

Bimodale optische Antennen:

Design, Herstellung und Spektroskopie

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. Katja Dopf
geb. in Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2016

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm Stork



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Ziele der Arbeit	3
1.2. Gliederung der Arbeit	4
2. Grundlagen optischer Antennen	7
2.1. Elektrodynamik	8
2.1.1. Die Maxwell- und die Materialgleichungen	8
2.1.2. Die Wellengleichungen des elektrischen und magnetischen Feldes	10
2.1.3. Der Poyntingvektor	11
2.1.4. Reziprozität	12
2.2. Optische Eigenschaften von Metallen	13
2.2.1. Beschreibung von Metallen durch Modelle	13
2.2.2. Eindringtiefe	14
2.3. Plasmonik	15
2.3.1. Volumen-, Oberflächen-, und Partikelplasmon	16
2.3.2. Partikelplasmon-Resonanzen	18
2.3.3. Anregung von Plasmonen	20
2.4. Resonante optische Antennen	21
2.4.1. Die quasistatische Approximation	22
2.4.2. Numerische FDTD und FEM Simulationen optischer Antennen	24
2.4.3. Effektive Wellenlänge als Skalierungsgröße	25
2.4.4. Hybridisierung im Nahfeld	25

2.4.5.	Lumineszenz optischer Antennen	27
2.4.6.	Anwendungen optischer Antennen	28
2.5.	Photolumineszenz	29
2.6.	Kolloidale Quantenpunkte	31
3.	Probenpräparationstechniken und Analysemethoden	33
3.1.	Dünnschichtprozessierung	34
3.1.1.	Thermisches Verdampfen	35
3.1.2.	Kathodenzerstäubung	35
3.1.3.	Rotationsbeschichtung	36
3.2.	Elektronenstrahlolithographie	37
3.2.1.	Funktionsprinzip des Elektronenstrahlsystems	37
3.2.2.	Parameter der Elektronenstrahlolithographie	40
3.2.3.	Proximity-Effekt	43
3.3.	Analysemethoden dünner Schichten	44
3.3.1.	Optische Transmissionsmessung	44
3.3.2.	Messung des Flächenwiderstands dünner Schichten	45
3.3.3.	Oberflächenrauheit	46
3.4.	Mikroskopie und Spektroskopie	47
3.4.1.	Auflösung mikroskopischer Systeme	47
3.4.2.	Optische Weitfeld- und Konfokalmikroskopie	48
3.4.3.	Rasterelektronenmikroskopie	49
3.4.4.	Rasterkraftmikroskopie	50
3.4.5.	Spektroskopie	55
4.	Komplementäre optische und topographische Mikroskopie	57
4.1.	Messaufbau und Charakterisierungsmethoden	58
4.1.1.	Optische Charakterisierung der Nanostrukturen	59
4.1.1.1.	Weitfeldmikroskopie	61
4.1.1.2.	Dunkelfeldmikroskopie und -spektroskopie	61
4.1.1.3.	Konfokalmikroskopie und -spektroskopie	64
4.2.	Superresolution Optical Fluctuation Imaging	69

4.3.	Simultane Rasterkraft- und Weitfeldmikroskopie	73
4.3.1.	Direct Overlay	74
4.3.2.	Überlagerung mit SOFI Bildern	75
4.4.	Simultane Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie	78
4.4.1.	AFM-Spitze – Laser – Ausrichtung mittels Rayleigh- streuung	80
4.4.2.	AFM-Spitze – Laser – Ausrichtung mittels Ramanstreuung	81
4.5.	Zusammenfassung	83
5.	Optimierung der Materialien und der Antennenherstellung	85
5.1.	Substratoptimierung: Glas und ITO	86
5.1.1.	Vorbereitung der Substrate und Sputterparameter	88
5.1.2.	Optische Transmission der ITO-Schichten	89
5.1.3.	Dicke der ITO-Schichten	91
5.1.4.	Flächenwiderstand der ITO-Schichten	92
5.1.5.	Oberflächenrauheit der ITO-Schichten	93
5.1.6.	Ergebnisparameter der verwendeten ITO-Substrate	95
5.2.	Optimierung der Goldschicht	95
5.2.1.	Thermisch aufgedampfte Goldschichten	97
5.2.2.	Wachstum atomar glatter einkristalliner Goldplättchen mittels Thermolyseverfahren	98
5.3.	Herstellung optischer Antennen mit Elektronenstrahlolithogra- phie	105
5.3.1.	Optimierung der Herstellungsparameter	107
5.3.2.	Alternative Herstellungsverfahren	112
5.3.3.	Vermessung der Geometrie und Topographie	114
5.4.	Zusammenfassung	117
6.	Design und Spektroskopie bimodaler optischer Antennen	119
6.1.	Stand der Wissenschaft - Bimodale Antennen	120
6.2.	Gekoppelte optische T-Antennen	122
6.2.1.	Resonanzen und Nahfelder der gekoppelten T-Antenne	123

6.2.2.	Herstellung der T-Antennen	127
6.2.3.	Dunkelfeldspektroskopie	129
6.2.3.1.	Topvariation	130
6.2.3.2.	Basisvariation	132
6.2.3.3.	Vergleich der experimentellen Resonanzwellenlängen mit den numerischen Simulationen	135
6.2.3.4.	Polarisationswinkelabhängigkeit der Streuintensität	136
6.3.	Nichtlineare Frequenz- und Polarisationskonversion in optischen T-Antennen	137
6.4.	Lumineszenz gekoppelter L-Antennen	142
6.5.	Zusammenfassung	148
7.	Nanomanipulation kolloidaler Quantenpunkte	151
7.1.	Methoden zur präzisen Quantenpunktplatzierung	153
7.2.	Probenherstellung mit definierter Quantenpunktverteilung	156
7.2.1.	Quantenpunktauswahl	156
7.2.2.	Substrate und Vorbehandlung	157
7.3.	Manipulation mittels Push-Verfahren	160
7.3.1.	Cantileverauswahl	161
7.3.2.	Einstellungen am Rasterkraftmikroskop	163
7.3.3.	Erzeugung freier Flächen	165
7.3.4.	Gezielte Verschiebung einzelner Quantenpunkte	168
7.4.	Kombination von Nanomanipulation, AFM und SOFI Mikroskopie	171
7.5.	Zukünftige Hybridstrukturen aus Quantenpunkten und optischen Antennen	172
7.6.	Zusammenfassung	173
8.	Zusammenfassung	175
A.	Anhang: Herstellungsparameter und ergänzende Abbildungen	179

Abbildungsverzeichnis	187
Tabellenverzeichnis	193
Literaturverzeichnis	195
Publikationsliste	217
Danksagung	221

1. Einleitung

Die Informationstechnologie erfährt nach wie vor eine rasante Entwicklung und nimmt eine Schlüsselposition bei der Frage nach der Realisierbarkeit zukünftiger Technologien ein. Immer mehr Menschen haben Zugang zum Internet, im Jahr 2015 waren es bereits 3,2 Milliarden Menschen, mit steigender Tendenz. Schätzungen zufolge verdoppelt sich das weltweite Datenvolumen alle zwei Jahre. Für das Jahr 2020 wird mit einem Datenvolumen von kaum vorstellbaren 40000 Exabyte gerechnet.¹ Umso mehr brauchen wir zukünftig schnellere und effizientere Technologien sowie neue Lösungsansätze, die diesen Anforderungen gerecht werden.

Ein vielversprechender Ansatz hierfür ist die Quanteninformationsverarbeitung, an deren Fortschritt weltweit geforscht wird. Quantencomputer und die Quantenkryptographie nutzen hierzu die quantenmechanischen Eigenschaften des Lichts und versprechen höhere Rechengeschwindigkeiten, verbesserte Kommunikation und Datenspeicherung. Vor allem die hohe Geschwindigkeit optischer Technologien wird der elektronischer Systeme weit überlegen sein. Bereits heute werden weltweit riesige Datenmengen mit Hilfe der optischen Nachrichtentechnik übertragen.

Lösungsansätze für umsetzbare Technologien bietet das Forschungsgebiet der Plasmonik. Während plasmonische Effekte schon in der Antike anhand der unterschiedlichen Färbung von Glas nach einer Beimischung metallischer Nanopartikel beobachtet werden konnten, wurde das Phänomen erstmals 1957

¹Quellen: IDC (*International data corporation*, www.idc.com) und EMC Corporation (www.emc.com)

von Rufus Ritchie entdeckt. Doch erst seit Beginn des 21. Jahrhunderts erlebt die Plasmonikforschung einen regelrechten Boom. Dies liegt maßgeblich an den Fortschritten in den Herstellungs- und Analysemethoden, die Strukturierung und Charakterisierung von nanometerskaligen Bauteilen experimentell ermöglichten. Aktuell wird der Einsatz plasmonischer Nanostrukturen in ersten kommerziellen Produkten diskutiert und vorangetrieben. Bisher gibt es erste erwerbbare Produkte für die Biosensorik, z.B. ein plasmonisch optimiertes SERS-Substrat (engl. *surface enhanced raman spectroscopy*). Außerdem wurde die Hitzebehandlung von Tumoren durch die Anregung von Plasmonenresonanzen in Nanopartikeln an Tieren demonstriert. In diesem Bereich werden bereits klinische Studien durchgeführt. Ein vielversprechendes und gewinnbringendes Einsatzgebiete plasmonischer Komponenten in naher Zukunft ist die Erweiterung der Speicherkapazität in Festplatten.

Darüber hinaus benötigt die zukünftige Quanteninformationstechnik effiziente Einzelphotonenquellen. Quantenpunkte sind eine Möglichkeit Einzelphotonen zu erzeugen. Auch hier bietet die Plasmonik weitere Lösungsansätze. Gelingt es einzelne Quantenpunkte mit optischen Antennen zu koppeln, so erhält man besonders effiziente Einzelphotonenquellen mit definierter Richtcharakteristik.

Optische Antennen sind nanometerskalige metallische Strukturen, die als effizientes Koppelement zwischen Licht aus dem Fernfeld und erhöhten Feldern im stark lokalisierten Nahfeld unterhalb des Diffraktionslimits dienen. Häufig werden im Kontext von optischen Antennen Analogien zu klassischen Radioantennen diskutiert. Trotz einiger Gemeinsamkeiten unterscheiden sich optische Antennen in ihrem Verhalten maßgeblich von Radioantennen. Bei Strukturgrößen in der Größenordnung von 20-100 nm kann Metall nicht mehr als perfekter Leiter betrachtet werden. Die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle in das Material entspricht in etwa der Gesamtdimension der Struktur. Die optischen Eigenschaften von Nanoantennen sind maßgeblich durch ihre spezifischen Partikelplasmonresonanzen bestimmt. Vor allem Material und Geometrie spielen hierbei eine große Rolle. Durch eine gezielte Auswahl der Antennenmaterialien und Herstellung verschiedener Antennengeometrien können so

Resonanzfrequenzen sowie hohe Nahfeldverstärkungen nach Wunsch für die jeweiligen Anwendungen realisiert werden.

Die Forschungsgebiete und Anwendungspotentiale optischer Antennen sind neben der Quanteninformationstechnik weitreichend, beispielsweise in den Bereichen der Sensorik, Energiegewinnung, Mikroskopie und Biomedizintechnik. Optische Antennen finden ihren Einsatz beispielsweise als hochsensitiven Brechungsindexsensoren in der hochauflösenden Mikroskopie oder zur Energiegewinnung als Rectennas.

1.1. Ziele der Arbeit

Ein Großteil der Forschung auf dem Gebiet der optischen Antennen konzentrierte sich bisher auf Einzelstrukturen mit nur einer Resonanzfrequenz. Von besonderem Interesse sind jedoch auch Antennen, die nicht nur eine Hauptresonanz sondern ein Resonanzverhalten bei genau zwei Wellenlängen (bimodale Antennen) oder sogar bei mindestens zwei Wellenlängen (multimodale Antennen) aufzeigen. Ziel dieser Arbeit war es, neuartige gekoppelte Antennen mit definierten optischen Eigenschaften zu designen, diese experimentell mittels Nanolithographie herzustellen und optisch zu charakterisieren.

Während bereits im Nahfeld von Einzelantennen hohe Feldüberhöhungen entstehen, kann man durch die Kopplung von Einzelantennen über einen Nanospalt die resultierenden Feldverstärkungen nochmals um ein Vielfaches erhöhen. Da großes Interesse an der Kopplung optischer Antennen mit einzelnen Quantenemittern besteht, werden in dieser Arbeit vor allem bimodale Antennenkonzepte präsentiert, die vorteilhafte Eigenschaften dafür haben und sowohl Absorption als auch Emission verstärken. Doch auch eine Reihe weitere potentielle Anwendungen aus den Bereichen der nichtlinearen Optik und der Sensorik motivieren bimodale optische Antennen.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit eine umfassende Plattform aus Rasterkraft- und optischer Mikroskopie für die Untersuchung der Interaktion von Antennen mit Quantenpunkten konzipiert. Die komplementären Mikroskopie- und Spektroskopietechniken sollen die künstliche Anordnung und Charakterisierung neuartiger Hybridsysteme aus optischen Antennen und Quantenemittern ermöglichen.

1.2. Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Konzeption von bimodalen optischen Antennen mit definierten Resonanzen und Nahfeldern. Zu Beginn werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis der durchgeführten Arbeiten und der Ergebnisse notwendig sind. Die Präparations- und Mikroskopietechniken werden in Kapitel 3 beschrieben.

In Kapitel 4 wird eine komplementäre Mikroskopieplattform präsentiert, mit der vielfältige optische Messmethoden in Kombination mit der Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz kommen. Insbesondere die hochauflösende Mikroskopie SOFI (engl. *superresolution fluctuation imaging*) wurde für eine verbesserte Abbildung und effizientere Nanomanipulation von Quantenpunkten in den Aufbau integriert.

In Kapitel 5 wird ausführlich eine Qualitätsverbesserung der Indiumzinnoxid-Schicht und der Goldschicht gezeigt, sowie eine Optimierung der Herstellungsparameter für die Elektronenstrahlolithographie beschrieben. Eine Methode zur Herstellung atomar glatter Goldplättchen mittels Thermolyseverfahren wird präsentiert und als alternatives Antennenherstellungsverfahren optischer Antennen wird das fokussierte Ionenstrahl-Ätzen der Strukturen aus den einkristallinen Goldplättchen gezeigt.

In Kapitel 6 wird zunächst die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte gekoppelte optische T-Antenne detailliert dargestellt. Das Resonanzverhalten wird

mit Hilfe linearer Dunkelfeldspektroskopie polarisationssensitiv in Abhängigkeit der Antennenarmlängen experimentell untersucht und die Ergebnisse mit numerischen Simulationen verglichen. Im Anschluss wird gezeigt, dass die Antennenemission nach einer Laseranregung auch zur Bestimmung der Spektren der Partikelplasmonresonanzen geeignet ist. Es ist sogar möglich, die nichtlineare Zwei-Photonen induzierte Lumineszenz einer optische T-Antenne in der bevorzugten Polarisationsrichtung einer resonanten Mode anzuregen und in gekreuzter Polarisationsrichtung die frequenzverschobene zweite resonante Mode zu detektieren. Darüber hinaus wird an gekoppelten L-Antennen gezeigt, dass schon geringe Änderungen der Antennen geometrien zu bedeutenden Unterschieden im Nahfeldverhalten führen können.

Die Methodik mittels Rasterkraftmikroskopie Quantenpunkte gezielt auf einem Substrat zu verschieben und zu manipulieren, wird in Kapitel 7 vorgestellt und als eine vielversprechende Möglichkeit diskutiert, Quantenpunkte in definiertem Abstand zu plasmonischen Nanostrukturen zu platzieren.

In Kapitel 8 wird abschließend eine Zusammenfassung gegeben.

2. Grundlagen optischer Antennen

Dieses Kapitel führt in die theoretischen Grundlagen der Plasmonik ein und beschreibt die Funktionsweise und Charakteristika optischer Antennen. Zunächst wird ein kurzer Überblick über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen und die Interaktion mit Materie gegeben. Im Anschluss werden die optischen Eigenschaften von Metallen zusammengefasst, die wichtigsten Begriffe der Plasmonik erläutert und insbesondere die für optische Antennen relevanten Partikelplasmon-Resonanzen beschrieben.

Es wird darüber hinaus erklärt, wie diese Resonanzen sowohl analytisch, mit Hilfe der Näherung der quasistatischen Approximation, als auch mit numerischen Methoden bestimmt werden können. Es folgt eine Zusammenfassung der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten optischer Antennen.

Im letzten Abschnitt des Kapitels wird die Photolumineszenz allgemein betrachtet und die Herstellung und Eigenschaften kolloidaler Halbleiterquantenpunkte beschrieben.

2.1. Elektrodynamik

Das Resonanzverhalten optischer Antennen lässt sich mit Hilfe grundlegender Elektrodynamik – der Ausbreitung elektromagnetischer Felder in Abhängigkeit von Ladungen, Strömen und Materie – beschreiben.

In den folgenden Abschnitten wird eine Zusammenfassung der Theorie gegeben, die für das Verständnis optischer Antennen notwendig ist. Für einen umfassenden Überblick über die klassische Elektrodynamik mit ausführlichen Herleitungen empfehlen sich beispielsweise die Lehrbücher Ref. [1, 2].

2.1.1. Die Maxwell- und die Materialgleichungen

Die Maxwellgleichungen beschreiben analytisch die Verknüpfung von elektromagnetischen Feldern und elektrischen Ladungen.

In Differentialform lauten sie in allgemeiner Form:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{Gaußsches Gesetz für elektrische Felder}), \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{Gaußsches Gesetz für magnetische Felder}), \quad (2.2)$$

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

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}) = \mu_0 \left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r})}{\partial t} \right) \quad (\text{Durchflutungsgesetz}). \quad (2.4)$$

Dabei ist \vec{E} die elektrische Feldstärke, \vec{B} die magnetische Flussdichte, \vec{r} der Ort, ρ die Raumladungsdichte, ε_0 die Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$),

μ_0 die Permeabilitätskonstante ($\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$) und \vec{j} die Stromdichte. Alle Felder sind zeitabhängig.

Des Weiteren spielt bei der Beschreibung die Kontinuitätsgleichung eine große Rolle, die besagt, dass Ladung erhalten bleibt. Sie verknüpft die Raumladungsdichte mit der Stromdichte und lautet:

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

Um weiter die Interaktion elektromagnetischer Felder mit Materie zu beschreiben, werden die Materialgleichungen benötigt. Sie lassen sich aus den Maxwellgleichungen herleiten und lauten in allgemeiner Form:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.6)$$

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

\vec{P} ist die Polarisation des Materials und \vec{M} die Magnetisierung. Diese Parameter beschreiben somit die Materie.

Für lineare, isotrope Medien gelten weiter folgende Zusammenhänge:

$$\vec{P} = \chi_{\text{el}} \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (2.8)$$

$$\vec{M} = \chi_{\text{mag}} \vec{H} = (\mu_r - 1) \vec{H}. \quad (2.9)$$

χ_{el} und χ_{mag} bezeichnen die elektrische und die magnetische Suszeptibilität. Die dielektrische Funktion ε_r und die Permeabilitätszahl μ_r sind komplexe Größen und ebenfalls Materialeigenschaften.

