste basiert auf einem mehrstufigen Elektronenstrahlolithographieprozess mit anschließendem Ionenstrahlätzen, das zweite Verfahren nutzt einen fokussierten Ionenstrahl (FIB) zur direkten Strukturierung. Die einzelnen Methoden wurden in Kapitel 3.1 vorgestellt, die verwendeten Parameter sind im Anhang A.3, A.4 und A.8 zu finden.

Der durch den Elektronenstrahl strukturierte Lack diente nach dem Entwickeln als Ätzmaske für das anisotrope Ionenstrahlätzen. Ein zweiter großflächiger Elektronenstrahlolithographieschritt mit größerer Apertur und verringerter Beschleunigungsspannung (60 μm Apertur und 5 kV) zum Aushärten des Lacks vor dem Ätzen zeigte hierbei keine erkennbaren Vorteile, er führte eher zu einem verstärkten Quervernetzen des Lacks, welches zu mehr Lackresten auf der Probe führte. Diese ließen sich auch durch diverse Lösungsmittel und längeres Plasmaveraschen nicht entfernen, sodass störende Streuzentren auf der Probe zurückblieben. Dies stellt auch einen der größten Nachteile dieses Verfahrens dar, da auch bei Verzicht auf den zweiten Belichtungsschritt stets PMMA-Reste verbleiben, was durch den Ionenbeschuss beim Ionenstrahlätzen noch verstärkt wird [248]. Aufgrund der endlichen Dicke der Lackmaske und der schräg zum Ionenstrahl rotierenden Probe können bei den kleinsten Lackstrukturen keine Löcher in den Metallfilm übertragen werden. Durch die Rotation sind die erzielten Strukturen auch eher elliptisch als rechteckig.

Eine alternative Herstellung mittels FIB hat den Vorteil der lacklosen Fabrikation. Durch die direkte Strukturierung sind die erzielten Schlitz tendenziell näher an der idealen Geometrie. Grundsätzlich nachteilig könnte jedoch die Redeposition des abgetragenen Materials sowie die Implantation der Galliumionen sein, was allerdings bei den durchgeführten Untersuchungen keine erkennbare störende Wirkung hatte. Da beide Verfahren keine selektiven Methoden darstellen, ist es auch nicht ausgeschlossen, dass die darunter liegenden Schichten teilweise mit abgetragen werden. Trotz der eigentlich besseren Auflösung der Elektronenstrahlolithographie ergibt der zweistufige Prozess größere Abweichungen von der nominellen Form. Ein Vergleich der Strukturen zeigt, dass keines der Verfahren deutliche Vorteile in der Strukturierung bietet. So zeigen beide eine deutliche Abrundung der Ecken. Die Fabrikation mittels FIB hat jedoch noch eher Optimierungspotential, sodass hier – insbesondere in Kombination mit einkristallinem Gold – die Strukturen näher an die nominelle Geometrie heran kommen

sollten. Die Abbildungen 7.17 und 7.18 zeigen REM-Aufnahmen der hergestellten Schlitzstrukturen.

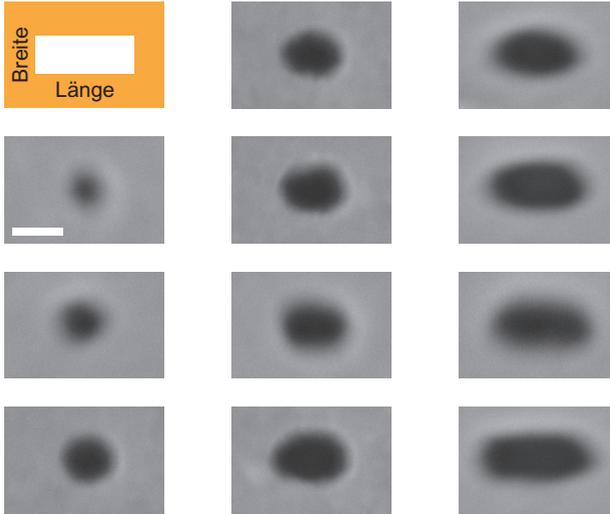


Abbildung 7.17: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der mittels Elektronenstrahlithographie und Ionenstrahlätzen hergestellten Schlitzstrukturen. Nominelle Breite: 50 nm und Länge: linke Spalte: 40 bis 60 nm, Mitte: 70 bis 100 nm, rechte Spalte: 125, 150, 175 und 200 nm. Maßstabsbalken: 100 nm.

Eine Möglichkeit, die sowohl die Ionenimplantation vermindert als auch feinere Strukturen ermöglicht, stellt das Helium-Ionen-Mikroskop dar. Ein solches Gerät konnte jedoch aufgrund eines Defektes während der Durchführungszeit lediglich angefragt, aber nie verwendet werden. Hier sollten sich Strukturen im sub-10 nm-Bereich herstellen lassen [249, 250]. Besonders die Strukturierung der Ecken sollte – auf Kosten der Herstellungsdauer – aufgrund des kleineren Strahldurchmessers besser gelingen.

7.5 Spektroskopie an linearen Schlitzten

Zur optischen Charakterisierung der hergestellten Schlitzstrukturen wurden erneut das auf Streuung basierende Verfahren der linearen

Dunkelfeldmikroskopie sowie die nichtlineare Zweiphotonen-induzierte Lumineszenzspektroskopie verwendet.

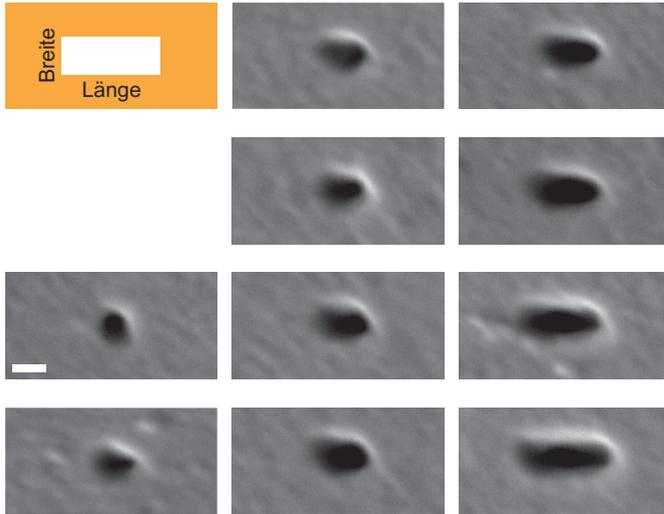


Abbildung 7.18: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der mittels fokussiertem Ionenstrahl-Ätzen hergestellten Schlitzstrukturen. Nominelle Breite: 50 nm und Länge: linke Spalte: 50 bis 60 nm, Mitte: 70 bis 100 nm, rechte Spalte: 125, 150, 175 und 200 nm. Maßstabsbalken: 100 nm.

7.5.1 Lineare Dunkelfeldspektroskopie

Die im Dunkelfeld gemessenen Streuspektren für Schlitze der Breite 50 nm in einem ebenso dicken Goldfilm sind in Abbildung 7.19 zu sehen. Entsprechend der Vorhersagen der numerischen Berechnungen aus Kapitel 7.2.3 ergibt sich eine mit der Länge spektral schiebende Resonanz. Eine direkte Gegenüberstellung der experimentell gewonnenen Daten und den Simulationen findet sich in Abschnitt 7.6.

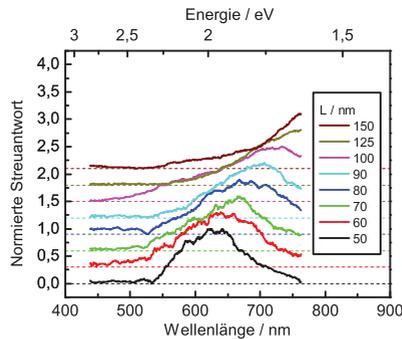


Abbildung 7.19: Normierte Dunkelfeldspektren für Schlitzantennen unterschiedlicher Länge. Breite und Goldfilmdicke betragen 50 nm.

7.5.2 Nichtlineare Laseranregung

Durch die zunächst von Mooradian gezeigte Photolumineszenz an Gold [251] ergibt sich in der vorliegenden Untersuchung der optischen Antwortfunktionen der Schlitzstrukturen das Problem zweier sich überlagernder Signale. Während unter Dauerstrichanregung bei 532 nm nur ein geringer Intensitätskontrast vorhanden und dadurch keine spektral aufgelöste Messung möglich ist, erlaubt die Zweiphotonen-induzierte Spektroskopie sowohl den polarisationsabhängigen Intensitätsverlauf als auch die spektrale Charakteristik der Antennenantwort zu messen. Boyd *et al.* verglichen die Ein- und Zweiphotonenlumineszenz für Goldfilme unter Berücksichtigung der Oberflächenrauheit, welche die Quantenausbeute durch geometrische (wie den Blitzableitereffekt [252]) und plasmonische Ursachen erhöht und damit erst die eher von der Oberfläche herrührende Zweiphotonenlumineszenz ermöglicht [253].

Nutzt man diesen Prozess zur Untersuchung plasmonischer Nanostrukturen und dreht dabei die Anregungspolarisation bei konstanter Laserleistung relativ zur Ausrichtung der Schlitzstruktur, ergibt sich – unter Berücksichtigung des konstanten Hintergrundsignals – ein in

guter Näherung \cos^4 -förmiger Verlauf (Abbildung 7.20). Ein optional im Detektionskanal installierter polarisationsempfindlicher Strahlteiler erlaubt es, die emittierte Intensität sowohl polarisationsunabhängig als auch getrennt in die longitudinale und transversale Komponente zu messen.

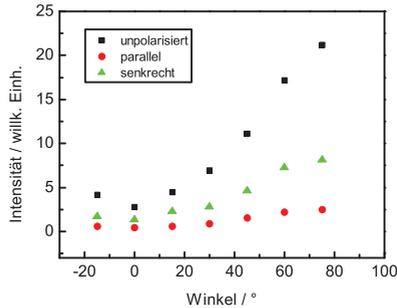


Abbildung 7.20: Darstellung der polarisationsabhängigen Zweiphotonenlumineszenz an einer Schlitzzantenne. Schwarz: unpolarisierte Emission, rot: Emission polarisiert entlang der langen Achse, grün: Emission polarisiert entlang der kurzen Achse.

Bei der Untersuchung der Polarisationseigenschaften der Emission fällt auf, dass das Intensitätsverhältnis der Polarisationskomponenten entlang der langen Achse bezogen auf die der kurzen Achse nahezu konstant bleibt. Beide skalieren in guter Näherung gleichförmig als Funktion des Polarisationswinkels des anregenden Lasers, wobei die Komponente parallel zur kurzen Achse des Schlitzes stets deutlich stärker ausgeprägt ist als die dazu senkrechte. Beide haben ihr Maximum (Minimum) für die Anregungspolarisation senkrecht (parallel) zur langen Achse der Schlitzstruktur. Dies bestätigt die Annahme, dass bei der gewählten Anregungsart des die Struktur beschreibenden Plasmons dieses in eine entlang der kurzen Achse polarisierte Haupt- und eine schwächer ausgeprägte dazu senkrechte Komponente strahlend zerfällt. Die ursprüngliche Polarisationsinformation des anregenden Lasers geht dabei verloren. Als Referenzgröße dient hierbei

die als polarisationsunabhängig anzunehmende Photolumineszenz des Goldfilms.

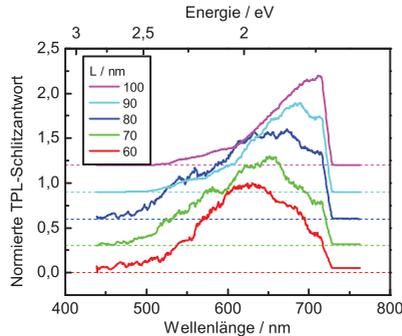


Abbildung 7.21: Normierte Resonanzspektren mittels Zweiphotonen-induzierter Laserspektroskopie unter 810 nm Anregung für Schlitzantennen unterschiedlicher Länge. Breite und Goldfilmdicke betragen 50 nm.

Die mittels Laser bei einer Wellenlänge von 810 nm bestimmten Resonanzspektren sind in Abbildung 7.21 dargestellt. Auch hier zeigt sich ein von der Schlitzlänge abhängender Resonanzverlauf, wobei durch den Kurzpassfilter im Detektionspfad nur Wellenlängen unterhalb 725 nm detektiert werden konnten. Ein polarisationsabhängiger Strahlteiler vor dem Spektrometereingang erlaubt es, die longitudinale und transversale Komponente räumlich zu trennen und gleichzeitig zu messen. Insgesamt ist hier das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlechter als für nicht-invertierte Strukturen oder für Schlitzte im Dunkelfeld. Dies ergibt sich durch die Überlagerung der Resonanzspektren mit der Photolumineszenz des Goldfilms, welche es bei der Auswertung zu berücksichtigen gilt. Insbesondere die kleinsten Strukturen füllen nur einen Bruchteil des fokalen Volumens aus, sodass ein wesentlicher Anteil des detektierten Lichts vom Gold herrührt. Darüber hinaus gilt auch für die invertierten Strukturen, dass für kleine Volumina die Absorption die Streuung überwiegt, man also bei der gewählten,

auf der Detektion einer Streuantwort basierenden Spektroskopie an grundsätzliche Grenzen stößt.

Zusätzlich zur optischen Antwort der plasmonischen Resonanz der Strukturen konnte stets auch die frequenzverdoppelte Komponente bei 405 nm beobachtet werden. Diese wird sowohl durch die raue Goldoberfläche [254] als auch durch die gebrochene Zentrosymmetrie bei den hier betrachteten nominell rechteckigen Strukturen begünstigt [255].

Optische Antwort im Impulsraum

Neben der Abbildung der Emission einer metallischen Nanostruktur auf einem Detektor zur spektroskopischen Untersuchung, ist auch ihre Abstrahlcharakteristik von Interesse. Dies lässt sich realisieren, indem man statt der Bildebene die Zwischenebene (engl. *back focal plane*, BFP), welche auch als Fourierebene bezeichnet wird, abbildet. Dies rührt von der Tatsache her, dass diese Abbildung einer optischen Fourier-Transformation zwischen Orts- und Impulsraum entspricht. Für die zugehörige zweidimensionale Fourier-Transformation gilt für ein elektrisches Feld $E(x, y, z_0)$:

$$E(k_x, k_y) = \iint_{-\infty}^{\infty} E(x, y, z_0) e^{i(k_x x + k_y y)} dx dy. \quad (7.1)$$

Das Konzept erfreut sich in den vergangenen Jahren verstärkter Aufmerksamkeit und bietet neben der Bestimmung der Orientierung einzelner Moleküle [256, 257] die Möglichkeit zur Untersuchung von Leckstrahlung zur Unterscheidung propagierender und lokalisierter Plasmonen [258, 259]. Darüber hinaus konnten damit einzelne und gekoppelte plasmonische Systeme [260–265] charakterisiert werden, was schließlich in Form einer spektral aufgelösten Impulsspektroskopie Verwendung finden kann [266]. Eine aus Anwendersicht hilfreiche Übersicht über unterschiedliche Optiken für die Fourier-Mikroskopie liefern Kurvits *et al.* [267].

Dieser Abschnitt widmet sich der Darstellung des Fourierraums zur Beschreibung der Abstrahlcharakteristik. Dabei werden zunächst

kurz die notwendige Theorie sowie die numerische Implementierung erläutert und dann der realisierte optische Aufbau zur Abbildung der BFP beschrieben. Schließlich wird die damit gemessene Intensitätsverteilung und damit die Abstrahlcharakteristik präsentiert.

Die numerische Berechnung des Fourierbildes entspricht dem inversen Problem einer Feldverteilungsberechnung im Fokus, wie von Leutenegger *et al.* beschrieben [268], wodurch sich einige Berechnungen durch Invertierung der jeweiligen Matrizen ergeben. Sie wird in FDTD Solutions durch eine Postprozessierung der Daten in Skriptform realisiert. Das von einem Monitor im Nahfeld der Strukturen detektierte elektrische Feld wird auf eine Halbkugel mit Radius 1 m in das Fernfeld projiziert. Für die Berechnung wird ein homogenes Medium mit Brechzahl n angenommen. Aus Symmetriegründen bietet sich die Darstellung des Fernfelds in sphärischen Koordinaten E_r , E_θ und E_φ an. Dieses wird über eine Linse mit gegebener NA auf den Detektor abgebildet. Die radiale Komponente E_r ist parallel zur Ausbreitungsrichtung im Fernfeld und daher vernachlässigbar. Die Abbildung der Linse selbst kann als Transformation vom sphärischen Koordinatensystem in zylindrische Koordinaten interpretiert werden, ihre NA als räumlicher Filter, welcher lediglich Winkel kleiner dem maximalen Winkel $\alpha_{\max} = \arcsin(\text{NA}/n)$ erlaubt. Aus den Zylinderkoordinaten erhält man schließlich die gesuchten Felder in kartesischen Koordinaten. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung, was den Faktor $1/\sqrt{\cos\theta}$ begründet [256], ergibt sich somit

$$E_x = \frac{E_\theta \cos \varphi - E_\varphi \sin \varphi}{\sqrt{\cos \theta}}, \quad (7.2)$$

$$E_y = \frac{E_\theta \sin \varphi + E_\varphi \cos \varphi}{\sqrt{\cos \theta}}. \quad (7.3)$$

Das zugehörige Schema ist Abbildung 7.22 zu entnehmen.

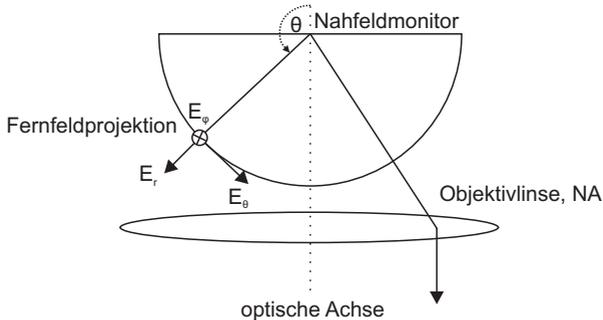


Abbildung 7.22: Schema zur Berechnung der Abstrahlcharakteristik: Das Nahfeld wird in Lumerical auf eine Halbkugel ins Fernfeld projiziert und über die Objektivlinse abgebildet. Nach [269].

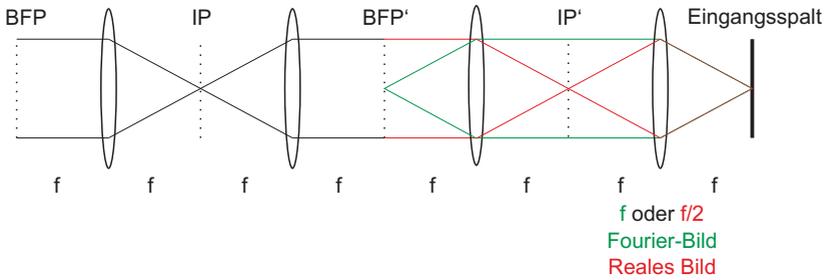
Aufbau zur Untersuchung des k -Raums

Grundlage der Erweiterung des an das Mikroskop angeschlossenen Messaufbaus ist eine abbildende Optik in einer 4f-Konfiguration, bei der der optische Weg von der Fokusebene des Mikroskops bis zur Detektorebene der vierfachen Fokusslänge des Linsensystems entspricht. Erstere ist ortsfest und kann daher nicht verändert werden. Die mit dem Gitterspektrometer verbundene EMCCD-Kamera (vgl. Abbildung 4.3) lässt sich ebenfalls nur begrenzt in ihrer Lage verändern. Daher wurde die Erweiterung in einer doppelten Periskopanordnung mit elliptischen Spiegeln in einem Käfigsystem in den Detektionspfad integriert. Der schematische Aufbau sowie die realisierte Erweiterung sind in Abbildung 7.23 dargestellt.

Während der vordere Teil des optischen Systems mit Tubuslinse am Mikroskopausgang unverändert in seiner Position blieb, erlaubt die letzte Linse, welche als Wechsellinse gedacht ist, die wahlweise Abbildung der BFP oder der Bildebene (engl. *image plane*, IP) auf den Eingangsspalt des Spektrometers. Hierfür stehen Linsen mit Brennweiten von $f_{\text{BFP}} = 200 \text{ mm}$ und $f_{\text{IP}} = f_{\text{BFP}}/2 = 100 \text{ mm}$ zur Verfügung. Eine magnetische Halterung erleichtert das positionsgetreue Tauschen

der Linsen. Um Abbildungsfehler zu verringern, sind die Linsen als achromatische Doubletten ausgelegt.

(a)



(b)



Abbildung 7.23: Erweiterung des Messaufbaus im Detektionskanal zur zusätzlichen Darstellung der Abstrahlcharakteristik in der Fourierebene. (a) Schema, (b) realisierter Aufbau.

Spektroskopische Messungen im k-Raum

Die Abstrahlung erfolgt nahe des kritischen Winkels der Totalreflexion $\theta_{\text{krit}} = 41,1^\circ$, da die lokale Ankopplung an das Dielektrikum über das evaneszente Feld erfolgt [256], was reziprok zur evaneszenten Anregung mittels interner Totalreflexion ist. Dies macht deutlich, dass zur vollständigen Beschreibung des Abstrahlverhaltens ein Objektiv mit hoher NA benötigt wird, um dieses bis zum Winkel θ_{NA} beobachten zu können.

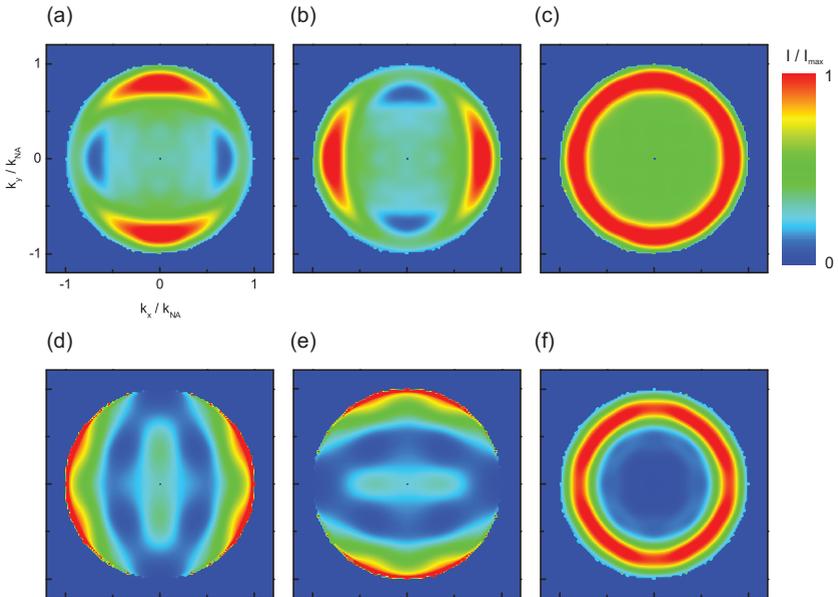


Abbildung 7.24: Numerisch bestimmte Abstrahlcharakteristik in der Fourierebene. Dipolreferenz entlang (a) der x-Achse, (b) entlang der y-Achse. (c) zwei entlang der x- und y-Achse horizontal orientierte Dipole. (d), (e) numerisch berechnete Fourierebene bei Anregung entlang der langen bzw. kurzen Achse für eine Schlitzzantenne der Länge 125 nm, Breite 50 nm. (f) in z orientierter Dipol. Die Darstellung ist auf das jeweilige Maximum normiert.

Die Abbildungen 7.24 und 7.25 geben einen Überblick über numerisch und experimentell bestimmte Abstrahlcharakteristiken. Neben der Referenz eines vertikal und horizontal orientierten Dipols sowie einer Überlagerung beider sind die Fourierebene für einen Schlitz der Länge 125 nm, Breite und Höhe 50 nm bei longitudinaler und transversaler Anregung dargestellt. Hierfür erfolgt die Anregung mittels ebener Welle, wobei nur das an der Struktur gestreute Licht detektiert wird. Es ist deutlich die dipolartige Abstrahlung der Schlitzzantenne unter Winkeln größer des kritischen Winkels zu erkennen. Im Gegensatz zu einem isolierten elektrischen Dipol erfolgt die Abstrahlung dabei unter

einem etwas größeren Winkel. Für andere Geometrien im untersuchten Größenbereich ändert sich die qualitative Fourierdarstellung nicht, solange ihre Dipol-Resonanzwellenlänge im simulierten Spektralbereich enthalten ist. Je nach Orientierung des anregenden elektrischen Feldes wird jeweils eine in x - bzw. y -Richtung orientierte Dipolcharakteristik erzeugt, welche mit den auch spektral zu unterscheidenden Moden (vgl. Abbildung 7.2) korreliert. Während die Abstrahlung entsprechend um 90° gedreht, aber ansonsten qualitativ identisch ist, bestätigt sich die geringere Streueffizienz für die Anregung entlang der langen Achse des Nanoschlitzes.

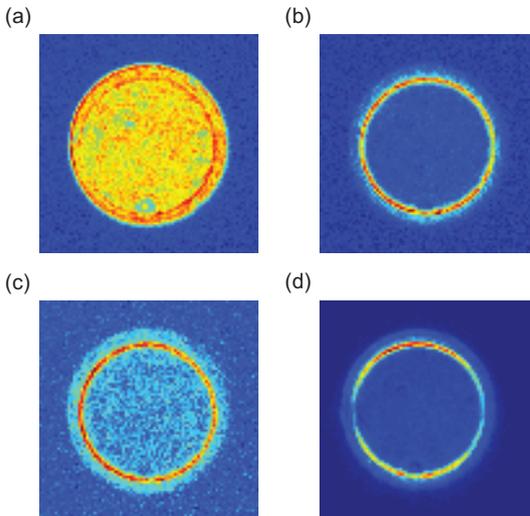


Abbildung 7.25: Experimentell bestimmte Abstrahlcharakteristik in der Fourierebene bei Anregung entlang (a) der langen und (b) bis (d) entlang der kurzen Achse mit (a), (b) $L = 80$ nm, (c) $L = 50$ nm und (d) $L = 200$ nm. (Belichtungszeit 0,5 bis 2 s, Gain 200). Die Darstellung ist auf das jeweilige Maximum normiert.

Im Experiment zeigt sich bei Anregung entlang der langen Achse ein etwas anderes Bild (Abbildung 7.25 (a)): Hier ist zwar auch ein Intensitätsmaximum für überkritische Winkel zu beobachten, jedoch liegt ein wesentlicher Teil der Emission darunter, was einer Abstrah-

lung in Vorwärtsrichtung entspricht und auf eine geringe Ankopplung an die lokalisierte Plasmonmode zurückzuführen ist. Ein Beitrag der Reflexion bzw. Photolumineszenz des Goldfilms kann durch die erfolgte Normierung ausgeschlossen werden. Frequenzverdoppelte Anteile bei 405 nm konnten durch den Einsatz eines Langpassfilters (Farbfiler, Schott GG435) unterdrückt werden.

Dreht man die Polarisation um 90° im Vergleich zur Anregung entlang der kurzen Achse bei ansonsten unveränderten Belichtungsparametern, so ergibt sich eine deutliche Erhöhung des detektierten Signals, welches nun durch eine Emission überhalb des kritischen Winkels gekennzeichnet ist. Es zeigt sich eine Abstrahlung, welche nur eine schwach ausgeprägte Dipolcharakteristik mit der entsprechenden winkelabhängigen Modulation der Intensität besitzt und einer Entartung des Dipolmoments in eine x- und y-Komponente entspricht. In Abbildung 7.25(c) zeigt sich für eine kürzere Schlitzantenne das gleiche Verhalten noch stärker ausgeprägt. Betrachtet man hingegen eine längere Struktur, so überwiegt deutlich die Abstrahlung eines einzelnen horizontalen Dipols. Dies ist in Abbildung 7.25(d) zu sehen und bekräftigt die weiter oben getroffene Annahme des Übersprechens zwischen der longitudinalen und transversalen Mode, wobei die Emission nicht polarisationskonservierend über den Zwischenzustand eines Plasmons erfolgt. Je ähnlicher sich die strukturellen Ausmaße des Schlitzes in x- und y-Richtung, d. h. in Länge und Breite, sind, desto wahrscheinlicher wird die Modenkonversion und desto höher wird der Anteil der Feldkomponente in der Richtung senkrecht zur ursprünglichen Anregungspolarisation. In der Folge ähnelt die detektierte Abstrahlung der zweier um 90° zueinander verdrehter horizontaler Dipole mit einer rotationssymmetrischen Verteilung. In den numerischen Berechnungen kann diesem Zwischenzustand nicht Rechnung getragen werden, sodass die Polarisation in diesem Fall im Wesentlichen erhalten bleibt. Die reale Abstrahlung kann somit in der Simulation nicht vollständig wiedergegeben werden.