Setzt man die Zusammenhänge für die Polarisierung bzw. für die Magnetisierung in die Gleichungen 2.6 und 2.7 ein, so ergeben sich für die dielektrische Verschiebung und die magnetische Flussdichte:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}, \quad (2.10)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}. \quad (2.11)$$

Darüber hinaus werden die Stromdichte und das elektrische Feld linear über die Leitfähigkeit σ verknüpft:

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

Bei der Betrachtung von Licht-Materie-Interaktionen plasmonischer Materialien (wie Gold, Silber, Aluminium, etc.) ist $\mu_r = 1$ zu setzen, da diese Materialien nichtmagnetisch sind.

2.1.2. Die Wellengleichungen des elektrischen und magnetischen Feldes

Mit Hilfe der Maxwellgleichungen lassen sich die Wellengleichungen im freien Raum (keine Ströme und Ladungen) aus elektrischen und magnetischen Feldern herleiten. Hierzu wird die Rotation der Maxwellgleichung 2.3 und 2.4 gebildet und die Gleichungen 2.10 bzw. 2.11 eingesetzt. Mit $\rho = 0$ und $\vec{j} = 0$ und mathematischen Umformungen werden die Gleichungen vereinfacht. Die Lösungen der Wellengleichungen ergeben ein periodisch sich auf- und abbauendes elektrisches bzw. magnetisches Feld.

Die Wellengleichungen lauten:

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad (2.13)$$

$$\Delta \vec{H} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}. \quad (2.14)$$

Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit im Medium mit $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r}}$. Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist $c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ und wird mit c über die komplexe Brechzahl \tilde{n} verknüpft, $c_0 = c \cdot \tilde{n}$. Zwischen dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n - j\kappa$ und der dielektrischen Funktion besteht folgender Zusammenhang:

$$\tilde{n} = \sqrt{\mu \varepsilon}. \quad (2.15)$$

Die Superposition monochromatischer ebener Wellen der Form:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \exp(j(\omega t \pm \vec{k} \vec{r})), \quad (2.16)$$

mit der Amplitude \vec{E}_0 , der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$, der Zeit t , dem Wellenvektor $|\vec{k}|^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$ (bzw. $k = \frac{\omega}{c}$) und des Ortes \vec{r} sind Lösungen der Wellengleichung 2.13. Analog dazu ergibt sich $\vec{H} = \vec{H}_0 \cdot \exp(j(\omega t \pm \vec{k} \vec{r}))$. Die räumliche und zeitliche Periodizität sind mit $c = f \cdot \lambda$ verknüpft. Außerdem gilt der Zusammenhang $H_0 = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\mu_0 \mu_r}} \cdot E_0$.

2.1.3. Der Poyntingvektor

Der Poyntingvektor \vec{S} dient dazu, die Richtung und Intensität eines sich ausbreitenden elektromagnetischen Felds anzugeben. Im zeitlichen Mittelwert berechnet er sich mit:

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\vec{E} \times \vec{H}^* \right). \quad (2.17)$$

Der komplexe Poyntingvektor gibt die Raumrichtung des Energieflusses und der Betrag des Poyntingvektors die Leistungsdichte an:

$$|\vec{S}| = \frac{1}{Z_0} \cdot |\vec{E}|^2, \quad (2.18)$$

mit dem Wellenwiderstand des Vakuums $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$. Der Wellenwiderstand ist somit einzig durch die Eigenschaften des Mediums definiert und unabhängig von der Quelle.

2.1.4. Reziprozität

Das Reziprozitätstheorem besagt, dass aus physikalischer Sicht Sender und Empfänger elektromagnetischer Strahlung gleiche Eigenschaften aufweisen. Dies bedeutet in der Antennentheorie, dass eine Empfangsantenne gleichzeitig auch eine Sendeantenne mit gleichen Charakteristika darstellt. Das Reziprozitätstheorem lautet wie folgt [3, 4]:

$$\int_{V_1} \vec{j}_1 \cdot \vec{E}_2 dV = \int_{V_2} \vec{j}_2 \cdot \vec{E}_1 dV. \quad (2.19)$$

Dabei wird ein geschlossenes System betrachtet, worin jeweils eine Quelle die Stromdichte \vec{j}_1 bzw. \vec{j}_2 aufweist und jeweils die Felder \vec{E}_1 und \vec{E}_2 entstehen. Im Falle von Dipolen vereinfacht sich die Gleichung mit dem Dipolmoment \vec{p} zu:

$$\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2 = \vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1. \quad (2.20)$$

Dies besagt, dass Quelle und Empfänger vertauschbar sind, ohne dass sich das E-Feld in Richtung der Polarisation der Quelle ändert. In der Praxis bedeutet

die Reziprozität, dass eine Antenne immer sowohl als Sende- als auch als Empfangsantenne eingesetzt werden kann. Diese Tatsache spielt vor allem bei den optischen Antennen eine große Rolle.

Optische Antennen können (noch) nicht elektrisch kontaktiert und angeregt werden, da es aufgrund der hohen Frequenzen keine ausreichend schnelle Elektronik hierfür gibt. Aus diesem Grund werden optische Antennen meist aus dem Fernfeld durch Strahlung angeregt, im Nahfeld entstehen hohe Feldverstärkungen und sie emittieren wiederum Strahlung ins Fernfeld oder die Antennen werden alternativ durch einen Emitter im Nahfeld angeregt.

2.2. Optische Eigenschaften von Metallen

Die Interaktion von Licht mit Materie lässt sich vollständig durch die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschreiben. Diese wird durch die freien Leitungselektronen und durch Interbandübergänge gebundener Elektronen bestimmt. Bei der Modellierung von Edelmetallen basieren die Werte der dielektrischen Funktion meist auf empirischen interpolierten Datensätzen. Für Gold werden beispielsweise die Daten von Johnson et al. [5] oder Palik [6] verwendet (siehe auch Kapitel 5.2). Eine Reihe an Modellen, die das Verhalten der freien Ladungsträger in Metallen beschreiben, führen zu $\varepsilon(\omega)$. Sie unterscheiden sich in unterschiedlichen Annahmen und Vereinfachungen.

2.2.1. Beschreibung von Metallen durch Modelle

Mit Hilfe des Drude-Modells können die dielektrischen Eigenschaften von Metallen bei optischen Wellenlängen in einem klassischen Modell beschrieben werden. Im Drude-Modell werden die Leitungselektronen in Metallen als ein Elektronengas betrachtet. Die freien Elektronen werden durch ein externes Feld gegenüber den festen positiven Ionenrümpfen ausgelenkt und eine elektrische Polarisation entsteht. Dabei interagieren die Elektronen nicht.

Im Drude-Modell ergibt sich die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon_{\text{Drude}}$ zu:

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + \gamma^2} + j \frac{\omega_{\text{p}}^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} = \varepsilon' + j\varepsilon'', \quad (2.21)$$

mit der Dämpfung γ und der Plasmafrequenz ω_{p} . In die Plasmafrequenz fließen die Elektronendichte n , die Elektronenmasse m und die Elementarladung e ein:

$$\omega_{\text{p}} = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}. \quad (2.22)$$

Im einer Erweiterung, dem Drude-Sommerfeld-Modell, wird nicht mehr die Elektronenmasse m sondern die effektive Elektronenmasse m_{eff} berücksichtigt. Das Drude-Modell ist eine sehr gute Näherung der dielektrischen Funktion bei langen Wellenlängen. Bei kurzen Wellenlängen jedoch spielen Interbandübergänge im Metall eine dominierende Rolle. Eine Erweiterung des Modells diesbezüglich unter Berücksichtigung der gebundenen Elektronen führt zum Lorentz-Drude-Modell. Hier gilt für die dielektrische Funktion unter Einführung des Korrekturterms ε_{∞} :

$$\varepsilon_{\text{Lorentz-Drude}}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \frac{\omega_{\text{p,LD}}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma_{\text{LD}}\omega}. \quad (2.23)$$

2.2.2. Eindringtiefe

Die Eindringtiefe (engl. *skin depth*) definiert die Länge, bei der das in eine Metalloberfläche exponentiell abklingende Feld auf $1/e$ abgefallen ist. Die Eindringtiefe δ_{Ein} berechnet sich allgemein über:

$$\delta_{\text{Ein}} = \frac{\lambda}{2\pi\kappa} \quad (2.24)$$

Der Realteil der dielektrischen Funktion $\text{Re}(\varepsilon)$ ist bei Gold im Bereich optischer Wellenlängen negativ und betragsmäßig deutlich größer als der Imaginärteil. Daher gilt hier $\kappa = \sqrt{|\text{Re}(\varepsilon)|}$ und die Eindringtiefe lässt sich in Näherung berechnen mit:

$$\delta_{\text{Ein}} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{|\text{Re}(\varepsilon)|}}. \quad (2.25)$$

In Abbildung 5.7b ist die Eindringtiefe für Gold bei optischen Wellenlängen aufgetragen. Sie liegt zwischen 25 und 45 nm und somit im Bereich der Schichtdicke plasmonischer Nanostrukturen.

2.3. Plasmonik

Die Plasmonik ist insbesondere im Zusammenhang mit der Nanophotonik interessant, da sie Möglichkeiten eröffnet, Licht in Bereiche weit kleiner als das Diffraktionslimit erlaubt zu konzentrieren. Aber auch plasmonische Schaltkreise gewinnen immer mehr an Bedeutung, denn sie könnten die Kommunikationstechnik weiter revolutionieren und schnellere, kompaktere und effizientere optische Komponenten ermöglichen.

Die Plasmonik beschreibt die Interaktion von Licht mit metallischen Nanostrukturen. Die quantisierte Elektronendichteschwingung in einem Metall ist als Plasmon definiert. In einem gekoppelten Zustand aus Plasmon und Licht spricht man von einem Plasmonpolariton, wobei meist der Zusatz „Polariton“ weggelassen wird. Man unterscheidet zwischen Volumen-, Oberflächen- und Partikelplasmonen. [7, 8]

2.3.1. Volumen-, Oberflächen-, und Partikelplasmon

Volumenplasmon: Bei Volumenplasmonen ist die Eigenfrequenz maßgeblich durch die dielektrische Funktion des Metalls bestimmt. Wird die Dämpfung durch die Wechselwirkung von Elektronen und Löchern vernachlässigt, vereinfacht sich die dielektrische Funktion $\varepsilon_{\text{Vol}}(\omega)$ im Drudemodell zu:

$$\varepsilon_{\text{Vol}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}. \quad (2.26)$$

Die Resonanzbedingung ist für $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{Vol}}\} = 0$ erfüllt. Die Dispersion des Volumenplasmons $k_{\text{Vol}}(\omega)$ ergibt sich durch Einsetzen in die Dispersionsrelation zu:

$$k_{\text{Vol}}(\omega) = \frac{\sqrt{\omega^2 - \omega_P^2}}{c_0}. \quad (2.27)$$

Oberflächenplasmon: Oberflächenplasmonen (SPP, engl. *surface plasmon polariton*) lassen sich aus der Lösung der Maxwellgleichungen an der Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum und einem Metall beschreiben. Sie sind propagierende Dichtewellen an der Metalloberfläche (siehe Abbildung 2.1a).

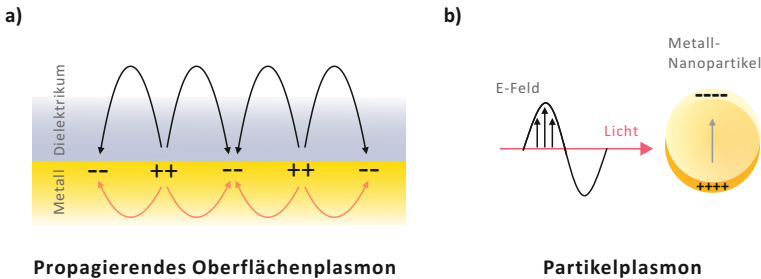


Abbildung 2.1.: a) Oberflächenplasmon an der Grenzfläche Metall-Dielektrikum, b) Partikelplasmon

Eine longitudinale Oberflächenwellen kann sich entlang der Grenzfläche ausbreiten. Senkrecht zur Grenzfläche klingt sie exponentiell ab. Die zur Oberfläche parallele Dispersionsrelation von SPPs $k_{\text{SPP}}(\omega)$ lautet:

$$k_{\text{SPP}}(\omega) = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega)\varepsilon_{\text{Med}}}{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_{\text{Med}}}}. \quad (2.28)$$

Dabei entspricht $\varepsilon(\omega)$ der dielektrischen Funktion des Metalls und ε_{Med} der dielektrischen Funktion des Dielektrikums. Damit solch eine Oberflächenwelle entlang der Grenzfläche existieren kann, gilt unter Vernachlässigung des Imaginärteils von ε des Metalls:

$$\varepsilon \cdot \varepsilon_{\text{Med}} < 0 \quad \text{und} \quad (2.29)$$

$$\varepsilon + \varepsilon_{\text{Med}} < 0. \quad (2.30)$$

Es ergibt sich eine Resonanzfrequenz von:

$$\omega_{\text{SPP}} = \frac{\omega_P}{\sqrt{1 + \varepsilon_{\text{Med}}}}. \quad (2.31)$$

An einer Grenzfläche zwischen Luft ($\varepsilon_{\text{Med}} \approx 1$) vereinfacht sich die Gleichung zu: $\omega_{\text{SPP, Luft}} = \frac{\omega_P}{\sqrt{2}}$.

Partikelplasmon: In metallischen Nanostrukturen hingegen entstehen Partikelplasmonen (PPP, engl. *particle plasmon polariton*). In einem Nanopartikel (siehe Abbildung 2.1) werden durch einfallendes Licht die Leitungselektronen in Oszillation versetzt. Durch die geometrische Einschränkung bilden sich spezifische Plasmonresonanzen aus, die stark von den Brechungsindizes und der Partikelgeometrie abhängen.

Im folgenden Kapitel werden Partikelplasmon-Resonanzen (PPR, engl. *particle plasmon resonance*) ausführlich beschrieben. Häufig ist in der Literatur auch die Bezeichnung lokalisierte Oberflächenplasmonen-Resonanz (LSPR, engl. *localized surface plasmon resonance*) zu finden oder auch vereinfacht nur Plasmonresonanz.

2.3.2. Partikelplasmon-Resonanzen

Fällt Licht auf einen metallischen Nanopartikel, so werden die freien Elektronen des Metalls ausgelenkt, die positiven Atomrümpfe bleiben zurück und es kommt zu einer Oszillation der freien Ladungsträger. Das gekoppelte System aus der Elektronenbewegung und Lichtanregung zeigt resonantes Verhalten, die Partikelplasmon-Resonanzen (PPR). Durch die starke Ansammlung von Ladungen kommt es in dem resonanten System zu hohen Feldverstärkungen.

Das ideale plasmonische Metall ist Silber. Durch die hohe Dichte an freien Elektronen und die geringen Verluste kommt es in diesem Material zu starken Plasmonresonanzen. Gold hat ähnliche Eigenschaften ist aber verlustreicher. Dennoch wird fast ausschließlich Gold in der Plasmonikforschung verwendet, da es im Gegensatz zu Silber nicht korrodiert und biokompatibel ist (siehe auch Kapitel 5.2).

Durch die räumliche Einschränkung in einem metallischen Nanopartikel wird hier die Plasmon-Oszillation in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt. Das Plasmon propagiert folglich nicht in einem Nanopartikel sondern es bilden sich stehende Wellen. Abhängig von der Partikelform bilden sich diskrete Eigenmoden des Systems aus. In der Realität unterliegen die Eigenmoden jedoch hohen Verlusten, so dass sich breitbandige Resonanzen ausbilden. Ein empfehlenswertes Buch zu Partikelplasmon-Resonanzen ist Ref. [9].

Die Partikelplasmon-Resonanzen hängen maßgeblich von drei Faktoren ab.

Erstens hängen PPR von der komplexen dielektrischen Funktion des Metalls ab, aus dem die Nanostruktur besteht. In der Regel kommen hier Gold, Silber und Aluminium zum Einsatz. Darüber hinaus beeinflusst auch die dielektrische Funktion des umgebenden Mediums die Resonanz. Diese Eigenschaft macht man sich insbesondere beim Einsatz der Nanostrukturen in der Sensorik zur sensitiven Untersuchung kleinster Brechungsindexänderungen zu Nutze.

Zweitens hängen PPR von der Form des Nanopartikels ab. Die am einfachsten vorstellbare Form ist die Kugel, deren Ankopplung an das Licht und deren Resonanzverhalten mittels der Mie-Theorie analytisch beschreibbar ist. Darüber hinaus gibt es viele Möglichkeiten, die Form eines Nanopartikels in allen Dimensionen zu variieren. Jede Geometrie ergibt spezifische PPR, die mittels polarisationsabhängiger Untersuchungen unterscheidbar sind. Dabei reicht das Spektrum von einem Nanokolloid mit nur einer einzigen polarisationsunabhängigen Resonanzwellenlänge über Nanostäbe mit einer longitudinalen und einer transversalen Resonanz bis hin zu komplexen Strukturen mit multiplen resonanten Eigenmoden. Doch nicht nur Grundschwingungen sondern auch Oberschwingungen können beobachtet werden. Die optischen Eigenschaften solcher komplexer Nanostrukturen sind analytisch nicht mehr bestimmbar. Man nutzt hierzu beispielsweise die FEM und FDTD Methode, um numerische Näherungen des Problems zu berechnen.

Drittens hängen PPR auch entscheidend von der Interaktion zwischen eng benachbarten Nanopartikeln ab. Befindet sich eine einzelne plasmonische Struktur – ein Monomer – im Nahfeld einer anderen, so koppeln diese miteinander und bilden ein neues hybrides System – einen Dimer. Häufig werden auf dem Gebiet der Nanoantennen Dimere untersucht, doch auch die Kopplung ganzer Arrays aus Nanostrukturen ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Mittels der Hybridisierungstheorie und numerischen Berechnungen lassen sich die optischen Eigenschaften neuer Hybridsysteme bestimmen (siehe auch Kapitel 2.4.4).

2.3.3. Anregung von Plasmonen

Die Anregung von Plasmonen in einem Metall mit Licht ist nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich. In Abbildung 2.2 ist die Dispersionsrelation dargestellt. Volumenplasmonen können nur für Werte von $\omega > \omega_P$ angeregt werden (in der Abbildung rot eingezeichnet). Dann kann Licht in das Metall eindringen. Für zu kleine Frequenzen wird das Licht an der Metalloberfläche reflektiert. Die Dispersion des Oberflächenplasmonpolaritons liegt hingegen für alle Wellenvektoren unterhalb der Lichtlinie (Lichtlinie für $c = \omega \cdot k$) (in der Abbildung grün eingezeichnet). Daher kann ein Oberflächenplasmon nicht direkt aus der Luft mit Licht angeregt werden. Allerdings gibt es einige Möglichkeiten durch spezielle Anregungsgeometrien einen zusätzlichen Impuls zu erbringen oder aus dem Nahfeld ein SPP anzuregen.

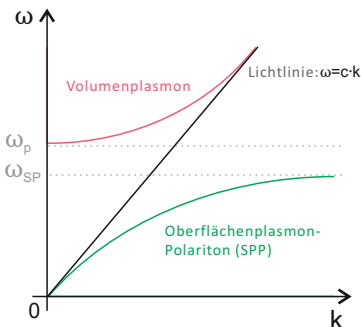


Abbildung 2.2.: Dispersionsrelation für Volumen- (rot) und Oberflächenplasmon (grün). Die Lichtlinie im Vakuum ist durch eine schwarze Linie dargestellt.

In Abbildung 2.3a-f sind die verschiedenen Möglichkeiten dargestellt, SPPs anzuregen. Dies ist mit Hilfe von Prismen (Kretschmann- und Otto-Konfiguration), durch Gitter, durch nanoskalige Erhebungen („*Nanofeatures*“), durch eine elektrische Anregung mit einem Rastertunnelmikroskop (STM, engl. *scanning tunneling microscope*) oder durch die Anregung mittels eines Moleküls möglich.

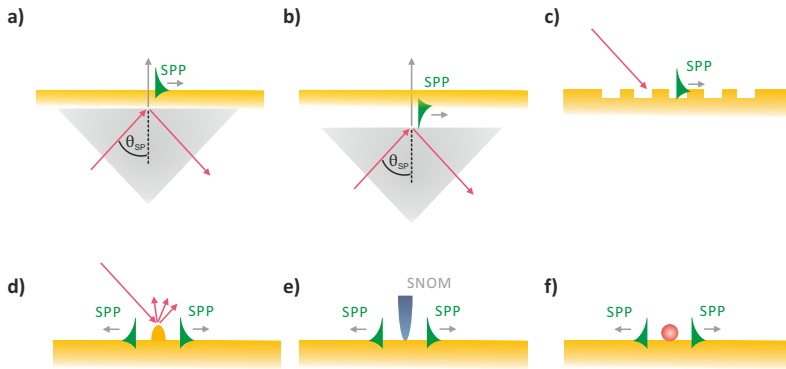


Abbildung 2.3.: Übersicht der verschiedenen Möglichkeiten propagierende Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP) anzuregen. a) Kretschmann Konfiguration, b) Otto Konfiguration, c) Gitter Konfiguration, d) Anregung durch Nanofeature, e) Anregung im Nahfeld mittels STM, f) Anregung durch Moleküle

2.4. Resonante optische Antennen

Eine optische Antenne ist eine metallische Nanostruktur, die ein resonantes Verhalten bei optischen Wellenlängen zeigt [10, 11, 12]. Sie dient als effizientes Kopplungselement zwischen frei propagierendem Licht aus dem Fernfeld und lokalisierten Feldern im Nahfeld. Bei einer resonanten Interaktion einer optischen Antenne mit Licht sind sowohl die Absorption, die Streuung als auch die Nahfelder der Antenne stark erhöht. Die Antennenresonanz ergibt sich aus der Partikelplasmon-Resonanz.

Durch eine Variation des Antennenmaterials, der Antennenumgebung und der Geometrie der Antenne lassen sich die Resonanzwellenlängen für Metalle über den gesamten sichtbaren Frequenzbereich einstellen. So hat jede Antenne eine oder mehrere intrinsische Resonanzen. In diesem Abschnitt sind die wichtigsten Eigenschaften von Antennen, wie die Streuung und Partikelplasmon-

Resonanzen, die Hybridisierung, die Lumineszenz, sowie eine Übersicht der Anwendungen zusammengefasst. Umfassende Darstellungen zu optischen Antennen finden sich in den Fachbüchern Ref. [3, 13] und in den Review Artikeln Ref. [11, 14, 15].

2.4.1. Die quasistatische Approximation

Sind metallische Partikel sehr viel kleiner als die Wellenlänge, so können die optischen Eigenschaften in der quasistatischen Approximation bestimmt werden. In der quasistatischen Approximation gilt, dass sich die Phase des elektrischen Felds innerhalb eines Nanopartikels nicht verändert, jedoch mit der Zeit oszilliert (siehe Abbildung 2.4). Damit diese Annahme gültig ist, muss der Nanopartikel sehr viel kleiner als die einfallende Wellenlänge sein. Aus diesem Grund gilt die Approximation für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen.

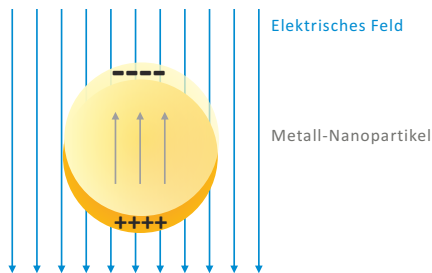


Abbildung 2.4.: In der quasistatischen Approximation sind die Amplitude und Phase des elektrischen Feldes um einen metallischen Nanopartikel konstant, es oszilliert jedoch. Diese Näherung gilt nur, wenn der Nanopartikel deutlich kleiner als die Wellenlänge ist.

In dem einfachen Fall, dass der Nanopartikel eine metallische Kugel mit Radius R und mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon_{\text{NP}}(\omega)$ ist, berechnet sich die Polarisierbarkeit α des Partikels im Medium mit ε_{Med} zu:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_{\text{NP}}(\omega) - \epsilon_{\text{Med}}}{\epsilon_{\text{NP}}(\omega) + 2\epsilon_{\text{Med}}}. \quad (2.32)$$

Für den Resonanzfall mit $\epsilon_{\text{NP}}(\omega) \approx -2\epsilon_{\text{Med}}$ sind Absorption und Streuung des Partikels maximal. Als Maß hierfür werden Absorptions- und Streuquerschnitt C_{Abs} und C_{Streu} angegeben. Sie ergeben sich zu [7, 8, 9]:

$$C_{\text{Abs}} = \frac{k}{\epsilon_0} \cdot \text{Im}(\alpha), \quad (2.33)$$

$$C_{\text{Streu}} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha|^2, \quad (2.34)$$

$$C_{\text{Ext}} = C_{\text{Abs}} + C_{\text{Streu}}. \quad (2.35)$$

Setzt man in die Querschnitte die Polarisierbarkeit aus Gleichung 2.32 ein, so wird deutlich, dass sich die Absorption proportional zum Volumen, die Streuung hingegen proportional zum Quadrat des Volumens verhält. Die quadratische Abhängigkeit des Volumens hat zur Folge, dass größere Nanopartikel deutlich höhere Streuintensitäten haben als kleinere und so die Messung der vergleichsweise schwachen Streuung kleiner Partikel stört.

Für größere Kugeln ist die Näherung nicht gültig und die Resonanzen müssen analytisch mit der Mie-Theorie [12] oder über numerische Simulationen bestimmt werden. Im Falle von Ellipsoiden kann eine Erweiterung der Gleichung 2.32 verwendet werden, in die die drei geometrischen Hauptachsen des Körpers einfließen. Das Resonanzverhalten komplexerer Geometrien als Kugeln und Ellipsoide lässt sich in der Regel immer nur simulativ oder im Experiment bestimmen.

2.4.2. Numerische FDTD und FEM Simulationen optischer Antennen

Bei komplexeren Antennengeometrien, wie beispielsweise die in Kapitel 6 beschriebene gekoppelte T-Antenne, sind die Antennenresonanzen nicht mehr analytisch berechenbar sondern können mit Hilfe zahlreicher numerischer Methoden simuliert werden. Etablierte Methoden hierzu, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, sind die FDTD (engl. *finite difference time domain*) und die FEM (engl. *finite element method*) Methoden. Bei den numerischen Methoden werden die Maxwellgleichungen abhängig von der Raumrichtung und der Zeit unter speziellen Grenzbedingungen gelöst. Hierzu werden verschiedene Bereiche im Raum, durch ihre komplexe dielektrische Funktion definiert und durch ebene Wellen angeregt. So wird beispielsweise eine optische Antenne als geometrischer Quader aus Gold auf einem Glassubstrat mit realem Brechungsindex als Simulationsmodell gewählt.

In dieser Arbeit wurden die Experimente teilweise durch FDTD und FEM Simulationen unterstützt. Dabei wurde die kommerzielle Software Lumerical [16] (FDTD) und COMSOL [17] (FEM) verwendet. Besonders die Feldverstärkungen und -orientierungen im Nahfeld und die Berechnungen der Stromdichte helfen, das Resonanzverhalten optischer Antennen zu verstehen und festzustellen, wo sich Eigenmoden in der Struktur ausbilden und vor allem, wie hoch die Intensität im Antennenspalt ist. Diese Informationen sind kaum experimentell bestimmbar. Die berechneten Streuquerschnitte in Abhängigkeit der Wellenlänge lassen sich direkt mit den gemessenen Streuspektren vergleichen. Der theoretische Hintergrund zu den Simulationen ist beispielsweise in den Fachbüchern Ref. [18, 19] (FDTD) und Ref. [20, 21] (FEM) nachzulesen. An dieser Stelle werden die Simulationen nicht weiter im Detail erläutert, da dies zum Verständnis der Arbeit nicht notwendig ist und der Fokus der Arbeit auf experimentellen Messungen liegt.

2.4.3. Effektive Wellenlänge als Skalierungsgröße

Bei Radioantennen ist ein Dipol resonant, wenn seine geometrische Länge $L = \frac{\lambda}{2}$ der einfallenden Welle entspricht. Bei optischen Antennen gilt diese Skalierung nicht mehr. Während bei Radioantennen das Metall perfekt leitet, ist bei optischen Antennen die Eindringtiefe der eintreffenden elektromagnetischen Welle nicht mehr zu vernachlässigen, da sie im Bereich der Strukturgröße liegt. Die Leitungselektronen werden hier zu kollektiven Oszillationen angeregt und ihr Verhalten lässt sich analog zu dem eines Plasmas beschreiben.

Novotny [22] hat allerdings gezeigt, dass sich dennoch das Skalierungsgesetz durch eine Anpassung auch in den optischen Wellenlängenbereich übertragen lässt. Dazu leitet er eine effektiven Wellenlänge λ_{eff} her, mit der sich das Skalierungsgesetz zu $L = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{2}$ ergibt. Die effektive Wellenlänge wird bestimmt durch:

$$\lambda_{\text{eff}} = n_1 + n_2 \left(\frac{\lambda}{\lambda_P} \right), \quad (2.36)$$

dabei sind n_1 und n_2 Koeffizienten, die sich aus der Antennengeometrie und dielektrischen Funktion ergeben (nicht zu verwechseln mit dem Brechungsindex n) und λ_P ist die Plasmawellenlänge. Bei gekoppelten Zweiarmentennen haben Experimente ergeben, dass bei optischen Antennen die effektive Wellenlänge in etwa 20% kleiner als bei Radiofrequenzantennen ist.

2.4.4. Hybridisierung im Nahfeld

Die Resonanzen zweier Nanopartikel koppeln miteinander, wenn die Nanopartikel dicht zusammenliegen. Dicht heißt in diesem Zusammenhang, dass die evaneszenten Felder der Oberflächen sich überlappen. Bei optischen Antennen koppeln Einzelantennen bei einem Spaltabstand von unter 30 nm durch Coulomb-Wechselwirkungen. Beim hybridisierten System entstehen neue Resonanzen. Je geringer der Abstand zwischen den Einzelstrukturen ist, desto

stärker ist die Kopplung und desto größer ist die Energiedifferenz zwischen den Resonanzen [23, 24, 25, 26].

In Abbildung 2.5 ist beispielhaft die Hybridisierung zweier Einarm-Antenne in eine Zweiarm-Antennen zu sehen. Die einzelnen Einarm-Antennen haben die gleiche longitudinale Resonanzwellenlänge. Die gekoppelte Einarm-Antenne unterstützt zwei Resonanzen, eine bei kleinerer Wellenlänge und eine bei größerer Wellenlänge. Bei der energiereicheren Resonanz findet die Schwingung der Einzelarme entgegengesetzt statt. Sie kann daher nicht mit einer ebenen Welle angeregt werden, da ein Symmetriebruch hierzu erforderlich wäre und daher wird sie auch „dunkle Mode“ (oder auch „nicht-bindende Mode“) genannt. Bei der energiearmen Mode hingegen schwingen die Elektronen in Phase, sie kann folglich mit einer ebenen Welle angeregt werden. Sie wird „helle Mode“ (oder auch „bindende Mode“) genannt. Wenn im Zusammenhang mit metallischen Nanopartikeln von Moden oder auch Resonanzen gesprochen wird, ist in der Regel diese longitudinale Hauptresonanz gemeint. Es existieren auch Moden höherer Ordnung. Diese sind deutlich schwächer und spielen in dieser Arbeit keine Rolle.

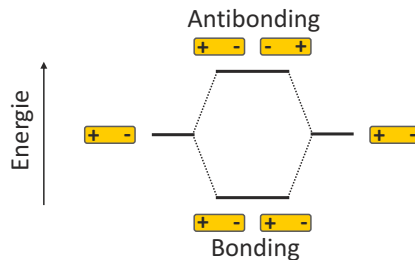


Abbildung 2.5.: Hybridisierungsmodell zweier Einarm-Antennen. Durch eine Kopplung der beiden einzelnen Antennenarme ergibt sich eine gekoppelte Zweiarm-Antenne mit einer im Vergleich zur Resonanz der Einarm-Antenne energetisch höheren und niederen Resonanzenergie. Koppeln die beiden Einzelantennen symmetrisch so entsteht eine rotverschobene Eigenmode (engl. *bonding mode*), koppeln die Arme asymmetrisch, so entsteht eine blauverschobene dunkle Mode (engl. *antibonding mode*).

In einer elongierten Struktur gibt es neben der longitudinalen Mode, die entlang der langen Achse entsteht, auch immer transversale Moden entlang der kurzen Achsen. Diese verlaufen bei den quaderförmigen Antennen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, entlang der Antennenbreite und Antennenhöhe. Sie liegen folglich bei kürzeren Wellenlängen und sind im Vergleich zur longitudinalen Mode meist schwach.

Durch eine Überlagerung der Felder von Einzelstrukturen, insbesondere bei einer breiten und einer schmalbandigen Resonanz, kann es durch Interferenz im Fernfeld zu einem völlig anderem Resonanzverhalten kommen. Diese Resonanzen werden als Fano-Resonanzen bezeichnet [27, 28].

2.4.5. Lumineszenz optischer Antennen

Lumineszenz von Volumengold ergibt ein breitbandiges Spektrum über den gesamten sichtbaren Spektralbereich. 1968 wurde von Mooradian et al. Photolumineszenz von Goldfilmen bei 564 nm beobachtet [29]. Die Photolumineszenz zeigte sich unabhängig von der Wellenlänge des Anregungslasers. Einzelne Goldnanopartikel hingegen zeigen schmalbandige Resonanzen nach einer Anregung mit dem Laser. Die Lumineszenzspektren entsprechen in Lage und Form den linearen Streuspektren der Nanopartikel [30]. In Ref. [31] wird gezeigt, dass die Lumineszenz in Goldnanopartikeln darauf zurückzuführen ist, dass Löcher im d-Band mit angeregten Elektronen im sp-Band entweder strahlend rekombinieren oder in ein Partikelplasmon übergehen. Die strahlende Emission des Partikelplasmons entspricht der spektralen Lichtemission des Nanopartikels. Aus diesem Grund sind sowohl die Lumineszenzspektren als auch die Streuspektren von Nanopartikeln den Spektren des Partikelplasmons zuzuordnen und können somit auch über die Geometrie und das Material des Partikels beeinflusst werden. Photolumineszenz von nanoplasmonischen Strukturen wurde sowohl mit Ein-Photonen-Absorption [32, 31] als auch mit Zwei-Photonen-Absorption gezeigt [33, 30, 34].

2.4.6. Anwendungen optischer Antennen

Die Anwendungsgebiete optischer Antennen sind vielfältig und die Veröffentlichungen in diesem Bereich steigen von Jahr zu Jahr stark an. Nanoantennen sind per se besonders interessant in der physikalischen Grundlagenforschung, doch nicht zuletzt die Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten treiben die weltweiten Forschungsaktivitäten maßgeblich an.

Grundsätzlich ergeben sich Anwendungen aus den wichtigsten Antenneneigenschaften: i) der Verstärkung von Licht-Materie-Interaktion, ii) der Generierung und Kontrolle von Plasmonen und iii) der Lichtmanipulation unterhalb des Diffraktionslimits. Oder in einfachen Worten ausgedrückt, optische Antennen finden überall dort Anwendung, wo Licht in einem konzentrierten nanoskaligen Bereich verwendet wird. Gewöhnliche optische Bauelemente, wie Linsen und Spiegel, fokussieren Licht nur etwa bis zur halben Wellenlänge. Diese Größenordnung liegt weit entfernt von den nanometerskaligen elektronischen Schaltkreisen, die beispielsweise in modernen Prozessoren zum Einsatz kommen. Optische Antennen sind ein vielversprechendes Bauteil, das als Kopplungselement zwischen der Welt der Photonik und der Elektronik dienen kann. Nur so können mit Hilfe von Licht effizientere optoelektronische Bauteile entwickelt werden, die zu Verbesserungen von Sensoren, Photodetektoren, Lichtemittern und zu Fortschritten in der Medizintechnik führen.

Ein besonders vielfältiges Anwendungsgebiet der Plasmonik und insbesondere optischer Antennen sind optoelektronische Bauteile, wie Sensoren im Bereich der SERS (engl. *surface enhanced raman spectroscopy* - Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie) [35, 36], als lineare [36, 37, 38] und nichtlineare [39, 40] Brechungsindexsensoren sowie in der Biosensorik [41]. Weiter erstreckt sich das Anwendungsgebiet über supersensitive Photodetektoren [42, 43] bis hin zu effizienten Lichtemittern mit spezifischen Richtcharakteristiken [44, 45, 46], in der Photovoltaik zur Verbesserung der Energiegewinnung [47], als neuartige Rectennas [48, 49] oder sogar als Nanolaser [50, 51]. Außerdem kommen Antennen auch zur Verstärkung nichtlinearer Prozesse (wie z.B. SHG)

[40, 52, 53, 54], in optischen Schaltkreisen [55, 56], in Metamaterialien [57] und in der Nanolithographie [58] zum Einsatz.

Das Gebiet der Thermoplasmonik [59, 60, 61] nutzt die hohe Wärmeentwicklung im Nahfeld plasmonischer Strukturen aus. So können in der Medizintechnik durch Laseranregung Nanoshells erhitzt werden, die in ihrer unmittelbaren Nähe Tumorzellen zerstören oder die Nanopartikel dienen als biomedizinische Marker [62, 63].

2.5. Photolumineszenz

Allgemein nennt man die Eigenschaft eines Materials, nach dem Anregen durch Licht zu leuchten, Photolumineszenz. Fällt ein Photon auf ein Atom oder Molekül, kann es absorbiert werden. Bei der Absorption wird ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 durch das eingestrahlte Licht auf ein angeregtes Niveau S_1 gehoben. Da dieser Zustand instabil ist, findet sofort unter Abgabe von Wärme eine Schwingungsrelaxation auf den niedrigsten Energiezustand im angeregten Zustand statt. Innerhalb von kürzester Zeit kann das Elektron wieder in den Grundzustand S_0 übergehen. Dabei findet spontane Emission statt. Die Verweildauer im angeregten Zustand wird allgemein als Lebensdauer bezeichnet, die bei Fluoreszenzprozessen im Bereich von Nanosekunden liegt.