Für breitere Strukturen mit einer tatsächlichen Breite von 80 nm zeigte sich für die Mehrzahl der betrachteten Schlitze eine deutlich gerichtete Abstrahlung: Statt der zwei symmetrisch um den Nullpunkt vorhandenen sichelförmigen Intensitätsverteilungen eines Dipols ergab sich nur eine dieser Sichel. Das Drehen der Probe und der Anregungspolarisation relativ zum Detektor bestätigte, dass es sich dabei um ein reales Verhalten der Strukturen und nicht um systemische Abbildungseigenschaften handelte. In den REM-Aufnahmen konnte sich kein Hinweis auf eine Formänderung finden lassen, die dies erklären würde. Eine mögliche Ursache könnte in der resultierenden Beschaffenheit der Flanken der Schlitze liegen, welche mit dem REM nicht aufgelöst werden können. Durch die Anregung unter schrägem Winkel ist die Wechselwirkung damit für breitere Strukturen wahrscheinlicher, sodass dies erklären würde, wieso dies für schmalere Schlitze nicht beobachtet werden konnte.

7.6 Die Grenzen des Babinet-Prinzips im Sichtbaren

Dieses Kapitel soll ausgehend von den Ergebnissen, die in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben sind, die allgemeine Gültigkeit des Babinet-Prinzips (vgl. Kapitel 6.1) im sichtbaren Spektralbereich am Beispiel nanoskaliger Schlitz- und Stabantennen hinterfragen. Dazu wurden zusätzlich zu den bereits vorgestellten Schlitzantennen Einarm-Antennen aus Gold mit der gleichen Breite und einer entsprechenden Längenvariation mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt (Abbildung 7.26) und optisch im Dunkelfeld charakterisiert. Simulationen dieser Geometrien ergänzen die Betrachtung.

Die Gültigkeit des Babinet-Prinzips bis ins Infrarot wurde – wie in Kapitel 6.1.2 dargestellt – an Schlitzen und *split ring Resonatoren* gezeigt. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der prinzipiellen Gültigkeit. Hier soll anhand der experimentellen und numerischen Beschreibung auch

die quantitative Gültigkeit näher diskutiert werden. Das so bestimmte Streuverhalten ist in Abbildung 7.27 zusammengefasst.

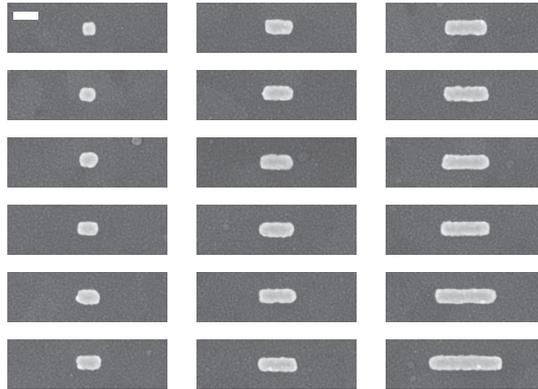


Abbildung 7.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nicht-invertierten Einarm-Antennen aus Gold als Vergleichsstrukturen. Breite 50 nm, Länge: links: 50 bis 100 nm, Mitte: 110 bis 160 nm, rechts: 170 bis 200, 250, 300 nm. Der Maßstabsbalken entspricht 100 nm.

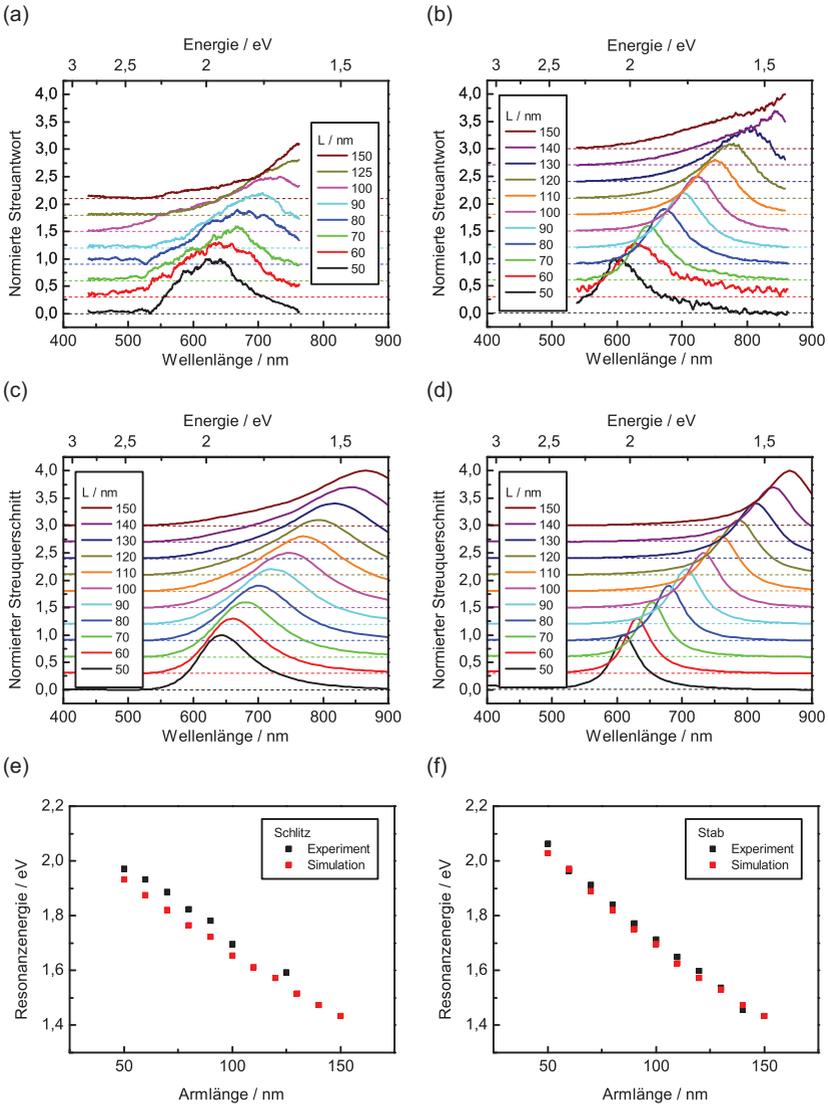


Abbildung 7.27: Vergleich der Streuantwort von (links) Schlitz- und (rechts) Stabantennen aus Gold mit der Länge L . (a) und (b) Experiment, (c) und (d) Simulation, (e) und (f) Vergleich der Resonanzenergie.

In der Tat zeigen die untersuchten Resonanzverläufe die längenabhängige spektrale Verschiebung. Insbesondere für die Stabantennen stimmen dabei experimentelle und numerische Ergebnisse sehr gut überein. Für die Schlitzstrukturen sind hier die Abweichungen etwas stärker ausgeprägt, was auf die geometrischen Unterschiede der reellen und idealen Strukturen zurückzuführen ist. Aufgrund der Herstellung ergeben sich eher breitere, elliptische Strukturen, was die Resonanz insgesamt spektral blau verschiebt. Bereits der Vergleich der numerisch berechneten Streuquerschnitte zeigt die deutlichen Unterschiede von spektraler Lage und Breite der Resonanzen. Die der Stabantennen sind dabei wesentlich schmaler und bei höheren Energien anzutreffen. Dieser Unterschied ist besonders stark für die kleinsten Strukturen ausgeprägt, während sich für die längsten untersuchten Strukturen die Resonanzen von invertierten und nicht-invertierten Strukturen annähern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die Schlitzstrukturen – unabhängig von ihrer Größe – beliebig viel Metall existiert, während für die nicht-invertierten trotz des exponentiell abklingenden Feldes die räumliche Lokalisierung stärker ausgeprägt ist. In der Folge ist auch die Längenskalierung der Resonanzenergie $\Delta E_{\text{res}}/\Delta L$ für die Einarm-Antennen größer.

Während für dickere Metallfilme vertikale Fabry-Pérot-Moden erlaubt sind, was das Babinet-Prinzip auch qualitativ zusammenbrechen lassen würde, sind in den untersuchten optisch dünnen Schichten, für die lediglich plasmonische Resonanzen erlaubt sind, die grundsätzlichen Aussagen bestätigt: Qualitativ gilt das Babinet-Prinzip auch bei optischen Frequenzen, wenn man darunter die Vertauschung der elektrischen und magnetischen Nahfeldverteilung sowie die ungefähre spektrale Resonanzlage versteht. Die exakte Lage der Resonanz sowie deren Breite sind jedoch unterschiedlich aufgrund der plasmonischen Natur der Resonanz und der Wirkung durch die Umgebung, die im Falle der Schlitzstruktur auch eine Ankopplung an propagierende Oberflächenplasmonen erlaubt [270]. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass in der ursprünglichen Formulierung des Prinzips von

Babinet homogene Halbräume vorausgesetzt wurden, also kein dielektrisches Substrat vorhanden war [271]. Insgesamt ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung der hier präsentierten Ergebnisse mit den experimentellen und auf der *boundary element Methode* basierenden Ergebnissen von Ridzevicius *et al.* für runde Löcher [272].

7.7 Zusammenfassung

Das Konzept nach Babinet zur Beschreibung komplementärer Blenden ist ein hilfreiches Instrument, um bekannte Zusammenhänge auf invertierte Strukturen zu übertragen und dabei wahlweise das elektrische oder magnetische Feld heranzuziehen. In der ursprünglichen Formulierung war eine unendlich dünne und perfekt leitfähige Oberfläche Gegenstand der Überlegungen. Beides gilt in sehr guter Näherung auch für Mikrowellen und im Infraroten, weswegen das Prinzip auch dort Verwendung findet. Im kürzerwelligen Spektralbereich sind sowohl die endliche Leitfähigkeit als auch die Strukturgrößen, welche sich nun im Bereich der Wellenlänge des Lichts befinden, dafür verantwortlich, dass das Babinet-Prinzip nicht mehr uneingeschränkte Gültigkeit besitzt.

Mittels FDTD-Simulationen wurden die Nah- und Fernfeldeigenschaften komplementärer Nanoantennen charakterisiert. Desweiteren wurden die Streueigenschaften experimentell im Dunkelfeld und mittels Laser-induzierter Zweiphotonenlumineszenz bestimmt. Hierbei zeigt sich, dass sich bei strengerer Auslegung des Babinet-Prinzips unter Berücksichtigung nicht nur der qualitativen sondern auch der quantitativen Größen deutliche Unterschiede offenbaren. Dies äußert sich in der Streuung durch eine veränderte Resonanzlage sowie ihre deutlich erhöhte spektrale Breite aufgrund zusätzlicher Zerfallskanäle.

Bei der Herstellung der Schlitzstrukturen zeigt sich, dass möglichst glatte Metallfilme von großem Interesse sind [170]. So sind nicht nur die Streuverluste und der Photolumineszenz- und SHG-Hintergrund bei der optischen Charakterisierung maßgeblich durch die Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt, auch die Qualität der mittels FIB oder Ionenstrahlätzen hergestellten Schlitzte ist ein direktes Resultat inhomogener

Ätzzraten aufgrund von verschiedenen Kristallorientierungen einzelner Metallcluster. Ein Helium-Ionen-Mikroskop verspricht bereits eine präzisere Herstellung, aber erst die Verwendung einkristalliner Filme wird in Zukunft die Grenzen der Nanoplasmonik weiter vorantreiben und die geometrischen und damit auch optischen Abweichungen von den idealen Strukturen, wie sie hier noch zu beobachten sind, verringern können. Da jedoch bereits die numerischen Berechnungen wesentliche Unterschiede zwischen den stabförmigen Einarm- und den inversen Schlitzantennen aufzeigen, sind im sichtbaren Spektralbereich die Grenzen des Babinet-Prinzips erreicht. Stattdessen bedarf es einer möglichst exakten Beschreibung der tatsächlich vorliegenden Geometrie, um alle Eigenschaften genau erfassen zu können.

8 Elektrisch induzierte Lumineszenz plasmonischer Strukturen

Dieses Kapitel behandelt die Anregung optischer Antennen mittels Elektroneninjektion durch den quantenmechanischen Tunneleffekt. Dazu werden zunächst die Grundlagen des verwendeten Rastertunnelmikroskops erläutert und seine Inbetriebnahme und Verfahren zur Spitzenherstellung dargestellt. Die Qualität der metallischen Spitzen ist von herausragender Bedeutung für die Durchführung entsprechender Tunnelexperimente. Zur Stabilisierung des Tunnelstroms ist eine möglichst gute Leitfähigkeit der verwendeten Proben erforderlich. Die dafür durchgeführte Substratoptimierung wird in Abschnitt 8.4 geschildert. Nachdem die STM-induzierte Lumineszenz an einem geschlossenen Goldfilm diskutiert wird, wird dargestellt, welche Rolle die Orientierung der Nanostruktur zur Propagationsrichtung des Oberflächenplasmons spielt, wie eine möglichst gute Anregung erfolgen kann und welche Eigenschaften die dabei detektierten Photonen aufweisen. Abschließend erfolgt ein Vergleich mit einer in z-Richtung polarisierten optischen Anregung.

8.1 Das verwendete Rastertunnelmikroskop

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur elektrischen Anregung optischer Antennen wurde ein Rastertunnelmikroskop der Firma JPK Instruments verwendet. Dabei handelt es sich um ein zum AFM und der dazugehörigen Piezo-Stage kompatibles Modul, das die im Methodenteil eingeführten Anforderungen an ein Rastertunnelmikroskop erfüllt. Es ist in Abbildung 8.1 zu sehen.

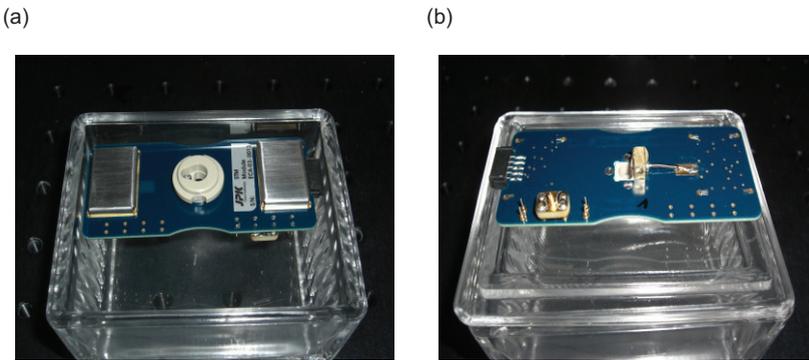


Abbildung 8.1: Das verwendete Rastertunnelmikroskop-Modul der Firma JPK Instruments. Es wird in den AFM-Kopf des bestehenden Messplatzes eingesteckt und mit der dazugehörigen Steuerelektronik verbunden. (a) Oberseite, (b) Unterseite mit Kontaktblock zur Befestigung der Spitze.

Da dieses STM in den bestehenden Mikroskopieaufbau integriert wird, arbeitet es unter Standard Laborbedingungen, d. h. insbesondere es ist nicht in einer Vakuumkammer eingegliedert, sondern ist für den Einsatz an Luft konzipiert. Durch die Kombination mit den bestehenden optischen Messeinrichtungen erlaubt es eine hochsensitive Charakterisierung der während des quantenmechanischen Tunnelns emittierten Photonen durch Einzelphotonendetektion und spektral aufgelöster Messungen.

Um die grundsätzliche Funktionalität des Systems zu überprüfen, wurden zunächst typische Anwendungsbeispiele der Rastertunnel-

mikroskopie betrachtet. Hierzu gehören neben Topographiaufnahmen unterschiedlicher Oberflächen auch Strom-Spannungs-Diagramme.

8.2 Herstellung der Spitzen für die Rastertunnelmikroskopie

Für die Durchführung der dargestellten Experimente ist die Qualität der verwendeten Messspitzen ein wesentliches Kriterium. Je nach Art der Experimente kann der Fokus bei der Spitzenherstellung auf unterschiedlichen Aspekten liegen. Dies sind insbesondere der Krümmungsradius am äußersten Ende der Spitze, aber auch die Form und das Aspektverhältnis der Spitze über einen über mehrere Mikrometer ausgedehnten Bereich. Da die Darstellung der Topographie stets eine Faltung der Oberfläche mit der Spitzengeometrie darstellt, besteht die ultimative Spitze aus einem einzelnen Atom. Neben der Geometrie der Spitze spielt die Wahl des Spitzenmaterials eine große Rolle. Sie beeinflusst nicht nur die erzielbare Qualität, sondern bestimmt auch das für die Herstellung verwendete Verfahren.

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene Spitzentypen genutzt: Platin/Iridium-Spitzen (80 % Pt/20 % Ir), Goldspitzen und Spitzen aus Wolfram, welche jeweils selbst hergestellt wurden, sowie kommerziell erhältliche Wolframspitzen der Firma Bruker. Auf die Herstellung der drei erstgenannten Spitzen aus metallischen Drähten der Firma Goodfellow GmbH und ihre Vor- und Nachteile wird in diesem Abschnitt eingegangen.

Die Herstellung von STM-Spitzen aus Platin/Iridium ist vergleichsweise simpel und besteht im Wesentlichen darin, dass ein gerades Stück des Drahtes auf die gewünschte Länge, in diesem Fall auf ca. 6 mm, zurechtgeschnitten, das eine Ende mit einer Zange fixiert und mithilfe eines schräg an den Draht angesetzten Seitenschneiders unter Drücken und Ziehen das Ende des Drahtstücks abgerissen und dadurch eine geeignete Spitze hergestellt wird [273]. Dieses Verfahren eignet sich dabei wegen seiner Einfachheit und Ungefährlichkeit für

diverse Experimente. Darunter insbesondere auch die Darstellung von glatten Oberflächen. Aufgrund des kleinen Aspektverhältnisses und seines im Vergleich zu den anderen Spitzentypen großen Krümmungsradius eignet es sich jedoch weniger für den Einsatz an Strukturen mit mehreren 10 bis wenigen 100 nm Höhe auf einem glatten Substrat.

Sowohl die Spitzen aus Gold als auch aus Wolfram wurden mittels elektrochemischem Ätzen, d. h. durch Elektrolyse, hergestellt. Elektrochemische Ätzverfahren sind typischerweise etwas zeitaufwändiger, liefern jedoch reproduzierbarere Spitzen und erlauben dadurch auch die Untersuchung weniger glatter Oberflächen im Vergleich zu mechanisch geschnittenen Spitzen. Der jeweilige Draht wird dazu zunächst gerade gebogen, mit Aceton und Isopropanol gereinigt und danach in eine geeignete Elektrolytlösung getaucht, ehe eine Spannung zwischen dem Draht und der Gegenelektrode angelegt wird. Übersteigt diese das Standardelektrodenpotential, so setzt der Ätzvorgang ein. Durch Diffusionsströme findet der Ätzvorgang präferenziell an der Grenzfläche von Elektrolyt und Luft ein, was zu einem Ausdünnen des Drahtes in diesem Bereich führt. Dadurch wird der Draht mechanisch instabiler, sodass es schließlich zum Abreißen des Drahtes unter Ausbilden einer Spitze mit kleinem Krümmungsradius kommt. In der Literatur existiert eine Vielzahl an Ätzvorrichtungen für unterschiedliche Materialien. Darunter auch vollständig automatisierte Vorrichtungen [274]. Sie unterscheiden sich häufig nur geringfügig in der erzielbaren Qualität, jedoch finden häufig gesundheitsschädliche Stoffe, wie Ammoniak oder Cyanidverbindungen Verwendung [275–278]. Auf solche sollte in dieser Arbeit soweit möglich verzichtet werden. Auch der Aufwand, um Spitzen ausreichender Qualität herzustellen, variiert stark. So finden häufig mehrstufige Ätzprozesse, welche in vielen Fällen eine Art des Elektropolishings darstellen, Verwendung [279, 280]. Auch Ansätze mit einem nachträglichen Metallisieren in Form von einem beabsichtigten Zusammenstoß der Spitze mit einem Goldfilm oder einer Goldabscheidung über Sputtern sind dokumentiert [281, 282] und zielen auf eine Modifikation des äußersten Endes der STM-Spitze

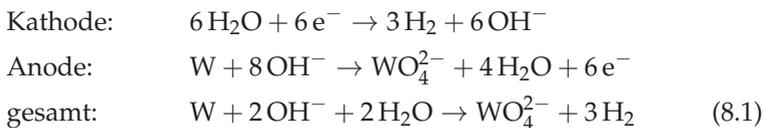
ab. Um ein Weiterätzen und dadurch ein Abstumpfen der Spitze zu vermeiden, werden in einigen Fällen Steuerelektroniken eingesetzt, die das Elektrodenpotential kontrollieren [283]. Eine solche wurde auch für das Ätzen der Goldspitzen eingesetzt und in LabView implementiert. Da für die Herstellung der Wolframspitzen der untere Teil des Drahts verwendet wurde, der nach dem Abfallen keinen Kontakt mehr zum Elektrolyt hat und dadurch nicht weiter geätzt wird, konnte auf eine solche Spannungsregelung verzichtet werden. Manche dieser Verfahren nutzen eine Wechsellspannung, andere hingegen eine Gleichspannung. In dieser Arbeit wurde stets eine Gleichspannung verwendet, da diese eine potentiell schwächere Gasblasenbildung zeigt, wodurch die Ätzrate über den Drahtdurchmesser homogener ist [284].

Zunächst wurden Versuche mit Goldspitzen durchgeführt, da diese im Gegensatz zu Wolfram chemisch stabil und damit geeignet für STM-Experimente an Luft sind. Für das Ätzen eines 0,2 mm dicken Golddrahts (Reinheit: 99,99+ %) wurde ein an [285–287] angelehtes Verfahren verwendet: Als Elektrolyt wurden Salzsäure und Ethanol im Volumenverhältnis 1:1 gemischt, als Gegenelektrode wurde Graphit verwendet. Die Ätzrate wurde mittels einer Keithley High Current Strom-/Spannungsquelle kontrolliert. Um ein Überätzen zu vermeiden, erfolgte eine Spannungsabschaltung bei einem Reststrom von 0,5 mA. Der in die Lösung eingetauchte Draht hatte eine ungefähre Länge von 2 mm.

Von Wolfram hingegen ist bekannt, dass es an Luft sehr schnell zu einer Oxidbildung kommt, wodurch dieses Metall typischerweise eher für STM-Experimente im Ultrahochvakuum verwendet wird. Im Gegensatz zu Gold hat es den Vorteil, dass es mechanisch stabiler ist, was insbesondere für die im folgenden gezeigten STM-induzierten Lumineszenzexperimente und den dabei auftretenden hohen Feldern von Vorteil ist, und darüber hinaus eine höhere Plasmondämpfung im Sichtbaren aufweist. Aus diesen Gründen, aufgrund der erzielbaren Spitzenqualität, ihrer Ausbeute und der Tatsache, dass die Einflüsse des

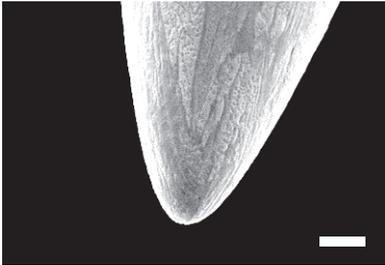
verwendeten Spitzenmaterials unter den gegebenen Randbedingungen (STM an Luft) eine untergeordnete Rolle gespielt haben, wurden im Folgenden zumeist Wolframspitzen verwendet.

Zu deren Herstellung aus einem Draht (Reinheit: 99,95 %) mit einem Durchmesser von 0,5 mm wurde eine 2-molare Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) verwendet. Diese wurde durch Auflösen von 8 g NaOH in 100 ml destilliertem Wasser hergestellt. Als Ätzapparat kam ein Edelstahlblech mit Loch als Gegenelektrode zum Einsatz, durch welches der Draht hindurchragt ohne das Blech zu berühren. Dabei wird der untere Teil des Drahts durch einen Tropfen Wasser durch adhäsive Kräfte stabilisiert. Durch dieses als Lamellen-Drop-Off-Technik bekannte Vorgehen, kann eine homogene Feldverteilung und damit eine gleichmäßige Ätzcharakteristik erreicht werden [288, 289]. Das Ätzen des Drahtes erfolgt nur im Kontaktbereich mit dem Elektrolyt. Grundsätzlich sind sowohl der unterhalb des Blechs befindliche und nach Beenden des Ätzens herunterfallende Teil als auch der oberhalb befestigte Draht als STM-Spitze verwendbar. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen beider Teile zeigten jedoch, dass üblicherweise der untere Teil ein besseres, d. h. größeres Aspektverhältnis sowie einen kleineren Krümmungsradius aufweist (Abbildung 8.2). Die Reaktion an den Elektroden erfüllt folgende Reaktionsgleichungen.



Als Spannung wurde ein Wert von 2 V verwendet. Ist die Spannung zu groß, so ist eine stärkere Oxidbildung sowie ein Abstumpfen der Spitze überliefert [284]. Bevor die so hergestellten Spitzen verwendet werden, sollten sie in destilliertem Wasser gereinigt und mit Stickstoff getrocknet werden. Dabei ist darauf zu achten, dass ein direktes Abspritzen die Spitze beschädigen kann.

(a)



(b)

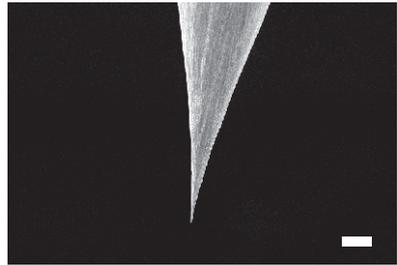
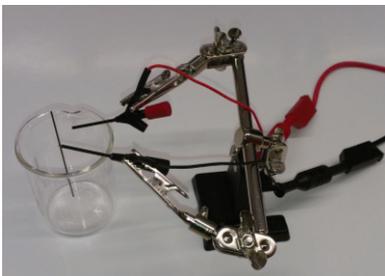


Abbildung 8.2: Typische Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Wolframspitze nach dem Ätzen. (a) zeigt den oberen Teil der geätzten Spitze, (b) den verbliebenen unteren Teil, welcher sich durch einen geringeren Krümmungsradius auszeichnet. Der Maßstabsbalken entspricht $2\ \mu\text{m}$.

Die Ätzanlagen zum elektrochemischen Ätzen der Gold- und Wolframspitzen sind in Abbildung 8.3 zu sehen.

(a)



(b)



Abbildung 8.3: Ätzanlagen zum elektrochemischen Ätzen von (a) Gold- und (b) Wolframspitzen.

8.3 STM-induzierte Lumineszenz

Lambe und McCarthy zeigten bereits im Jahr 1976, dass das inelastische Tunneln von Elektronen zur Anregung eines Plasmons führen kann, welches in der Folge strahlend zerfällt [290]. In einem Rastertunnelmikroskop kann derselbe Effekt, welcher von der Anregung heißer Elektronen [291] zu unterscheiden ist, ebenfalls zur Photonenemission führen, was in der Gruppe um Gimzewski und Berndt in den Folgejahren in einer Reihe an Publikationen experimentell und theoretisch untersucht wurde [292–294]. Die Emission von Licht ist dabei auf die Entstehung einer lokalisierten Plasmonmode im Spalt zwischen Spitze und Oberfläche, dem *Gap-Plasmon* [295], zurückzuführen [296], welches als vertikal orientierter elektrischer Dipol interpretiert werden kann. Sie entspricht damit auch der Abstrahlung einer im Bereich der Spitze erzeugten Frequenzverdopplung, welche ein direktes Maß für die dort auftretende Nahfeldverstärkung darstellt [297]. Die Mode und die damit einhergehende spektrale Verteilung der Photonen hängt von der Spitzengeometrie, den beteiligten Materialien sowie der angelegten Spannung ab [298]. Insbesondere führen flache Spitze mit multiplen effektiven Tunnelkontakten zu einer Überlagerung unterschiedlicher Gap-Plasmon-Moden und damit zur Ausbildung mehrerer Intensitätsmaxima in der spektralen Antwort. Durch den inelastischen Tunnelprozess können keine Plasmonen mit einer höheren Energie als $\hbar\omega = eU$ angeregt werden, sodass dieser Wert als obere Grenze des Resonanzspektrums wiederzufinden ist (Abbildung 8.4). Dabei auftretende Abweichungen zwischen angelegter Spannung und der tatsächlich einsetzenden Emission sind auf Leckströme zurückzuführen [299]. Die Messungen werden typischerweise im Ultrahochvakuum durchgeführt.

Die zur Photonenemission führende Wechselwirkung der lokalen Sonde erlaubt eine Darstellung der Topographie, was als *Photonmapping* bezeichnet wird [300]. Dies erlaubt eine molekulare [301] und an einkristallinen Goldoberflächen eine atomare Auflösung [302]. Für polykristalline Goldoberflächen beeinflusst die Rauheit die Plasmon-

mode und damit die Emission [303]. Spitzenmaterialien mit hoher Plasmondämpfung (Pt/Ir oder W) geben dabei eher die Substrateigenschaften wieder, wobei im Bereich der zu beobachtenden spektralen Antwort das gewählte Material einen möglichst kleinen Imaginärteil der dielektrischen Funktion aufweisen sollte. Für Wolfram ist dies im Bereich von ca. 1 bis 2 eV der Fall.

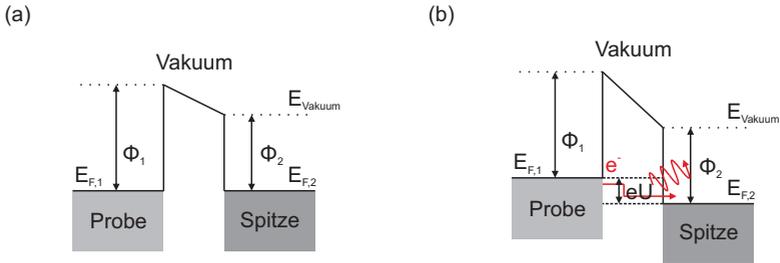


Abbildung 8.4: Tunnelbarriere zweier unterschiedlicher Materialien (Austrittsarbeiten Φ_1 und Φ_2) unter (a) 0V angelegter Spannung, (b) positiver Spannung U in Vorwärtsrichtung mit Plasmonemission durch inelastisches Tunneln.

Für den quantenmechanischen Prozess des inelastischen Tunnels spielen die Austrittsarbeiten der verwendeten Materialien eine große Rolle. Zusammen mit der dielektrischen Funktion beeinflussen sie die plasmonische Antwort der STM-Spitze. Für Wolfram beträgt die Austrittsarbeit ca. 4,6 eV, für Gold 5,4 eV. Für Wolfram ist im Vergleich zu Gold ein eher schwaches, spektral breites Streusignal zu beobachten [304]. Berndt und Johansson beobachteten für Wolfram ca. eine um den Faktor 10 geringere Intensität als bei Gold [296, 305].

In den durchgeführten Experimenten zeigte sich für die Spitzen aus Wolfram jedoch eine vergleichbare Emissionsintensität. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich durch Adhäsionskräfte unter dem Einfluss hoher elektrischer Felder einzelne Goldatome an die Spitze angelagert haben. Die Verwendung des mechanisch stabileren Wolframs reduziert die durch die Diffusion einzelner Atome zwischen Goldspitze und -probe hervorgerufene Dynamik im Tunnelverhalten und führt so zu einer stabileren Emission von Photonen. Bei den in Umgebungsbedin-

gungen durchgeführten Experimenten kann allerdings die Ausbildung eines Wassermeniskus im Bereich der Spitze die spektrale Verteilung der Lichtemission beeinflussen [306, 307].

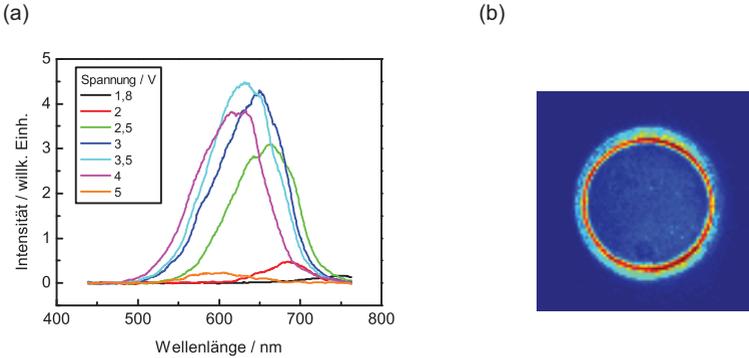


Abbildung 8.5: (a) Spannungsabhängige Emission im Bereich einer Wolframspitze an Gold bei einem Tunnelstrom von 3 nA. (b) Fourierebene bei 3 V, Integrationszeit 5 s, Gain 200.

Abbildung 8.5(a) zeigt die spannungsabhängige Emission aufgrund des inelastischen Tunnelleffekts an einer Goldoberfläche beim Einsatz einer Wolframspitze. Der Tunnelstrom wird dabei auf 3 nA geregelt. Es zeigt sich die mit der Spannung spektral schiebende Plasmonantwort. Zunächst nimmt die Intensität bei steigender Spannung zu. Dies lässt sich auf eine erhöhte Anzahl an möglichen Kanälen des inelastischen Tunnels zur Lichterzeugung zurückführen (vgl. [294]). Für höhere Tunnelspannungen kommt es durch die Regelung auf einen konstanten Strom zu einem vergrößerten Abstand von Spitze zur Probenoberfläche und damit zu einer reduzierten Kopplung und einer Reduktion der detektierten Emissionsintensität [305]. Das in dieser Arbeit mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau beobachtete Intensitätsmaximum liegt bei ca. 3,5 V, bei einem Tunnelstrom von 3 nA. Ab ca. 3,5 V kommt es jedoch auch zu Modifikationen der Oberfläche, welche sich anschließend in der Kontrollmessung der Topographie

nachweisen lassen. Darüber hinaus führen Schwankungen im Spitzen-Proben-Abstand zu einer Änderungen der Intensität des detektierten optischen Signals. Folglich sind die Messungen verhältnismäßig empfindlich gegenüber mechanischen Vibrationen und akustischen Störungen. Flache Probenoberflächen sind daher ideale Strukturen um abstandsbezogene Artefakte zu reduzieren. Abbildung 8.5 (b) zeigt eine typische Darstellung der Abstrahlcharakteristik in der Fourierebene bei 3 V. Hier zeigt sich eine radialsymmetrische Verteilung wie sie für einen in z orientierten Dipol zu erwarten ist (vgl. Abbildung 7.24 (f)).

Die Integrationszeit der EMCCD-Kamera wurde für alle Messungen möglichst gering gewählt und mit einer entsprechenden Verstärkung (engl. *Gain*) kompensiert. Dies reduziert die laterale Drift, welche mit Anregungen verschiedener Oberflächenkorruptionen verbunden ist, sowie den Einfluss von Abstandsschwankungen während der Messung. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden mehrere Spektren aufeinanderfolgend aufgenommen.

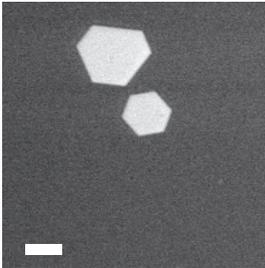
Spannungspulse zwischen Spitze und Probe, wie sie typischerweise zum Reinigen der Spitze verwendet werden, ändern insbesondere für Gold die Spitzengeometrie und damit die Plasmonmode und folglich das zu detektierende optische Signal. Daher wurde zwischen einzelnen aufeinanderfolgenden Messungen auf eine solche Maßnahme verzichtet. Auch ist die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Spitzen nur eingeschränkt gegeben, da die messbare Plasmonmode stark von der individuellen Geometrie der Spitze abhängt. Daher wurden alle hier gezeigten Vergleiche mit derselben Spitze durchgeführt. Die präsentierten Trends bestätigen sich jedoch auch bei einer Wiederholung der Experimente mit anderen Spitzen.

Neben der optischen Anregung metallischer Nanostrukturen zur Charakterisierung der plasmonischen Eigenschaften gab es zuletzt verstärkte Bemühungen mit dem Ziel einer elektrischen Anregung. Elektrisch getriebene Nanoschaltkreise stellen einen zentralen Schritt zur Integration elektro-optischer und plasmonischer Bauteile und weiteren Verringerung ihrer Strukturgrößen dar, wobei die elektrische

Anregung mittels direkter elektrischer Kontaktierung [308, 309], über eine Nano-LED und einen Wellenleiter [310] oder durch eine STM-Anregung erfolgen kann [311].

Die elektrische Anregung mittels STM stellt dabei eine auf wenige Nanometer lokalisierte, hintergrundfreie Anregung dar, bei der eine präzise Positionierung mittels Piezomotorik möglich ist. Letztere ist insbesondere zur Untersuchung quantenmechanischer Effekte in der Plasmonik von großem Interesse [64, 312]. Sie erfolgt in einer kaskadierenden Prozessabfolge: Inelastisch tunnelnde Elektronen regen ein lokalisiertes Gap-Plasmon im Bereich der Spitze und Metalloberfläche an, welches strahlend zerfallen oder an ein propagierendes Oberflächenplasmon koppeln kann [313] und schließlich durch Streuung ins Fernfeld detektiert werden kann [295]. Dies tritt vorzugsweise an Kanten (siehe Abbildung 8.6) [314, 315], wo eine gerichtete Abstrahlung auftreten kann [316], oder anderen Streupartikeln auf. Dieser Ansatz wird im Folgenden zur elektrischen Anregung invertierter Schlitzantennen verfolgt. Zuvor wird die dafür notwendige Substratoptimierung im nächsten Abschnitt vorgestellt.

(a)



(b)

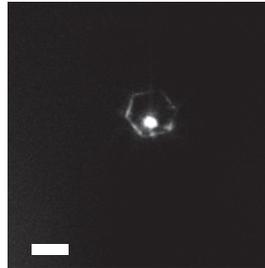


Abbildung 8.6: Erzeugung eines Gap-Plasmons zwischen einer STM-Spitze aus Wolfram und einem atomar glatten Goldfilm. Das lokalisierte Plasmon regt propagierende Oberflächenplasmonen an, welche während der Propagation und insbesondere an den Kanten der Struktur strahlend ausgekoppelt werden und in Form von Photonen detektiert werden. Maßstabsbalken 20 μm .

8.4 Substratoptimierung zur STM-Anregung

Die wesentlichen Anforderungen an die Substrate, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, sind bereits durch die Herstellung mittels Elektronenstrahlolithographie und den Aufbau des Messplatzes zur optischen Charakterisierung definiert. So erfordert erstere eine gewisse Leitfähigkeit, um Aufladungseffekte zu vermeiden, letztere benötigt ein transparentes Substrat. Beide Anforderungen werden durch die Verwendung einer dünnen Schicht des halbleitenden Materials Indiumzinnoxid (ITO) erfüllt. Um geführte Moden in dieser Schicht zu vermeiden, wird standardmäßig eine ITO-Dicke von 30 bis 50 nm verwendet.

Das leitfähige, transparente Mischoxid kann sich je nach Ausführung in seiner Zusammensetzung aus Indium(III)oxid (In_2O_3) und Zinn(IV)oxid (SnO_2) unterscheiden. In dieser Arbeit wurde für die Abscheidung mittels Kathodenzerstäubung ein ITO-Target mit einem Massenverhältnis von 90:10 verwendet. Die Art der Prozessierung und die dabei verwendeten Prozessparameter haben Einfluss auf die sich ergebende dielektrische Funktion des Materials und damit auf die letztlich erzielbare Leitfähigkeit, Transparenz und Austrittsarbeit. Dadurch erklären sich auch die während der Arbeit beobachteten Unterschiede im Transmissionsverhalten sowie bei der Leitfähigkeit zwischen am Lichttechnischen Institut und am Institut für Nanotechnologie hergestellten ITO-Schichten. Während zu Beginn der Arbeit am Lichttechnischen Institut an einer Anlage vom Typ Univex 350 gesputtert werden konnte, musste aufgrund eines Defekts der Anlage auf die Infrastruktur am Campus Nord des Karlsruher Instituts für Technologie ausgewichen werden. Für den erstgenannten Prozess verbesserte ein 30-stündiger (dreimal für jeweils zehn Stunden) Ausbackschritt bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ die Leitfähigkeit und Transmission der Probe (vgl. auch [317]). Der mit einer Vierpunkt-Messung bestimmte Flächenwiderstand verringerte sich um durchschnittlich 90 % auf $320\ \Omega/\square$. Die Transmission bei 600 nm verbesserte sich auf 82,9 %. Die mit dem AFM gemessene Oberflächenrauheit betrug im Schnitt 910 pm im

Vergleich zu 690 pm für das darunter befindliche Glassubstrat. Sowohl die Leitfähigkeit als auch die Transmissionseigenschaften variierten jedoch sehr stark in Abhängigkeit der Probenposition während des Sputtervorgangs. Die Transmission des verwendeten Glases ohne jegliche Beschichtung beträgt als Referenzgröße 91,6 % (Abbildung 8.7).

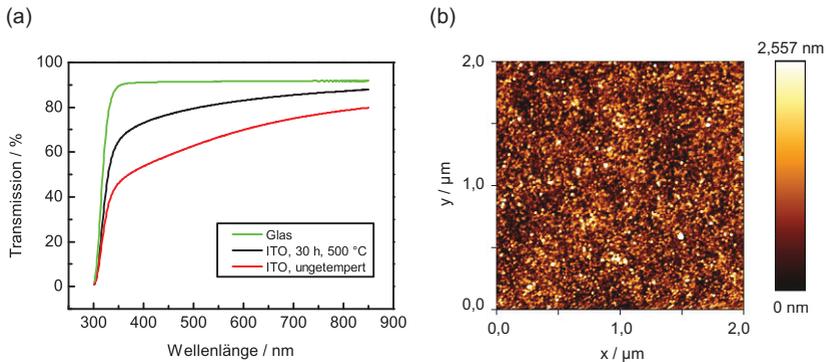


Abbildung 8.7: (a) Gemittelte Transmissionskurve von am LTI hergestellten ITO-Schichten vor und nach einem 30-stündigen Ausbacken im Vergleich zum Glassubstrat. (b) AFM-Aufnahme der zugehörigen Oberfläche.

Nach dem Wechsel auf die Sputteranlage am Institut für Nanotechnologie mussten die Parameter der thermischen Nachbehandlung neu bestimmt werden. Dabei wurde sowohl die Temperatur als auch die Dauer des Ausbackens variiert und jeweils die Transmission und der Flächenwiderstand bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

Aufgrund der Rotation der Proben während des Abscheidenvorgangs können keine Unterschiede zwischen einzelnen Proben, jedoch insgesamt eine verbesserte Oberflächenrauheit festgestellt werden. Die unbehandelten Substrate weisen sowohl eine höhere Transmission als auch einen geringeren Flächenwiderstand im Vergleich zu den am LTI hergestellten Proben auf. Die Verbesserung nach dem Ausbacken fällt jedoch geringer aus, was in erster Linie auf die unterschiedlichen

Prozessparameter und dabei insbesondere auf einen unterschiedlichen Sauerstoffgehalt während der ITO-Deposition zurückzuführen sein dürfte.

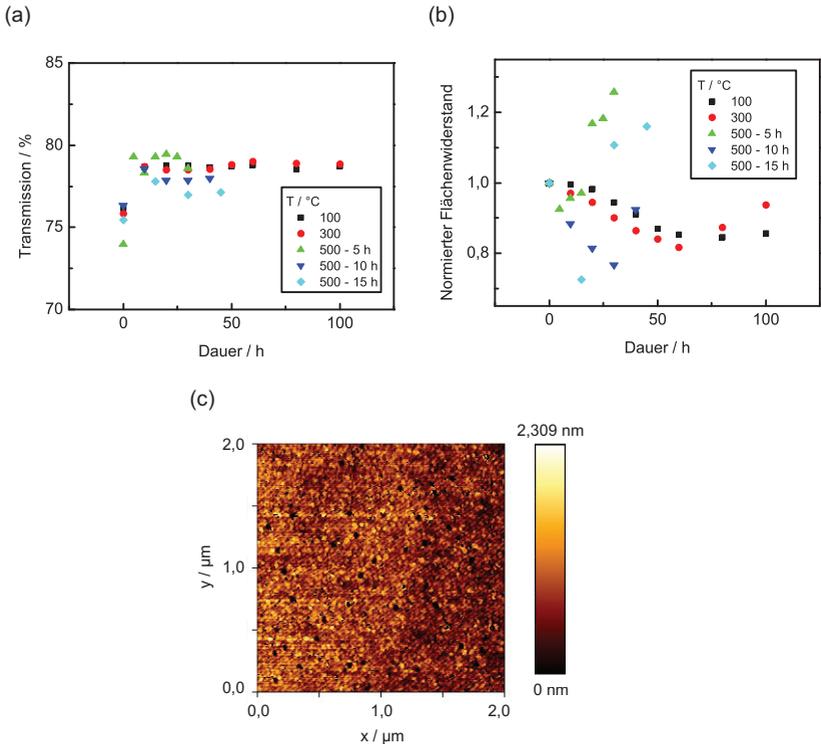


Abbildung 8.8: (a) Transmission bei einer Wellenlänge von 600 nm von am INT hergestellten ITO-Schichten in Abhängigkeit der Ausbackparameter. (b) zeigt den dazugehörigen Verlauf des Flächenwiderstands und (c) eine AFM-Aufnahme der Oberflächenrauheit vor der thermischen Behandlung.

Betrachtet man die Transmissionseigenschaften, so fällt zunächst auf, dass sie unabhängig von der gewählten Temperatur und Backzeit nach einem einmaligen Ausbacken ihr Maximum erreichen. Während sich die gemessenen Transmissionswerte ab dem zweiten Ausbacken für $T = 100$ und 300 °C nur innerhalb einer als Messtoleranz zu betrachten-

den Schwankungsbreite von $\pm 0,1$ %pt bewegen und somit als konstant angenommen werden können, nimmt für $T = 500$ °C die Transmission ab dem zweiten Ausbacken geringfügig ab. Die größte Zunahme um 7,2 % konnte dabei für ein 5-stündiges Ausbacken bei 500 °C gemessen werden. Für längere Zeiten bei dieser Temperatur fiel die Zunahme mit 2,3 % deutlich geringer aus. Ebenso für $T = 100$ bzw. 300 °C, bei denen die Zunahme 3,3 bzw. 3,8 % betrug. Die maximal gemessene Transmission bei $\lambda = 600$ nm betrug somit 79,3 %.

Bei der Untersuchung der dazugehörigen Flächenwiderstände sieht man, dass für alle Messreihen ein Optimum existiert. Ausbacken über dieses Optimum hinaus führt zu einer erneuten Zunahme des Widerstands der Probe. Je höher die Temperatur gewählt wird, desto größer ist die maximal mögliche Abnahme des Flächenwiderstands und desto schneller wird diese erreicht. Allerdings verstärkt sich damit auch die Widerstandszunahme nach Erreichen des optimalen Werts. So liegt das Widerstandsminimum für 100 °C bei 85 % des Ausgangswertes nach 80 h, für 300 °C bei 81 % nach 60 h und für 500 °C bei 77 % nach 30 h. Werden die zeitlichen Ausbackintervalle verlängert, so verstärkt das den Einfluss der Temperatur, sodass für 15-stündiges Ausbacken der minimale Flächenwiderstand bereits nach einmaligem Ausbacken beobachtet werden konnte. Diese Beobachtungen unterstreichen den auf Diffusion beruhenden Prozess der Dotierungsänderung, die letztlich für die Änderung der dielektrischen Eigenschaften verantwortlich ist.

Die erreichbare elektrische Leitfähigkeit für den ITO-Dünnschicht ist zwar ausreichend für die Elektronenstrahlolithographie oder den fokussierten Ionenstrahl zur Herstellung optischer Antennen und erlaubt auch prinzipiell die Nutzung eines solchen Substrats für Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop, allerdings kann dabei der Tunnelstrom in der Größenordnung von Piko- bis Nanoampere nur begrenzt stabil gehalten werden. Dadurch ist ein sauberes Abrastern der Probe nicht gewährleistet. Daher muss die Leitfähigkeit weiter optimiert werden.

Hierzu bieten sich metallische Gitter an, wie sie in Abbildung 8.9 (a) schematisch dargestellt sind. Das bereits beschriebene Problem bei der Herstellung einkristalliner Goldflakes in der Anwesenheit von Metall verhindert jedoch den Einsatz einer solchen Gitterstruktur auf dem ITO-Dünnschicht, wenn darauf anschließend Goldflakes gewachsen werden sollen. Als Alternative kann jedoch zuerst das Metallgitter und dann die ITO-Schicht hergestellt werden, sodass das ITO den metallischen Bereich umschließt, sodass die für das Goldflakeswachstum nötige chemische Reaktion ungehindert ablaufen kann. Entsprechende Mikroskop- und REM-Aufnahmen sind in Abbildung 8.9 (b) und (c) zu sehen.

Der resultierende Flächenwiderstand eines solchen unendlich ausgedehnten Widerstandnetzwerks bestehend aus Ersatzwiderständen R_E kann approximativ bestimmt werden. R_E stellt dabei den Widerstand eines Metallstegs entsprechend der Abbildung 8.9 (a) dar. Dieser lässt sich aus der Geometrie und der spezifischen Leitfähigkeit σ wie folgt bestimmen:

$$R_E = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{Bd}. \quad (8.2)$$

Dabei stellt L die Maschenlänge und B die Breite des Stegs dar. d ist die Dicke der Metallschicht. Aufgrund seiner im Vergleich zu anderen Metallen wie Gold oder Aluminium höheren Leitfähigkeit von $61,4 \cdot 10^6 \text{ Sm}$ [318], wurde als Material für die Gitterstruktur Silber verwendet. Dazu wurde auf gereinigte Glassubstrate eine 25 nm Silberschicht thermisch aufgedampft. Mittels Photolithographie mit dem Umkehrlack AZ 5214E der Firma Microchemicals wurde gemäß Anhang A eine Lackmaske prozessiert, die als Schutz für das anschließende Ätzen des Silberfilms in wässriger Eisen(III)-Nitrat-Lösung (Konzentration: 400 g/l) diene. Konkret wurde eine Photomaske mit $L = 100 \mu\text{m}$ und $B = 10 \mu\text{m}$ verwendet. Alternativ kann auch ein Lift-Off-Prozess zur Gitterstruktur oder ein anderes Ätzverfahren

verwendet werden, sodass auch eine andere Materialwahl möglich ist. In dieser Arbeit zeigte jedoch der hier geschilderte Prozess die besten Ergebnisse bezüglich Reproduzierbarkeit eines das gesamte Substrat überdeckenden Gitters. Nachdem der Lack entfernt wurde, konnte auf die Gitter eine ITO-Schicht aufgesputtert werden. Um eine Rissbildung in der ITO-Schicht an den Kanten des darunter liegenden Metallgitters zu vermeiden, wurde die nominelle ITO-Dicke von 50 auf 60 nm erhöht. Mithilfe des Rasterelektronenmikroskops

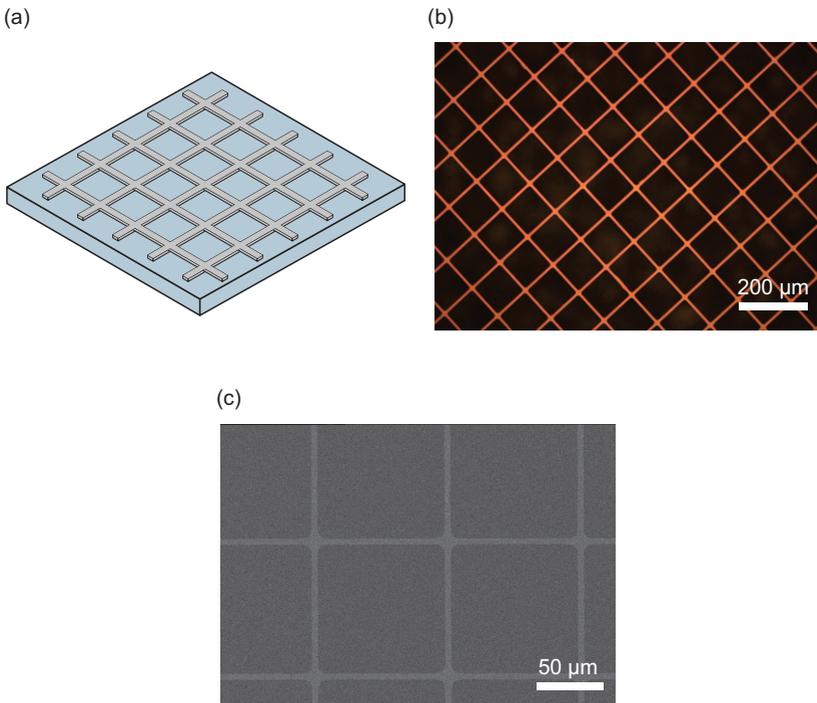


Abbildung 8.9: (a) Schematische Darstellung einer leitfähigen Gitterstruktur. (b) Mikroskopaufnahme eines hergestellten Silbergitters auf Glas. (c) REM-Aufnahme eines Ausschnittes der Gitterstruktur nach der ITO-Abscheidung.

zeigte sich, dass diese Schichtdicke einen unbeschädigten ITO-Film mit der durch das Gitter begründeten Korrugation lieferte. Tests mit der Goldsalzlösung bestätigten die Vermutung eines geschlossenen Films, sodass das darunter liegende Metall keinen störenden Einfluss auf das thermolytische Wachstum der Goldflakes hatte. Die Rotation des Probenhalters während des ITO-Beschichtungsvorgangs begünstigt dabei auch eine Flankenbedeckung der Gitterstege und damit das Entstehen des geschlossenen ITO-Films. Die Messung des Flächenwiderstands lieferte einen Wert von $10 \Omega/\square$. Dieser liegt damit nur geringfügig über dem theoretisch nach Gleichung (8.2) zu erwartenden Wert ohne ITO, das zwar einem zusätzlichen Parallelwiderstand, aber in der vorliegenden Konfiguration einem schlechter leitfähigen Serienwiderstand entspricht. Die Verwendung derart strukturierter Substrate für die Rastertunnelmikroskopie hatte den gewünschten Effekt einer Herabsetzung des Widerstands zwischen Probenoberfläche und Bias-Spannung-Anschluss auf der STM-Messplatine und damit die Stabilisierung des Tunnelstroms zur Folge.

Da die Leitfähigkeit im Wesentlichen durch das metallische Gitter vorgegeben ist und hier keine Verbesserung durch eine thermische Nachbehandlung zu erwarten ist und gleichzeitig die durch die ITO-Schicht bestimmte lokale Transmission nur geringfügig von den Ausbackparametern abhängt, wurde für die ITO/Metallgitter-Proben ein einmaliges Ausbacken bei 100°C gewählt. Hier konnten keine mechanische Beschädigungen wie Rissbildung durch thermische Spannungen mittels REM beobachtet werden. Anders stellte sich die Situation jedoch dar, wenn die dünnen Silberschichten ohne ITO-Bedeckung thermisch behandelt wurden: Hier kam es für Temperaturen über 500°C zu einem Zusammenfließen des Metalls und damit zu einer Tropfen- bzw. Inselbildung, was auch mit bloßem Auge durch eine veränderte Transmission festzustellen war und vergleichbar mit den Beobachtungen in [319] ist.

8.5 Elektrische Anregung optischer Babinet-Antennen

Zur Untersuchung der Lumineszenzantwort durch eine metallische Spitze muss diese zunächst über der Optik platziert werden. Zunächst wird die Spitze manuell mit einem 40-fach-Objektiv ausgerichtet, sodass die Spitze auf der EMCCD-Kamera zu sehen ist. Danach erfolgt eine exaktere Positionierung mit dem 100-fach-Öl-immersionsobjektiv, mit dessen Hilfe die weitere Orientierung auf der Probe und die relative Positionierung von STM-Spitze und Nanostrukturen erfolgen kann. Als Referenz dient der Laserspot auf der EMCCD-Kamera bei konfokal positionierter Detektionsoptik. Dieser sollte sich, wie später die zu untersuchenden Strukturen, mittig im Bereich des Eingangsspalts des Spektrometers befinden. Die Spitze selbst wird nicht exakt auf diese Position ausgerichtet, sondern um wenige μm dazu versetzt. Um die thermische Drift bei der STM-Nutzung unter Umgebungsbedingungen zu verringern, wird die Probe am Vortag über dem Öl-immersionsobjektiv platziert, um sich über Nacht stabilisieren zu können. Um sicherstellen zu können, dass es durch die Wechselwirkung mit der Spitze zu keiner Veränderung der Oberfläche gekommen ist, wird die Metalloberfläche vor und nach dem Experiment topographisch mit dem STM abgebildet.

Die STM-Spitze regt bei entsprechend gewählten Tunnelparametern ein in erster Näherung radialsymmetrisch propagierendes Oberflächenplasmon an, welches mit der Schlitzantenne wechselwirkt und entsprechend deren Resonanzverhalten gestreut werden kann. Es ergibt sich eine im Vergleich zur Anregung mit einer ebenen Welle, welche in x- oder y-Richtung polarisiert ist, sehr schwache Ankopplung und damit ein geringes Antwortsignal der Nanostruktur. Das senkrecht zur Oberfläche polarisierte propagierende Oberflächenplasmon kann hierbei nur schwach mit der Struktur wechselwirken. Hierfür gibt es zwei wesentliche Gründe. Zum einen fehlt in z-Richtung eine Metall-Isolator-Metall-Grenzfläche, in der ein hohes elektrisches Feld erzeugt

werden könnte. Zum anderen ist die Höhenresonanz spektral nicht an das Gap-Plasmon angepasst. In der Folge muss das anregende Gap-Plasmon eine möglichst hohe Feldüberhöhung erzeugen, um ein ausreichendes Antennensignal detektieren zu können. Dafür sind extrem kleine Krümmungsradien der STM-Spitze nötig. Während für eine Darstellung der Topographie nahezu jede ($> 90\%$) hergestellte Spitze nutzbar ist, ist dies für die Anregung der lateral versetzten Nanostruktur deutlich seltener der Fall ($< 20\%$). Äußere Einflüsse, wie die Ausbildung eines Wassermeniskus sowie die Oxidation der Wolframspitze, führen dazu, dass bereits nach weniger als einer Stunde nach Herstellung der Spitze keine ausreichende Signalintensität mehr gemessen werden konnte, sodass ein regelmäßiger Spitzentausch notwendig ist.