Bei dem Prozess der Fluoreszenz ist in der Regel die Wellenlänge des emittierten Lichts größer als die des absorbierten, da ein Teil der Energie beim Übergang in niedrigere Schwingungszustände in Wärmeverluste übergeht. Dieser Unterschied wird als Stokes-Shift bezeichnet. Die Energie des Anregungsphotons wird mit $E = h \cdot f_{\text{abs}}$ angegeben, dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und f_{abs} die Frequenz des Anregungsphotons. Die Energie muss für eine Absorption mindestens so groß sein wie die Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 . Bei hohen Anregungsintensitäten können allerdings auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden, deren

Energie im Einzelnen zu klein wäre, in Summe aber für einen Absorptionsprozess ausreichend ist. Dieser Prozess heißt Multiphotonenabsorption bzw. bei zwei Photonen Zwei-Photonen-Absorption. In diesem speziellen Fall ist die Wellenlänge des emittierten Lichts kleiner als die des eingestrahlt.

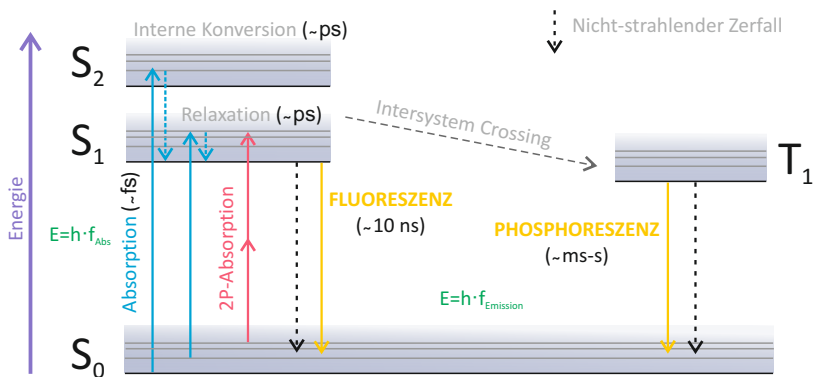


Abbildung 2.6.: Im Jablonski-Diagramm sind die Relaxationsmechanismen von Molekülen dargestellt. Licht mit der Energie $E = h \cdot f_{\text{abs}}$ wird absorbiert. Bei ausreichender Energie, kann ein Elektron aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand übergehen. Dies ist auch mittels Zwei-Photonen-Absorption (2P-Absorption) möglich, wo die Energie der Summe ausreicht und ein Elektron anzuregen. Das Elektron relaxiert über interne Konversion in das niedrigste Singulett-Niveau, von wo es unter Aussendung eines Photons ($E = h \cdot f_{\text{Emission}}$) wieder in den Grundzustand übergeht (Fluoreszenz). Alternativ kann das Elektron in einen Triplett-Zustand übergehen, von wo es ebenso unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand geht (Phosphoreszenz).

In einem Jablonski-Diagramm können die Relaxationsmechanismen in Molekülen vereinfacht dargestellt werden (siehe Abbildung 2.6). Welche quantitativen Energiezustände möglich sind, hängen vom Material und dessen Umgebung ab. Häufig sind die Absorptions- und Emissionsspektren von Fluorophoren Spiegelbilder zueinander. Dies kann mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips erklärt werden. Dies besagt, dass bei einem Elektronenübergang der Kern mit hoher Wahrscheinlichkeit ortsfest bleibt, da die Übergänge sehr schnell statt-

finden. Aus diesem Grund ähneln sich die Vibrationszustände von Grundzustand und angeregtem Zustand stark, was zum spiegelbildlichen Charakter der Spektren führt. Die Quantenausbeute Φ eines Fluorophors ist definiert als:

$$\Phi = \frac{\text{emittierte Photonen}}{\text{absorbierte Photonen}}. \quad [64]$$

2.6. Kolloidale Quantenpunkte

Quantenpunkte sind künstliche Nanokristalle aus halbleitendem Material, die sich, durch das Einschränken der freien Ladungsträger in allen Dimensionen, ähnlich wie Atome verhalten. Sie werden daher auch häufig als „künstliche Atome“ bezeichnet. Sind die Ladungsträger im Halbleiter in der Größenordnung des Exziton-Bohr-Radius konzentriert kommt es zur charakteristischen Ausbildung diskreter Energieniveaus.

Es gibt viele Möglichkeiten Quantenpunkte herzustellen, beispielsweise durch chemische Synthese, durch Ätzen aus zweidimensionalen Nanostrukturen und durch selbst organisierten Wachstum (Molekularstrahlepitaxie). In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit kolloidalen Quantenpunkten gearbeitet, die mittels nass-chemischer Synthese hergestellt wurden. Hierzu findet bei hohen Temperaturen der Kristallwachstum. Dazu werden Metall-Organische Verbindungen in ein erhitztes Lösungsmittel gegeben, die Verbindungen spalten sich auf und ihre hohe Konzentration führt zur Sättigung. Es bilden sich Kristallkeime an denen die Quantenpunkte wachsen [65].

Kolloidale Quantenpunkte sind relativ einfach in großen Mengen herstellbar und lassen sich kommerziell in verschiedensten Varianten erwerben. Häufig werden (II-VI) Materialien verwendet, so auch hier in dieser Arbeit, wo CdSe Quantenpunkte mit einer ZnS Schale verwendet wurden. Die zweite Halbleiterschicht dient zur Passivierung und damit zu einer Erhöhung der Quantenausbeute [66]. Die Quantenpunkte werden meist noch mit Liganden umhüllt. Diese sorgen dafür, dass die Quantenpunkte nicht aneinander lagern und stabilisieren

diese. Von ihnen ist abhängig, worin die Quantenpunkte löslich sind und wie sich die Oberfläche funktionalisieren lässt.

Quantenpunkte haben eine Reihe an vorteilhaften Eigenschaften, weshalb sie fluoreszierenden Molekülen vorzuziehen sind. Sie zeichnen sich vor allem durch eine breites Absorptionsspektrum, ein helles und schmalbandiges Fluoreszenzspektrum, hohe Fluoreszenzausbeuten und ihre Photostabilität aus. Sie können im Gegensatz zu organischen Farbstoffen praktisch beliebig oft zum Fluoreszieren angeregt werden ohne auszubleichen. Da ein direkter Zusammenhang zwischen der Emissionswellenlänge und der Größe und der Zusammensetzung der Quantenpunkte besteht, ist es möglich, darüber die gewünschten optischen und elektrischen Eigenschaften durch eine gezielte Herstellung einzustellen. [67, 68]

Quantenpunkte sind darüber hinaus Einzelphotonenquellen. Das bedeutet, dass sie nie zwei Photonen gleichzeitig aussenden (engl. *antibunching*). In Ref. [69] wird sogar gezeigt, dass Quantenpunkte auch unter Zwei-Photonen-Anregung Antibunching Verhalten zeigen.

In Quantenpunkten kommt es neben der Lichtemission durch Fluoreszenz auch zu nicht-strahlenden Übergängen. Der spontane Übergang in nicht-strahlende Zustände führt zu dem Blinkverhalten der Nanokristalle, einem optisch aktiven An- und einem dunklen Aus-Zustand. Die Auftrittswahrscheinlichkeit der Zeitdauer optisch aktiver und optisch inaktiver Zustände ist exponentialverteilt und erstreckt sich über mehrere Größenordnungen, so dass immer unabhängig von der Beobachtungszeit ein Blinken beobachtet wird. Man kann Quantenpunkte als drei-Niveau-System beschreiben und aus dem stationären Zustand der Übergangsraten zwischen den möglichen Zuständen lässt sich die Emissionsrate des Emitters berechnen. Diese kommt mit steigender Anregungsintensität in einen Sättigungsbereich. [70, 71]

3. Probenpräparationstechniken und Analysemethoden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Technologien für die Nanoantennenherstellung und Charakterisierung. Präparationstechniken zum Aufbringen dünner Schichten wie Photolacke, Indiumzinnoxid und Gold werden dargestellt. Das Funktionsprinzip der Elektronenstrahlolithographie wird beschrieben und die erzielbaren Auflösungen für plasmonische Nanostrukturen diskutiert. Insbesondere die Problematik des Proximity-Effekts wird im Zusammenhang mit der Herstellung von Nanoantennen beleuchtet.

Darüber hinaus sind in diesem Kapitels Analysemethoden aufgeführt, die zur Charakterisierung der Herstellungsqualität der Nanostrukturen zum Einsatz kamen. Dazu zählen die Analyse der Transmissionseigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeit der Proben, die Messung der Oberflächenrauheit der Goldoberflächen und eine Vermessung der geometrischen Form erzielter Antennenstrukturen mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie.

Abschließend folgt eine Überblick über die Auflösung optischer Systeme und zu Mikroskopiemethoden, wie der Lichtmikroskopie im Weitfeld und der Konfokalmikroskopie. Außerdem wird die prinzipielle Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops detailliert erklärt. Dabei werden die verschiedenen Betriebsmodi, Abbildungsartefakte und Kraft-Abstands-Kurven diskutiert. Ein kurzer Abschnitt über die verwendete Spektroskopiemethode wird abschließend präsentiert.

3.1. Dünnschichtprozessierung

Dünne Schichten im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu hundert Nanometern können mit Hilfe verschiedener Methoden auf ein Substrat aufgebracht werden. Man unterscheidet hierbei Methoden, bei denen das aufzubringende Material in die Gasphase gebracht wird, und Methoden, bei denen das Material in der Flüssigphase abgeschieden wird. Verbreitete Methoden sind unter anderen Elektronenstrahl- und thermisches Verdampfen, Kathodenzerstäubung (oder Sputtern, engl. *to sputter* – zerstäuben), Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*), Rakeln und Auftropfen.

Zur Herstellung optischer Antennen wurde zunächst eine ITO-Schicht auf das Glassubstrat gesputtert, die notwendigen Lackschichten für die Lithographie wurden auf die Substrate aufgeschleudert und die Goldschicht wurde thermisch aufgedampft. Daher werden diese Prozessierungsmethoden im Folgenden genauer erläutert und sind in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. [72]

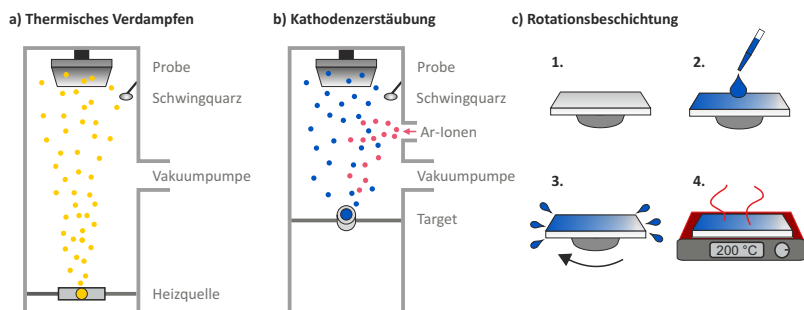


Abbildung 3.1.: Schematische Übersicht über verschiedene Möglichkeiten der Dünnschichtprozessierung. a) Thermisches Verdampfen, b) Kathodenzerstäubung, c) Rotationsbeschichtung

3.1.1. Thermisches Verdampfen

Beim thermischen Verdampfen (Abbildung 3.1a) wird das aufzubringende Material, z.B. Metall, in die Gasphase gebracht. Dazu wird es in ein Wolframschiffchen gegeben, welches aufgrund seines hohen elektrischen Widerstands stark erhitzt werden kann. Dieses befindet sich in einer Vakuumkammer unterhalb der zu beschichtenden Probe, die sich senkrecht oberhalb der Quelle in möglichst großen Abstand befindet. Auf diese Weise kann das Materialgas gerichtet auf das Substrat treffen und dort kondensieren. Im Gegensatz zum Sputtern bleiben senkrechte Seitenkanten hierbei nahezu unbeschichtet und ein Lift-off-Prozess kann ideal durchgeführt werden.

Für homogene Schichten ist ein Hochvakuum von mindestens 10^{-6} mbar notwendig. Zum Auslesen der Aufdampfrate und der Schichtdicke ist in der Vakuumkammer ein Schwingquarz angebracht. Insbesondere für plasmonische Strukturen sind homogene Metallschichten mit geringer Oberflächenrauheit besonders wichtig, um möglichst geringe Streuverluste zu verzeichnen. In Ref. [73] wird im Detail diskutiert, wie der Aufdampfprozess in Hinblick auf plasmonische Anwendungen abhängig von der Metallart optimiert werden kann.

3.1.2. Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung (Abbildung 3.1b) werden Atome aus einem Festkörper physikalisch herausgeschlagen. Der Festkörper (das sogenannte Target von engl. *target* – Ziel) befindet sich in einer Vakuumkammer und Edelgasionen werden auf das Target beschleunigt. Argonionen sind besonders hierfür geeignet, da man vermeiden möchte, dass die Schicht oxidiert. Durch den Beschuss mit den energiereichen Ionen werden Atome aus der Oberfläche des Targets herausgeschlagen. Diese Atome setzen sich dann auf dem Substrat ab und kondensieren dort. Es entsteht eine homogene Beschichtung, die allerdings auch Seitenkanten des Substrates mit einschließt. Daher wird das Sputtern nicht bei Lift-off-Verfahren eingesetzt. Es bietet aber eine kostengünstige Möglichkeit

flächige Beschichtungen beispielsweise mit Metallen, Dielektrika oder wie in dieser Arbeit beschrieben mit Indiumzinnoxid zu erzielen.

Abhängig von der Beschleunigung der Ionen und der herausgeschlagenen Targetatome unterscheidet man zwischen Gleichspannungssputtern (DC-Sputtern), Hochfrequenzsputtern (HF-Sputtern), Magnetronsputtern, reaktivem Sputtern und Ionenstrahlsputtern. Während beim DC-Sputtern eine Gleichspannung an Target und Substrat angelegt wird, wird beim HF-Sputtern ein hochfrequentes Wechselfeld angelegt. Dies führt zu einer höheren Sputterraten und erlaubt auch das Sputtern elektrisch nicht leitender Materialien.

3.1.3. Rotationsbeschichtung

Beim Aufschleudern (Abbildung 3.1c) wird das Material in der Flüssigphase aufgebracht. Innerhalb dieser Arbeit wurden mit dieser Methode Lacke zur Lithographie aber auch in Lösungsmittel gelöste Quantenpunkte aufgebracht. Das gereinigte Substrat wird hierzu auf eine drehbare Halterung (engl. *chuck*) gelegt und mittels Unterdruck angesaugt. Eine definierte Menge Flüssigkeit wird gleichmäßig mit einer Pipette auf das Substrat getropft und unmittelbar im Anschluss wird die Probe rotiert. Bei der Rotation verteilt sich die Flüssigkeit aufgrund der Fliehkräfte über das Substrat. Die Rotation erfolgt meist zweistufig und es kann sowohl die Beschleunigung als auch die Umdrehungen pro Minute eingestellt werden. Abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit, den Benetzungseigenschaften des Substrats und der eingestellten Spincoating-Parameter entsteht eine definierte Schichtdicke. Photolacke werden direkt im Anschluss auf einer Heizplatte oder in einem Ofen ausgebacken, um Reste der enthaltenen Lösungsmittel zu verdampfen.

Generell ist das Spincoating eine weit verbreitete einfache und kostengünstige Methode. Allerdings werden die Lackschichten nicht immer homogen. Wird beispielsweise ein dünnes Substrat durch den Unterdruck verbogen, dann bilden sich an den Substratkanten leicht Lackwülste.

3.2. Elektronenstrahlolithographie

Die Elektronenstrahlolithographie ist ein Verfahren bei dem ein spezieller Lack im Nanometerbereich strukturiert werden kann. Die chemische Zusammensetzung des Lacks ändert sich bei der Bestrahlung mit Elektronen und diese Bereiche werden in einem entsprechenden Entwickler löslich (im Falle eines Positivlacks). Der strukturierte Lack kann anschließend sowohl als Maske für Ätzprozesse als auch für einen Lift-off-Prozess dienen. Bei einem Lift-off wird ein weiteres Material, z.B. ein Metall auf den strukturierten Lack aufgedampft und anschließend wird der Lack in einem Lösungsmittel aufgelöst. Dabei lösen sich auch die Metallschichten auf dem Lack ab, die Metallschichten auf dem Substrat bleiben haften.

Der Schreibprozess findet im Hochvakuum statt. Da es sich um ein sequentielles Verfahren handelt, ist das Elektronenstrahlstrukturieren relativ zeitaufwändig. Dennoch ist es der gewöhnlichen Fotolithographie bei den erreichbaren Strukturgrößen deutlich überlegen und die Möglichkeit der Nanostrukturierung findet besonders in der modernen Halbleiterindustrie zur Herstellung von Lithographiemasken und in der Forschung für Prototypen ihre Anwendung. [72]

3.2.1. Funktionsprinzip des Elektronenstrahlsystems

Das Herzstück eines Elektronenstrahlolithographie-Systems ist die Elektronensäule (siehe Abbildung 3.2). Sie besteht aus einer Elektronenquelle, einer Fokussierungseinheit, einer Strahlablenkungsvorrichtung und Elektronendetektoren. In der Säule wird ein Elektronenstrahl erzeugt. Strahlstrom, -form und -größe werden kontrolliert und der Strahl wird fokussiert auf die Probe gelenkt und rastert diese ab. Wird das System als Rasterelektronenmikroskop eingesetzt, werden rückgestreute Elektronen und Sekundärelektronen mit Hilfe von Detektoren aufgesammelt und das Signal in ein Abbild der Probe umgewandelt. Dabei können deutlich bessere Auflösungen und eine höhere Schärfentiefe als

bei herkömmlicher Lichtmikroskopie erreicht und Strukturgrößen im Nanometerbereich dargestellt werden. Bei der Verwendung als Lithographiesystem wird ein elektronenempfindlicher Lack mit dem Elektronenstrahl sequentiell belichtet. Für Bereiche, die nicht belichtet werden sollen, wird der Elektronenstrahl mit einem Strahlblocker gezielt ausgeblendet.

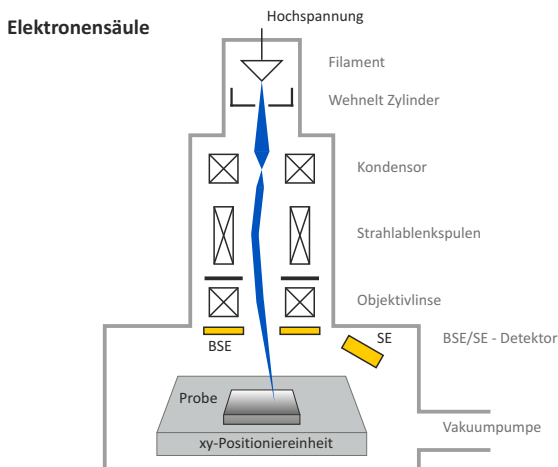


Abbildung 3.2.: Schematischer Querschnitt einer Elektronensäule.