Eine entsprechend präparierte Spitze kann dann eine senkrecht zur Propagationsrichtung des Oberflächenplasmons orientierte Schlitzantenne anregen. Dies ist auf den ersten Blick etwas verwunderlich, da für sowohl in x - als auch y -Richtung orientierte Strukturen das elektrische Feld senkrecht dazu steht. Trifft das Oberflächenplasmon senkrecht auf die lange Seite der Struktur, kann ein Teil des Feldes an der Kante umverteilt werden und so zu einer Kopplung entlang der kurzen Achse führen. In diesem Fall konnte eine optische Antwort der Struktur detektiert werden. Die entsprechende schematische Darstellung sowie eine experimentell gemessene Intensitätsverteilung ist in Abbildung 8.10 zu finden. Dabei sind die am dichtesten an der STM-Spitze positionierten Schlitze aufgrund des Übersprechens nicht erkennbar.

Um auch spektral die STM-induzierte Lumineszenz messen zu können, reicht wegen der geringeren Effizienz des Gitters im Vergleich zum Spiegel des Spektrometers die oben gezeigte Intensität nicht aus. Dadurch war es nur vereinzelt möglich, das zugehörige Spektrum zu messen. Durch Verkleinern der Eingangsspaltöffnung des Spektrometers kann das Signal des Gap-Plasmons räumlich ausgeblendet werden. Das über mehrere Messungen gemittelte Resonanzspektrum einer STM-angeregten Schlitzantenne der nominellen Länge 80 nm ist

in Abbildung 8.11 (a) zu sehen. Im Vergleich zur Dunkelfeldmessung an der gleichen Struktur ergibt sich eine spektral blau verschobene Resonanz. Dies kann durch den erhöhten Anteil der kürzerwelligen Höhenresonanz hervorgerufen sein. Die Abstrahlcharakteristik ist in Abbildung 8.11 (b) dargestellt. Da hierbei keine räumliche Trennung des Gap-Plasmons vom eigentlichen Signal durch Verringern des Eingangsspalts möglich ist und sich somit beide Signale überlagern, muss eine entsprechende Referenzmessung vorgenommen werden. Hierbei kann es aufgrund der variierten Position an der Probe jedoch zu Fehlinterpretationen kommen, wodurch es Sinn macht, über mehrere Referenzmessungen zu mitteln.

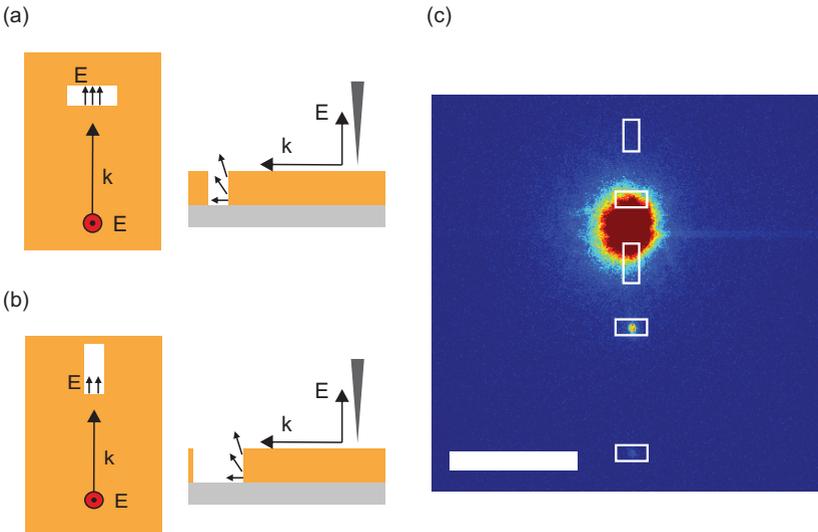


Abbildung 8.10: STM angeregte Plasmonresonanz einer Schlitzantenne. (a), (b) schematische Darstellung in Auf- und Seitenansicht bei senkrechter bzw. paralleler Anregung, (c) gemessene Intensitätsverteilung mit angedeuteter Position und Orientierung der Schlitzantennen. Der Maßstabsbalken entspricht $10\ \mu\text{m}$.

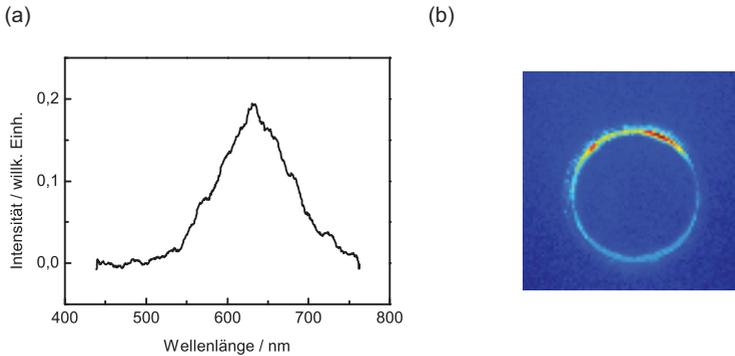


Abbildung 8.11: (a) Resonanzspektrum einer mittels STM-induziertem propagierendem Oberflächenplasmon angeregten Schlitzantenne der nominellen Länge 80 nm. (b) Fourierebene derselben Antenne.

Es zeigt sich ein gerichtetes Abstrahlverhalten, wie es bereits für die breiteren Schlitze unter linearer optischer Anregung der Fall war. Für die hier durchgeführte STM-Anregung lässt sich dies jedoch auch für die Strukturen mit einer nominellen Breite von 30 nm beobachten.

Um dieses Verhalten der gerichteten Abstrahlung nochmals näher zu betrachten, wurde die STM-induzierte Anregung durch eine optische Anregung mit z-Polarisation angenähert. Bei einer linearen optischen Anregung sind bei Verwendung eines Objektivs mit einer NA von 1,4 nur 0,5 % der Intensität im Fokus z-polarisiert. Für eine radiale Anregung sind jedoch ca. 66 % des Lichts in z-Richtung polarisiert [320]. In unserem Fall wird die radiale Feldverteilung durch eine Wellenplatte (S-waveplate, Radial Polarization Converter von Workshop of Photonics) erzeugt.

Rastert man die Probe mit einer entsprechenden Polarisation des elektrischen Feldes im Fokus ab und detektiert die Zahl emittierter Photonen im konfokalen Aufbau mittels APDs, so ergibt sich eine andere räumlich aufgelöste Intensitätsverteilung. Es bilden sich zwei Bereiche hoher Intensität entlang der sich gegenüber liegenden langen Seiten der Strukturen aus, während für die lineare Polarisation ein

einzelner diffraktionslimitierter Bereich die Antenne beschreibt. Der entsprechende Vergleich für Antennen unterschiedlicher Armlänge ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Messung die detektierte Photonenzahl dem Ort der Anregung, nicht dem Ort der Emission zugeordnet wird. Dies deutet daraufhin, dass bereits bevor die Struktur den Laserfokus erreicht, ein propagierendes Plasmon durch das senkrecht auf der Oberfläche stehende elektrische Feld angeregt wird, welches dann an den Kanten der Struktur ins Fernfeld gestreut wird.

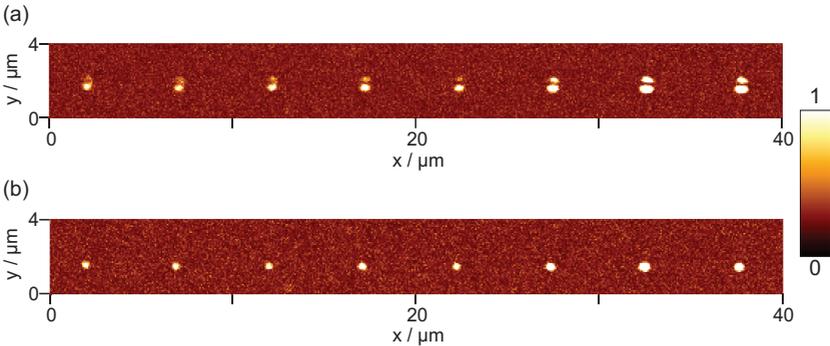


Abbildung 8.12: Normierte Intensitätsdarstellung der Emission von Schlitzantennen unterschiedlicher Länge bei Zweiphotonenlaseranregung. (a) bei z-polarisiertem, (b) bei y-polarisiertem Anregungslicht im Fokus. Die Antennen sind in x-Richtung ausgerichtet, ihre Länge nimmt von links nach rechts zu. Die Intensität ist auf das jeweilige Maximum normiert.

Betrachtet man schließlich die Abstrahlcharakteristik in Abhängigkeit der Anregungsposition, so ergibt sich wiederum eine gerichtete Abstrahlung, welche jedoch zwischen einzelnen Strukturen zum Teil variieren kann. In Abbildung 8.13 ist dies für eine Anregung unterhalb, überhalb sowie eine mittige Anregung dargestellt. Alle Darstellungen sind auf den Hintergrund des in z-Richtung angeregten Goldfilms ohne Nanoschlitz normiert. Entsprechend der oben gezeigten Intensitätsdarstellung ist für die zentrale Positionierung des Laserspots nahezu kein Signal messbar. Betrachtet man zusätzlich die um 90° gedrehte Struktur

und positioniert den Laser rechts bzw. links davon, so ergibt sich eine ähnliche, d. h. in diesem Fall um 90° rotierte, Abstrahlung.

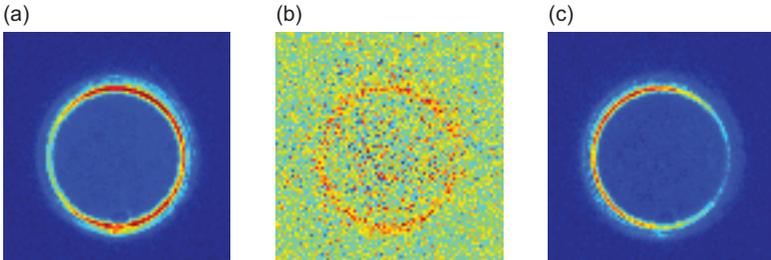


Abbildung 8.13: Abstrahlcharakteristik einer horizontal orientierten 80 nm langen Schlitzantenne bei z-polarisierter Anregung des Lasers für unterschiedliche Positionen der Anregung: (a) unterhalb, (b) mittig und (c) oberhalb der Struktur.

Insgesamt ergibt sich auch für die im Fokus in z-Richtung polarisierte optische Laseranregung nur eine sehr schwache Ankopplung aufgrund der geringen Resonanzanpassung des einfallenden elektrischen Feldes zur Höhenresonanz der Struktur sowie der fehlenden elektrischen Kopplung über die Strukturbreite, sodass keine eindeutige Aussage zum spektralen Verhalten der dabei beobachteten Resonanz möglich war. Sowohl die STM-induzierte als auch die optische Anregungspolarisation in z-Richtung wechselwirkt insbesondere mit den Flanken und Kanten, deren Beschaffenheit bei der Herstellung zumeist nicht weiter betrachtet wird. Hier steht eher die laterale Form im Vordergrund, zumal eine Abbildung und damit die Charakterisierung der Kanten nicht ohne weiteres möglich ist. Einkristallines Gold mit einer homogenen Abtragate und ein kleinst möglicher Ionenstrahldurchmesser wie beim HIM sollten eine präzisere Fabrikation auch in der dritten Dimension erlauben. Möglich wären somit gezielte Untersuchungen der Abstrahlcharakteristik von Nanostrukturen mit wohldefinierten Flanken.

8.6 Zusammenfassung

Die fortschreitende Miniaturisierung im Bereich der Optik, Photonik und Elektronik und damit das Konzept integrierter plasmonischer Schaltkreise verlangt nach entsprechenden nanoskaligen Plasmonquellen, die im Idealfall elektrisch getrieben werden können. Durch den inelastischen Tunnelprozess im Bereich zwischen einer leitfähigen Probe und der Spitze eines Rastertunnelmikroskops kann eine solche Quelle erzeugt werden. Das entstehende Gap-Plasmon kann dabei sowohl direkt strahlend zerfallen oder ein propagierendes Oberflächenplasmon erzeugen. Dieses wiederum kann mit streuenden Partikeln – in dieser Arbeit mit invertierten Schlitzantennen im Nanometermaßstab – wechselwirken. Die in einer Metall-Isolator-Metall-Grenzschicht auftretende Lichtemission ist bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt, bietet aber mit den Fortschritten in der Nanofabrikation nun wiederum die Möglichkeit einer räumlich auf wenige Nanometer lokalisierten, mittels Piezoelementen präzise positionierbaren Quelle lokalisierter und propagierender Plasmonen. Sie zeichnet sich durch ein sehr geringes Hintergrundsignal aus und hat damit insbesondere bei der Anregung invertierter Schlitzantennen einen Vorteil gegenüber der diffraktionslimitierten Laser- oder Dunkelfeldanregung.

Um den Tunnelprozess auf den ansonsten eher gering leitfähigen ITO-Substraten in Luft möglichst stabil halten zu können, wurde zunächst eine ITO-Optimierung durchgeführt, welche als Ziel eine möglichst hohe Leitfähigkeit bei gleichzeitig guter Transmission hatte. Hierfür erfolgte die Strukturierung der Substrate mittels Silbergitter, welches sich je nach Anwendung sowohl unter als auch auf der ITO-Schicht befinden kann.

Da Schwankungen im Abstand zwischen Spitze und Probe zu einer Änderung der Intensität des detektierten optischen Signals führen, sind atomar glatte Goldmikrostrukturen ideale Oberflächen, um Artefakte zu reduzieren. Da bei ihrer Herstellung jedoch die Kontrolle über die Schichtdicke nicht ausreichend gegeben ist, wurden die Experimente auf gedampften Goldschichten durchgeführt. Dies verringerte zwar die

Propagationslänge der Oberflächenplasmonen durch verstärkte Streuverluste, erlaubte jedoch trotzdem die Ankopplung an die invertierten Antennenstrukturen, die dafür in einem Abstand von maximal ca. $2\ \mu\text{m}$ zur STM-Spitze positioniert wurden. Um eine ausreichende Streuantwort der Schlitzstruktur, welche auch spektrale Aussagen erlaubt, zu erreichen, muss die verwendete STM-Spitze einen möglichst kleinen Krümmungsradius aufweisen. Größere Spitzen erlauben zwar auch die topographische Abbildung und die Erzeugung eines Gap-Plasmons, jedoch ist die Ankopplung an die invertierten Strukturen in diesem Fall nicht möglich.

Das verwendete Probenlayout mit Schlitzantennen unterschiedlicher Länge und einer wechselnden, um 90° gedrehten Orientierung der einzelnen Strukturen erlaubt die systematische Untersuchung der Wechselwirkung des STM-induzierten propagierenden Oberflächenplasmons mit einer resonanten Nanostruktur. Dabei ist zu beachten, dass die Gap-Plasmon-Mode einen möglichst großen spektralen Überlapp mit der Antennenresonanz aufweist. Da erstere stark von den verwendeten Tunnelparametern, den Materialien und der Geometrie-konfiguration des Spitzen-Proben-Bereichs abhängt, ist es notwendig, diese möglichst konstant zu halten. Die ideale Antennenlänge variierte mit der verwendeten Spitze und lag im Mittel bei $80\ \text{nm}$.

Es zeigte sich deutlich, dass zur effektiven Anregung der Schlitze mit einem in z-Richtung orientierten elektrischen Feld der propagierenden Mode deren Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Hauptachse der Struktur ausgerichtet sein muss. Für nicht-destruktive Tunnelströme und -spannungen war es bei einem Interstrukturabstand von $5\ \mu\text{m}$ möglich, individuelle Antennen anzuregen und zu vermessen. Weiter entfernte Strukturen ließen sich wegen der Auskoppelverluste aufgrund der Oberflächenrauheit in der Regel nicht beobachten. Während das Maximum der Resonanz im Vergleich zur optischen Anregung nur leicht spektral blauverschoben ist, zeigt die Abstrahlcharakteristik ein gerichtetes Verhalten. Insgesamt ist die zu messende Intensität deutlich geringer, da das elektrische Feld des Oberflächenplasmons

nicht entlang der kurzen Achse der Struktur, sondern senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Bei der gewählten Art der Anregung entfällt jedoch das starke Photolumineszenzsignal des Goldfilms, wodurch sie eine ergänzende Methode zur Anregung nanoskaliger Partikel darstellt. Insbesondere in Hinblick auf eine Höhenresonanz ergeben sich durch die reale Flankenbeschaffenheit interessante Aspekte, welche sich zum Teil auch bei der diffraktionslimitierten optischen Anregung mit z-Polarisation wiederfinden lassen. Eine exakte Korrelation der experimentellen Beobachtungen mit der Beschaffenheit der Flanken und Kanten war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Verwendung einkristallinen Golds – insbesondere in Kombination mit einem Helium-Ionen-Mikroskop – könnte Strukturen mit exakt definierten Flanken liefern, was in diesem Kontext möglicherweise sogar eine direkte Manipulation des Abstrahlverhaltens erlauben könnte.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Materialien mit einem hohen negativen Real- und kleinem positiven Imaginärteil ihrer dielektrischen Funktion ermöglichen die Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen. Das unedle Metall Aluminium zeigt aufgrund seiner hohen Plasmafrequenz ein solches resonantes Verhalten im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, während Gold auf den grünen bis infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums limitiert ist. Als nanoskaliges Analogon zur klassischen Stabantenne ermöglicht die optische Antenne durch eine wohldefinierte Fabrikation und Geometrievaryation die Durchstimbarkeit der optisch zu beobachtenden Resonanzwellenlängen. Zur Beschreibung, zum Verständnis bis hin zur Optimierung sind experimentelle und numerische Untersuchungen nötig, welche den Einfluss der Größe, der Form und der Eigenschaften der beteiligten Materialien betrachten.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften lithographisch hergestellter Nanoantennen aus Aluminium untersucht. Zur Herstellung von Einarm- und gekoppelten Zweiarmanntennen kam die Elektronenstrahlolithographie auf einem nichtleitenden Substrat zur Anwendung. Sowohl die Dunkelfeldstreuspektren als auch

die Laser-induzierte Multiphotonenlumineszenz, die im Falle von Aluminium durch Rotation der Anregungspolarisation als durch zwei Photonen getriggerte Anregung identifiziert werden konnte, zeigen eine von der Länge abhängende Resonanzverschiebung. In der Nähe des Interbandübergangs bei 1,5 eV ergeben sich jedoch erkennbare Unterschiede: Der kompetitive nichtstrahlende Zerfallskanal führt im Falle der linearen Anregung dazu, dass sich die spektrale Lage der zu beobachtenden Plasmonresonanz trotz weiterhin zunehmender Strukturgröße nicht mehr ändert. Da bei nichtlinearer Anregung die Plasmonresonanz hingegen auch jenseits dieses Energieplateaus detektierbar ist, kam es im Spektralbereich rund um den Interbandübergang zu einem energetischen Aufsplitten der Resonanzmaxima.

Bereits nach kurzer Zeit an Luft bildet sich für Aluminium eine nur wenige Nanometer dicke Oxidhülle, die den metallischen Kern umgibt und damit die metallische Strukturgröße sowie die dielektrische Umgebung verändert. Dies hat eine Modifikation des Resonanzverhaltens zur Folge. Mithilfe der FDTD-Methode konnte gezeigt werden, dass sich der Gesamtprozess der Oxidation aus zwei Teilprozessen zusammensetzen lässt. Einerseits führt die Oxidation zu einer Verringerung des metallischen Volumens, d. h. einer Längen-, Breiten- und Höhenreduktion, andererseits kommt es zu einer Erhöhung der dielektrischen Umgebung. Beides beeinflusst die Intensität und spektrale Lage der Nah- und Fernfeldeigenschaften, was sich schließlich auch in einer veränderten Farbwahrnehmung widerspiegelt. Dabei überwiegt die Rolle des Oxids als veränderte Materialumgebung für alle untersuchten Antennenlängen. Je größer die Strukturen sind, desto weniger stark wirken sich beide Effekte auf die spektrale Lage aus. Ein Vergleich der Einarm- und Zweiarml-Antennen zeigt, dass für die gekoppelten Strukturen sowohl der Einfluss der Geometrie als auch der dielektrischen Umgebung stärker ausgeprägt sind, da hier eine zusätzliche Modifikation des Antennenspalts erfolgt. Auf die qualitative Nahfeld- und Stromverteilung sowie die Abstrahlcharakteristik hat die Ausbildung der Oxidhülle keinen signifikanten Einfluss, da die

grundsätzliche Form der Nanostruktur erhalten bleibt. Für die längsten untersuchten Strukturen bilden sich bereits die ersten Obertöne aus, welche sensitiver auf das Oxid mit einer spektralen Verschiebung reagieren.

Außerdem konnte der experimentelle Nachweis erbracht werden, dass eine sorgfältig aufgebrachte Verkapselung in Kombination mit einer sauerstofffreien Prozessierung den Oxidationsverlauf und damit auch die spektrale Verschiebung der Antennenresonanz über mehrere Wochen hinweg unterdrücken kann.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit invertierten optischen Antennen, Schlitzantennen, aus Aluminium und Gold. Die Herstellung erfolgte dabei auf zwei verschiedene Arten: sowohl durch eine mehrstufige, aus Elektronenstrahlolithographie und nachfolgendem Ionenstrahlätzen bestehende Strukturierung als auch durch eine direkte Strukturierung mittels fokussiertem Ionenstrahl. Beide Verfahren lieferten ähnliche Ergebnisse. Anhand von FDTD-Simulationen wurde der Einfluss der Geometrie auf die Nah- und Fernfeldeigenschaften bei einer im Vergleich zu den nicht-invertierten Antennen vertauschten Orientierung der elektrischen und magnetischen Felder untersucht und damit zunächst auch für metallische Nanostrukturen die qualitative Gültigkeit des Babinet-Prinzips für komplementäre Blenden gezeigt. Experimentell erfolgte die optische Charakterisierung mittels linearer Dunkelfeldspektroskopie und unter nichtlinearer Laseranregung. Es zeigte sich eine mit der Länge skalierende spektrale Verschiebung der Resonanz. Die Charakterisierung der Abstrahlung erfolgte in der Fourierebene, welche die Wellenvektor-Verteilung repräsentiert. Bei einem ausreichend großen Aspektverhältnis zeigte sich die für einen horizontal orientierten Dipol charakteristische sichelförmige Intensitätsverteilung. Unterscheiden sich Länge und Breite der Struktur nur geringfügig, so kommt es zu einem Übersprechen senkrecht aufeinander stehender Moden und damit zu einem symmetrischen Abstrahlverhalten.

Die Herstellung nicht-invertierter Stabantennen mittels Elektronenstrahlolithographie, ihre optische Charakterisierung sowie die numerische Simulation zeigten deutlich die Grenzen des Babinet-Prinzips im Sichtbaren auf. Die prinzipielle Aussage über die Komplementarität unter Vertauschung der elektrischen und magnetischen Felder hatte zwar Bestand, jedoch zeigten sich zum Teil deutliche Unterschiede in der spektralen Lage und Breite sowie in der Intensität der Resonanzen, was auf die plasmonische Natur der Antennenantwort zurückzuführen und nicht mehr durch das klassische Bild einer komplementären Blende abgedeckt ist. Auch führte die reale Geometrie der Schlitze zu stärkeren Unterschieden zwischen Experiment und Simulation, was die Grenzen der hierfür verwendeten Herstellungsverfahren verdeutlicht.

Die Signalqualität der optischen Charakterisierung solcher Schlitze mittels Dunkelfeldspektroskopie und nichtlinearer Laseranregung war durch die Lumineszenz des Metallfilms gering. Um diese zu verbessern und da ein wachsendes Interesse an einer integrierten elektrischen Anregung besteht, wurde die Tatsache ausgenutzt, dass an Metallfilmen propagierende Oberflächenplasmonen existieren können. Die lokale elektrische Anregung mittels Rastertunnelmikroskop erlaubt die optische Charakterisierung nanoplasmonischer Systeme durch die räumliche Trennung von Anregungsort und Struktur bei reduziertem Hintergrundsignal.

Die untersuchten Schlitzstrukturen erfordern ein elektrisches Feld, welches parallel zur Substratebene orientiert ist. Da das propagierende Plasmon allerdings senkrecht dazu polarisiert ist, erfolgt lediglich eine schwache Ankopplung und die Zahl der emittierten Photonen ist daher gering. Es zeigte sich, dass für eine möglichst effektive Anregung die Struktur senkrecht zur Propagationsrichtung des Oberflächenplasmons ausgerichtet sein muss. In diesem Fall ergab sich eine im Vergleich zur Dunkelfeldspektroskopie spektral blau verschobene Resonanz, die auf die Höhenresonanz zurückzuführen ist. Die Abstrahlung erfolgte dabei wesentlich gerichteter als unter linear polarisierter Laseranregung, da hierbei vermutlich eine verstärkte Wechselwirkung mit den Kanten der

invertierten Struktur stattfindet. Diese Vermutung wurde durch eine in z-Richtung polarisierte optische Anregung bekräftigt. Auch hier ergab sich eine deutlich gerichtete Abstrahlung.

Für gedampfte Metallfilme sind aktuell die Dynamik im Prozess der Plasmonanregung im Bereich der Tunnelspitze sowie die Rauheit der Oberfläche die limitierenden Größen, sodass hier das größte Potential für weitere Optimierungen besteht. Weitere Fortschritte in der Synthese atomar glatter Metallfilme mit gezielt einstellbarer Dicke versprechen eine weitere Verbesserung der Herstellung invertierter Nanostrukturen durch homogenere Abtragraten. Darüber hinaus führen sie zu einer stabileren Tunnelbarriere und geringeren Auskoppelverlusten bei der Propagation des Oberflächenplasmons, was das Hintergrundsignal weiter reduzieren und eine größere räumliche Trennung des Orts der Anregung und der Position der Nanostruktur ermöglichen sollte. Hier könnte ein Helium-Ionen-Mikroskop anstelle des Ionenstrahlätzens oder der Fabrikation mittels FIB zu feiner aufgelösten Strukturen – insbesondere im Bereich der Ecken und Kanten optischer Antennen – führen und somit detailliertere experimentelle Untersuchungen ermöglichen. Insbesondere die tatsächliche Beschaffenheit, z. B. der Neigungswinkel der Flanken der individuellen Schlitze könnte zur gezielten Beeinflussung der Abstrahlung herangezogen werden. Die Erzeugung des Gap-Plasmons durch die STM-Spitze sowie die dadurch verursachte Lichtemission sind einer starken Dynamik unterworfen, über die man typischerweise mit integrierenden Messmethoden zeitlich mittelt. Zur Beschreibung dieser Dynamik kann die Verwendung eines photonenkorrelierenden Fourier-Spektrometers auf Basis einzelphotonenzählender APDs neue spannende Erkenntnisse liefern [321].

A Herstellungsmethoden und Rezepte

In diesem Abschnitt sollen die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Verfahrensvorschriften gesammelt wiedergegeben werden.

A.1 Vorbereitung von Glassubstraten

Für die spätere Prozessierung von Glassubstraten, sei es für die Photolithographie oder das Wachstum einkristalliner Mikrostrukturen aus Gold, ist eine Substratvorbereitung inklusive einer im Vergleich zur Standardreinigung abgewandelten Reinigungsprozedur gewählt worden. Bei den während der Arbeit verwendeten Gläser handelt es sich um Mikroskopdeckgläser der Fa. Menzel-Gläser, Thermo Scientific in der Stärke 1.5, was einer mittleren Dicke von $175\ \mu\text{m}$ entspricht.

- Deckglas aus der Verpackung im Ultraschallbad für 5 Minuten in Aceton gereinigt, gründliches Abwischen beider Oberflächen mit einem Aceton getränkten reinraumtauglichen Reinigungstäbchen. Erneutes Ultraschallbad für 10 Minuten in Aceton und Isopropanol zur Reinigung. Anschließend Trocknen mit Stickstoff
- Ausbacken des Glases bei $500\ ^\circ\text{C}$ im Ofen für 10 Stunden

- Erneute Reinigung im Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol für jeweils 10 Minuten inkl. Abwischen mit Reinigungsstäbchen. (Optional: Erwärmen von Aceton kurz unterhalb seines Siedepunktes von 56 °C)
- ITO-Deposition mittels Magnetronspütern
- Ausbacken des ITO-beschichteten Glases bei 500 °C im Ofen für 30 Stunden
- Erneute Reinigung in Aceton und Isopropanol (Ultraschallbad) vor dem anschließenden Prozessschritt

Für eine ITO-freie Prozessierung kann jedoch auf den entsprechenden Reinigungs- und Temperschnitt verzichtet werden.

A.2 Photolithographieparameter

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Prozessschritte für die Photolithographie stichwortartig dargestellt. Sowohl für die Photolithographie auf einem transparente Glas bzw. Glas/ITO-Substrat als auch für die Strukturierung der Silber- und Niobfilme wurde der Lack AZ 5214 E der Fa. Microchemicals verwendet. Bei diesem handelt es sich um einen Umkehrlack, dessen grundsätzliche Prozessierung in Kapitel 2 beschrieben wurde. Die konkreten Prozessparameter für die durchgeführten Strukturierungsmethoden sind in diesem Abschnitt aufgeführt.

A.2.1 Lithographie auf Glas/ITO

Die genaue Prozessierung des verwendeten Lackes hängt von der gewünschten Struktur, d. h. von der Beschaffenheit der vorhandenen strukturgebenden Chrommasken sowie der nachfolgenden Prozessierung mittels Lift-Off oder Ätzen ab. Die im folgenden beschriebene Photolithographie auf einem transparenten Substrat (ITO oder Glas) wird dafür für die Herstellung metallischer Felder für einen anschließenden Lift-Off verwendet. Da die Maske derart beschaffen ist,

dass die später zu metallisierenden Felder abgeschattet werden, muss hier ein inverser Prozess durchgeführt werden. Die sich ergebende Prozessabfolge ist wie folgt:

- Probenreinigung
- Spincoating von AZ 5214E (2:1 verdünnt), 7000 rpm, 60 s
- Softbake: 300 s bei 85 °C
- Belichtung: 2 s, Lampenleistung: 275 W, z-Position: 3,00
- Post-Exposure-Bake: 300 s bei 120 °C
- Flutbelichtung: 60 s, Lampenleistung: 275 W
- Entwicklung: 120 s in AR 300-47 (metallionenfrei)
- Stopper: 60 s in destilliertem Wasser

A.2.2 Lithographie auf Silber

Neben der weniger vielversprechenden Herstellung metallischer Gitter mittels Lift-Off, wurden Silbergitter durch einen nachfolgenden Ätzprozess großflächig hergestellt:

- Reinigung der mit Silber (25 nm Dicke) bedampften Substrate
- Spincoating von AZ 5214E (2:1 verdünnt), 7000 rpm, 60 s
- Softbake: 300 s bei 85 °C
- Belichtung: 5 s, Lampenleistung: 275 W, z-Position: 2,95
- Post-Exposure-Bake: 300 s bei 120 °C
- Flutbelichtung: 60 s, Lampenleistung: 275 W
- Entwicklung: 120 s in AR 300-47 (metallionenfrei)
- Stopper: 40 s in destilliertem Wasser

Die so hergestellte Lackmaske dient als Schutz für das anschließende Ätzen des Silberfilms mittels wässriger Eisen(III)-Nitrat-Lösung mit der Dichte von 400 g/l.

Die Parameter für die Photolithographie auf metallischem Niob entsprechen denen auf Silber.

A.3 Elektronenstrahlithographieparameter

Für die Herstellung optischer Antennen wurden während dieser Arbeit unterschiedliche Prozesse der Elektronenstrahlithographie entwickelt und angewandt. Die Standardprozedur auf Glas/ITO lautet aktuell:

- Reinigung der ITO beschichteten Glassubstrate
- Spincoating von PMMA 950k 3 %, 1:1 verdünnt, 9000 rpm, 60 s
- Softbake: 300 s bei 175 °C
- Hochspannung: 10 kV bei 7,5 µm Apertur
- Belichtung: Grunddosis: 60 µC/cm², Area Step Size: 2,5 nm, Strahlstrom: 18,37 pA, Strahlgeschwindigkeit: 12,25 mm/s, Area Dwell Time: 204 ns
- Zur Entwicklung die Proben für jeweils 30 s in PMMA-Entwickler und zweimal in Isopropanol leicht schwenken

Zur Herstellung der Schlitzstrukturen wurden diese Parameter leicht angepasst: Es wurde ein dickerer Lack durch eine 2:1 Verdünnung und eine um ein Drittel höhere Grunddosis (jetzt: 80 µC/cm²) verwendet.

A.4 FIB-Parameter

Die Schlitzantennen wurden als Linien aus dem Goldfilm der Dicke 50 nm geschnitten. Hier lauten die Parameter:

- Dosis: 500 µC/cm²
- Dwell Time: 10 µs
- Pixel-Überlapp: 50 %

A.5 Template-Stripping

Um die Vorteile einer kontrolliert einstellbaren Schichtdicke mit einer im Vergleich zum herkömmlichen thermischen Verdampfen besseren Oberflächenrauheit zu kombinieren, bietet das *Template Stripping* vielfältige Möglichkeiten. In der vorliegenden Arbeit wurden dabei zwei Ansätze zur Herstellung glatter Goldfilme untersucht: Abziehen des Goldfilmes mittels Epoxy-Kleber und Wegätzen der nativen Oxidschicht eines Silizium-Wafers. Für beide Verfahren wurde zunächst auf gereinigte Silizium-Wafer eine Goldschicht in der gewünschten Dicke aufgebracht.

A.5.1 Mittels UV-aushärtendem Kleber

Die Goldoberfläche wurde auf ein gereinigtes Glassubstrat aufgeklebt. Dazu wurde eine minimale Menge des Klebers Norland NOA 68 aufgespritzt und das Substrat unter leichtem Druck angepresst. Nachdem der Kleber verlaufen ist, konnte er im UV-Ofen ausgehärtet werden. Mithilfe eines Skalpell lässt sich das Glas mit Goldfilm vom Silizium-Trägersubstrat lösen. Die nun nutzbare Oberfläche hat die Rauheit des Siliziums geerbt.

A.5.2 Mittels nass-chemischem Ätzen

Für das nass-chemische Ätzen der nativen Siliziumdioxid-Schicht bietet sich die Verwendung einer 40 %-igen KOH-Lösung an. Dafür wird die Rückseite des Siliziumwafers zunächst mit einer Stabkonstruktion versehen, an der der Wafer dann kopfüber in das KOH-Bad eingetaucht werden kann. Durch das Ätzen des Oxids löst sich der Goldfilm und kann mit einem Zielsubstrat der Wahl aufgefangen werden.

A.6 Gold-Mikroflakes

Eine Möglichkeit, atomar glatte Metallstrukturen herzustellen, besteht in der chemischen Synthese von μm -großen Goldplättchen. Diese als Flakes bezeichneten Strukturen lassen sich prinzipiell direkt in Lösung oder durch einen Thermolysevorgang direkt auf dem gewünschten

Substrat herstellen. In dieser Arbeit wurde dabei vorrangig das letzt genannte Vorgehen verfolgt. Hierzu musste zunächst eine Goldsalzlösung in Anlehnung an [96] synthetisiert werden. Dies ist zusammen mit der eigentlichen Herstellung der Goldflakes in den folgenden Abschnitten dargestellt.

A.6.1 Herstellung der Goldsalzlösung

Die Herstellung der Goldsalzlösung erfolgte im Reinraum des LTI unter dem Abzug. Hierfür wurden zunächst 0,85 g Natrium tetrachloroaurate (III) dihydrat (99 %) mit 100 ml Reinstwasser und 2,73 g Tetraoctylammoniumbromid mit 100 ml Toluol aufgefüllt. Beide Feststoffe wurden bei Sigma Aldrich¹ erworben. Das Ultraschallbad verbessert dabei die Löslichkeit. Anschließend wurde zunächst die Goldsalzlösung in ein Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 500 ml umgefüllt, ehe das in Toluol gelöste Bromid hinzugefügt wurde. Unter Rühren (Dauer: zwei Minuten) vermischen sich die zuvor getrennten Phasen. Sobald der Rührvorgang beendet wird, kommt es erneut zur Phasentrennung, ehe der Phasentransfer einsetzt. Bei der oben befindlichen rötlichen Phase handelt es sich um die gewünschte Goldsalzlösung zur Herstellung der Mikrostrukturen aus Gold. Die untere klare Phase ist Wasser. Mit einer Pipette lässt sich vorsichtig die obere Phase abziehen und in gewünschte Behältnisse umfüllen. Abgedichtet und vor Licht geschützt kann diese Lösung im Kühlschrank aufbewahrt werden.

A.6.2 Wachstum der Gold-Mikroflakes

Die wie zuvor beschrieben hergestellte Goldsalzlösung kann nun für ein Thermolyseverfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen aus Gold verwendet werden. Dazu wird die Lösung auf das gewünschte Substrat aufgebracht und mittels Heizplatte gezielt erwärmt. Abhängig von Temperatur und Zeitdauer wachsen dadurch atomar glatte Goldstrukturen unterschiedlicher Form und Größe. Der genaue Einfluss

¹ www.sigmaaldrich.com

dieser Größen ist im Hauptkapitel 7.4.1 zur Herstellung der Goldflakes untersucht und dargestellt.

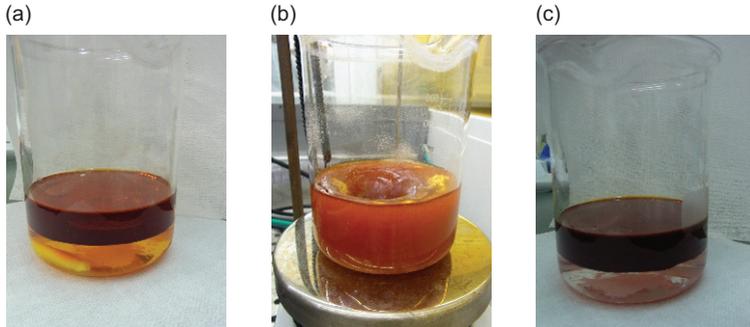


Abbildung A.1: Goldsalzlösung (a) direkt nach dem Mischvorgang, (b) während des Rührens und (c) fertige Goldsalzlösung nach der Phasenseparierung.

A.7 Dünnschichtabscheidung von Metallen

Die Dünnschichtdeposition von Metallen erfolgte innerhalb des LTI an zwei unterschiedlichen Anlagen. Zur Herstellung optischer Antennen aus Gold sowie für die Silbergitter wurde die Anlage PiekeVac verwendet. Für die optischen Antennen aus Aluminium zur Untersuchung der Degradation wurde aufgrund der an sie angeschlossenen Glovebox die Anlage der Fa. Lesker verwendet. Darüber hinaus konnte zu Beginn der Arbeit auch auf einen Elektronenstrahlverdampfer am Institut für Mikro- und nanoelektronische Systeme (IMS) zurückgegriffen werden. Die entsprechenden Prozesse sind im Folgenden näher beschrieben.

A.7.1 Thermisches Verdampfen von Gold

Ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar kann die Anlage PiekeVac genutzt werden. Dieser Druck wird typischerweise nach einem Abpumpvorgang über Nacht erreicht. Es konnten jedoch mittels AFM-Messung keine Unterschiede in der Filmqualität festgestellt werden, wenn der

Druck nach mehrtägigem Abpumpen unter 10^{-7} mbar abgefallen war. Für das Verdampfen von Schichtdicken von bis zu 50 nm wird ca. 1 g des gewünschten Metalls benötigt. Trotz unterschiedlicher Dichten der verdampften Materialien war dieser Wert stets ein guter Anhaltspunkt. Überschüssiges Material verbleibt nach Beenden des Aufdampfvorganges im Verdampfungsschiffchen. Das verwendete Aufdampfrezepth für Gold lautet:

- Stromrampe: in 30 s auf 200 A
- Zielrate: 10 PV/s (entspricht für Gold ca. $0,4 \text{ \AA/s}$)

A.7.2 Thermisches Verdampfen von Silber

Die Herstellung von Silberfilmen unterscheidet sich nur geringfügig vom oben beschriebenen Prozess für Gold. Wesentlicher Unterschied dabei ist die deutlich höhere Rate. Hier zeigten sich etwas glattere Strukturen als bei Raten, die beim Golddampfen verwendet werden. Ein möglicher Grund ist hierbei die erhöhte Reaktivität von Silber im Vergleich zu Gold.

- Stromrampe: in 120 s auf 180 A, danach 60 s Pause, in weiteren 5 s auf 190 A, danach 10 s Pause
- sobald 19 PV/s erreicht sind, erneute 20 s Pause zum Stabilisieren der Rate
- Zielrate: 20 PV/s (entspricht für Silber ca. $1,6 \text{ \AA/s}$)

A.7.3 Thermisches Verdampfen von Aluminium

Für die Herstellung optischer Antennen aus Aluminium im Rahmen der Degradationsstudie (vgl. Kapitel 5) wurde die Lesker-Anlage im Reinraum des LTI verwendet. Die folgenden Parameter fanden dabei Anwendung:

- Druck: $2,9 \cdot 10^{-7}$ mbar
- Rate: 5 \AA/s (ohne Rotation des Probenhalters)

Um möglichst Kontaminationen durch Restmoleküle an Wasser oder Sauerstoff zu vermeiden, wurde einerseits mit einer im Vergleich zum Standardprozess erhöhten Rate gedampft, andererseits vor dem eigentlichen Verdampfen zunächst für 30 s gegen den Shutter gedampft, um die so hergestellte Aluminiumschicht als Opferschicht zu nutzen und dabei Restmoleküle zu binden.

A.7.4 Elektronenstrahlverdampfen von Aluminium

Für die ursprüngliche Herstellung optischer Antennen aus Aluminium wurde auf die Möglichkeit einer inerten Postprozessierung verzichtet. Hier erfolgte die Dünnschichtprozessierung mittels Elektronenstrahlverdampfung mit den folgenden Parametern am Institut für Mikro- und Nanoelektronische Systeme. Im Gegensatz zur Verdampfung am LTI mit Wolframschiffchen wurde hier ein Tantaltiegel mit Bor-Nitrit Inlay verwendet.

- Druck: 10^{-7} mbar
- Gain: 10
- Approach: 0
- Density $2,7 \text{ g/cm}^3$
- z-Ratio 1,08
- Tooling 350 %

Der Filamentstrom betrug dabei $6,7 \text{ A}$, die Beschleunigungsspannung ca. $1,2 \text{ kV}$. Der Aufdampfvorgang wurde bei einem angezeigten Wert von $6,3 \text{ nm}$ beendet, um real 30 nm zu erzielen.

A.8 Ionenstrahlätzen von Gold

Als ein Ansatz zur Herstellung metallischer Schlitzantennen wurde das Ionenstrahlätzen nach einer vorangehenden Lackstrukturierung mittels Elektronenstrahlolithographie durchgeführt. Die dabei verwendeten Parameter sind:

- Ätzgas: Argon (Fluss: 4,8 sccm)
- Leistung: 200 W
- Fokussierspannung: 200 V
- Beschleunigungsspannung: -270 V
- Ätzdauer: 5 min: 15 s Ätzen, 30 s Pause zum Abkühlen
- Gesamtdauer: 14,5 min

Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Maxwell, „A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, Vol. 155, S. 459–512, 1865.
- [2] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3. Aufl. John Wiley and Sons, Inc., 1999.
- [3] R. E. Collin, *Field theory of guided waves*, Serie International series in pure and applied physics. New York [u.a.]: McGraw-Hill, 1960.
- [4] C. J. Balanis, *Antenna theory: analysis and design*, 3. Aufl. Wiley-Interscience, 2005.
- [5] J. D. Kraus, *Antennas*. New York: McGraw-Hill, 1988.
- [6] C. A. Harkins, „Tesla, Marconi, And The Great Radio Controversy: Awarding Patent Damages Without Chilling A Defendant’s Incentive To Innovate,” *Missouri Law Rev.*, Vol. 73, S. 745–816, 2008.
- [7] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, und L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of continuous media, Vol. 8 of Course of theoretical physics*, 2. Aufl. Elsevier, 2000.
- [8] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S. H. Oh, G. D. Boreman, und M. B. Raschke, „Optical dielectric function of gold,” *Phys. Rev. B*, Vol. 86, Nr. 23, S. 235147, 2012.

- [9] A. Pinchuk, G. V. Plessen, und U. Kreibig, „Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 37, Nr. 22, S. 3133–3139, 2004.
- [10] M. Quinten, „Optical constants of gold and silver clusters in the spectral range between 1.5 eV and 4.5 eV,” *Zeitschrift für Physik B*, Vol. 101, Nr. 2, S. 211–217, 1996.
- [11] P. B. Johnson und R. W. Christy, „Optical Constants of the Noble Metals,” *Phys. Rev. B*, Vol. 6, Nr. 12, S. 4370–4379, 1972.
- [12] D. Smith, E. Shiles, und M. Inokuti, „The Optical Properties of Metallic Aluminum,” in *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik, Hrsg. Elsevier, 1985.
- [13] M. Beversluis, A. Bouhelier, und L. Novotny, „Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions,” *Phys. Rev. B*, Vol. 68, Nr. 11, S. 115433, 2003.
- [14] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, und B. Segall, „Optical properties of aluminum,” *Phys. Rev.*, Vol. 132, Nr. 5, S. 1918–1928, 1963.
- [15] N. Ashcroft und K. Sturm, „Interband Absorption and the optical properties of polyvalent Metals,” *Phys. Rev. B*, Vol. 3, Nr. 6, S. 1898–1910, 1971.
- [16] S. P. Singhal und J. Callaway, „Self-consistent energy bands in aluminum: An improved calculation,” *Phys. Rev. B*, Vol. 16, Nr. 4, S. 15–16, 1977.
- [17] G. A. Niklasson, D. E. Aspnes, und H. G. Craighead, „Grain-size effects in the parallel-band absorption spectrum of aluminum,” *Phys. Rev. B*, Vol. 33, Nr. 8, S. 5363–5367, 1986.
- [18] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 7. Aufl., Serie Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009.
- [19] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, und M. Meyer, „An analytic model for the optical properties of gold,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, Nr. 16, S. 164705, 2006.

- [20] N. Cabrera und N. F. Mott, „Theory of the Oxidation of Metals,” *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 12, S. 163–184, 1949.
- [21] M. W. Knight, L. Liu, Y. Wang, L. Brown, S. Mukherjee, N. S. King, H. O. Everitt, P. Nordlander, und N. J. Halas, „Aluminum plasmonic nanoantennas,” *Nano Letters*, Vol. 12, Nr. 11, S. 6000–6004, 2012.
- [22] G. Mie, „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Annalen der Physik*, Vol. 330, Nr. 3, S. 377–445, 1908.
- [23] M. Faraday, „The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, Vol. 147, S. 145–181, 1857.
- [24] A. Clebsch, „Über die Reflexion an einer Kugelfläche,” *J. Reine Angew. Math.*, Vol. 61, Nr. 3, S. 195–262, 1863.
- [25] L. Lorenz, „Lysbevaegelsen i og uden for en af plane Lysbolger belyst Kugle,” *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*, Vol. 6, Nr. 6, S. 1–62, 1890.
- [26] L. Lorenz, „Sur la lumière réfléchie et réfractée par une sphère (surface) transparente,” *Œuvres scientifiques de L. Lorenz, revues et annotées par H. Valentiner. Tome Premier, Libraire Lehmann & Stage, Copenhagen*, S. 403–529, 1898.
- [27] P. Debye, „Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material,” *Annalen der Physik*, Vol. 335, Nr. 11, S. 57–136, 1909.
- [28] E. J. Davis und G. Schweiger, *The Airborne Microparticle: Its Physics, Chemistry, Optics, and Transport Phenomena*. Berlin: Springer, 2002.
- [29] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Interscience, 1998.
- [30] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Serie Dover classics of science and mathematics. New York: Dover Publ., 1981.

- [31] L. Novotny und B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [32] R. Gans, „Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen,“ *Annalen der Physik*, Vol. 342, Nr. 5, S. 881–900, 1912.
- [33] J. A. Osborn, „Demagnetizing factors of the general ellipsoid,“ *Phys. Rev.*, Vol. 67, Nr. 11-12, S. 351–357, 1945.
- [34] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, und F. J. García de Abajo, „Modelling the optical response of gold nanoparticles,“ *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, S. 1792–1805, 2008.
- [35] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, und K. Miyano, „Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation,“ *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, Nr. 22, S. 4625–4627, 2003.
- [36] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [37] D. Pines, „Collective energy losses in solids,“ *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 28, Nr. 3, S. 184–198, 1956.
- [38] R. H. Ritchie, „Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films,“ *Phys. Rev.*, Vol. 106, Nr. 5, S. 874–881, 1957.
- [39] S. L. Cunningham, A. A. Maradudin, und R. F. Wallis, „Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve,“ *Phys. Rev. B*, Vol. 10, Nr. 8, S. 3342–3355, 1974.
- [40] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Serie Springer tracts in modern physics. Berlin: Springer, 1988.
- [41] R. Wood, „Diffraction gratings with controlled groove form and abnormal distribution of Intensity,“ *Phil. Mag. Series 6*, Vol. 23, Nr. 134, S. 310–317, 1912.
- [42] A. Otto, „Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,“ *Zeitschrift für Physik*, Vol. 216, Nr. 4, S. 398–410, 1968.

- [43] E. Kretschmann und H. Raether, „Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light,” *Zeitschrift für Naturforschung*, Vol. 23, S. 2135–2136, 1968.
- [44] M. Pelton, J. Aizpurua, und G. Bryant, „Metal nanoparticle plasmonics,” *Laser Photon. Rev.*, Vol. 2, Nr. 3, S. 136–159, 2008.
- [45] J. Dorfmüller, R. Vogelgesang, W. Khunsin, C. Rockstuhl, C. Etrich, und K. Kern, „Plasmonic nanowire antennas: Experiment, simulation, and theory,” *Nano Letters*, Vol. 10, Nr. 9, S. 3596–3603, 2010.
- [46] C. Dahmen, B. Schmidt, und G. von Plessen, „Radiation damping in metal nanoparticle pairs,” *Nano Letters*, Vol. 7, Nr. 2, S. 318–322, 2007.
- [47] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, und P. Nordlander, „A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures,” *Science*, Vol. 302, Nr. 5644, S. 419–422, 2003.
- [48] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, und M. I. Stockman, „Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers,” *Nano Letters*, Vol. 4, Nr. 5, S. 899–903, 2004.
- [49] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, und F. R. Aussenegg, „Optical properties of two interacting gold nanoparticles,” *Optics Communications*, Vol. 220, S. 137–141, 2003.
- [50] A. Alù und N. Engheta, „Input impedance, nanocircuit loading, and radiation tuning of optical nanoantennas,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, Nr. 4, S. 043901, 2008.
- [51] G. W. Hanson, „On the applicability of the surface impedance integral equation for optical and near infrared copper dipole antennas,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Vol. 54, Nr. 12, S. 3677–3685, 2006.
- [52] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, und D. W. Pohl, „Resonant optical antennas,” *Science*, Vol. 308, Nr. 5728, S. 1607–1609, 2005.

- [53] L. Novotny, „Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 98, Nr. 26, S. 266802, 2007.
- [54] E. Ringe, M. R. Langille, K. Sohn, J. Zhang, J. Huang, C. A. Mirkin, R. P. Van Duyne, und L. D. Marks, „Plasmon Length: A Universal Parameter to Describe Size Effects in Gold Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 3, Nr. 11, S. 1479–1483, 2012.
- [55] K. B. Crozier, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, und C. F. Quate, „Optical antennas: Resonators for local field enhancement,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, Nr. 7, S. 4632–4642, 2003.
- [56] R. D. Grober, R. J. Schoelkopf, und D. E. Prober, „Optical antenna: Towards a unity efficiency near-field optical probe,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, Nr. 11, S. 1354–1357, 1997.
- [57] 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,” *Nano Letters*, Vol. 4, Nr. 5, S. 957–961, 2004.
- [58] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. J. García de Abajo, B. K. Kelley, und T. Mallouk, „Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, Vol. 71, Nr. 23, S. 235420, 2005.
- [59] A. Sundaramurthy, K. B. Crozier, G. S. Kino, D. P. Fromm, P. J. Schuck, und W. E. Moerner, „Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles,” *Phys. Rev. B*, Vol. 72, Nr. 16, S. 165409, 2005.
- [60] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, und J. Gómez Rivas, „Optical scattering resonances of single and coupled dimer plasmonic nanoantennas,” *Optics Express*, Vol. 15, Nr. 26, S. 17736–17746, 2007.
- [61] C. Ciraci, R. T. Hill, J. J. Mock, Y. Urzhumov, A. I. Fernandez-Dominguez, S. A. Maier, J. B. Pendry, A. Chilkoti, und D. R. Smith, „Probing the Ultimate Limits of Plasmonic Enhancement,” *Science*, Vol. 337, Nr. 6098, S. 1072–1074, 2012.

- [62] W. Ding, R. Bachelot, R. Espiau de Lamaestre, D. Macias, A.-L. Baudrion, und P. Royer, „Understanding near/far-field engineering of optical dimer antennas through geometry modification,” *Optics Express*, Vol. 17, Nr. 23, S. 21 228–21 239, 2009.
- [63] J. Zuloaga, E. Prodan, und P. Nordlander, „Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer,” *Nano Letters*, Vol. 9, Nr. 2, S. 887–891, 2009.
- [64] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, und J. J. Baumberg, „Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics,” *Nature*, Vol. 491, S. 574–577, 2012.
- [65] R. Esteban, G. Aguirregabiria, A. G. Borisov, Y. M. Wang, P. Nordlander, G. W. Bryant, und J. Aizpurua, „The Morphology of Narrow Gaps Modifies the Plasmonic Response,” *ACS Photonics*, Vol. 2, S. 295–305, 2015.
- [66] M. Agio, „Optical antennas as nanoscale resonators,” *Nanoscale*, Vol. 4, S. 692–706, 2012.
- [67] T. Feichtner, O. Selig, M. Kiunke, und B. Hecht, „Evolutionary Optimization of Optical Antennas,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 109, Nr. 12, S. 127701, 2012.
- [68] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, und V. Sandoghdar, „Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, Nr. 1, S. 017402, 2006.
- [69] F. Tam, G. P. Goodrich, B. R. Johnson, und N. J. Halas, „Plasmonic enhancement of molecular fluorescence,” *Nano Letters*, Vol. 7, Nr. 2, S. 496–501, 2007.
- [70] M. Righini, P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, V. Myroshnychenko, F. J. García de Abajo, und R. Quidant, „Nano-optical trapping of rayleigh particles and Escherichia coli bacteria with resonant optical antennas,” *Nano Letters*, Vol. 9, Nr. 10, S. 3387–3391, 2009.

- [71] M. L. Juan, M. Righini, und R. Quidant, „Plasmon nano-optical tweezers,” *Nature Photonics*, Vol. 5, S. 349–356, 2011.
- [72] C. Chen, M. L. Juan, Y. Li, G. Maes, G. Borghs, P. Van Dorpe, und R. Quidant, „Enhanced optical trapping and arrangement of nano-objects in a plasmonic nanocavity,” *Nano Letters*, Vol. 12, Nr. 1, S. 125–132, 2012.
- [73] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Second Edition*. Academic Press, 2003.
- [74] S. Kim, J. Jin, Y.-J. Kim, I.-Y. Park, Y. Kim, und S.-W. Kim, „High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement,” *Nature*, Vol. 453, S. 757–760, 2008.
- [75] S. Palomba, M. Danckwerts, und L. Novotny, „Nonlinear plasmonics with gold nanoparticle antennas,” *J. Opt. A. - Pure Appl. Op.*, Vol. 11, Nr. 11, S. 114030, 2009.
- [76] T. Hanke, G. Krauss, D. Träutlein, B. Wild, R. Bratschitsch, und A. Leitenstorfer, „Efficient Nonlinear Light Emission of Single Gold Optical Antennas Driven by Few-Cycle Near-Infrared Pulses,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 103, Nr. 25, S. 257404, 2009.
- [77] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, und O. J. Martin, „Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae,” *Optics Express*, Vol. 20, Nr. 12, S. 12 860–12 865, 2012.
- [78] D. J. Bergman und M. I. Stockman, „Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, Nr. 2, S. 027402, 2003.
- [79] E. Cubukcu, E. A. Kort, K. B. Crozier, und F. Capasso, „Plasmonic laser antenna,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, Nr. 9, S. 093120, 2006.
- [80] N. Yu, E. Cubukcu, L. Diehl, D. Bour, S. Corzine, J. Zhu, G. Höfler, K. B. Crozier, und F. Capasso, „Plasmonic quantum cascade laser antenna,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, Nr. 17, S. 173113, 2007.

- [81] N. Yu, E. Cubukcu, L. Diehl, D. Bour, S. Corzine, J. Zhu, G. Höfler, K. B. Crozier, und F. Capasso, „Bowtie plasmonic quantum cascade laser antenna,” *Optics Express*, Vol. 15, Nr. 20, S. 13 272–13 281, 2007.
- [82] J. Lakowicz und Y. Fu, „Modification of single molecule fluorescence near metallic nanostructures,” *Laser Photon. Rev.*, Vol. 3, Nr. 1-2, S. 221–232, 2009.
- [83] F. Hao, P. Nordlander, Y. Sonnefraud, P. Van Dorpe, und S. A. Maier, „Tunability of subradiant dipolar and fano-type plasmon resonances in metallic ring/disk cavities: Implications for nanoscale optical sensing,” *ACS Nano*, Vol. 3, Nr. 3, S. 643–652, 2009.
- [84] S. S. Aćimović, M. P. Kreuzer, M. U. González, und R. Quidant, „Plasmon near-field coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing,” *ACS Nano*, Vol. 3, Nr. 5, S. 1231–1237, 2009.
- [85] R. Adato, A. A. Yanik, J. J. Amsden, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, M. K. Hong, S. Erramilli, und H. Altug, „Ultra-sensitive vibrational spectroscopy of protein monolayers with plasmonic nanoantenna arrays,” *P. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 106, Nr. 46, S. 19 227–19 232, 2009.
- [86] C. Rockstuhl, S. Fahr, und F. Lederer, „Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 104, Nr. 12, S. 123102, 2008.
- [87] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, und N. J. Halas, „Photodetection with active optical antennas,” *Science*, Vol. 332, Nr. 6030, S. 702–704, 2011.
- [88] H. A. Atwater und A. Polman, „Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nature Materials*, Vol. 9, S. 205–213, 2010.
- [89] V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici, und H. A. Atwater, „Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells,” *Nano Letters*, Vol. 8, Nr. 12, S. 4391–4397, 2008.
- [90] F. B. Atar, E. Battal, L. E. Aygun, B. Daglar, M. Bayindir, und A. K. Okyay, „Plasmonically enhanced hot electron based photovoltaic device,” *Optics Express*, Vol. 21, Nr. 6, S. 7196–7201, 2013.