Die Elektronensäule besteht aus drei Bereichen. Ein Bereich, in dem der Elektronenstrahl erzeugt wird, einer, in dem dieser fokussiert und abgelenkt wird und einem dritten Bereich, in dem sich Probenstisch und Detektoren befinden. Die gesamte Säule befindet sich im Hochvakuum, damit sich die Elektronen in der Säule frei bewegen können, aber auch damit das Filament nicht oxidiert. Die Elektronenkanone befindet sich dauerhaft im Vakuum und nur der Bereich der Probenkammer wird zum Probeneinbau und -ausbau belüftet.

Zur Erzeugung freier Elektronen werden unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Eine Möglichkeit ist eine thermische Emission von Elektronen aus einer Kathode. Eine teurere aber bessere Methode ist das Verwenden einer Feldemissionsquelle.

Dabei werden freie Elektronen aus einem Filament durch Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke erzeugt. Direkt unterhalb des Filaments befindet sich der Wehnelt Zylinder zur Fokussierung des Strahls und zur Regulierung der Intensität. Der Elektronenstrahl wird über die Kondensor- und die Objektivlinse auf die Probe fokussiert und dabei mittels strahlablenkenden magnetischen Spulen über die Oberfläche der Probe bewegt. Der Bereich auf der Probe, auf den das System den Elektronenstrahl lenken kann, wird als Schreibfeld bezeichnet. In der Regel haben die Schreibfelder Seitenkanten in der Größenordnung 100 μm bis 1 mm. Sollen mehrere Schreibfelder nebeneinander beschrieben werden, muss die Probe mit Hilfe des Objektisches verfahren werden. Dies muss mit höchster Genauigkeit möglich sein, wenn Strukturierungen sich über mehrere Schreibfelder erstrecken, um Stitching-Fehler zu vermeiden. Hierfür bietet eine Laserinterferometerstage die erforderliche Genauigkeit.

Der fokussierte Elektronenstrahl trifft mit einem bestimmten Strahlstrom auf die Probe. Diese Elektronen werden Primärelektronen genannt, da sie direkt von der Kathode emittiert wurden. Der Elektronenstrahl tritt nun mit der Probe in Wechselwirkung und wird an den Atomen und Molekülen gestreut. Dies führt zu einer birnenförmigen Aufweitung des Strahls in der Probe.

Am Material inelastisch gestreute Elektronen nennt man Sekundärelektronen. Sie sind maßgeblich für die Strahlaufweitung verantwortlich. Der Durchmesser beträgt nach der Aufweitung ein Vielfaches des fokussierten Primärelektronenstrahls. Der Sekundärelektronen-Detektor (SE-Detektor) ist seitlich innerhalb der Probenkammer angebracht.

Die Sekundärelektronen stammen direkt von der Oberfläche der Probe und sind energiearm. Sekundärelektronen aus tieferen Probenbereichen erreichen die Oberfläche und damit den Detektor nicht. Die entstehenden Bilder geben besonders gut die Topographie der Oberfläche wieder und sind optimal für höchste Auflösungen. Oberhalb der Probe ist ein weiterer Detektor für die Rückstreuелеktronen angebracht (BSE-Detektor, engl. *back scattered electrons*), die durch elastische Streuung zurückgeworfen werden. Diese Elektronen haben

eine hohe Energie und das erzeugte Bild ist besonders durch die Darstellung eines hohen Materialkontrasts gekennzeichnet. Darüber hinaus gibt es noch weitere Detektoren wie beispielsweise zur Detektion entstehender Röntgenstrahlung und Augerelektronen.

3.2.2. Parameter der Elektronenstrahlolithographie

Im folgenden Abschnitt wird dargestellt, welche Einstellungen bei einem Elektronenstrahlolithographie-Prozess am Gerät vorgenommen werden müssen und welchen Einfluss der jeweilige Parameter auf die Qualität der Lithographie hat. Zunächst müssen nach der Wahl der Beschleunigungsspannung und Größe der Aperturblende die Parameter des Rasterelektronenmikroskops optimal eingestellt werden, der Fokus, die Apertur- und die Stigmakorrektur. Anschließend müssen die Bewegungsparameter des Strahls definiert werden. Dazu gehören das Messen des Strahlstroms und die Festlegung von Strahlgeschwindigkeit, Schrittweite, Verweildauer und Dosis. Abschließend muss eine Ausrichtung des Schreibfelds durchgeführt und eine Positionsliste festgelegt werden.

Lithographielack: Als Lithographielack wird für höchste Auflösung der Einkomponentenlack Polymethylmethacrylate (PMMA) eingesetzt. Dieser ist in verschiedener Feststoffkonzentration und in unterschiedlichen Lösungsmitteln verfügbar. Für Elektronenstrahlstrukturierungen werden Schichtdicken von nur einigen zehn Nanometern verwendet. PMMA besteht aus langkettigen Monomeren, welche bei der Elektronenstrahlbelichtung aufgebrochen werden.

Hochspannung und Aperturblende: Die Beschleunigungsspannung U_{EHT} (engl. *electron high tension*) bestimmt die Beschleunigung der Elektronen. Sie liegt in aktuellen Systemen zwischen 5 und 100 kV. Es gilt für die De-Broglie-Wellenlänge der beschleunigten Elektronen: $\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e e U_{\text{EHT}}}}$, mit dem Planckschen Wirkungsquantum h ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js), der Elektronenmasse

m_e ($m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg) und der Elementarladung e ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C). Mit einer hohen Beschleunigungsspannung können kleine Strahldurchmesser und als Folge hohe Auflösungen erzielt werden. Aber auch der Strahlstrom nimmt zu, wodurch es zu höheren Aufladungen kommt und die Auflösung verringert wird. Auch hier gilt es einen Kompromiss zu finden. Die optimale Beschleunigungsspannung hängt unter anderem von den Möglichkeiten des Systems und der Lackdicke ab. Die Aperturblende beeinflusst den Strahldurchmesser des Elektronenstrahls. Meist stehen mehrere Blenden zwischen $7,5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ zur Verfügung.

Fokussierung, Apertur- und Stigmakorrektur: Entscheidend für die Elektronenstrahlolithographie ist das Fokussieren des Elektronenstrahls, was über die Einstellung des Arbeitsabstandes (engl. *working distance*) gesteuert werden kann. Darüber hinaus müssen die Aperturblende und die Elektronenkanone richtig angeordnet und eine Stigmakorrektur durchgeführt werden. Zur Einstellung der Apertur werden über eine „Focus wobble“-Funktion Elektronenstrahl und Blende zentriert.

Bei der Stigmakorrektur werden durch Linsenaberrationen hervorgerufene Strahlverzerrungen korrigiert. Dazu wird zunächst eine Einstellung im Abbildungsmodus durchgeführt. Runde Strukturen sollten dabei rund und beim Defokussieren nicht verzerrt dargestellt werden. Weiter optimiert man Fokus und Stigma an einer Stelle im Lack möglichst nah zu den gewünschten Schreibfeldern. Für die Feineinstellung schreibt man „Contamination dots“ (engl. *contamination dot* - Verunreinigungspunkt) in den Lack. Dazu wird der Strahl für wenige Sekunden auf den Lack fokussiert. Anschließend betrachtet man die Stelle im REM Modus und optimiert Stigma und Fokus weiter. Im Idealfall entstehen kleine kreisrunde Punkte.

Strahlgeschwindigkeit: Die Strahlgeschwindigkeit (engl. *beam speed*) gibt an, mit welcher Geschwindigkeit der Elektronenstrahl die Probe abrastert und

wie lange der Strahl die jeweiligen Probenstelle belichtet. Dies ergibt die Verweildauer (engl. *dwel time*) t_D . Bei zu kleiner Strahlgeschwindigkeit dauert der Schreibprozess zu lange, bei zu großer Strahlgeschwindigkeit wird der Lack nur unzureichend belichtet.

Dosis und Schrittweite: Zur Belichtung kann aus drei verschiedenen Modi, der Flächen-, der Linien- und der Punktbelichtung gewählt werden. Bei der Flächenbelichtung wird eine Flächendosis AD (engl. *area dose*) bestimmt, mit der der Lack optimal belichtet wird. Sie berechnet sich mittels Strahlstrom I , Verweildauer t_D und der Schrittweite ASS (engl. *area step size*) zu:

$$AD = \frac{I \cdot t_D}{ASS^2}. \quad (3.1)$$

Der Strahlstrom wird mit einem auf dem Probenhalter angebrachten Faradaybecher gemessen und liegt ungefähr im Nanoampere Bereich. Aus dem Strahlstrom und der gewünschten Dosis lässt sich eine Schrittweite festlegen. Diese sollte nicht zu groß gewählt werden, um eine optimale Auflösung sicherzustellen.

Analog kann auch eine Linien- oder Punktbelichtung durchgeführt werden. Die jeweilige Linien- und Punktdosis lässt sich nach gleichem Prinzip bestimmen. Da die benötigte Dosis von sehr vielen Parametern abhängt, wird bei der Elektronenstrahlolithographie immer eine umfassende Dosisvariation durchgeführt, um für jeden Prozess die optimale Dosis zu bestimmen.

Ausrichtung des Schreibfelds: Die Größe des Schreibfelds (engl. *writefield*) wird durch die gewählte Vergrößerung festgelegt. Aufgrund verschiedener Faktoren sind der Probenstisch und damit das gewünschte Schreibfeld auf der Probe und das Koordinatensystem der Ablenkspulen des Elektronenstrahls nicht exakt aufeinander abgestimmt. Um dies zu korrigieren, muss ein Writefield-Alignment durchgeführt werden.

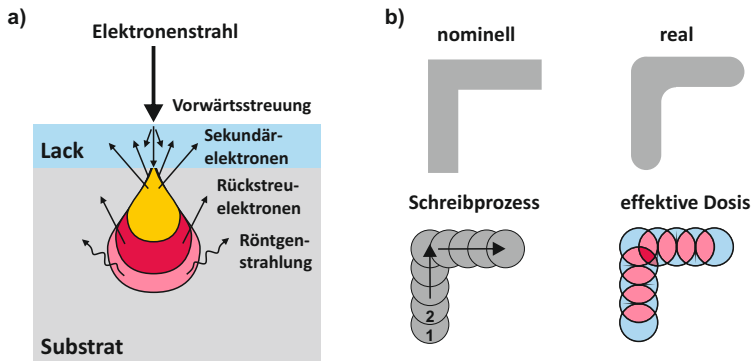


Abbildung 3.3.: a) Schematische Darstellung der Interaktion des Elektronenstrahls beim Auftreffen auf eine Probe. Es entstehen durch Streuprozesse Sekundärelektronen, Augerelektronen und Röntgenstrahlung. Die rückgestreuten Sekundärelektronen erzeugen bei der Lithographie eine Erhöhung der Dosis durch einen stark vergrößerten Interaktionsbereich des Strahls mit dem Lack. Dieses Phänomen wird Proximity-Effekt genannt. b) Veranschaulichung der Auswirkung des Proximity-Effekts auf die resultierende Belichtung im Vergleich mit der nominell erstellten Zielgeometrie. Die Enden einer Stabstruktur erhalten die geringste Dosis (hellblau), Bereiche in Innenkanten die höchste (rot), während andere Bereiche eine mittlere Dosis (magenta) erfahren. Als Resultat sind Enden, Innen- und Außenkanten einer mit Elektronenstrahlolithographie hergestellten Struktur abgerundet.

3.2.3. Proximity-Effekt

Entscheidend für die Auflösung des Systems ist die Dosis, die auf den Lack einwirkt. Die Dosis berechnet sich aus Strahlstrom und Dauer der Belichtung bezogen auf eine Fläche. Der Elektronenstrahl wird sowohl im Lack als auch im Substrat gestreut und der Strahl weitet sich auf. Dabei können die Elektronen beim Stoßen mit dem Lack oder Substratmolekülen vorwärts (engl. *forward scattering*) oder rückwärts (engl. *back scattering*) gestreut werden (siehe Abbildung 3.3a). Es entsteht daher für jede Stelle auf der Probe eine effektive Dosis. Dieses Phänomen wird Proximity-Effekt genannt (engl. *proximity effect* – Nachbarschaftseffekt) (siehe Abbildung 3.3b).

Besonders an Ecken wird der Effekt deutlich. Bereiche rund um die Innenkanten werden mit zu hoher Dosis und die Ecken in Außenkanten mit zu geringer Dosis belichtet. Außerdem entstehen abgerundete Enden. Dies führt zu einem Unterschied zwischen dem eigentlichen Strukturdesign und der entwickelten Strukturierung im Lack. Wie stark der Proximity-Effekt ausgeprägt ist, hängt von der Lackzusammensetzung und -dicke, dem Substrat, dem Strahldurchmesser, der Elektronenenergie und dem Entwicklungsverfahren ab.

Man kann dem Proximity-Effekt auf zwei Arten entgegenwirken. Auf der einen Seite kann die Dosis angepasst werden. Bereiche, die eine zu hohe Dosis erfahren würden, werden mit geringerer Dosis belichtet und umgekehrt. Dazu ist es möglich Monte Carlo Simulationen durchzuführen und eine Proximity-Effekt-Korrektur automatisch berechnen zu lassen. Eine andere Möglichkeit besteht darin die Geometrie der gewünschten Struktur so zu ändern, dass die resultierende entwickelte Lackstruktur der eigentlich gewünschten entspricht. Ganz besonders fällt der Proximity-Effekt bei Strukturierungen an der Auflösungsgrenze des Systems ins Gewicht, da hier intelligente Proximity-Korrekturen oder geschickte geometrische Anpassungen kaum mehr möglich sind.

3.3. Analysemethoden dünner Schichten

Für die Charakterisierung dünner ITO- und Gold-Schichten eignen sich eine Reihe an Methoden: Die optische Transmissionsmessung, die Bestimmung des Flächenwiderstands bzw. der Leitfähigkeit dünner Schichten und die Messung der Rauheit der Oberflächen. Diese Methoden werden im Folgenden kurz erläutert.

3.3.1. Optische Transmissionsmessung

Tritt Licht durch Materie, kann es dort transmittiert, absorbiert, gestreut oder reflektiert werden. Mit Hilfe eines Transmissionsspektrometers kann gemessen

werden, wieviel Licht in Abhängigkeit der Wellenlänge durch eine Schicht transmittiert wird. Ist die zu vermessende Schicht auf einem Substrat aufgebracht, so kann eine Referenzmessung durchgeführt werden, da der Einfluss des Substrats die Ergebnisse verfälscht. Dazu wird nur das reine Substrat vermessen und anschließend dessen Transmissionsgrad aus der gesamten Transmissionsmessung heraus gerechnet. So erhält man den Transmissionsgrad der reinen Schicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

3.3.2. Messung des Flächenwiderstands dünner Schichten

Der elektrische Widerstand einer dünnen Schicht wird durch den Flächenwiderstand dargestellt. Dabei muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Flächenausdehnung in Relation zur Schichtdicke groß ist und der Flächenwiderstand sich homogen über die Schicht verteilt. Dann ist der Flächenwiderstand einer quadratischen Schicht eindeutig bestimmbar und unabhängig von der Größe des Quadrats.

Der Flächenwiderstand kann über eine 4-Punkt-Messung bestimmt werden. Dabei werden vier äquidistante Spitzen, die in einer Geraden angeordnet sind, auf die zu vermessende Schicht gepresst. Über die äußeren Spitzen wird ein Strom I in die Schicht eingepreßt und über die beiden inneren Messspitzen wird die abfallende Spannung U gemessen. Die Trennung von Stromeinprägung und Potentialmessung vermindert den Einfluss des Kontaktwiderstands auf die Messung. Der Flächenwiderstand für eine unendlich ausgedehnte dünne Schicht kann in guter Näherung über folgenden Zusammenhang berechnet werden:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} = 4,53 \cdot \frac{U}{I}. \quad (3.2)$$

Die Einheit des Flächenwiderstands R_{\square} ist Ω . Zur besseren Unterscheidung vom Ohmschen Widerstand wird jedoch Ω/\square (engl. *ohms per square*) verwendet.

Multipliziert man den ermittelten Flächenwiderstand mit der Schichtdicke d , ergibt sich der spezifische Widerstand ρ der Schicht zu:

$$\rho = R_{\square} \cdot d. \quad (3.3)$$

Die elektrische Leitfähigkeit einer Schicht ist der Kehrwert des spezifischen Widerstands. Somit lässt sich die elektrische Leitfähigkeit σ über folgenden Zusammenhang bestimmen:

$$\sigma = \frac{1}{R_{\square} \cdot d}. \quad (3.4)$$

3.3.3. Oberflächenrauheit

Die Rauheit und damit der Grad der Unebenheit einer Oberfläche lässt sich durch unterschiedliche Parameter beschreiben: Durch die mittlere Rauheit R_a , die quadratische Rauheit R_{RMS} oder durch die Rautiefe R_t . Die mittlere Rauheit berechnet sich durch das arithmetische Mittel der Abweichung von der mittleren Höhe. Die quadratische Rauheit berechnet sich aus dem Mittel der Abweichungsquadrate und die Rautiefe aus der Differenz zwischen maximalem und minimalem Rauheitswert. Abhängig von der Anwendung haben die Parameter unterschiedlich starke Aussagekraft.

Im Rahmen dieser Arbeit waren Aussagen über Rauheiten sehr kleiner Flächen notwendig, beispielsweise Bereiche auf dem Substrat auf denen Einzelantennen hergestellt werden sollten. Aber auch die Rauheit der Goldoberfläche dieser Antennen ist von Interesse. Bereiche mit großen Erhebungen oder Vertiefungen spielen eine untergeordnete Rolle, da nur Einzelstrukturen untersucht werden und kein Ensemble oder großflächige Bauteile.

Für diese genannte spezielle Anwendung ist die quadratische Rauheit ideal. Sie berechnet sich mit dem vertikalen Abstand d_i des Messpunkts i von der mittleren Höhe (mit n Messpunkten) wie folgt:

$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^2}. \quad (3.5)$$

3.4. Mikroskopie und Spektroskopie

Zur Analyse von plasmonischen Strukturen kommen verschiedenen Mikroskopiemethoden zum Einsatz. Die Auflösung optischer Mikroskope ist aufgrund des Diffraktionslimits zu gering, um die nanometerskaligen Strukturen abbilden zu können. Mit der Dunkelfeld- und Laserkonfokalmikroskopie können die plasmonischen Antennen jedoch angeregt werden und spektrales Verhalten und Intensität der Streuung der Partikelplasmon-Resonanzen untersucht werden. Mit Hilfe der Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie können die Strukturen jedoch abgebildet werden.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Auflösung optischer Systeme diskutiert und im Anschluss die Grundlagen der verwendeten Mikroskopiemethoden erläutert. Die genauen Mikroskopieanordnungen, Angaben zu den verwendeten Geräten und Parametern werden in Kapitel 4 präsentiert.

3.4.1. Auflösung mikroskopischer Systeme

Aufgrund von Beugungseffekten ist die Auflösung optischer Systeme begrenzt. Es gibt verschiedene Ansätze das Auflösungslimit zu definieren. Ein Maß für die Auflösung ist das Rayleigh-Kriterium. Es besagt, dass zwei Punkte nur dann aufgelöst werden können, wenn der Abstand mindestens so groß ist, dass das Beugungsmaximum gerade im ersten Beugungsminimum des anderen liegt. Das Rayleigh-Kriterium ist vor allem bei Lichtquellen (wie z.B. Quantenpunkte) sinnvoll. Es ergibt sich der Zusammenhang:

$$a_{\min} = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin\Theta}, \quad (3.6)$$

mit a_{\min} als der Abstand, den zwei Lichtquellen mindestens haben müssen, um als getrennt wahrgenommen zu werden. Der Zusammenhang $n \cdot \sin\Theta$ ist die numerische Apertur NA eines Systems und gibt die Objektivanpertur an. n ist der Brechungsindex zwischen Objektiv und Objekt und Θ ist der halbe Öffnungswinkel. Für eine verbesserte Auflösung kann zum Einen eine kleine Wellenlänge verwendet werden. Die Auflösung ist mit blauem Licht um etwa den Faktor zwei besser als mit rotem Licht. Außerdem kann zur Verbesserung der Auflösung die numerische Apertur vergrößert werden. Dies gelingt mit optimierten Ölimmersionsobjektiven mit NA -Werten bis zu 0,95 und erreicht damit nahezu das theoretische Limit von $NA = 1$.

3.4.2. Optische Weitfeld- und Konfokalmikroskopie

In der klassischen Mikroskopie wird eine Probe mit einer Weißlichtquelle, beispielsweise einer Halogenlampe, großflächig beleuchtet. Das Licht der Probe wird über Linsensystemen direkt auf das Auge oder auf einen Detektor, beispielsweise auf eine CCD Kamera (CCD, engl. *charge coupled device*), abgebildet und dabei wird das Bild vergrößert. Die Konfokalmikroskopie bietet gegenüber der klassischen Weitfeldmikroskopie eine Reihe an Vorteilen.

Das konfokale Prinzip (siehe Abbildung 3.4) wurde erstmals 1957 von M. Minsky zum Patent angemeldet [74]. Es beruht auf einer räumlichen Filtertechnik in Anregung und Detektion und einer daraus folgenden Punktbeleuchtung der Probe. Dadurch werden Emissionen, die außerhalb der Fokusebene entstehen, ausgeblendet und tragen am Detektor nicht zu einem optischen Signal bei. Kondensorlinse und Objektiv sind so angeordnet, dass sie einen gemeinsamen Brennpunkt haben.

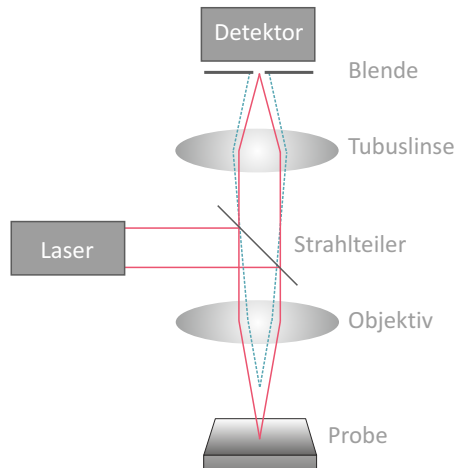


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des Prinzips eines Konfokalmikroskops. Durch eine räumliche Filterung erreichen nur Lichtstrahlen aus der Fokusebene den Detektor.

Als Lichtquelle werden fast nur Laser verwendet, da sie eine kohärente, monochromatische Lichtquelle hoher Intensität darstellen. Da nur ein kleiner Bereich einer Probe abgebildet wird, ist in einem Konfokalmikroskop auch immer eine Scanning-Technologie implementiert. Entweder scannt der Laserstrahl über die Probe oder der Laserfokus bleibt fest und die Probe wird bewegt. Die Abbildungen von Konfokalmikroskopen sind schärfer, kontrastreicher und durch ein Scannen des Fokusses über der Probe in allen drei Raumrichtungen lassen sich sogar Tiefeninformationen einer Probe gewinnen. [75]

3.4.3. Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops gelingt es, extrem kleine Strukturen in der Größenordnung von wenigen Nanometern abzubilden. Ein Elektronenstrahl rastert die Probe nach und nach ab. Die von der Probe gestreuten

Elektronen und entstehenden Sekundärelektronen werden von einem Detektor aufgefangen und ein Bild der Probe kann zusammengesetzt werden (siehe auch 3.2). Da sich die Probe aufgrund des Elektronenstrahls schnell auflädt und eine Abbildung dadurch unmöglich wird, ist eine zwingende Voraussetzung an die Probe, dass sie elektrisch leitfähig ist. Als Detektoren kommen in der Regel InLens und SE2 Detektoren zum Einsatz. Der InLens Detektor ist in der Achse des Elektronenstrahls angebracht und eignet sich besonders gut, um Materialunterschiede bei einer Probe darzustellen. Wohingegen der SE2 Detektor sich seitlich in der Vakuumkammer befindet und eher für ein plastischeres Bild geeignet ist und Aufladungseffekte der Probe nicht so stark ins Gewicht fallen.

Für die Rasterelektronenmikroskopie werden Beschleunigungsspannungen von ca. 5 – 7 kV und Aperturen von 10 – 20 μm verwendet. Je größer die Spannung ist desto besser ist die Auflösung der Abbildung aber desto schlechter ist der Kontrast. Auch die Apertur verhält sich ähnlich. Bei kleinerer Apertur erzielt man eine bessere Auflösung aber weniger Elektronen werden detektiert. Es gilt daher immer einen Kompromiss für auf die Probe abgestimmte optimale Abbildungsparameter zu finden. Zusätzlich müssen für eine gute Abbildung das Rasterelektronenmikroskop sorgfältig justiert, die Elektronenkanone und die Apertur korrekt angeordnet, die Bildhelligkeit und der Kontrast eingestellt, der Fokus optimiert und Abbildungsfehler wie Stigmatation korrigiert werden.

3.4.4. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope und wurde erstmals 1986 von Binning et al. [76] veröffentlicht. Das Funktionsprinzip eines Rastermikroskops ist in Abbildung 3.5a schematisch dargestellt. Bei einem Rasterkraftmikroskop (AFM, engl. *atomic force microscope*) dient die mechanische Auslenkung z eines Cantilevers (engl. *cantilever*, Messnadel) dazu, mit nanoskaliger Genauigkeit physikalische Informationen einer Oberfläche zu extrahieren. Ein Cantilever ist eine flexible Blattfeder, die an einer Seite auf einem

Chip fixiert ist. Für gewöhnlich wird dieser aus einem harten Material wie Silizium oder Siliziumverbindungen hergestellt, um Verformungen zu vermeiden.

Am Cantilever selbst ist eine feine Messspitze angebracht, deren Wechselwirkung mit der Probe gemessen wird, insbesondere Kräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche. Bei einer Messung wird mit dem Cantilever Zeile für Zeile einer Probe abgerastert und über die Ablenkung des Cantilevers auf verschiedene Eigenschaften der Probe geschlossen. Man kann beispielsweise die Topographie und somit ein dreidimensionales Abbild der Probe generieren, aber auch elektrostatische, mechanische, magnetische und optische Informationen können gewonnen werden. Für eine hohe laterale Auflösung eines AFMs werden Piezomotoren verwendet. Über sie werden die vertikale Rasterung und die laterale Verschiebung des Cantilevers gesteuert.

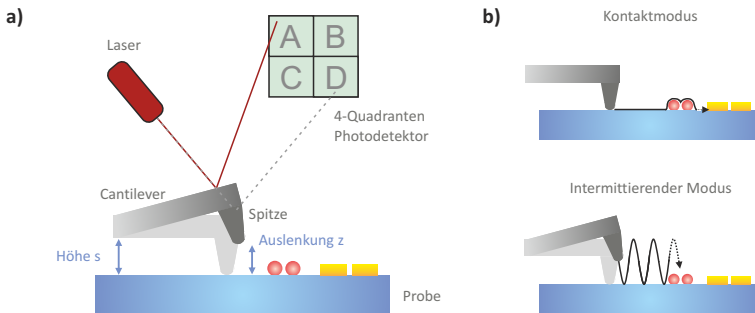


Abbildung 3.5.: a) Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterkraftmikroskops. b) Das AFM kann in den Betriebsmodi „Kontaktmodus“ oder „Intermittierender Modus“ betrieben werden.

Zur Detektion der Cantileverauslenkung wird meist ein Lasersystem verwendet. Ein Laserstrahl wird auf die Rückseite des Cantilevers ausgerichtet und das reflektierte Signal auf eine Vierquadranten-Photodiode gelenkt. So können bereits kleine Änderungen der Cantileverausrichtung zuverlässig in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Um die Reflexion zu verbessern, wird eine

Reflexionsschicht, kann beispielsweise Aluminium, auf die Rückseite aufgedampft werden

Zur Abbildung stehen verschiedene Betriebsmodi zur Verfügung. Ein AFM kann in der Regel im Kontaktmodus und im intermittierenden Kontaktmodus betrieben werden (siehe Abbildung 3.5b). Im einfachsten Fall, dem Kontaktmodus, wird mit der Messspitze über eine Oberfläche gerastert. Ändert sich die Höhe, ändert sich auch die Kraft. Für gewöhnlich wird aber ein Regelkreis bei AFM Messungen verwendet. Über eine Feedbackschleife wird eine Basishöhe s des Cantilevers über der Probe angepasst, so dass immer eine gleiche Kraft auf die Spitze ausgeübt wird. Bei Erhöhungen wird also die Basis leicht angehoben, bei Vertiefungen abgesenkt. Für den Regelkreis kommt ein PI-Regler (engl. *proportional-integral*) zum Einsatz. Fortlaufend wird zwischen Istwert und Sollwert verglichen und die Basisposition des Cantilevers entsprechend angepasst. Man nennt dieses Messverfahren auch „Konstante-Kraft“. Es kann aber auch die Auslenkung des Cantilevers als Regelgröße verwendet werden, dann spricht man vom „Konstante-Höhe“ Verfahren, da die Höhe auf einen konstanten Wert geregelt wird.

Eine weitere Möglichkeit das AFM zu betreiben ist der intermittierende Modus. Dabei wird der Cantilever in eine Schwingung mit einer bestimmter Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz versetzt. In der Regel liegt die Frequenz im Bereich einiger hundert Kilohertz. Der Regelkreis wird nun dazu verwendet die Sollamplitude des Schwingungssystems zu erhalten. Da die Spitze die Probe immer nur kurzzeitig berührt, sind die Kräfte bei dieser Methode im Vergleich zum Kontaktmodus gering und sowohl Cantilever als auch Probe werden geschont. Zusätzlich kann bei diesem Verfahren noch der Phasenunterschied zwischen treibender Frequenz und gemessener Frequenz abgebildet werden. Eine Abbildung des Phasensignals kann dabei wertvolle Informationen über Oberflächeneigenschaften liefern, da die anziehenden und abstoßenden Kräfte auch von der Oberflächenbeschaffenheit und nicht nur von der Topographie abhängen. Der Vollständigkeit wegen sind hier noch der Nicht-Kontakt-Modus

und der Kraftmodulations-Modus zu nennen, die aber beide eine eher unbedeutende Rolle spielen und hier nicht zum Einsatz kommen.

In Abbildung 3.6a sind die Bereiche der unterschiedlichen Betriebsmodi eines AFM in einem Kraft-Abstands-Diagramm dargestellt.

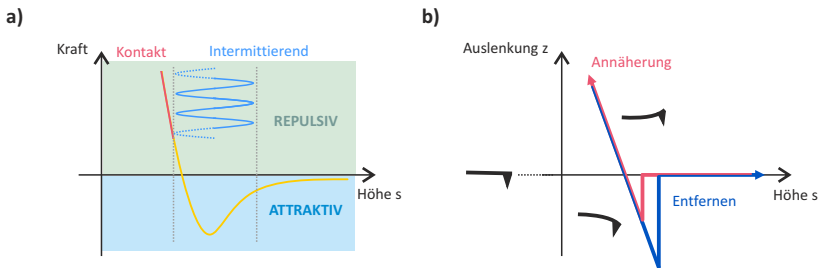


Abbildung 3.6.: a) Kraft-Abstands-Diagramm eines Rasterkraftmikroskops. In der Übersicht sind die jeweiligen Bereiche der Betriebsmodi und die wirkenden Kräfte gekennzeichnet. b) Cantileverauslenkung in Abhängigkeit des Abstands bei Annäherung und Entfernen. (Grafiken aus JPK Handbuch adaptiert.)

In Abbildung 3.6b ist schematisch dargestellt, wie sich die Auslenkung z des Cantilevers aus der Ruheposition (und damit die Kraft) mit der Höhe s über der Probe verändert. Ab einer bestimmten Annäherung (rote Linie) springt der Cantilever schlagartig auf die Probenoberfläche. Wird die Höhe weiter verringert, so erhöht sich die Auslenkung proportional dazu. Beim Entfernen (blaue Linie) wird der Kontakt zur Probe durch Adhäsionskräfte länger gehalten, bis der Cantilever schlagartig den Kontakt zur Probe verliert. Bei Annäherung und Entfernen des Cantilevers ist in den Kontaktbereichen ein linearer Verlauf der Auslenkung nach dem Hook'schen Gesetz zu erkennen.

Für jede Anwendung muss der passende Cantilever ausgewählt werden. Der Spitzenradius und der Öffnungswinkel am Spitzenende haben einen großen Einfluss auf die maximale vertikale Auflösung. Besonders bei der Abbildung

steiler Flanken spielt der Radius der Spitze eine Rolle. Je größer dieser ist, desto mehr verwischt die Kante (siehe Abbildung 3.7a). Mathematisch ist diese Abbildung eine Faltung aus Spitzengeometrie und Probenoberfläche. Der Öffnungswinkel ist darüber hinaus entscheidend bei der Vermessung von engen Gräben, besonders bei hohen Aspektverhältnissen zwischen Grabentiefe und -breite (siehe Abbildung 3.7b). Typische Cantilever haben Spitzenradien von ca. 10 nm, die Form der Spitze ist häufig die einer Pyramide.

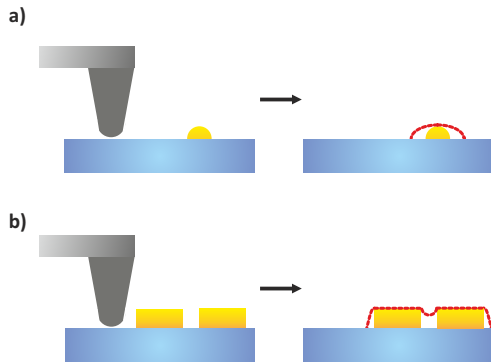


Abbildung 3.7.: Abbildungsfehler bei der Rasterkraftmikroskopie. Einfluss der Cantileverform auf die Abbildungsqualität bei steilen Kanten (a) und bei engen Spalten (b).

Üblicherweise behandelt man die Funktionsweise von Cantilevern analog zu Federn. Auch bei einem Cantilever gilt das Hook'sche Gesetz:

$$F = -D_{\text{Can}} \cdot z. \quad (3.7)$$

Zwischen der Cantilerauslenkung z und der Kraft F , die für diese Auslenkung nötig ist besteht ein linearer Zusammenhang über die Federkonstante D_{Can} . Im Handel kann man Cantilever aus verschiedenen Materialien und Formen mit Federkonstanten zwischen ca. $0,01 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ und $50 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ kaufen. Entsprechend der Probenoberfläche und des gewünschten Abbildungsmodus muss ein Cantilever

mit geeigneter Federkonstante gewählt werden. Die Resonanzfrequenz f_0 eines Cantilevers ergibt sich aus der allgemein bekannten Schwingungsgleichung eines harmonischen Oszillators zu:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{Can}}}{m_0}}. \quad (3.8)$$

Die Resonanzfrequenz hängt somit von der Federkonstanten K und von der effektiven Masse m_0 ab. Letztendlich ist die geeignete Cantileverwahl immer ein Abwägen zwischen einer gewünschten hohen Resonanzfrequenz und einer hohen Federkonstanten, um unvermeidbare Vibrationen im niederen Frequenzbereich zu minimieren und einem möglichst weichen Cantilever, um bei hoher Auslenkung die Messsensitivität zu erhöhen. Für eine weiterführende Darstellung der Rasterkraftmikroskopie gibt es zahlreiche Bücher wie beispielsweise [77, 78].

3.4.5. Spektroskopie

Zur spektralen Charakterisierung von Licht, muss dieses über ein dispersives oder diffraktives Element im Raum spektral aufgespaltet werden und auf einen Detektor gelenkt werden. In Abbildung 3.8 ist schematisch ein Spektrometer in Czerney-Turner Anordnung dargestellt.

Hier tritt Licht durch einen Eingangsspalt ins Spektrometer ein und wird von einem Konvexspiegel kollimiert auf ein Gitter reflektiert. Dieses zerlegt das Licht in sein Spektrum und über einen zweiten Spiegel werden die einzelnen Wellenlängen räumlich getrennt auf einen Detektor abgebildet. Die spektrale Auflösung ist abhängig vom Gitter, vom Ein- und Ausgangsschlitz, von Bildaberrationen und von der Vergrößerung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spektrometer in dieser Anordnung verwendet. Es enthält ein geblazetes Reflexionsgitter.

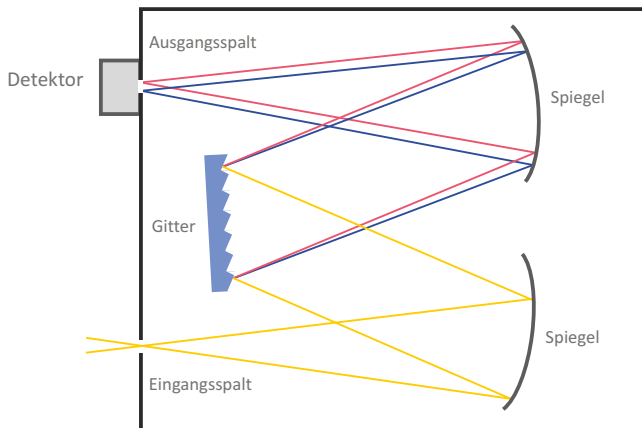


Abbildung 3.8.: Spektrometer in Czerny-Turner Anordnung. Das Licht wird durch ein Gitter spektral aufgespalten und mit Spiegeln auf einen Detektor abgebildet.

Bei der Fluoreszenzspektroskopie wird eine Probe zum Fluoreszieren angeregt, entweder mit breitbandiger Lichtquellen oder mit einem Laser. Das Anregungslicht wird gefiltert und die Fluoreszenzspektren können untersucht werden.

4. Komplementäre optische und topographische Mikroskopie

Dieses Kapitel stellt die Kombination mehrerer Mikroskopiemethoden zu einer umfassenden Mikroskopieplattform für Nanoantennen vor. Zur Charakterisierung der optischen Antennen stehen eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung. Als optische Methoden kommen die Dunkelfeld- und die Konfokalmikroskopie zum Einsatz. Mit der Rasterelektronen- und der Rasterkraftmikroskopie können ein zweidimensionales Bild aufgenommen sowie die Topographie der Antennen vermessen werden.