- [91] I. Thomann, B. A. Pinaud, Z. Chen, B. M. Clemens, T. F. Jaramillo, und M. L. Brongersma, „Plasmon enhanced solar-to-fuel energy conversion,” *Nano Letters*, Vol. 11, Nr. 8, S. 3440–3446, 2011.
- [92] J. Lee, S. Mubeen, X. Ji, G. D. Stucky, und M. Moskovits, „Plasmonic photoanodes for solar water splitting with visible light,” *Nano Letters*, Vol. 12, Nr. 9, S. 5014–5019, 2012.
- [93] M. N. Gadalla, M. Abdel-Rahman, und A. Shamim, „Design, optimization and fabrication of a 28.3 THz nano-rectenna for infrared detection and rectification,” *Scientific reports*, Vol. 4, S. 4270, 2014.
- [94] K. S. Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, 1. Aufl. Elsevier Ltd., 2006.
- [95] R. Behrisch und K. Wittmaack, Hrsgg., *Sputtering by Particle Bombardment III*. Springer, 1991.
- [96] B. Radha und G. U. Kulkarni, „A real time microscopy study of the growth of giant Au microplates,” *Cryst. Growth Des.*, Vol. 11, Nr. 1, S. 320–327, 2011.
- [97] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, und H. Launois, „Electron beam lithography: resolution limits and applications,” *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 164, S. 111–117, 2000.
- [98] RaithGmbH, „e_LiNE-System, Technical Datasheet,” www.raith.com/downloads.html.
- [99] E. Hecht, *Optik*, 4. Aufl. München: Oldenbourg, 2005.
- [100] M. Berek, *Grundlagen der praktischen Optik: Analyse und Synthese optischer Systeme*. Berlin: deGruyter, 1970.
- [101] H. Siedentopf und R. Zsigmondy, „Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser,” *Annalen der Physik*, Vol. 315, Nr. 1, S. 1–39, 1903.

- [102] K. Dopf, S. Heunisch, P. Schwab, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer, und H.-J. Eisler, „Superresolution optical fluctuation imaging (SOFI) aided nanomanipulation of quantum dots using AFM for novel artificial arrangements of chemically functionalized colloidal quantum dots and plasmonic structures,” *Proc. SPIE*, Vol. 9126, S. 91 260N–91 260N–9, 2014.
- [103] M. Minsky, „Microscopy apparatus (Patent),” 1961.
- [104] T. R. Corle und G. S. Kino, *Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems*. San Diego: Academic Press, 1996.
- [105] R. L. Price, Hrsg., *Basic confocal microscopy*. New York: Springer, 2011.
- [106] R. H. Webb, „Confocal optical microscopy,” *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 59, Nr. 3, S. 427–471, 1999.
- [107] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Duò, B. Hecht, G. Cerullo, und M. Finazzi, „Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration,” *Phys. Rev. B*, Vol. 80, Nr. 4, S. 045411, 2009.
- [108] K. Imura, T. Nagahara, und H. Okamoto, „Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes,” *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, Nr. 27, S. 13 214–13 220, 2005.
- [109] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*, Serie Wiley series in pure and applied optics. New York [u.a.]: Wiley, 1991.
- [110] P. A. Tipler und J. S. Walker, *Physik*, 3. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 2000.
- [111] PerkinElmer Inc., „Technical Specifications for the LAMBDA 1050 UV / Vis / NIR and LAMBDA 950 UV / Vis / NIR Spectrophotometers,” 2007.
- [112] G. Binnig, C. F. Quate, und C. Gerber, „Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, Nr. 9, S. 930–933, 1986.

- [113] R. García und R. Pérez, „Dynamic atomic force microscopy methods,” *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 47, S. 197–301, 2002.
- [114] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3. Aufl. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [115] JPK Instruments AG, „The NanoWizard® AFM Handbook 2.2a,” Berlin, 2005.
- [116] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel, „Surface studies by scanning tunneling microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 49, Nr. 1, S. 57–61, 1982.
- [117] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel, „Tunneling through a controllable vacuum gap,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 40, S. 178–180, 1982.
- [118] M. Ventra, S. Evoy, und J. R. Heflin, Hrsgg., *Introduction to nanoscale science and technology*, 1. Aufl., Serie Nanostructure science and technology. Boston, Mass. [u.a.]: Springer US, 2004.
- [119] P. K. Hansma und J. Tersoff, „Scanning tunneling microscopy,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 61, Nr. 2, S. R1–R23, 1987.
- [120] E. L. Wolf, *Principles of electron tunneling spectroscopy*, Paperback Aufl., Serie International series of monographs on physics; 71. New York [u.a.]: Oxford Univ. Press, 1989.
- [121] W. C. H. Kuo, M. Briceno, und D. Ozkaya, „Final Analysis: Characterisation of Catalysts Using Secondary and Backscattered Electron In-lens Detectors,” *Platinum Met. Rev.*, Vol. 58, Nr. 2, S. 106–110, 2014.
- [122] E. K. Miller, „Time-domain modeling in electromagnetics,” *J. Electromagnetic Wave.*, Vol. 8, Nr. 9/10, S. 1125–1172, 1994.
- [123] E. M. Purcell und C. R. Pennypacker, „Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains,” *Astrophysical Journal*, Vol. 186, S. 705–714, 1973.
- [124] B. T. Draine und P. J. Flatau, „Discrete-dipole approximation for scattering calculations,” *J. Opt. Soc. Am. A*, Vol. 11, Nr. 4, S. 1491–1499, 1994.

- [125] F. J. García de Abajo und A. Howie, „Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics,” *Phys. Rev. B*, Vol. 65, Nr. 11, S. 115418, 2002.
- [126] C. Hafner und R. Ballisti, „The Multiple Multipole Method (MMP),” *COMPEL*, Vol. 2, Nr. 1, S. 1–7, 1983.
- [127] R. Fuchs, „Theory of the optical properties of ionic crystal cubes,” *Phys. Rev. B*, Vol. 11, Nr. 4, S. 1732–1740, 1975.
- [128] K. S. Yee, „Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell’s Equations in Isotropic Media,” *Antennas and Propagation*, Vol. 14, Nr. 3, S. 302–307, 1966.
- [129] A. Taflove, „Application of the Finite-Difference Time-Domain Method to Sinusoidal Steady-State Electromagnetic-Penetration Problems,” *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, Vol. EMC-22, Nr. 3, S. 191–202, 1980.
- [130] A. Taflove und S. C. Hagness, *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method*, 3. Aufl. Artech House, 2005.
- [131] J. Schneider und C. Wagner, „FDTD dispersion revisited: faster-than-light propagation,” *IEEE Microwave and Guided Wave Letters*, Vol. 9, Nr. 2, S. 54–56, 1999.
- [132] J.-P. Berenger, „A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves,” *J. Comput. Phys.*, Vol. 114, Nr. 2, S. 185–200, 1994.
- [133] G. Mur, „Absorbing Boundary Conditions for the Finite-Difference Approximation of the Time-Domain Electromagnetic-Field Equations,” *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, Vol. EMC-23, Nr. 4, S. 377–382, 1981.
- [134] W. Yu und R. Mittra, „A conformal FDTD software package modeling antennas and microstrip circuit components,” *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, Vol. 42, Nr. 5, S. 28–39, 2000.
- [135] W. Yu und R. Mittra, „A conformal finite difference time domain technique for modeling curved dielectric surfaces,” *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, Vol. 11, Nr. 1, S. 25–27, 2001.

- [136] P. M. Schwab, „Optische Antennen aus Aluminium,“ Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2011.
- [137] P. M. Schwab, C. Moosmann, M. D. Wissert, E. W. G. Schmidt, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, und H.-J. Eisler, „Linear and nonlinear optical characterization of aluminum nanoantennas,“ *Nano Letters*, Vol. 13, Nr. 4, S. 1535–1540, 2013.
- [138] Y. Ekinici, H. Solak, und J. Löffler, „Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods,“ *J. Appl. Phys.*, Vol. 104, Nr. 8, S. 083107, 2008.
- [139] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, und I. Zorić, „Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks,“ *Nano Letters*, Vol. 8, Nr. 5, S. 1461–1471, 2008.
- [140] I. Zorić, M. Zäch, B. Kasemo, und C. Langhammer, „Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: Material independence, subradiance, and damping mechanisms,“ *ACS Nano*, Vol. 5, Nr. 4, S. 2535–2546, 2011.
- [141] P. E. Batson, „Damping of Bulk Plasmons in Small Aluminum Spheres,“ *Solid State Commun.*, Vol. 34, S. 477–480, 1980.
- [142] X. Jiao und S. Blair, „Optical antenna design for fluorescence enhancement in the ultraviolet,“ *Optics Express*, Vol. 20, Nr. 28, S. 29 909–29 922, 2012.
- [143] C. Forestiere, A. Handin, und L. Dal Negro, „Enhancement of Molecular Fluorescence in the UV Spectral Range Using Aluminum Nanoantennas,“ *Plasmonics*, Vol. 9, S. 715–725, 2014.
- [144] S. J. Tan, L. Zhang, D. Zhu, X. M. Goh, Y. Wang, K. Kumar, C.-W. Qiu, und J. K. W. Yang, „Plasmonic Color Palette for Photo-realistic Printing with Aluminum Nanostructures,“ *Nano Letters*, Vol. 14, S. 4023–4029, 2014.
- [145] J. Olson, A. Manjavacas, L. Liu, W.-S. Chang, B. Foerster, N. S. King, M. W. Knight, P. Nordlander, N. J. Halas, und S. Link, „Vivid, full-color aluminum plasmonic pixels,“ *P. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 111, Nr. 40, S. 14 348–14 353, 2014.

- [146] N. S. King, L. Liu, X. Yang, B. Cerjan, H. O. Everitt, P. Nordlander, und N. J. Halas, „Fano Resonant Aluminum Nanoclusters for Plasmonic Colorimetric Sensing,” *ACS Nano*, Vol. 9, Nr. 11, S. 10 628–10 636, 2015.
- [147] S. A. Asher, „UV Resonance Raman spectroscopy,” *Analytical chemistry*, Vol. 65, Nr. 4, S. 201–210, 1993.
- [148] M. G. Blaber, M. D. Arnold, N. Harris, M. J. Ford, und M. B. Cortie, „Plasmon absorption in nanospheres: A comparison of sodium, potassium, aluminium, silver and gold,” *Physica B*, Vol. 394, Nr. 2, S. 184–187, 2007.
- [149] J. M. Sanz, D. Ortiz, R. Alcaraz De La Osa, J. M. Saiz, F. González, A. S. Brown, M. Losurdo, H. O. Everitt, und F. Moreno, „UV plasmonic behavior of various metal nanoparticles in the near- and far-field regimes: Geometry and substrate effects,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, Nr. 38, S. 19 606–19 615, 2013.
- [150] P. Albella, B. Garcia-Cueto, F. González, F. Moreno, P. C. Wu, T. H. Kim, A. Brown, Y. Yang, H. O. Everitt, und G. Videen, „Shape matters: Plasmonic nanoparticle shape enhances interaction with dielectric substrate,” *Nano Letters*, Vol. 11, Nr. 9, S. 3531–3537, 2011.
- [151] J. M. McMahon, G. C. Schatz, und S. K. Gray, „Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, S. 5415–5423, 2013.
- [152] M. D. Wissert, A. W. Schell, K. S. Ilin, M. Siegel, und H.-J. Eisler, „Nanoengineering and characterization of gold dipole nanoantennas with enhanced integrated scattering properties,” *Nanotechnology*, Vol. 20, S. 425203, 2009.
- [153] T. G. Habteyes, S. Dhuey, E. Wood, D. Gargas, S. Cabrini, P. J. Schuck, A. P. Alivisatos, und S. R. Leone, „Metallic adhesion layer induced plasmon damping and molecular linker as a nondamping alternative,” *ACS Nano*, Vol. 6, Nr. 6, S. 5702–5709, 2012.
- [154] T. Siegfried, Y. Ekinici, O. J. F. Martin, und H. Sigg, „Engineering metal adhesion layers that do not deteriorate plasmon resonances,” *ACS Nano*, Vol. 7, Nr. 3, S. 2751–2757, 2013.

- [155] A. L. Ramaswamy und P. Kaste, „A “Nanovision” of the Physiochemical Phenomena Occurring in Nanoparticles of Aluminum,” *J. Energ. Mater.*, Vol. 23, Nr. 1, S. 1–25, 2005.
- [156] M. B. Ross und G. C. Schatz, „Radiative effects in plasmonic aluminum and silver nanospheres and nanorods,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 48, Nr. 18, S. 184004, 2015.
- [157] A. Sobhani, A. Manjavacas, Y. Cao, M. J. McClain, F. J. García de Abajo, P. Nordlander, und N. J. Halas, „Pronounced Linewidth Narrowing of an Aluminum Nanoparticle Plasmon Resonance by Interaction with an Aluminum Metallic Film,” *Nano Letters*, Vol. 15, S. 6946–6951, 2015.
- [158] W. Denk, J. H. Strickler, und W. W. Webb, „Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy,” *Science*, Vol. 248, Nr. 4951, S. 73–76, 1990.
- [159] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, und R. Quidant, „Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, Nr. 11, S. 116805, 2008.
- [160] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D. Gittins, K. Mayya, und F. Caruso, „Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, Vol. 70, Nr. 20, S. 205424, 2004.
- [161] M. D. Wiersma, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, und H.-J. Eisler, „Coupled nanoantenna plasmon resonance spectra from two-photon laser excitation,” *Nano Letters*, Vol. 10, Nr. 10, S. 4161–4165, 2010.
- [162] M. Yorulmaz, S. Khatua, P. Zijlstra, A. Gaiduk, und M. Orrit, „Luminescence quantum yield of single gold nanorods,” *Nano Letters*, Vol. 12, Nr. 8, S. 4385–4391, 2012.
- [163] M. Castro-Lopez, D. Brinks, R. Sapienza, und N. F. van Hulst, „Aluminum for nonlinear plasmonics: Resonance-driven polarized luminescence of Al, Ag, and Au nanoantennas,” *Nano Letters*, Vol. 11, Nr. 11, S. 4674–4678, 2011.

- [164] W. Wang, J. Xu, X. Liu, Y. Jiang, G. Wang, und X. Lu, „Second harmonic generation investigation of indium tin oxide thin films,” *Thin Solid Films*, Vol. 365, S. 116–118, 2000.
- [165] E. Rothenberg, Y. Ebenstein, M. Kazes, und U. Banin, „Two-Photon Fluorescence Microscopy of Single Semiconductor Quantum Rods: Direct Observation of Highly Polarized Nonlinear Absorption Dipole,” *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, Nr. 9, S. 2797–2800, 2004.
- [166] P. M. Schwab, C. Moosmann, K. Dopf, und H.-J. Eisler, „Oxide mediated spectral shifting in aluminum resonant optical antennas,” *Optics Express*, Vol. 23, Nr. 20, S. 26 533–26 543, 2015.
- [167] M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, und N. J. Halas, „Aluminum for plasmonics,” *ACS Nano*, Vol. 8, Nr. 1, S. 834–840, 2014.
- [168] K. Diest, V. Liberman, D. M. Lennon, P. B. Welander, und M. Rothschild, „Aluminum plasmonics: optimization of plasmonic properties using liquid-prism-coupled ellipsometry,” *Optics Express*, Vol. 21, Nr. 23, S. 28 638–28 650, 2013.
- [169] H.-W. Liu, F.-C. Lin, S.-W. Lin, J.-Y. Wu, B.-T. Chou, K.-J. Lai, S.-D. Lin, und J.-S. Huang, „Single-Crystalline Aluminum Nanostructures on a Semiconducting GaAs Substrate for Ultraviolet to Near-Infrared Plasmonics,” *ACS Nano*, Vol. 9, Nr. 4, S. 3875–3886, 2015.
- [170] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, und D. J. Norris, „Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes,” *ACS Photonics*, Vol. 2, S. 326–333, 2015.
- [171] A. Rai, K. Park, L. Zhou, und M. R. Zachariah, „Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation,” *Combust. Theor. Model.*, Vol. 10, Nr. 5, S. 843–859, 2006.
- [172] R. Kitamura, L. Pilon, und M. Jonasz, „Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature,” *Applied Optics*, Vol. 46, Nr. 33, S. 8118–8133, 2007.

- [173] A. M. Kern, A. J. Meixner, und O. J. F. Martin, „Molecule-dependent plasmonic enhancement of fluorescence and Raman scattering near realistic nanostructures,” *ACS Nano*, Vol. 6, Nr. 11, S. 9828–9836, 2012.
- [174] C. Moosmann, G. S. Sigurdsson, M. D. Wissert, K. Dopf, U. Lemmer, und H.-J. Eisler, „Investigating the influences of the precise manufactured shape of dipole nanoantennas on their optical properties,” *Optics Express*, Vol. 21, Nr. 1, S. 594–604, 2013.
- [175] Lumerical Solutions Inc., „Mesh refinement,” https://kb.lumerical.com/en/ref_sim_obj_mesh_refinement.html, 2015.
- [176] A. Mohammadi, V. Sandoghdar, und M. Agio, „Gold, Copper, Silver and Aluminum Nanoantennas to Enhance Spontaneous Emission,” *J. Comput. Theor. Nanos.*, Vol. 6, Nr. 9, S. 2024–2030, 2009.
- [177] T. Pakizeh, „Optical absorption of plasmonic nanoparticles in presence of a local interband transition,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, Nr. 44, S. 21 826–21 831, 2011.
- [178] O. Lecarme, Q. Sun, K. Ueno, und H. Misawa, „Robust and Versatile Light Absorption at Near-Infrared Wavelengths by Plasmonic Aluminum Nanorods,” *ACS Photonics*, Vol. 1, S. 538–546, 2014.
- [179] J. Zuloaga und P. Nordlander, „On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems,” *Nano Letters*, Vol. 11, Nr. 3, S. 1280–1283, 2011.
- [180] J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg, und J. C. Weeber, „Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, Nr. 21, S. 3379–3381, 2000.
- [181] DIN5033, „Teil 1 bis 8: Farbmessung.”
- [182] CIE, *Commission internationale de l'éclairage proceedings 1931*. Cambridge: Cambridge University Press, 1932.

- [183] CIE 15.3:2004, „Colorimetry,” 2004.
- [184] D. L. MacAdam, „Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight,” *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 32, Nr. 5, S. 247–274, 1942.
- [185] D. L. MacAdam, „Projective Transformations of I. C. I. Color Specifications,” *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 27, Nr. 8, S. 294–297, 1937.
- [186] R. S. Berns, *Billmeyer and Saltzman’s Principles of Color Technology*, 3. Aufl. New York: John Wiley Inc., 2000.
- [187] CIE 13.2, „Method of Measuring and Specifying Colour Rendering of Light Sources,” 1974.
- [188] J. Mescher und S. Wendel, „SpectrAsis,” <http://spectrasis.lti.kit.edu>, 2015.
- [189] J. Mescher, „Modellierung und Simulation semi-transparenter organischer Solarzellen,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [190] X. Liu, „Organic Semiconductor Lasers and Tailored Nanostructures for Raman Spectroscopy,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [191] J. Babinet, „Sur les couleurs des réseaux,” *Annales de chimie et de physique*, Vol. 40, 1829.
- [192] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 25. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2015.
- [193] C. Huygens, *Traité de la lumière*, übersetzte Aufl. University of Chicago Press, 1690.
- [194] C.-C. Chen, „Transmission Through a Conducting Screen Perforated Periodically with Apertures,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. MTT-18, Nr. 9, S. 627–632, 1970.
- [195] H. G. Booker, „Slot aerials and their relation to complementary wire aerials (Babinet’s principle),” *J. Inst. El. Engi. - Part IIIA: Radiolocation*, Vol. 93, Nr. 4, S. 620–626, 1946.

- [196] 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,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, Nr. 20, S. 203901, 2005.
- [197] H. A. Bethe, „Theory of diffraction by small holes,” *Phys. Rev.*, Vol. 66, Nr. 7-8, S. 163–182, 1944.
- [198] C. Bouwkamp, „On Bethe’s theory of diffraction by small holes,” *Philips Rep. Phys.*, Vol. 5, S. 321, 1950.
- [199] T. Ebbesen, H. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, und P. Wolff, „Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays,” *Nature*, Vol. 391, S. 667–669, 1998.
- [200] A. G. Brolo, E. Arctander, R. Gordon, B. Leathem, und K. L. Kavanagh, „Nanohole-Enhanced Raman Scattering,” *Nano Letters*, Vol. 4, Nr. 10, S. 2015–2018, 2004.
- [201] Y. Alaverdyan, B. Sepúlveda, L. Eurenus, E. Olsson, und M. Käll, „Optical antennas based on coupled nanoholes in thin metal films,” *Nature Physics*, Vol. 3, S. 884–889, 2007.
- [202] T. Zentgraf, T. P. Meyrath, A. Seidel, S. Kaiser, H. Giessen, C. Rockstuhl, und F. Lederer, „Babinet’s principle for optical frequency metamaterials and nanoantennas,” *Phys. Rev. B*, Vol. 76, Nr. 3, S. 033407, 2007.
- [203] C. Rockstuhl, T. Zentgraf, T. P. Meyrath, H. Giessen, und F. Lederer, „Resonances in complementary metamaterials and nanoapertures,” *Optics Express*, Vol. 16, Nr. 3, S. 2080–2090, 2008.
- [204] M. Turkmen, S. Aksu, A. E. Cetin, A. A. Yanik, und H. Altug, „Multi-resonant metamaterials based on UT-shaped nanoaperture antennas,” *Optics Express*, Vol. 19, Nr. 8, S. 7921–7928, 2011.
- [205] S. Wu, J. Liu, L. Zhou, Q. Wang, Y. Zhang, S. Wu, J. Liu, L. Zhou, Q. Wang, Y. Zhang, und G. Wang, „Electric quadrupole excitation in surface plasmon resonance of metallic composite nanohole arrays,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 99, Nr. 14, S. 141104, 2011.

- [206] J. Yang und J. Zhang, „Nano-polarization-converter based on magnetic plasmon resonance excitation in an L-shaped slot antenna,” *Optics Express*, Vol. 21, Nr. 7, S. 7934–7942, 2013.
- [207] H. Guo, T. P. Meyrath, T. Zentgraf, N. Liu, L. Fu, H. Schweizer, und H. Giessen, „Optical resonances of bowtie slot antennas and their geometry and material dependence,” *Optics Express*, Vol. 16, Nr. 11, S. 7756–7766, 2008.
- [208] T. Grosjean, M. Mivelle, F. I. Baida, G. W. Burr, und U. C. Fischer, „Diabolo Nanoantenna for enhancing and confining the magnetic optical field,” *Nano Letters*, Vol. 11, S. 1009–1013, 2011.
- [209] H. U. Yang, R. L. Olmon, K. S. Deryckx, X. G. Xu, H. A. Bechtel, Y. Xu, B. A. Lail, und M. B. Raschke, „Accessing the Optical Magnetic Near-Field through Babinet’s Principle,” *ACS Photonics*, Vol. 1, S. 894–899, 2014.
- [210] R. Gordon, A. G. Brolo, A. McKinnon, A. Rajora, B. Leathem, und K. L. Kavanagh, „Strong polarization in the optical transmission through elliptical nanohole arrays,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 92, Nr. 3, S. 037401, 2004.
- [211] A. Degiron, H. J. Lezec, N. Yamamoto, und T. W. Ebbesen, „Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal,” *Optics Communications*, Vol. 239, S. 61–66, 2004.
- [212] J. Zhang, W. Zhang, X. Zhu, J. Yang, J. Xu, und D. Yu, „Resonant slot nanoantennas for surface plasmon radiation in optical frequency range,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 100, Nr. 24, S. 241115, 2012.
- [213] B. Ögüt, R. Vogelgesang, W. Sigle, N. Talebi, C. T. Koch, und P. A. van Aken, „Hybridized metal slit eigenmodes as an illustration of Babinet’s principle,” *ACS Nano*, Vol. 5, Nr. 8, S. 6701–6706, 2011.
- [214] M. Hentschel, T. Weiss, S. Bagheri, und H. Giessen, „Babinet to the half: Coupling of solid and inverse plasmonic structures,” *Nano Letters*, Vol. 13, S. 4428–4433, 2013.
- [215] Q. Chen und D. R. S. Cumming, „Visible light focusing demonstrated by plasmonic lenses based on nano-slits in an aluminium film,” *Optics Express*, Vol. 18, Nr. 14, S. 14788–14793, 2010.

- [216] P. N. Melentiev, T. V. Konstantinova, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, und V. I. Balykin, „Single nanohole and photoluminescence: nanolocalized and wavelength tunable light source,” *Optics Express*, Vol. 20, Nr. 17, S. 19474–19483, 2012.
- [217] G. A. Cervantes Tellez, S. Hassan, R. N. Tait, P. Berini, und R. Gordon, „Atomically flat symmetric elliptical nanohole arrays in a gold film for ultrasensitive refractive index sensing,” *Lab Chip*, Vol. 13, Nr. 13, S. 2541–2546, 2013.
- [218] A. Lesuffleur, H. Im, N. C. Lindquist, und S. H. Oh, „Periodic nanohole arrays with shape-enhanced plasmon resonance as real-time biosensors,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, Nr. 24, S. 243110, 2007.
- [219] N. Liu, T. Weiss, M. Mesch, L. Langguth, U. Eigenthaler, M. Hirscher, C. Sönnichsen, und H. Giessen, „Planar Metamaterial Analogue of Electromagnetically Induced Transparency for Plasmonic Sensing,” *Nano Letters*, Vol. 10, Nr. 4, S. 1103–1107, 2010.
- [220] A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, und K. L. Kavanagh, „Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films.” *Langmuir*, Vol. 20, Nr. 17, S. 4813–4815, 2004.
- [221] E. Bortchagovsky, G. Colas des Francs, D. Molenda, A. Naber, und U. Fischer, „Transmission of an obliquely incident beam of light through small apertures in a metal film,” *Applied Physics B*, Vol. 84, Nr. 1-2, S. 49–53, 2006.
- [222] P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, und V. I. Balykin, „Subwavelength light localization based on optical nonlinearity and light polarization,” *Optics Letters*, Vol. 38, Nr. 13, S. 2274–2276, 2013.
- [223] P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. S. Baturin, und V. I. Balykin, „Giant optical nonlinearity of a single plasmonic nanostructure,” *Optics Express*, Vol. 21, Nr. 12, S. 13896–13905, 2013.

- [224] J. A. Porto, F. J. Garcia-Vidal, und J. B. Pendry, „Transmission resonances on metallic gratings with very narrow slits,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, Nr. 14, S. 2845–2848, 1999.
- [225] J. Wenger, P.-F. Lenne, E. Popov, H. Rigneault, J. Dintinger, und T. Ebbesen, „Single molecule fluorescence in rectangular nanoapertures,” *Optics Express*, Vol. 13, Nr. 18, S. 7035–7044, 2005.
- [226] C. Rockstuhl und F. Lederer, „Negative-index metamaterials from nanoapertures,” *Phys. Rev. B*, Vol. 76, Nr. 12, S. 125426, 2007.
- [227] X. Shi und L. Hesselink, „Mechanisms for enhancing power throughput from planar nano-apertures for near-field optical data storage,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, Vol. 41, Nr. 3 B, S. 1632–1635, 2002.
- [228] H. Rigneault, J. Capoulade, J. Dintinger, J. Wenger, N. Bonod, E. Popov, T. W. Ebbesen, und P. F. Lenne, „Enhancement of single-molecule fluorescence detection in subwavelength apertures,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, Nr. 11, S. 117401, 2005.
- [229] D. Gérard, J. Wenger, N. Bonod, E. Popov, H. Rigneault, F. Mahdavi, S. Blair, J. Dintinger, und T. W. Ebbesen, „Nanoaperture-enhanced fluorescence: Towards higher detection rates with plasmonic metals,” *Phys. Rev. B*, Vol. 77, Nr. 4, S. 045413, 2008.
- [230] M. Hegner, P. Wagner, und G. Semenza, „Ultralarge atomically flat template-stripped Au surfaces for scanning probe microscopy,” *Surface Science*, Vol. 291, S. 39–46, 1993.
- [231] P. Wagner, M. Hegner, H.-J. Güntherodt, und G. Semenza, „Formation and in Situ Modification of Monolayers Chemisorbed on Ultraflat Template-Stripped Gold Surfaces,” *Langmuir*, Vol. 11, S. 3867–3875, 1995.
- [232] P. Nagpal, N. C. Lindquist, S.-H. Oh, und D. J. Norris, „Ultrasooth patterned metals for plasmonics and metamaterials,” *Science*, Vol. 325, Nr. 5940, S. 594–597, 2009.
- [233] X. Zhu, Y. Zhang, J. Zhang, J. Xu, Y. Ma, Z. Li, und D. Yu, „Ultrafine and smooth full metal nanostructures for plasmonics,” *Advanced Materials*, Vol. 22, Nr. 39, S. 4345–4349, 2010.

- [234] H. Im, S. H. Lee, N. J. Wittenberg, T. W. Johnson, N. C. Lindquist, P. Nagpal, D. J. Norris, und S.-H. Oh, „Template-stripped smooth Ag nanohole arrays with silica shells for surface plasmon resonance biosensing,” *ACS Nano*, Vol. 5, Nr. 8, S. 6244–6253, 2011.
- [235] C. Hongbing, R. Wenzhen, Z. Kun, T. Yangchao, P. Nan, L. Yi, und W. Xiaoping, „Fabrication of metallic nanopatterns with ultrasmooth surface on various substrates through lift-off and transfer process,” *Optics Express*, Vol. 21, Nr. 26, S. 32 417–32 424, 2013.
- [236] P. Geisler, G. Razinskas, E. Krauss, X. F. Wu, C. Rewitz, P. Tuschscherer, S. Goetz, C. B. Huang, T. Brixner, und B. Hecht, „Multimode plasmon excitation and in situ analysis in top-down fabricated nanocircuits,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 111, Nr. 18, S. 183901, 2013.
- [237] S. Roh, T. Chung, und B. Lee, „Overview of the characteristics of micro- and nano-structured surface plasmon resonance sensors,” *Sensors*, Vol. 11, Nr. 2, S. 1565–1588, 2011.
- [238] P. Pienpinijtham, X. X. Han, T. Suzuki, C. Thammacharoen, S. Ek-gasit, und Y. Ozaki, „Micrometer-sized gold nanoplates: starch-mediated photochemical reduction synthesis and possibility of application to tip-enhanced Raman scattering (TERS),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 14, S. 9636, 2012.
- [239] C. Kan, X. Zhu, und G. Wang, „Single-Crystalline Gold Micropla-tes: Synthesis, Characterization, and Thermal Stability,” *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, Nr. 10, S. 4651–4656, 2006.
- [240] D. H. Dahanayaka, J. X. Wang, S. Hossain, und L. A. Bumm, „Optically transparent Au{111} substrates: flat gold nanoparticle platforms for high-resolution scanning tunneling microscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, Nr. 18, S. 6052–6053, 2006.
- [241] Z. Guo, Y. Zhang, Y. DuanMu, L. Xu, S. Xie, und N. Gu, „Fa-cile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in ethylene glycol solution,” *Colloids Surf., A*, Vol. 278, S. 33–38, 2006.

- [242] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brüning, J. Kern, J. C. Prangma, 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,” *Nature Communications*, Vol. 1, S. 150, 2010.
- [243] M. Abulikemu, E. H. Da’as, H. Haverinen, D. Cha, M. A. Malik, und G. E. Jabbour, „In Situ Synthesis of Self-Assembled Gold Nanoparticles on Glass or Silicon Substrates through Reactive Inkjet Printing,” *Angewandte Chemie*, Vol. 126, Nr. 2, S. 430–433, 2014.
- [244] B. Radha und G. U. Kulkarni, „Giant single crystalline Au microplates,” *Curr. Sci. India*, Vol. 102, Nr. 1, S. 70–77, 2012.
- [245] I. V. Markov, *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*, 2. Aufl. Singapore [u.a.]: World Scientific, 2008.
- [246] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema, und D. Bollen, „The role of {100} side faces for lateral growth of tabular silver bromide crystals,” *J. Cryst. Growth*, Vol. 191, Nr. 3, S. 446–454, 1998.
- [247] X. Wu, P. Geisler, E. Krauss, R. Kullock, und B. Hecht, „Silica–gold bilayer-based transfer of focused ion beam-fabricated nanostructures,” *Nanoscale*, Vol. 7, S. 16 427–16 433, 2015.
- [248] S. Wolff, B. Lägél, und S. Trellenkamp, „Incident angle dependent damage of PMMA during Ar⁺-ion beam etching,” *Microelectronic Engineering*, Vol. 87, Nr. 5-8, S. 1444–1446, 2010.
- [249] L. Scipioni, „Sub-10 nm Nano-machining with Multiple Ion Beams for High Precision and High Throughput Applications,” *Carl Zeiss AG, White Paper*, 2012.
- [250] M. Melli, A. Polyakov, D. Gargas, C. Huynh, L. Scipioni, W. Bao, D. F. Ogletree, P. J. Schuck, S. Cabrini, und A. Weber-Bargioni, „Reaching the theoretical resonance quality factor limit in coaxial plasmonic nanoresonators fabricated by helium ion lithography,” *Nano Letters*, Vol. 13, Nr. 6, S. 2687–2691, 2013.

- [251] A. Mooradian, „Photoluminescence of metals,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 22, Nr. 5, S. 185–187, 1969.
- [252] J. I. Gersten, „The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 72, Nr. 10, S. 5779–5780, 1980.
- [253] G. T. Boyd, Z. H. Yu, und Y. R. Shen, „Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces,” *Phys. Rev. B*, Vol. 33, Nr. 12, S. 7923–7936, 1986.
- [254] G. T. Boyd, T. Rasing, J. R. R. Leite, und Y. R. Shen, „Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation,” *Phys. Rev. B*, Vol. 30, Nr. 2, S. 519–526, 1984.
- [255] P. Schön, N. Bonod, E. Devaux, J. Wenger, H. Rigneault, T. W. Ebbesen, und S. Brasselet, „Enhanced second-harmonic generation from individual metallic nanoapertures,” *Optics Letters*, Vol. 35, Nr. 23, S. 4063–4065, 2010.
- [256] M. A. Lieb, J. M. Zavislan, und L. Novotny, „Single-molecule orientations determined by direct emission pattern imaging,” *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 21, Nr. 6, S. 1210–1215, 2004.
- [257] Z. Sikorski und L. M. Davis, „Engineering the collected field for single-molecule orientation determination,” *Optics Express*, Vol. 16, Nr. 6, S. 3660–3673, 2008.
- [258] A. Drezet, A. Hohenau, A. L. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, N. Galler, F. R. Aussenegg, A. Leitner, und J. R. Krenn, „How to erase surface plasmon fringes,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, Nr. 9, S. 091117, 2006.
- [259] A. Drezet, A. Hohenau, D. Koller, A. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, F. R. Aussenegg, A. Leitner, und J. R. Krenn, „Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons,” *Mater. Sci. Eng., B*, Vol. 149, Nr. 3, S. 220–229, 2008.
- [260] 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," *Science*, Vol. 329, Nr. 5994, S. 930–933, 2010.
- [261] I. Sersic, C. Tuambilangana, und A. F. Koenderink, „Fourier microscopy of single plasmonic scatterers," *New J. Phys.*, Vol. 13, S. 083019, 2011.
- [262] G. Grzela, R. Paniagua-Domínguez, T. Barten, Y. Fontana, J. A. Sánchez-Gil, und J. Gómez Rivas, „Nanowire antenna emission," *Nano Letters*, Vol. 12, Nr. 11, S. 5481–5486, 2012.
- [263] O. Mollet, S. Huant, und A. Drezet, „Scanning plasmonic microscopy by image reconstruction from the Fourier space," *Optics Express*, Vol. 20, Nr. 27, S. 28 923–28 928, 2012.
- [264] J. Munárriz, A. V. Malyshev, V. A. Malyshev, und J. Knoester, „Optical nanoantennas with tunable radiation patterns," *Nano Letters*, Vol. 13, Nr. 2, S. 444–450, 2013.
- [265] A. G. Curto, T. H. Taminiau, G. Volpe, M. P. Kreuzer, R. Quidant, und N. F. van Hulst, „Multipolar radiation of quantum emitters with nanowire optical antennas," *Nature Communications*, Vol. 4, S. 1750, 2013.
- [266] C. M. Dodson, J. A. Kurvits, D. Li, und R. Zia, „Wide-angle energy-momentum spectroscopy," *Optics Letters*, Vol. 39, Nr. 13, S. 3927–3930, 2014.
- [267] J. A. Kurvits, M. Jiang, und R. Zia, „Comparative analysis of imaging configurations and objectives for Fourier microscopy," *J. Opt. Soc. Am. A*, Vol. 32, Nr. 11, S. 2082–2092, 2015.
- [268] M. Leutenegger, R. Rao, R. A. Leitgeb, und T. Lasser, „Fast focus field calculations," *Optics Express*, Vol. 14, Nr. 23, S. 11 277–11 291, 2006.
- [269] A. Ghimire, E. Shafran, und J. M. Gerton, „Using a sharp metal tip to control the polarization and direction of emission from a quantum dot," *Scientific reports*, Vol. 4, S. 6456, 2014.
- [270] M. Schwind, B. Kasemo, und I. Zorić, „Localized and propagating plasmons in metal films with nanoholes," *Nano Letters*, Vol. 13, Nr. 4, S. 1743–1750, 2013.

- [271] D. H. Dawes, R. C. McPhedran, und L. B. Whitbourn, „Thin capacitive meshes on a dielectric boundary: theory and experiment,” *Applied Optics*, Vol. 28, Nr. 16, S. 3498–3510, 1989.
- [272] T. Rindzevicius, Y. Alaverdyan, B. Sepulveda, T. Pakizeh, M. Käll, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, und F. J. García de Abajo, „Nanohole plasmons in optically thin gold films,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, Nr. 3, S. 1207–1212, 2007.
- [273] A. H. Sørensen, U. Hvid, M. W. Mortensen, und K. A. Mørch, „Preparation of platinum/iridium scanning probe microscopy tips,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 70, Nr. 1999, S. 3059–3067, 1999.
- [274] S. S. Sasaki, S. M. Perdue, A. R. Perez, N. Tallarida, J. H. Majors, V. Ara Apkarian, und J. Lee, „Note: Automated electrochemical etching and polishing of silver scanning tunneling microscope tips,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 84, Nr. 9, S. 096109, 2013.
- [275] M. Baykul, „Preparation of sharp gold tips for STM by using electrochemical etching method,” *Mater. Sci. Eng., B*, Vol. 74, Nr. 1-3, S. 229–233, 2000.
- [276] K. Dickmann, F. Demming, und J. Jersch, „New etching procedure for silver scanning tunneling microscopy tips,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 67, Nr. 3, S. 845–846, 1996.
- [277] B. Zhang und E. Wang, „Fabrication of STM tips with controlled geometry by electrochemical etching and ECSTM tips coated with paraffin,” *Electrochimica Acta*, Vol. 39, Nr. 1, S. 103–106, 1994.
- [278] L. A. Nagahara, T. Thundat, und S. M. Lindsay, „Preparation and characterization of STM tips for electrochemical studies,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 60, Nr. 10, S. 3128–3130, 1989.
- [279] M. Nave, B. Rubin, V. Maximov, S. Creager, und K. G. Kornev, „Transport-limited electrochemical formation of long nanosharp probes from tungsten,” *Nanotechnology*, Vol. 24, S. 355702, 2013.
- [280] Z. Q. Yu, C. M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan, und I. Lyubinetsky, „Reproducible tip fabrication and cleaning for UHV STM,” *Ultra-microscopy*, Vol. 108, S. 873–877, 2008.

- [281] A. Castellanos-Gomez, G. Rubio-Bollinger, M. Garnica, S. Barja, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda, und N. Agrait, „Highly reproducible low temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy with in situ prepared tips,” *Ultramicroscopy*, Vol. 122, S. 1–5, 2012.
- [282] G. A. Fried, X. D. Wang, und K. W. Hipps, „Gold-coated tungsten tips for scanning tunneling microscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 64, Nr. 6, S. 1495–1501, 1993.
- [283] M. M. Jobbins, A. F. Raigoza, und S. A. Kandel, „Note: Circuit design for direct current and alternating current electrochemical etching of scanning probe microscopy tips,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 83, Nr. 3, S. 10–13, 2012.
- [284] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, und D. P. Dilella, „On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 8, Nr. 4, S. 3570–3575, 1990.
- [285] B. Ren, G. Picardi, und B. Pettinger, „Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 75, Nr. 4, S. 837–841, 2004.
- [286] G. Qian, S. Saha, und K. M. Lewis, „Note: A simple, convenient, and reliable method to prepare gold scanning tunneling microscope tips,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 81, Nr. 1, S. 016110, 2010.
- [287] G. Xu, Z. Liu, K. Xu, Y. Zhang, H. Zhong, Y. Fan, und Z. Huang, „Constant current etching of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 83, Nr. 10, S. 103708, 2012.
- [288] A.-D. Müller, F. Müller, M. Hietschold, F. Demming, J. Jersch, und K. Dickmann, „Characterization of electrochemically etched tungsten tips for scanning tunneling microscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 70, Nr. 10, S. 3970–3972, 1999.
- [289] M. Klein und G. Schwitzgebel, „An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 68, Nr. 8, S. 3099–3103, 1997.

- [290] J. Lambe und S. L. McCarthy, „Light emission from inelastic electron tunneling,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 37, Nr. 14, S. 923–925, 1976.
- [291] X. Wang, K. Braun, D. Zhang, H. Peisert, H. Adler, T. Chassé, und A. J. Meixner, „Enhancement of Radiative Plasmon Decay by Hot Electron Tunneling,” *ACS Nano*, Nr. 8, S. 8176–8183, 2015.
- [292] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, und R. R. Schlittler, „Photon emission with the scanning tunneling microscope,” *Zeitschrift für Physik B*, Vol. 72, Nr. 4, S. 497–501, 1988.
- [293] J. K. Gimzewski, J. K. Sass, R. R. Schlitter, und J. Schott, „Enhanced Photon Emission in Scanning Tunneling Microscopy,” *Europhysics Letters*, Vol. 8, Nr. 5, S. 435–440, 1989.
- [294] R. Berndt, J. K. Gimzewski, und P. Johansson, „Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 67, Nr. 27, S. 3796–3799, 1991.
- [295] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, und L. Novotny, „Electrical Excitation of Surface Plasmons,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 106, Nr. 22, S. 226802, 2011.
- [296] P. Johansson, R. Monreal, und P. Apell, „Theory for light emission from a scanning tunneling microscope,” *Phys. Rev. B*, Vol. 42, Nr. 14, S. 9210–9213, 1990.
- [297] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh, und L. Novotny, „Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, Nr. 1, S. 013903, 2003.
- [298] J. Aizpurua, S. Apell, und R. Berndt, „Role of tip shape in light emission from the scanning tunneling microscope,” *Phys. Rev. B*, Vol. 62, Nr. 3, S. 2065–2073, 2000.
- [299] C. Maurel, F. Ajustron, R. Péchou, G. Seine, und R. Coratger, „Electrical behavior of the Au/MoS₂ interface studied by light emission induced by scanning tunneling microscopy,” *Surface Science*, Vol. 600, S. 442–447, 2006.

- [300] R. Berndt und J. K. Gimzewski, „Photon emission in scanning tunneling microscopy: Interpretation of photon maps of metallic systems,” *Phys. Rev. B*, Vol. 48, Nr. 7, S. 4746–4754, 1993.
- [301] R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, W.-D. Schneider, und M. Tschudy, „Photon emission at molecular resolution induced by a scanning tunneling microscope,” *Science*, Vol. 262, Nr. 5138, S. 1425–1427, 1993.
- [302] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, und M. Tschudy, „Atomic resolution in photon emission induced by a scanning tunneling microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, Nr. 1, S. 102–105, 1995.
- [303] P. Dawson und M. G. Boyle, „Light emission from scanning tunnelling microscope on polycrystalline Au films –what is happening at the single-grain level?” *J. Opt. A. - Pure Appl. Op.*, Vol. 8, Nr. 4, S. 219–226, 2006.
- [304] C. C. Neacsu, G. A. Steudle, und M. B. Raschke, „Plasmonic light scattering from nanoscopic metal tips,” *Applied Physics B*, Vol. 80, Nr. 3, S. 295–300, 2005.
- [305] R. Berndt, J. K. Gimzewski, und P. Johansson, „Electromagnetic interactions of metallic objects in nanometer proximity,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 71, Nr. 21, S. 3493–3496, 1993.
- [306] B. L. Weeks, M. W. Vaughn, und J. J. DeYoreo, „Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy,” *Langmuir*, Vol. 21, Nr. 11, S. 8096–8098, 2005.
- [307] M. G. Boyle, J. Mitra, und P. Dawson, „The tip-sample water bridge and light emission from scanning tunnelling microscopy,” *Nanotechnology*, Vol. 20, S. 335202, 2009.
- [308] J. C. Prangma, J. Kern, A. G. Knapp, S. Grossmann, M. Emmerling, M. Kamp, und B. Hecht, „Electrically connected resonant optical antennas,” *Nano Letters*, Vol. 12, Nr. 8, S. 3915–3919, 2012.
- [309] J. Kern, R. Kulloock, J. Prangma, M. Emmerling, M. Kamp, und B. Hecht, „Electrically Driven Optical Antennas,” *Nature Photonics*, Vol. 9, S. 582–587, 2015.

- [310] K. C. Y. Huang, M.-K. Seo, T. Sarmiento, Y. Huo, J. S. Harris, und M. L. Brongersma, „Electrically driven subwavelength optical nanocircuits,” *Nature Photonics*, Vol. 8, S. 244–249, 2014.
- [311] E. Le Moal, S. Marguet, B. Rogez, S. Mukherjee, P. Dos Santos, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, und G. Dujardin, „An electrically excited nanoscale light source with active angular control of the emitted light,” *Nano Letters*, Vol. 13, Nr. 9, S. 4198–4205, 2013.
- [312] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, B. F. Soares, und J. J. Baumberg, „From microns to kissing contact: Dynamic positioning of two nano-systems,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 99, Nr. 5, S. 053110, 2011.
- [313] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, und G. Dujardin, „Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope,” *Nanotechnology*, Vol. 22, S. 175201, 2011.
- [314] L. Gu, W. Sigle, C. T. Koch, B. Ögüt, P. A. van Aken, N. Talebi, R. Vogelgesang, J. Mu, X. Wen, und J. Mao, „Resonant wedge-plasmon modes in single-crystalline gold nanoplatelets,” *Phys. Rev. B*, Vol. 83, Nr. 19, S. 195433, 2011.
- [315] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, und E. Dujardin, „Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms,” *Nature Materials*, Vol. 12, S. 426–432, 2013.
- [316] Y. Zhang, E. Boer-Duchemin, T. Wang, B. Rogez, G. Comtet, E. Le Moal, G. Dujardin, A. Hohenau, C. Gruber, und J. R. Krenn, „Edge scattering of surface plasmons excited by scanning tunneling microscopy,” *Optics Express*, Vol. 21, Nr. 12, S. 13 938–13 948, 2013.
- [317] N. M. Khusayfan und M. El-Nahass, „Study of Structure and Electro-Optical Characteristics of Indium Tin Oxide Thin Films,” *Adv. Cond. Matter Phys.*, Vol. 2013, S. 1–8, 2013.
- [318] R. A. Serway, *Principles of Physics*, 2. Aufl. Fort Worth, Texas: Saunders College Publishing, 1998.

- [319] V. Ovchinnikov, „Analysis of Furnace Operational Parameters for Controllable Annealing of Thin Films,” *ICQNM 2014: The Eighth International Conference on Quantum, Nano/Bio, and Micro Technologies*, S. 32–37, 2014.
- [320] Y. Saito, M. Kobayashi, D. Hiraga, K. Fujita, S. Kawano, N. I. Smith, Y. Inouye, und S. Kawata, „z-Polarization sensitive detection in micro-Raman spectroscopy by radially polarized incident light,” *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 39, S. 1643–1648, 2008.
- [321] X. Brokmann, M. Bawendi, L. Coolen, und J.-P. Hermier, „Photon-correlation Fourier spectroscopy,” *Optics Express*, Vol. 14, Nr. 13, S. 6333–6341, 2006.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematisches Antennenmodell: (a) Vom Schwingkreis zur linearen Stabantenne. (b) Gekrümmte Übertragungslinie als Ausgangspunkt einer abgestrahlten Welle. Nach [4].	12
2.2	Stromverteilung über einer Halbwellen-Dipolantenne ausgehend von einer Übertragungslinie. (a) gerade Übertragungsstrecke, (b) geknickt, (c) lineare Stabantenne mit $L < \lambda$, (d) $\lambda/2$ -Antenne. Nach [4].	14
2.3	Normiertes Abstrahlverhalten eines entlang z orientierten (a) Hertz'schen Dipols ($L \ll \lambda$), (b) $L = \lambda/2$, (c) $L = \lambda$ und (d) $L = 1,25 \lambda$. Logarithmische Darstellung, berechnet nach Gleichung (2.35) [4].	17
2.4	Thévenin-Ersatzschaltbild einer sendenden Antenne. Nach [4].	19
2.5	Dielektrische Funktion für (a) Gold (Drude-Modell) und (b) Aluminium (Drude-Lorentz-Modell). Fit-Parameter: siehe Tabelle 2.1, Daten nach [11, 12].	23
2.6	Eindringtiefe δ_E für Gold und Aluminium, basierend auf den Werten der dielektrischen Funktionen nach [11, 12].	24
2.7	(a) Metall-Dielektrikum-Grenzfläche: Eine durch eine TM-Mode angeregte, in x -Richtung propagierende gebundene Oberflächenwelle. (b) Exponentiell abklingender Verlauf von $ E_z $ in den beiden Halbräumen ($i = 1$: Dielektrikum, $i = 2$: Metall).	32

2.8	Schematischer Verlauf der Dispersionsrelation für das Oberflächenplasmon (Drude-Metall mit vernachlässigbaren Verlusten in Vakuum).	33
2.9	Schematische Darstellung möglicher Anregungsarten eines propagierenden Oberflächenplasmon-Polaritons. (a) Aus dem Nahfeld, (b) mittels Gitter (Gitterkonstante g), durch ein Prisma in (c) Otto- oder (d) Kretschmann-Konfiguration.	34
2.10	Entstehung eines lokalisierten Oberflächenplasmons in einer Drude-Kugel.	35
2.11	Nah- und Fernfeldverteilung von Einarm- und Zweiarmanntennen sowie REM-Aufnahme einer Aluminium-Nanantenne.	40
3.1	Schematische Darstellung des thermischen Widerstandsheizens und Elektronenstrahlverdampfens zur Dünnschichtabscheidung.	45
3.2	Schematische Darstellung des Vorgangs der Kathodenzerstäubung.	46
3.3	Schematische Darstellung des Spincoatings zum Aufbringen dünner Nassfilme.	49
3.4	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Elektronenstrahlsystems zur Mikroskopie bzw. für die Elektronenstrahlolithographie.	52
3.5	e_LiNE-System der Firma Raith im Reinraum des Instituts für Mikro- und Nanoelektronische Systeme (IMS).	53
3.6	Darstellung der Prozessabfolge zur Strukturübertragung bei Lift-Off und Ätzen.	54
3.7	Schematische Darstellung einer Ionenstrahlätzanlage mit dem Edelgas Argon als Arbeitsgas.	56
3.8	Schematische Darstellung des Strahlengangs bei der Dunkelfeldmikroskopie in Transmission. Es wird lediglich das in Vorwärtsrichtung gestreute Licht detektiert.	61
3.9	Schematische Darstellung der grundsätzlichen Funktionsweise bei der Konfokalmikroskopie.	62
3.10	Vereinfachte Darstellung eines (a) Beugungs- bzw. (b) eines Blaze-Gitters mit Gitterkonstante g und Blazewinkel θ_B	64
3.11	Prinzip der direkten Transmissionsmessung beim UV/VIS/-NIR Photospektrometer Lambda 1050 der Firma Perkin Elmer.	66

3.12	Vereinfachtes Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops. . .	67
3.13	Messprinzipien eines Rastertunnelmikroskops: Konstantstrom-Modus und Modus konstanter Höhe.	69
3.14	Darstellung der Yee-Zelle als Grundelement der FDTD-Methode zur Lösung der Maxwell-Gleichungen.	74
3.15	Schematische Übersicht des Simulationsvolumens in Lumerical	81
4.1	Darstellung des Maskenlayouts für die Niobstrukturierung im Rahmen der ITO-freien Prozessierung.	86
4.2	REM-Aufnahme von auf ITO hergestellten optischen Zweiarmannten aus Aluminium.	87
4.3	Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur optischen Charakterisierung von metallischen Nanoantennen.	90
4.4	Streuspektren für Einarm- und gekoppelte Zweiarmannten aus Aluminium als Funktion der Armlänge.	91
4.5	Mittels FDTD-Methode berechnete Streuquerschnitte für Einarm- und gekoppelte Zweiarmannten aus Aluminium als Funktion der Armlänge.	92
4.6	Güte Q als Funktion der Armlänge für die experimentell untersuchten optischen Einarm- und Zweiarmannten. .	93
4.7	Normierte Resonanzspektren für Einarm- und Zweiarmannten mittels Laser-induzierter Multiphotonenlumineszenz.	95
4.8	Vergleich der Resonanzwellenlängen für Einarm- und Zweiarmannten unterschiedlicher Länge bei linearer und nichtlinearer Anregung.	96
4.9	Resonanzenergie der Absorption und Streuung als Funktion des Formfaktors in der quasi-statischen Approximation. . .	97
4.10	SHG-Signal mit und ohne optischer Antenne aus Aluminium im Laserfokus.	99
4.11	Gerastertes Intensitätsabbild von Einarm und gekoppelten Zweiarmannten unterschiedlicher Armlänge bei longitudinaler Anregung und polarisationsabhängiger Detektion. .	100
4.12	Polarisationsabhängige Emissionsintensität von Einarm- und gekoppelten Zweiarmannten bei longitudinaler Anregung.	102

4.13	Emissionsintensität als Funktion der Anregungspolarisation für gekoppelte Zweiarml-Antennen aus Aluminium.	105
5.1	Schematische Darstellung des geometrischen Modells, wie es für die numerischen Berechnungen der Einarm- und Zweiarml-Antennen verwendet wurde.	109
5.2	Untersuchung des Einflusses der Meshgrößen auf den Streu- und Absorptionsquerschnitt einer 50 nm Zweiarml-Antenne mit 1 nm Oxid.	112
5.3	Numerisch berechneter Streuquerschnitt für die sieben in Tabelle 5.1 definierten Konfigurationen einer Einarm-Antenne und energetische Verschiebung der Resonanz bezogen auf den nicht-oxidierten Fall für unterschiedliche Armlängen.	114
5.4	Numerisch berechneter Streuquerschnitt für die sieben in Tabelle 5.1 definierten Konfigurationen einer Zweiarml-Antenne und energetische Verschiebung der Resonanz bezogen auf den nicht-oxidierten Fall für unterschiedliche Armlängen.	115
5.5	Einfluss der Änderung von Kopplungsdistanz und Volumen auf den Streuquerschnitt einer Zweiarml-Antenne.	116
5.6	Einfluss der Oxiddicke auf die spektrale Lage der Resonanz für Einarm-Antennen und gekoppelte Zweiarml-Antennen unterschiedlicher Armlänge.	118
5.7	Darstellung der armlängenabhängigen Resonanzlage von Einarm- und gekoppelten Zweiarml-Antennen.	118
5.8	Einfluss der Degradation auf den Absorptionsquerschnitt einer Einarm- und gekoppelten Zweiarml-Antenne sowie zugehörige Resonanzverschiebung als Funktion der Armlänge.	120
5.9	Vergleich der Resonanzenergie des Streu- und Absorptionsquerschnitts für Einarm- und Zweiarml-Antennen unterschiedlicher Armlänge mit und ohne 3 nm Oxidschicht.	121
5.10	Vergleich des Einflusses der Oxidhülle auf die Streu- und Absorptionsquerschnitte einer metallischen Kugel – berechnet mittels FDTD-Methode.	124
5.11	Mittels Polarisierbarkeit analytisch berechnete Wirkungsquerschnitte eines in ein Medium eingebetteten und eines im Vakuum befindlichen metallischen Ellipsoids.	125