Nach einer einführenden Beschreibung der optischen Charakterisierungsmethoden wird die implementierte hochauflösende Mikroskopiemethode (Superresolution optical fluctuation imaging, SOFI) beschrieben. Mit Hilfe von SOFI konnte eine verbesserte optische Auflösung der Abbildung kolloidaler Quantenpunkte erreicht werden.

Darüber hinaus wird am Ende des Kapitels ein neu entwickelter komplementärer Messvorgang beschrieben. Dieser ermöglicht eine simultane Rasterkraft- und SOFI-Mikroskopie oder auch eine gleichzeitige Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie. Hierzu wird ein Verfahren zur präzisen Überlagerung des Laserfokus mit der Cantileverspitze des Rasterkraftmikroskops. Teile dieses Kapitels wurden in [79, 80] veröffentlicht.

4.1. Messaufbau und Charakterisierungsmethoden

Da in dieser Arbeit ausschließlich nanoskalige Strukturen untersucht wurden, war es aufgrund des Auflösungslimits nicht möglich, die Qualität der hergestellten Proben mit einfachen Mitteln wie der Lichtmikroskopie zu untersuchen. Um dennoch den Erfolg der Antennenherstellung und der Verteilung von Quantenpunkten auf einem Substrat verifizieren zu können, wurden Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) verwendet. Insbesondere das REM liefert detaillierte zweidimensionale Abbildungen der real hergestellten Strukturen und ermöglicht so in einigen iterativen Herstellungsprozeduren das Finden der optimalen Herstellungsparameter. In Ref. [81] wurde gezeigt, dass es besonders beim Vergleich von Simulationen und Experiment relevant ist, wie realistisch eine Antenne im Simulationsmodell der real hergestellten Antennengeometrie nachgebildet wird. Rechtwinklige Außen- und Innenkanten sind mittels Elektronenstrahlolithographie durch die Auflösungsbegrenzung kaum herstellbar. Stattdessen sind die Ecken abgerundet. Besonders am Rand des Antennenspalts, dem Ort höchster Feldverstärkung, hat diese Abrundung entscheidenden Einfluss auf das Resonanzverhalten der Antenne. Mit Hilfe der REM Bilder kann auch die passende Dosis für die Lithographie gefunden werden, so dass die realen Strukturen möglichst genau in ihrer Form aber auch in ihren Abmessungen der nominell beabsichtigten entsprechen. Diese Dosis ist keine Konstante im Antennenherstellungsprozess. Vielmehr hängt sie sowohl minimal von den aktuellen experimentellen Bedingungen ab (z.B. genaue Schichtdicke des Lacks, Alter der Kathode), aber auch von der Geometrie der gewünschten Belichtung im Lack. So ist beispielsweise für eine Antenne, die aus einem einfachen Rechteck besteht, eine geringere Dosis notwendig als bei einer L-Antenne. Dies ist hauptsächlich auf den Proximity-Effekt zurückzuführen.

Aber auch mit dem AFM war eine Abbildung der Antennengeometrie möglich, insbesondere die Information über die Antennenhöhe konnte hiermit gewonnen

werden. Für eine hohe x-/y-Auflösung war man durch eine Messspitzengröße des AFM Cantilevers beschränkt, da diese stets durch die Faltung der Spitzegeometrie mit der Probe limitiert ist. Es wurden hauptsächlich Spitzen mit durchschnittlichen Radien von 10 nm verwendet, was in der Größenordnung der Antennen liegt. Besonders der Antennenspalt ist mit dieser Methode aufgrund seiner kleinen Größe und steilen Flanken nur sehr eingeschränkt abbildbar. Dennoch konnten mit neuen Messspitzen und passender Parameterwahl für die Messgrößen des AFMs sehr detaillierte Bilder optischer Antennen und von Quantenpunkten gemacht werden.

4.1.1. Optische Charakterisierung der Nanostrukturen

Für die optischen Experimente standen mehrere Charakterisierungsmethoden zur Verfügung, die in einem speziell konzipierten Aufbau kombiniert waren. Der ursprüngliche Aufbau wurde von allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe stetig verbessert und ergänzt. In Abbildung 4.1 ist schematisch der komplette Messaufbau dargestellt. Basis des Aufbaus ist ein invertiertes Lichtmikroskop (Axio Observer, Zeiss), das mit verschiedenen Objektiven ausgestattet werden kann. Es wurden Standardobjektive der Vergrößerung 40 bzw. 63 und ein Öl-Immersionsobjektiv (Plan-Apochromat, Zeiss) mit der Vergrößerung 100 und hoher numerischer Apertur ($NA = 1,46$) verwendet. Bei der Verwendung des Öl-Immersionsobjektivs wurde zwischen Objektiv und Objektträger zur Brechungsindexanpassung ein dünner Film Immersionsöl aufgebracht (ImmersolTM 518F, $n = 1,518$, Zeiss). Auf einem Objektisch (TAO stage, JPK Instruments Berlin) konnten die Proben in einem entsprechenden Probenhalter befestigt werden. Mittels Mikrometerschrauben war manuell eine Grobjustierung der Probenposition über dem Objektiv möglich. Mit Hilfe von Piezoaktoren, die über eine Software ansteuerbar waren, konnte die Probe sehr präzise positioniert werden. Meist wurde damit eine x-/y-Positionierung durchgeführt, aber auch eine präzise z-Positionierung entlang der optischen Achse war möglich.

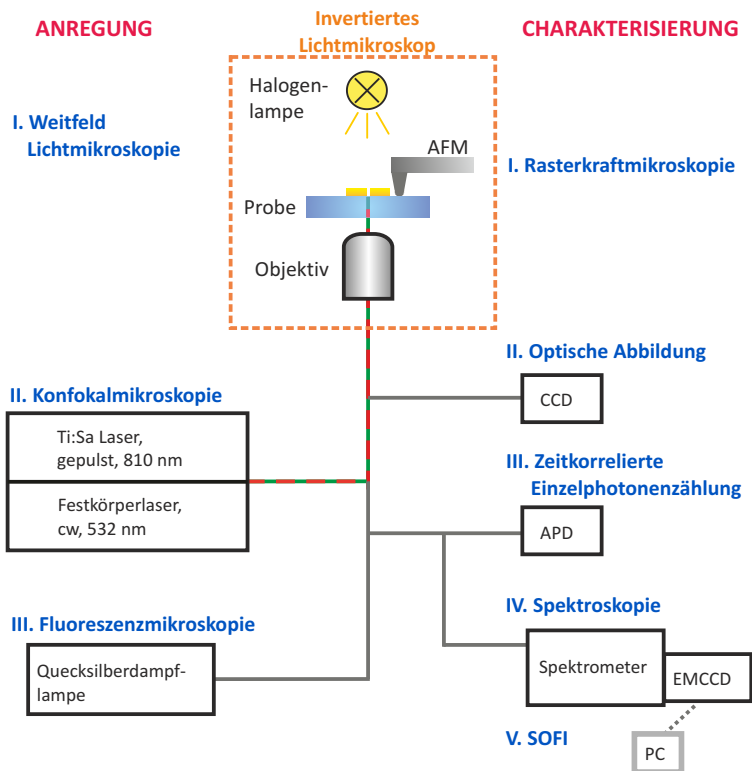


Abbildung 4.1.: Schema des optischen Charakterisierungsmessplatzes für optische Antennen und Quantenemitter.

Die optischen Antennen und Quantenpunkte wurden auf Deckgläsern hergestellt und untersucht. Diese waren mit nur 170 μm sehr dünn und die Prozessierungsschritte mussten vorsichtig durchgeführt werden, um ein Splintern oder Brechen zu vermeiden. Sie wurden verwendet, da optische Mikroskopobjektive meist auf diese Glasdicke optimiert sind und somit eine optimale optische Abbildung gewährleistet war.

Der Aufbau ermöglichte drei optische Mikroskopietechniken, Weitfeldmikroskopie, Dunkelfeldmikroskopie und Konfokalmikroskopie. Für die Detektion standen eine Farb-CCD Kamera, ein Gitterspektrometer (Spectra Pro 2500i, Princeton Instruments Acton) mit angeschlossener hochsensitiver EMCCD Kamera (engl. *electron multiplying charged coupled device*, Andor iXon, Andor Technology) oder Lawinenphotodioden (APD, engl. *avalanche photo diode*, SPCM-AQR-14, Perkin Elmer) zur Verfügung. Darüber hinaus konnte der Messkopf eines AFM in den Aufbau integriert werden, der von den optischen Charakterisierungsmöglichkeiten unabhängig AFM Messungen an den Proben ermöglichte. Besonders hervorzuheben ist auch die Möglichkeit, simultan Konfokalmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie zu betreiben.

4.1.1.1. Weitfeldmikroskopie

Weitfeldmikroskopie diente hauptsächlich einer Orientierung auf der Probe. Dabei beleuchtet eine im Mikroskop integrierte Halogenleuchte das Substrat im Durchlichtmodus und eine Abbildung wird auf einer der CCD-Kameras generiert. Dunkelfeldmikroskopie wurde verwendet, um von Antennen gestreutes Licht spektral zu untersuchen.

4.1.1.2. Dunkelfeldmikroskopie und -spektroskopie

Bei der Analyse im Dunkelfeld wird im Gegensatz zur Weitfeldmethode nicht das durch die Probe transmittierte Anregungslicht betrachtet, sondern das

von der Probe gestreute Licht. Der Aufbau ist in Abbildung 4.2a schematisch dargestellt, Abbildung 4.2b zeigt ein Foto des Probenstischs und des Dunkelfeldkondensors.

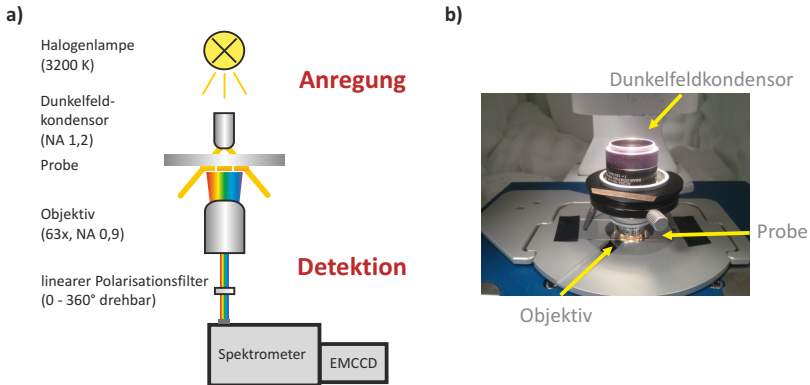


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Dunkelfeld-Spektroskopie. Das spektral weiße Anregungslicht der Mikroskoplampe wird über einen Kondensor unter einem großen Winkel auf die Probe gelenkt, während der zentrale Lichtbereich ausgeblendet bleibt. Das von der Probe gestreute Licht, in diesem Fall die spektral charakteristische Farbe der jeweiligen Antennenresonanz, wird von einem Objektiv aufgefangen und das Spektrum wird mit einem Spektrometer und angeschlossener sensibler EMCCD Kamera detektiert. Das Anregungslicht kann aufgrund des zu großen Winkels nicht vom Objektiv eingesammelt werden. Der Polarisationsfilter vor dem Spektrometereingang erlaubt die Spektren polarisationsselektiv zu untersuchen.

Zwischen der Lichtquelle und der Probe wird ein Dunkelfeldkondensor eingebracht. Dieser bewirkt, dass das Anregungslicht unter einem großen Winkel auf die Probe trifft. Das verwendete Objektiv hingegen muss eine kleinere numerische Apertur als die des Kondensors haben, so dass im Objektiv kein Anregungslicht sondern nur gestreutes Licht von der Probe aufgesammelt wird. Da eine Probe, die nicht streut, in der Detektion schwarz erscheint, wird diese Methodik Dunkelfeld genannt. Innerhalb dieser Arbeit wurde die Probe kopfüber oberhalb des 63×Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0,9 aufgelegt. In

der Regel wurde das Deckglas hierzu mit einem Tropfen Immersionsöl auf einen Objektträger aufgeklebt. Auf die oben liegende Glasseite des Objektträgers wurde etwas Immersionsöl aufgebracht und ein Dunkelfeldkondensor (Leitz Wetzlar, $NA = 1,2$) aufgelegt. Die integrierte Mikroskopleuchte wurde auf eine Farbtemperatur von 3200 K gestellt und das von den Nanostrukturen gestreute Licht wurde mit einem Spektrometer untersucht, um so die spezifischen Antennenresonanzen zu ermitteln. Ein bei 600 nm geblazetes Gitter mit 50 Linien pro mm ermöglichte in Kombination mit der EMCCD Kamera, die eine Auflösung von 512×512 Pixel² bei einer Pixelgröße von $16 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$. Dabei konnte die mittlere Wellenlänge frei eingestellt werden und in 0. Ordnung wurde das Gitter auch zur Abbildung der Strukturen verwendet. Vor dem Spektrometer konnte ein Polarisationsfilter (Extinktionsverhältnis von 10^6 - 10^8 bei einer Transmission von 500 nm - 1500 nm) in den Aufbau integriert werden. Durch Drehung des Filters konnte zwischen den einzelnen Polarisationsrichtungen selektiert werden.

Bei der Auswertung der Spektren ist es notwendig, die Systemfunktion des Aufbaus zu berücksichtigen. Angefangen mit einer spektral abhängigen Intensitätsverteilung der Halogenlampe bis über spektral unterschiedliche Transmissionseigenschaften des Objektivs und der Spiegel bis hin zu einer spektral abhängigen Empfindlichkeit des Spektrometergitters und der Kamera überlagert sich die Systemfunktion mit dem Spektrum der Nanostrukturen. Die detektierten Antennenspektren müssen daher normiert werden. Dazu wird der Bildhintergrund abgezogen und durch diesen geteilt. Insbesondere im langen Wellenlängenbereich würde das Vernachlässigen der spektralen Abhängigkeit des Systems zu erheblichen Fehlern führen.

In Abbildung 4.3a ist eine typische Aufnahme der Streuung rasterartig angeordneter optischer Antennen im Dunkelfeld dargestellt. In Abbildung 4.3b sieht man die spektrale Abbildung einer im Dunkelfeld angeregten Antennenspalte. Es konnten somit immer mehrere Spektren gleichzeitig aufgenommen und daraus einzelne Spektren extrahiert werden.

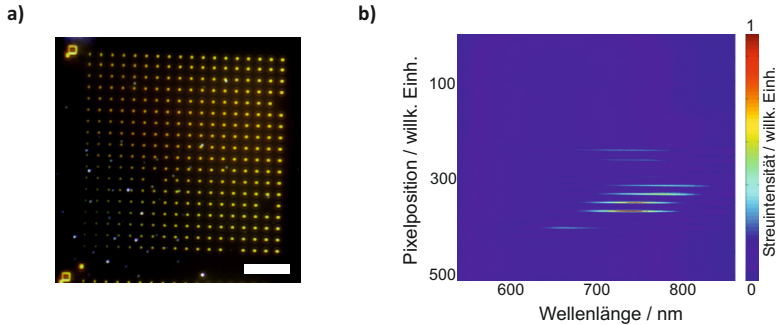


Abbildung 4.3.: a) Typische Abbildung der Streuung im Dunkelfeld einer Probe mit rasterartig angeordneten verschiedenen optischen Antennen. (Maßstabsbalken: 20 μm) b) Darstellung der aufgenommenen Spektren einer Antennenspalte.

4.1.1.3. Konfokalmikroskopie und -spektroskopie

Das invertierte Mikroskop konnte nicht nur zur Weitfeldmikroskopie sondern auch für die Konfokalmikroskopie eingesetzt werden. Hierzu standen ein grüner Dauerstrich Festkörperlaser (Abbildung 4.4a) mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm und ein gepulster Titan:Saphir-Laser (Ti:Sa-Laser, Coherent Mira) (Abbildung 4.4b) mit einer Emissionswellenlänge von 810 nm, Pulsbreite von 500 fs und Repetitionsrate von 76 MHz zur Verfügung. Da eine Laserscannung zur Charakterisierung optischer Antennen nicht geeignet ist, wurde ein Mikroskop verwendet, bei dem die Probe piezogesteuert verfahrbar ist und so das Laserabrastern realisiert. Die Probe wird mit dem Laser konfokal angeregt und die Lichtemission der Probe wird durch das selbe Objektiv zurück zum Detektor gelenkt. Als Detektor waren APDs und ein Spektrometer mit angeschlossener EMCCD Kamera vorhanden. Mit Hilfe eines Klappspiegels konnte zwischen beiden Detektionsarmen gewechselt werden. Darüber hinaus befanden sich zusätzlich Kantenfilter im Detektionsarm, um das anregende Laserlicht zu filtern (Semrock RazorEdge 785RU-25 für die Ti:Sa Anregung). Optional

konnten zur Einstellung der Polarisation sowohl im Anregungs- als auch im Detektorarm Polarisationsfilter und Wellenlängenplättchen eingesetzt werden. Es konnte im Anregungskanal zirkular bzw. linear polarisiertes Licht eingestellt werden und im Detektionskanal wurde mit einem linearen Polarisationsfilter die Polarisationsrichtung selektiert.

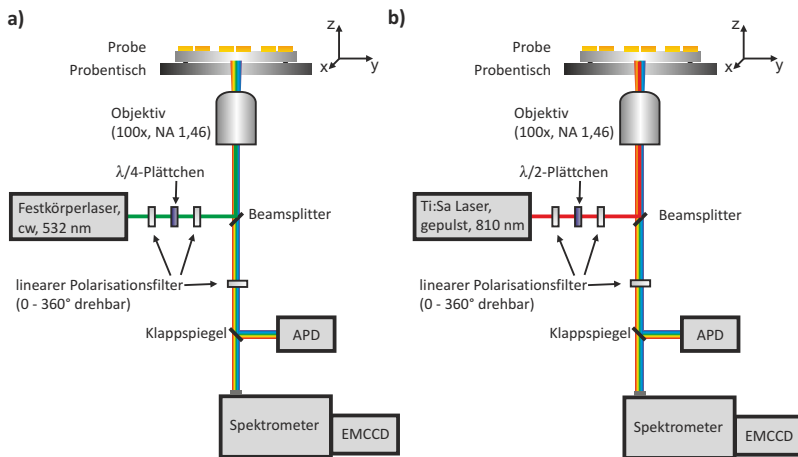


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der konfokalen Mikroskopie und Spektroskopie optischer Antennen, a) bei Anregung mit einem Festkörperlaser (532 nm) und b) bei Anregung mit einem gepulsten Ti:Sa-Laser (810 nm).