5.12	Maximaler Streu- und Absorptionsquerschnitt als Funktion der Armlänge für Einarm- und Zweiarm-Antennen mit und ohne Oxidschicht.	126
5.13	Maximaler Streu- und Absorptionsquerschnitt als Funktion der Oxiddicke für Einarm- und Zweiarm-Antennen unterschiedlicher Armlänge.	127
5.14	Absorptions- und Streuquerschnitt sowie Nahfeldverstärkung im Antennenspalt einer gekoppelten Zweiarm-Antenne aus Aluminium mit und ohne 3 nm Oxidschicht.	128
5.15	Normierte räumliche Feldverteilung im Resonanzfall in der xz-Ebene in halber Antennenhöhe für Antennen unterschiedlicher Armlänge mit und ohne Oxid.	129
5.16	Vergleich der Stromdichteverteilung von Einarm- und Zweiarm-Antennen der Armlänge 100 nm mit und ohne Oxid senkrecht zur Einfallrichtung in halber Antennenhöhe.	131
5.17	Berechnetes Abstrahlverhalten optischer Zweiarm-Antennen aus Aluminium im Resonanzfall mit und ohne 3 nm Oxid für unterschiedliche Armlängen.	132
5.18	Vergleich der normierten Abstrahlcharakteristik einer 100 nm Einarm- und Zweiarm-Antenne ohne Oxid.	133
5.19	Schematische Darstellung der Ladungs- und Stromverteilung möglicher Moden für Einarm- und gekoppelte Zweiarm-Antennen mit symmetrischer bzw. antisymmetrischer Ladungsverteilung.	134
5.20	Spektraler Verlauf der Streuquerschnitte der Grundmode und der Mode höherer Ordnung für Aluminium-Nanoantennen mit Oxid.	135
5.21	Stromdichteverteilung in halber Antennenhöhe für die längsten Einarm- und Zweiarm-Antennen bei ihrer jeweiligen Oktupolresonanz bzw. den entsprechenden Antennen bei ihrer Dipolresonanz.	136
5.22	Zu Abbildung 5.20 (b) gehörige Nahfeldverstärkung.	137
5.23	Vergleich des Einflusses der Oxidhülle auf die Resonanzenergie der Grund- und Oktupolmode bei Einarm- und Zweiarm-Antennen aus Aluminium.	137
5.24	CIE-Farbdigramm von 1976 zur Darstellung einer Farborts in (u', v') -Koordinaten. Eingezeichnet ist auch die Schwarzkörper-Kurve von 2300 bis 25000 K.	140

5.25	Armlängen-abhängiges Verschieben des Farborts für (a) Einarm- und (b) Zweiarm-Antennen mit (rot) und ohne (schwarz) 3 nm Oxidschicht.	141
5.26	Echtfarben-CCD-Darstellung der Streuantwort von Einarm-Antennen der Länge 70 bis 140 nm (von links nach rechts). Der Abstand zwischen einzelnen Antennen beträgt 5 μm . . .	142
5.27	Verlauf der ähnlichsten Farbtemperatur CCT und des Farbwiedergabeindex CRI für Einarm- und Zweiarm-Antennen mit und ohne 3 nm Oxid.	143
5.28	Foto einer verkapselten Antennenprobe im Metallgehäuse für das Mikroskop.	145
5.29	Normierte Dunkelfeldspektren einer verkapselten und einer nicht-verkapselten Antennenprobe aus Aluminium. Armlänge 100 nm, Höhe und Breite je 30 nm.	146
5.30	Spektrales Schieben der Streuantwort als Funktion der Zeit für eine verkapselte und eine nicht-verkapselte Zweiarm-Antenne der Armlänge 100 nm aus Aluminium.	146
6.1	Darstellung einer Blende und der dazu komplementären Blende im Sinne des Babinet-Prinzips.	153
6.2	Darstellung von Komplementären und nach dem Prinzip von Babinet äquivalenten Beugungssystemen.	155
6.3	Vergleich der Fernfeldantwort einer linearen Stabantenne und ihres Komplements mit Länge 100 nm und Breite und Höhe je 30 nm bei paralleler und senkrechter Ausrichtung des E-Feldes relativ zur Hauptachse.	160
6.4	Polarisationsabhängige räumliche Verteilung des elektrischen und magnetischen Nahfelds für eine Stabantenne in drei Schnittebenen.	161
6.5	Polarisationsabhängige räumliche Verteilung des elektrischen und magnetischen Nahfelds für eine Aperturantenne in drei Schnittebenen.	162
6.6	Vergleich der Resonanzenergie der Fernfeldantwort von Stabantennen aus Aluminium und Aperturen in einem geschlossenen Aluminiumfilm.	164
6.7	Resonanzenergie der Fernfeldantwort von Nanoaperturen in einem geschlossenen Aluminiumfilm für unterschiedliche Schlitzbreiten als Funktion der Länge.	165

6.8	Schematische Darstellung der Rolle der Plasmonlänge für eine Stab- und Schlitzantenne der Länge L und Breite B	166
6.9	Fernfeldantwort und räumliche Feldverteilung einer nicht-invertierten 100 nm Zweiarm-Antenne und ihrer komplementären Struktur.	167
7.1	Mögliche Geometrie-Konfigurationen für das Simulationsmodell für Schlitzantennen.	172
7.2	Polarisationsabhängige Resonanzenergie und maximaler Streuquerschnitt für Schlitz unterschiedlicher Länge sowie die zugehörige Nahfeldverteilung.	174
7.3	Einfluss der Goldfilmdicke auf die spektrale Lage und den maximalen Streuquerschnitt der Schlitzantennen-Resonanz für unterschiedliche Schlitzlängen. Die Breite des Schlitzes beträgt 20 nm.	175
7.4	Längen- und Breitenvariation der Schlitzantennen in einem 30 nm dicken Goldfilm. Verlauf der (a) spektralen Resonanzenergie und (b) Halbwertsbreite.	177
7.5	Verstärkung des elektrischen und magnetischen Feldes in der Mitte eines Schlitzes der Länge 60 nm und Breite 20 nm.	180
7.6	Darstellung der Feldkomponenten in der yz -Ebene (oben) und xz -Ebene (unten). (a) Elektrische Komponente E_x , (b) magnetische Komponenten H_y und H_z . Der Umriss des Schlitzes ist zur besseren Orientierung schwarz dargestellt.	181
7.7	Abhängigkeit der Resonanzenergie der Nahfeldverstärkung für eine Variation (a) der Golddicke bei konstanter Breite 20 nm und (b) der Schlitzlänge bei konstanter Höhe 30 nm.	182
7.8	Abhängigkeit der maximalen Nahfeldverstärkung für eine Variation (a) der Golddicke bei konstanter Breite 20 nm und (b) der Schlitzlänge bei konstanter Höhe 30 nm.	183
7.9	AFM-Aufnahme von Goldschichten hergestellt am LTI und IMT.	184
7.10	AFM-Aufnahme einer Template-Stripping-Goldschicht.	185
7.11	Mikroskop-, REM-, 3D-Profilometer- und AFM-Aufnahmen unterschiedlicher einkristalliner Goldstrukturen.	188
7.12	Größenverteilung für das Goldflakeswachstum auf drei Substrattypen als Funktion von Temperatur und Zeit.	190

7.13	Mikroskopaufnahme von hergestellten Goldflakes bei 190 °C. Dendrimerbildung als Artefakt des Wachstums.	191
7.14	Mikroskopaufnahme: Wachstum der Goldflakes im Volumen der Ausgangslösung.	192
7.15	Mikroskopaufnahme einer metallisierten Glasprobe zur Herstellung atomar glatter Strukturen aus Gold.	194
7.16	Auflichtmikroskopaufnahme einer Goldmikrostruktur, die mittels <i>thermal release tape</i> auf ein anderes Substrat transferiert wurde. Der Maßstabsbalken entspricht 20 μm	196
7.17	REM-Aufnahmen mit Elektronenstrahlolithographie und Ätzen hergestellter Schlitzstrukturen unterschiedlicher Länge im Goldfilm.	198
7.18	REM-Aufnahmen mit FIB hergestellter Schlitzstrukturen unterschiedlicher Länge im Goldfilm.	199
7.19	Normierte Dunkelfeldspektren für Schlitzantennen unterschiedlicher Länge. Breite und Goldfilmdicke betragen 50 nm.	200
7.20	Darstellung der polarisationsabhängigen Zweiphotonenlumineszenz an einer Schlitzantenne. Schwarz: unpolarisierte Emission, rot: Emission polarisiert entlang der langen Achse, grün: Emission polarisiert entlang der kurzen Achse.	201
7.21	Normierte Resonanzspektren mittels Zweiphotonen-induzierter Laserspektroskopie unter 810 nm Anregung für Schlitzantennen unterschiedlicher Länge. Breite und Goldfilmdicke betragen 50 nm.	202
7.22	Schema zur Berechnung der Abstrahlcharakteristik: Das Nahfeld wird in Lumerical auf eine Halbkugel ins Fernfeld projiziert und über die Objektivlinse abgebildet. Nach [269].	205
7.23	Erweiterung des Messaufbaus im Detektionskanal zur zusätzlichen Darstellung der Abstrahlcharakteristik in der Fourierebene. (a) Schema, (b) realisierter Aufbau.	206
7.24	Numerisch bestimmtes Fourierbild zur Beschreibung der Abstrahlcharakteristik von Schlitzantennen.	207
7.25	Experimentell bestimmtes Fourierbild zur Beschreibung der Abstrahlcharakteristik von Schlitzantennen.	208
7.26	REM-Aufnahmen der nicht-invertierten Einarm-Antennen aus Gold als Vergleichsstrukturen.	211

7.27	Vergleich der Streuantwort von (links) Schlitz- und (rechts) Stabantennen aus Gold mit der Länge L . (a) und (b) Experiment, (c) und (d) Simulation, (e) und (f) Vergleich der Resonanzenergie.	212
8.1	Das verwendete STM der Firma JPK Instruments.	218
8.2	REM-Aufnahmen einer Wolframspitze.	223
8.3	Ätzanlagen zum elektrochemischen Ätzen von (a) Gold- und (b) Wolframspitzen.	223
8.4	Tunnelbarriere zweier unterschiedlicher Materialien (Austrittsarbeiten Φ_1 und Φ_2) unter (a) 0 V angelegter Spannung, (b) positiver Spannung U in Vorwärtsrichtung mit Plasmonemission durch inelastisches Tunneln.	225
8.5	(a) Spannungsabhängige Emission im Bereich einer Wolframspitze an Gold bei einem Tunnelstrom von 3 nA. (b) Fourierebene bei 3 V, Integrationszeit 5 s, Gain 200.	226
8.6	Erzeugung eines Gap-Plasmons zwischen einer STM-Spitze aus Wolfram und einem atomar glatten Goldfilm.	228
8.7	Transmissionskurve und AFM-Messung der am LTI hergestellten ITO-Schichten.	230
8.8	Transmission bei 600 nm, Flächenwiderstand und Oberflächendarstellung der INT-ITO-Proben.	231
8.9	Silbergitter: Schema, Mikroskop- und REM-Aufnahme.	234
8.10	STM angeregte Plasmonresonanz einer Schlitzantenne: Schema und Intensitätsverteilung.	238
8.11	(a) Resonanzspektrum einer mittels STM-induziertem propagierendem Oberflächenplasmon angeregten Schlitzantenne der nominellen Länge 80 nm. (b) Fourierebene derselben Antenne.	239
8.12	Normierte Intensitätsdarstellung der Emission von Schlitzantennen unterschiedlicher Länge bei z- und y-polarisierter Zweiphotonenlaseranregung.	240
8.13	Abstrahlcharakteristik einer horizontal orientierten 80 nm langen Schlitzantenne bei z-polarisierter Anregung des Lasers für unterschiedliche Positionen der Anregung: (a) unterhalb, (b) mittig und (c) überhalb der Struktur.	241
A.1	Goldsalzlösung vor, während und nach der Phasenseparierung.	257

Abkürzungsverzeichnis

α und β	Einfalls- und Ausfallswinkel
α	Polarisierbarkeit
χ_e	elektrische Suszeptibilität
χ_m	magnetische Suszeptibilität
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	Abstand in der jeweiligen Raumrichtung
δ_E	<i>skin depth</i> , Eindringtiefe
δ_I	<i>penetration depth</i> , Eindringtiefe
δ_{SPP}	Propagationslänge des Oberflächenplasmons
$\Delta_{x,y,z}$	Meshgröße
ϵ^∞	Korrekturparameter im Drude-Lorentz-Modell
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_M	dielektrische Funktion des umgebenden Mediums
$\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r$	relative Permittivität
η	Antenneneffizienz
$\eta_{\text{Reflexion}}$	Reflexionseffizienz
η_S	Strahlungseffizienz
γ, Γ	Dämpfungskonstanten
$\hbar = h/2\pi$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
λ	Wellenlänge
λ_{Grenz}	Grenzwellenlänge
λ_{Laser}	Laserwellenlänge
λ_{res}	Resonanzwellenlänge
λ_{SPP}	Wellenlänge des Oberflächenplasmons
μ_0	Permeabilität des Vakuums

$\mu_r = \mu'_r - j\mu''_r$	relative Permeabilität
ω_{res}	Resonanzfrequenz
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Eigenfrequenz
$\omega_p, \tilde{\omega}_p$	Plasmafrequenz
ω_{rot}	Rotationsgeschwindigkeit
ω_{SPP}	Resonanzfrequenz des Oberflächenplasmons
ϕ	elektrisches Potential
Φ_1, Φ_2	Austrittsarbeiten
ψ	skalares Feld
ψ_i und ζ_i	Riccati-Bessel-Funktionen
ρ	elektrische Raumladungsdichte
ρ_{spez}	spezifischer Widerstand
σ	elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{Streu}}, \sigma_{\text{Abs}}, \sigma_{\text{Ext}}$...	Streu-, Absorptions- und Extinktionsquerschnitt
θ	Elevationswinkel
θ_B	Blazewinkel
\tilde{n}	relative Brechzahl
φ	Azimuthalwinkel
A	magnetisches Vektorpotential
B	magnetische Flussdichte
D	dielektrische Verschiebung
E	elektrische Feldstärke
H	magnetische Feldstärke
j	elektrische Stromdichte
k	Wellenvektor
M	Magnetisierung
n	Normalenvektor
P	Polarisation
p	Dipolmoment
r	Ortsvektor
S	Poynting-Vektor
a	Gewichtungsfaktor
A_{eff}	effektive Fläche einer Antenne
a_i, b_i	Mie-Koeffizienten
B	Antennenbreite
c (c_0)	Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum)
c_s	Feststoffgehalt

D	Direktivität
d	Schichtdicke
D_{Objektiv}	Objektivdurchmesser
e	Elementarladung
f	Frequenz
$f_{\text{BFP}}, f_{\text{IP}}, f_{\text{Objektiv}}$..	Brennweiten
G	Spaltweite
g	Gitterkonstante
G_{Ant}	Verstärkung einer Antenne
H	Antennenhöhe
I	elektrischer Stromfluss
I_{set}	Sollwert des el. Stroms
$k (k_0)$	Wellenzahl (im Vakuum)
L	Antennenarmlänge
L_i mit $i = 1, 2, 3$...	Formfaktor
m	Beugungsordnung
m_e	effektive Elektronenmasse
N	Anzahldichte
$n = n' - jn''$	komplexwertige Brechzahl
n_{M}	Brechungsindex des umgebenden Mediums
p	Strichanzahl
P_{Last}	Leistung an der Last
P_{S}	Strahlungsleistung
q	elektrische Ladung
R	Widerstand
r	Radius
R_{\square}	Flächenwiderstand
R_{Ant}	Antennenwiderstand
R_{rms}	quadratisch gemittelte Rauheit
$R_{\text{S}}, R_{\text{V}}$	Widerstand im Ersatzschaltbild
r_i mit $i = 1, 2, 3$...	Halbachsen eines Ellipsoiden
S	Courant-Zahl
T	Temperatur
t	Zeit
t_{sim}	Simulationsdauer
T_{P}	Leistungsstransmission
U	el. Spannung, Potentialdifferenz
U_{HV}	Hochspannung

U_{iso}	isotrope Strahlungsleistung
U_S	Strahlungsintensität
V	Volumen
w_{em}	Energiedichte des elektromagnetischen Feldes
w_e	elektrische Energiedichte
w_m	magnetische Energiedichte
$x = kr$	relative Größe eines Partikels
X_{Ant}	Antennenreaktanz
$Z (Z_0)$	Wellenimpedanz (im Vakuum)
Z_{Ant}	Antennenimpedanz
Z_{Quelle}	Quellenimpedanz
$(x,y), (u,v), (u',v')$.	Farbraumkoordinaten
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$^{\circ}$	Grad
AFM	<i>atomic force microscope</i> , Rasterkraftmikroskop
APD	<i>avalanche photodiode</i> , Lawinenphotodiode
BFP	<i>back focal plane</i> , Zwischenebene
BSE	<i>back scattered electrons</i> , rückgestreute Elektronen
c-SRR	<i>complementary split ring resonator</i>
CCD	<i>charge coupled device</i>
CCT	<i>correlated color temperature</i> , ähnlichste Farbtemperatur
CIE	<i>Commission internationale de l'éclairage</i>
cm	Zentimeter
CRI	<i>color rendering index</i> , Farbwiedergabeindex
e	Eulersche Zahl
ESL	Elektronenstrahlolithographie
eV	Elektronenvolt
FWHM	<i>full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite
IP	<i>image plane</i> , Bildebene
ITO	<i>indium tin oxide</i> , Indiumzinnoxid
j	imaginäre Einheit $j^2 = -1$
K	Kelvin
NA	numerische Apertur
nA	Nanoampere
nm	Nanometer
pm	Pikometer
PML	<i>perfectly matched layers</i>

PMMA	poly(methyl methacrylat)
Q	Gütefaktor
REM	Rasterelektronenmikroskop
SHG	<i>second harmonic generation</i> , Frequenzverdopplung
SRR	<i>split ring resonator</i>
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> , Rastertunnelmikroskop
TFSF	<i>total-field scattered-field</i>
UCS	<i>uniform chromaticity scale</i>
UV	Ultraviolett
V	Volt
X, Y, Z	Tristimuluswerte
x, y, z	Raumrichtung in kartesischen Koordinaten
µm	Mikrometer

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die mich in der Zeit meiner Promotion unterstützt und begleitet und somit letztlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Uli Lemmer, der mir als Hauptreferent dieser Arbeit zur Seite stand und als Leiter des Lichttechnischen Instituts (LTI) und des Instituts für Mikrostrukturtechnik (IMT) die Bearbeitung des Themas überhaupt erst ermöglicht hat. Mit seiner Hilfe hat sich immer ein Weg aufgetan.

Herrn Professor Dr. Christian Koos vom Institut für Photonik und Quantenelektronik (IPQ) möchte ich für die Übernahme des Korreferats und den damit verbundenen Zeitaufwand danken.

Herrn Dr. habil. Hans-Jürgen Eisler als Leiter der Arbeitsgruppe Nanoscale Science danke ich in besonderem Maße für die thematische Unterstützung, die unbeschreibliche Motivation und die unzählbaren wissenschaftlichen Diskussionen, die mich nachhaltig beeinflusst haben.

Des Weiteren möchte ich ganz herzlich Herrn Professor Dr. Michael Siegel und seinem über die gesamte Zeit unterstützenden Team vom Institut für Mikro- und Nanoelektronische Systeme (IMS) danken – insbesondere Herrn Dr. Konstantin Ilin und Ekkehart Schmidt, ohne die

die optischen Antennen nicht so geworden wären wie sie es sind. Das Gefühl, willkommen zu sein, und stets eine funktionierende Infrastruktur vorzufinden war wirklich wohltuend.

Meinen Mitstreiterinnen auf dem Gebiet der optischen Antennen, Katja Dopf und Carola Moosmann, danke ich von ganzem Herzen für die Unterstützung, die ich in den zurückliegenden Jahren erfahren durfte, sowie für das vermittelte Durchhaltevermögen. Danke für die gemeinsame Arbeit im Laserlabor, die langen Arbeitstage am E-Beam, danke für die Hilfe bei meinen ersten Schritten mit den Simulationen!

Ein nicht geringerer Dank gilt Martin Perner, der als Büronachbar die vielen Stunden im Büro sehr angenehm gestaltet, mit seinem Wissen stets weitergeholfen und so immer eine angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen hat.

Dem gesamten Team am LTI, angefangen von den Reinraumtechnikern Christian Kayser und Thorsten Feldmann für ihre vielfältige Unterstützung in allen Belangen im und um den Reinraum, über Felix Geißlhöringer als stets hilfsbereitem und engagierten Ansprechpartner, das Werkstattteam um Mario Sütsch bis hin zu den IT-Admins, Siegfried Kettlitz, Carsten Eschenbaum und Jonathan Lehr, die die Hard- und Software am Laufen gehalten haben und bei Problemen immer zur Stelle waren. Den beiden stets freundlichen und alles im Überblick behaltenden Sekretärinnen, Astrid Henne und Claudia Holeisen, sei ebenfalls ein großer Dank ausgesprochen.

Tanja Pürckhauer und Stefan Gärtner danke ich für ihre Hilfe bei allen Fragen um die verwendete Chemie und den korrekten Umgang damit.

Uwe Bog und Falk von Seggern vom Institut für Nanotechnologie danke ich dafür, dass ich ohne großen bürokratischen Aufwand die homogensten mir bekannten ITO-Schichten herstellen durfte.

Dr. Torsten Scherer danke ich für die gemeinsam unternommenen FIB-Strukturierungen am INT.

Allen anderen LTI-Mitstreitern sei ebenfalls gedankt, die die vergangenen Jahre zu einer unvergesslichen Zeit gemacht haben: Xin Liu, An-

dré Gall, Andreas Arndt, Amos Egel, Philipp Brenner, Ruben Hünig, Aina Quintilla, Jan Preinfalk, Matthias Hecht und allen anderen, die ich jetzt vielleicht vergessen habe.

Eine solche Arbeit kann nicht komplett ohne unterstützende Hände bewerkstelligt werden. Daher danke ich allen Studenten, die mir in den vergangenen Jahren – sei es als HiWi, Bachelor- oder Masterstudent – zur Seite standen: Stefan Haaß, Matthias Hofer, Daniel Pollak und Fu Yao.

Für die Organisation unzähliger die Promotion erhellender Aktivitäten möchte ich auch der Karlsruhe School of Optics & Photonics (KSOP) mit all ihren Unterstützern danken. Ebenso der Helmholtz International Research School for Teratronics (HIRST).

Dass ich daran erinnert wurde, dass es auch ein Leben außerhalb des Instituts gibt, dafür möchte ich mich bei meinen Freunden sowie den Mannschaftskollegen vom Tennis und Tischtennis bedanken.

Für all ihre uneingeschränkte Unterstützung in den zurückliegenden Jahren möchte ich natürlich auch meiner Familie ein ganz großes und herzliches „Danke!“ aussprechen. Leider konnten nicht mehr alle mir so unendlich wichtigen Personen die Fertigstellung dieser Arbeit erleben.

Zu guter Letzt ist es mir ein unendlich großes Anliegen, meiner Freundin Yeji Song für all ihre Unterstützung, ihr Verständnis und die vielen wunderschönen Augenblicke trotz allen Stresses zu danken. Ich liebe dich!

Veröffentlichungen

Referierte Artikel

- **P.M. Schwab**, C. Moosmann, M.D. Wissert, E.W.G. Schmidt, K.S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer und H.-J. Eisler, *Linear and nonlinear optical characterization of aluminum nanoantennas*, **Nano Letters**, **13(4)**, 1535–1540, 2013.
- K. Dopf, S. Heunisch, **P.M. Schwab**, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer und H.-J. Eisler, *Superresolution optical fluctuation imaging (SOFI) aided nanomanipulation of quantum dots using AFM for novel artificial arrangements of chemically functionalized colloidal quantum dots and plasmonic structures*, **Proc. SPIE 9126, Nanophotonics V**, 91260N, 2014.
- **P.M. Schwab**, C. Moosmann, K. Dopf, K.S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer und H.-J. Eisler, *Degradation in aluminum resonant optical rod antennas*, **MRS Proceedings**, **Volume 1728**, 2015.
- K. Dopf, **P.M. Schwab**, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer und H.-J. Eisler, *Complementary Microscopy Platform for Investigations of Hybrid Nanostructures Comprising Quantum Dots and Plasmonic Particles*, **MRS Proceedings**, **Volume 1748**, 2015.
- X. Liu, S. Lebedkin, H. Besser, W. Pfleging, S. Prinz, M. Wissmann, **P.M. Schwab**, I. Nazarenko, M. Guttman, M.M. Kappes und U.

Lemmer, *Tailored Surface-Enhanced Raman Nanopillar Arrays Fabricated by Laser-Assisted Replication for Biomolecular Detection Using Organic Semiconductor Lasers*, **ACS Nano**, **9(1)**, 260–270, 2015.

- **P.M. Schwab**, C. Moosmann, K. Dopf und H.-J. Eisler, *Oxide mediated spectral shifting in aluminum resonant optical antennas*, **Optics Express**, **23(20)**, 26533–26543, 2015.
- K. Dopf, C. Moosmann, S.W. Kettlitz, **P.M. Schwab**, K. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer und H.-J. Eisler, *Coupled T-shaped Optical Antennas with Two Resonances Localized in a Common Nanogap*, **ACS Photonics**, **2**, 1644–1651, 2015.

Konferenz- und Tagungsbeiträge

- M.D. Wissert, **P.M. Schwab**, K.S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, *Engineering Optical Antennas – Resonance Spectra from Two-Photon Laser Excitation*, **Advanced DPG Physics School on Nanoantennas and Hybrid Quantum Systems**, Bad Honnef, Deutschland, 25.–30. September 2011, Poster.
- **P.M. Schwab**, *From Optical Antennas Towards a Nano-Plasmonic Circuit – Aluminum Antennas*, **KSOP PhD Seminar**, Karlsruhe, Deutschland, 04. Juli 2012, Vortrag.
- **P.M. Schwab**, *Optical Antennas: Investigation into the Electrical Properties*, **HIRST: Teratronics PhD Welcome Day**, Karlsruhe, Deutschland, 29. Oktober 2012, Vortrag.
- **P.M. Schwab**, *Optical Antennas: Electro-Optical Interaction at the Nanoscale*, **HIRST: Plenary Meeting**, Karlsruhe, Deutschland, 27. Februar 2013, Vortrag.
- **P.M. Schwab**, *Towards Nanoplasmonic Circuits – Exploring the Polarization Properties of an Optical Antenna on a Non-Conductive Substrate*, **Karlsruhe Days of Optics & Photonics (KDOP)**, Karlsruhe, Deutschland, 05. November 2013, Poster.
- **P.M. Schwab**, *CoreShell Optical Antennas – Investigating the Characteristics of Aluminum Nanoantennas*, **Helmholtz Days of Teratronics (HDOT)**, Karlsruhe, Deutschland, 07. März 2014, Poster.

- **P.M. Schwab**, *Optical Antennas – Synthesis of Single-Crystalline Gold Surfaces for the Fabrication of Nanoplasmonic Structures*, **KSOP Summer School 2014**, Bad Herrenalb, Deutschland, 08.–10. September 2014, Poster.
- **P.M. Schwab**, C. Moosmann, K. Dopf, M.W. Wissert, E.W. Schmidt, K.S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, *Aluminum Resonant Optical Antenna Resonance Spectra from Two-Photon Laser Excitation*, **MRS Fall 2014 Meeting**, Boston, USA, 29. November–06. Dezember 2014, Vortrag.
- K. Dopf, **P.M. Schwab**, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer und H.-J. Eisler, *Complementary Microscopy Platform for Investigations of Hybrid Nanostructures Comprising Quantum Dots and Plasmonic Particles*, **MRS Fall 2014 Meeting**, Boston, USA, 29. November–06. Dezember 2014, Poster.
- **P.M. Schwab**, *Degradation of Aluminum Nanoantennas – Investigating the impact of dielectric and geometric modifications on the optical properties*, **Karlsruhe Days of Optics & Photonics (KDOP)**, Karlsruhe, Deutschland, 24. November 2015, Poster.

Betreute studentische Arbeiten

- **Radwanul Hasan Siddique**, *Optical Antennas – Plasmonic nanostructures for locally enhanced electric fields*, KSOP Seminar Course (2012).
- **Matthias Hofer**, *Erweiterung eines Konfokalmikroskopieaufbaus zur Beobachtung des inelastischen Tunneleffekts an Nanostrukturen*, Bachelorarbeit (2012).
- **Dihan Hasan**, *Simulation of dipolar excited optical antennas*, KSOP Student Assistantship (2013).
- **Daniel Pollak**, *Herstellung einkristalliner Goldstrukturen auf transparenten, leitfähigen Substraten zur Fabrikation optischer Antennen*, Bachelorarbeit (2015).
- **Yao Fu**, *Construction of a Fourier transform spectrometer*, Masterarbeit (2015).

ISBN 978-3-7315-0558-7



9 783731 505587 >

OPTISCHE ANTENNEN SIND METALLISCHE NANOSTRUKTUREN, DEREN RESONANTES VERHALTEN IM SICHTBAREN SPEKTRALBEREICH DURCH EINE LÄNGENVARIATION GEZIELT BEEINFLUSST WERDEN KANN.

In dieser Arbeit werden optische Aluminium-Antennen mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt, optisch charakterisiert sowie numerisch unter Verwendung der FDTD-Methode untersucht. Aluminium erlaubt Resonanzen bis in den ultravioletten Spektralbereich, bildet jedoch an Luft eine Oxidschicht, welche die Antennenantwort modifiziert. Hierzu erfolgen detaillierte Untersuchungen auf Basis numerischer Simulationen. Im zweiten Teil der Arbeit steht das Babinet-Prinzip zur Beschreibung komplementärer Blenden im Vordergrund. An Strukturen aus Aluminium und Gold werden die grundsätzlichen Aussagen nach Babinet für Nanoslitze kritisch hinterfragt. Am Beispiel dieser invertierten Antennen wird erstmals die Verwendung eines Rastertunnelmikroskops zur lokalen elektrischen Anregung nanoplasmonischer Strukturen vorgestellt und das dabei beobachtete Resonanzverhalten mit dem bei optischer Anregung verglichen.