Zur Charakterisierung optischer Antennen wurde zunächst in einem iterativen Verfahren ein $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ Bereich gescannt und über die APD ein Intensitätsbild aufgenommen. Dabei müssen sowohl die Laserintensität (wählbar über diverse optische Dichte-Filter in der Anregung) als auch der Fokus sorgfältig justiert werden. Eine praktikable Vorgehensweise ist es, zunächst im Durchlicht einen Antennenbereich mit Markerstruktur zu suchen und dann diesen mit hoher Laserintensität konfokal abzubilden und den Fokus korrekt einzu-

stellen. In einem zweiten Schritt werden bei niedriger Laserleistung kleinere Bereiche mit Antennen gescannt und fokussiert. Im Idealfall findet man die kleinstmögliche Anregungsleistung, mit der die Antennen noch abbildbar sind. Bei höheren Laserleistungen besteht die Gefahr, dass die Strukturen schmelzen [59]. Durch die aus den Partikelplasmonresonanzen stark konzentrierten Feldintensitäten können vor allem bei resonanten Antennen lokal sehr hohe Temperaturen entstehen. Doch auch nichtresonante Strukturen können bei zu hoher Leistung schmelzen. In Abbildung 4.5 sind quadratische typische Markerstruktur mit Seitenlängen im Mikrometerbereich zur Demonstration der Hitzeentwicklung dargestellt. Das linke Bild zeigt eine Aufnahme vor, das rechte nach dem Abscannen mit einem gepulsten Ti:Sa-Laser mit zu hoher Leistung. Die Markerstrukturen wurden hierbei zerstört.

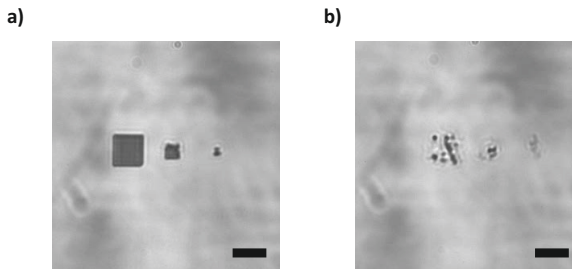


Abbildung 4.5.: Vergleich einer Markerstruktur a) vor und b) nach der Konfokalanregung mit einem gepulsten Ti:Sa-Laser. Durch eine zu hohe Anregungsleistung ist die Goldstruktur geschmolzen bzw. wurden vollständig evaporisiert. (Maßstabsbalken: 5 μm)

Nach Erhalten eines räumlichen Intensitätsbilds der Probe wurden mit dem Laser ausgewählte Probenstellen angeregt. Das Emissionslicht wurde über ein Spektrometer (geblaztes Gitter 600 nm, 50 Linien pro mm) auf die detektierende EMCCD Kamera gelenkt und spektral untersucht. Das Spektrum ist abhängig von der genauen Position des Anregungsfokus in Relation zur Antenne. Statt einer festen Position für die Laseranregung wurde jeweils ein kleiner Bereich

von etwa $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ dauerhaft gescannt und ein Spektrum aufgenommen. So wird leicht über einen kleinen Anregungsbereich gemittelt und ein lokales thermisches Erhitzen der Antenne kann ausgeschlossen werden, wenn die Spektren auch nach mehrfacher Aufnahme reproduzierbar sind. Im Falle eines Schmelzens der Struktur kann man deutlich eine Veränderung des Spektrums beobachten (siehe Abbildung 4.6). Das Verschieben des Lumineszenzspektrums in Abhängigkeit des Schmelzens wurde von Yorulmaz et al. [32] analysiert.

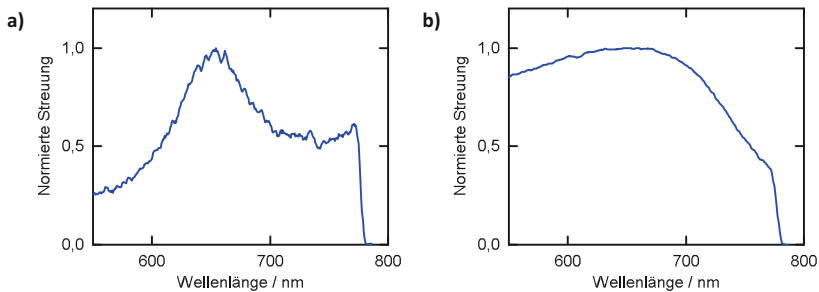


Abbildung 4.6.: a) Spektrum einer optischen Antenne unter Laseranregung, b) Spektrum der gleichen Antenne nach Anregung mit zu hoher Laserleistung, was zu einem Schmelzen der Struktur führte.

Eine weitere Herausforderung ergibt sich aus der großen Spannweite der benötigten Laserleistung, abhängig davon, ob resonante oder nichtresonante Antennen angeregt werden sollen. Je weiter die Wellenlänge des Anregungslasers von der Resonanzwellenlänge entfernt ist, desto größer ist die benötigte Anregungsleistung. Der Unterschied kann hier bis zu zwei Größenordnungen betragen.

Doch nicht nur die Anregungsleistung zum Abbilden der optischen Antennen ist schwierig, sondern auch die Anregungsleistung zur Abbildung von Quantenpunkten muss sorgfältig gewählt werden. Bei zu hoher Leistung kommt die Fluoreszenzintensität der Quantenpunkte in einen Sättigungsbereich (siehe Abbildung 4.7). Darüber hinaus ist auch die Scangeschwindigkeit bei der

Abbildung der Quantenpunkte relevant (siehe Abbildung 4.8), auch sie muss angepasst werden.

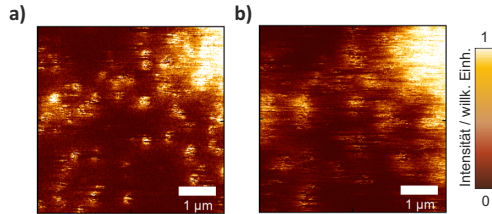


Abbildung 4.7.: Vergleich der Lumineszenz von Quantenpunkten bei a) optimaler und bei b) hoher Anregungsleistung. Bei der Variation der Anregungsleistung der Lumineszenz von Quantenpunkten wird ab einer bestimmten Leistung ein Sättigungsbereich erreicht.

Die optische Vermessung von Hybridsysteme aus Quantenpunkten und optischen Antennen durch Laseranregung ist äußerst komplex und es müssen somit immer bestmögliche Anregungsparameter – Laserleistung, Polarisierung, Scangeschwindigkeit – gefunden werden.

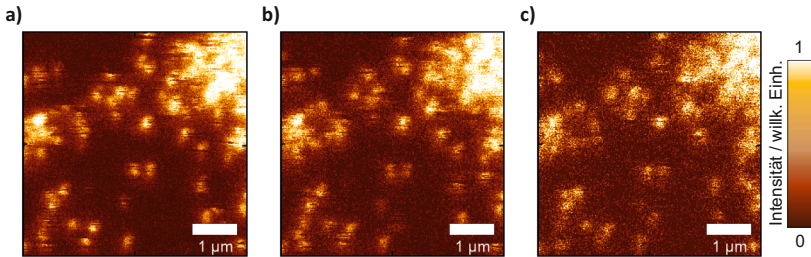


Abbildung 4.8.: Die Scangeschwindigkeit des Konfokalmikroskops bei der Abbildung fluoreszierender Quantenpunkten muss optimiert werden. a) Zu niedrige, b) geeignete, c) zu hohe Scangeschwindigkeit.

Zusammenfassend müssen konfokale Messungen an optischen Antennen und Quantenpunkten sehr sorgfältig geplant und organisiert werden. Für polarisati-

onsensitive Messungen muss die Polarisierung vollständig kontrollierbar sein, die jeweilige Ausrichtung der Polarisation von Laserlicht und Probenemission muss zu jedem Zeitpunkt bekannt sein und optische Bauteile mit Vorzugsrichtungen in der Polarisation möglichst ausgetauscht werden. Weiter muss bei der Detektion die Abbildung gleichzeitig sowohl auf den APDs als auch auf dem Spektrometer im Fokus sein. Nur so kann zwischen der Intensitäts- und Spektrumsaufnahme gewechselt werden ohne den Fokus nachjustieren zu müssen.

4.2. Superresolution Optical Fluctuation Imaging

Einzelphotonenexperimente erfordern eine exakte Zuordnung der Lokalisierung eines Emitters zu dessen optischem Signal. Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie ermöglichen die präzise Lokalisierung einzelner Quantenemitter. Darüber hinaus ist es zwingend erforderlich auch die exakte Anzahl an Emittlern zu kennen, die zu einem Signal beitragen. Quantenpunkte zeichnen sich durch ihre hohen Emissionsintensitäten und Photostabilität aus und sind für solche Experimente die idealen Kandidaten. Quantenpunkte haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 10 nm. Aufgrund des Diffraktionslimits von Lichts von ungefähr der halben Wellenlänge (Abbe Limit, [82]) können Quantenpunkte, die innerhalb des Diffraktionslimits emittieren, nicht mehr voneinander unterschieden werden.

In den letzten zehn Jahren sind eine Reihe an hochauflösenden Mikroskopietechnologien entwickelt worden, die eine Auflösung unterhalb des Abbe Limits erlauben [83]. STED (engl. *stimulated emission depletion microscopy*) [84, 85] erreicht hochaufgelöste Abbildungen, indem gezielt mit einem Laser Fluorophore angeregt werden. Mit einem überlagerten zweiten Laser anderer Wellenlänge mit ringförmigem Anregungsfokus werden große Bereiche der Fluorophore wieder ausschaltet. Nur ein kleiner stark verkleinerter Bereich bleibt übrig. Dar-

über hinaus gibt es unter anderem STORM (engl. *stochastic optical reconstruction microscopy*)[86], PALM (engl. *photo-activated localization microscopy*) [87] und SOFI (engl. *superresolution optical fluctuation imaging*) [88, 89, 90]. Optische Auflösungen von wenigen Nanometer sind erreichbar und die Technologien werden erfolgreich im Bereich der Biowissenschaft [91] eingesetzt. Für eine detaillierte Einführung in die höchstauflösende Mikroskopie sind Ref. [92, 93] empfehlenswert. Zum Erreichen der Hochauflösung, wie in SOFI, wird ein intrinsisches An- und Ausschalten molekularer Emmitter ausgenutzt [94, 95, 96]. Im folgenden Abschnitt wird SOFI theoretisch eingeführt und gezeigt, wie sich die Technologie bei der Abbildung von Quantenpunkten einsetzen lässt und sogar eine verbesserte Überlagerung mit AFM Bildern ermöglicht. In Kapitel 7.4 wird darüber hinaus erläutert, wie SOFI die Nanomanipulation von Quantenpunkten vereinfacht und effizienter gestaltet.

SOFI ist eine hochauflösende Mikroskopietechnik, bei der nach der Aufnahme einer zeitlichen Bildabfolge unabhängig voneinander fluktuierender Fluoreszenzemitter durch zeitliche Korrelationen hochaufgelöste Bilder berechnet werden können. Die Emmitter müssen zwei unterscheidbare Zustände haben. Quantenpunkte eignen sich hierzu, da sie zwischen einem Aus-Zustand und einem An-Zustand wechseln, sie zeigen ein Blinkverhalten.

Zunächst wurden gereinigte Glassubstrate mit Quantenpunkten beschichtet (die Methode hierfür wird detailliert in Kapitel 7.2 beschrieben). Die Quantenpunkte wurden dann im optischen Charakterisierungsmessplatz (Abbildung 4.1) mit einer Quecksilberlampe zum Fluoreszieren angeregt und eine Bildserie mit einer EMCCD-Kamera aufgenommen. Dazu wurde ein Video mit 300 Bildern und 0,3 s Belichtungszeit pro Bild gespeichert. Die Voraussetzung, dass die Vergrößerung die Punktspreizfunktion des Systems überdecken muss, wurde hierbei erfüllt. Mit Hilfe eines Programms in Matlab (MathWorks Inc.), konnte im Anschluss in jedem Pixel die Autokorrelation berechnet und so ein hochaufgelöstes Bild generiert werden – ein SOFI Bild. Dazu wurde in einem ersten Schritt aus jedem Kamerapixel die zeitabhängige Intensität extrahiert. Im zweiten Schritt wurde nach Abzug des Durchschnitts der zeitliche Autokumulant der Ordnung n

berechnet. Es wurde angenommen, dass die Emission der Einzelemitter zeitlich nicht korreliert ist und die Zeitdifferenzen wurden gleich Null gesetzt. Die Berechnung erfolgte mit folgender Formel:

$$C_n^{\text{approx}}(r, \tau_1, \dots, \tau_{n-1}) = G_n(r, \tau_1, \dots, \tau_n) - \sum_{i=1}^{n-1} \binom{n-1}{i} C_{n-i}^{\text{approx}}(r, \tau_1, \dots, \tau_{n-1-i}) G_i(r, \tau_i, \dots, \tau_{i-1}). \quad (4.1)$$

Dabei ist C der Kumulant, n die Ordnung, G ist die Korrelationsfunktion, r die Position und τ die Zeitverzögerung. Die Ordnung wurde zwischen 1 und 20 variiert, doch meist genügte eine maximale Ordnung von 5 für die höchstmögliche Auflösung mit dem hier verwendeten Aufbau. Als Intensität für einen Pixel im SOFI Bild wurde die Amplitude der Funktion genommen. Abbildung 4.9 zeigt den Vergleich eines Fluoreszenzbilds und ein berechnets SOFI Bild mittels Autokorrelation der Pixel. Besonders in Bereichen dichter Quantenpunktverteilungen ist eine Verbesserung zu erkennen.

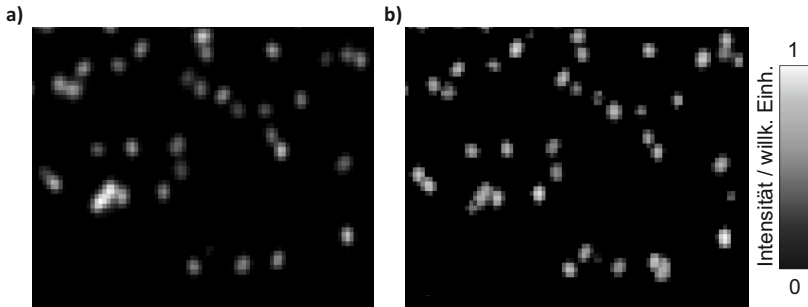


Abbildung 4.9.: Vergleich eines a) gemessenen Fluoreszenzbilds mit Quantenpunkten mit b) dem berechneten SOFI Bild.

Dies ist die einfachste Methode SOFI Bilder zu berechnen. Allerdings ist sie durch die Vergrößerung des optischen Bildes auf einem Kamerapixel beschränkt. Dieser Wert entsprach bei hier 108 nm pro Pixel. Durch die Berechnung von Kreuzkumulanten kann diese Einschränkung jedoch überwunden werden und es werden sehr viel bessere Auflösungen in der Größenordnung der Quantenpunktgröße erreicht. In Abbildung 4.10 wurde zur Demonstration der Methode mit der Open-source Software „Localizer“ [97] die Auto- und die Kreuzkorrelation eines Fluoreszenzbildes bestimmt.

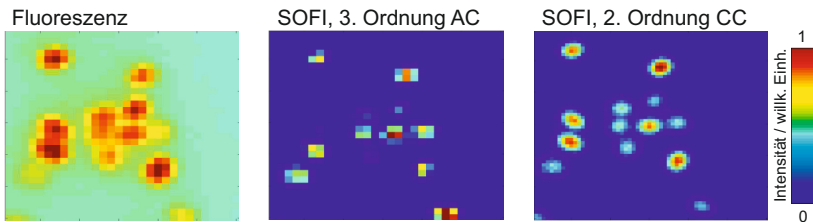


Abbildung 4.10.: Vergleich eines Bildausschnitts mit Quantenpunkten: Original Fluoreszenzbild – SOFI Bild 3. Ordnung Autokorrelation – SOFI Bild 2. Ordnung Kreuzkorrelation.

Abbildung 4.11a zeigt ein weiteres Beispiel der SOFI Methode. Links in der Abbildung ist ein heller Intensitätsbereich zu sehen, die Fluoreszenz von einem oder mehreren Quantenpunkten. In Abbildung 4.11b wird die Intensität entlang des Querschnitts durch den Fluoreszenzspot gezeigt (graue Linie). Mit Hilfe der berechneten Autokorrelation aus der aufgezeichneten Bildserie wurden SOFI Bilder der ersten (gelbe Linie) und zweiten Ordnung (grüne Linie) berechnet. Im Querschnitt sind ab der zweiten Ordnung zwei Intensitätsmaxima erkennbar. Somit tragen mindestens zwei Quantenpunkte zur Fluoreszenz in diesem Bereich bei.

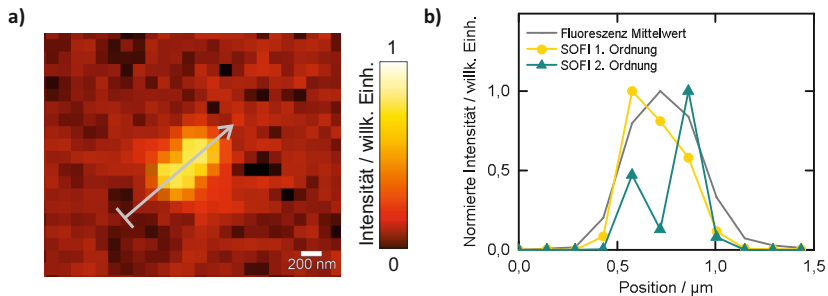


Abbildung 4.11.: Verbesserung der optischen Auflösung von Quantenpunktabbildungen. a) SOFI Abbildung berechnet aus der zeitlichen Bildabfolge der Fluoreszenz. Der Pfeil markiert den Querschnitt. b) Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Position entlang des Querschnitts für das ursprüngliche Fluoreszenzbild und dem SOFI Bild in erster und zweiter Ordnung. In der zweiten Ordnung ist erkennbar, dass es sich um mindestens zwei optisch aktive Emittoren handelt.

4.3. Simultane Rasterkraft- und Weitfeldmikroskopie

In der Analyse von Nanostrukturen ist das parallele Untersuchen der Form der Struktur mittels AFM und der optischen Eigenschaften (Lumineszenz und Streuung) mittels optischen Charakterisierungstools eine bewährte Methodik. So können Partikellokalisierung und die Emissionseigenschaften korreliert werden. Da vor allem die optische Charakterisierung – meist die Konfokalmikroskopie – in ihrer Auflösung diffractionslimitiert ist, liegt die optische Auflösung deutlich unterhalb der topographischen des AFMs. In den letzten Jahren wurden daher kombinierte Mikroskopiemethoden, die vor allem die optische Auflösung verbessern, vorgeschlagen. So wurden Kombinationen aus STORM und AFM [98, 99] sowie STED und AFM [100, 101] vorgeschlagen. Diese Methoden sind vielfältig einsetzbar und resultieren in höchsten Auflösungen. Allerdings sind hierzu Umbauten des Setups notwendig und eine einfachere Methode im Zusammenhang mit Quantenpunkten wurde gesucht.

Für Hybridstrukturen aus optischen Antennen und Quantenpunkten wird hier die Kombination aus AFM und SOFI implementiert und die Vorteile der Mikroskopiemethode diskutiert.

4.3.1. Direct Overlay

Die Software des AFMs von JPK (Firma JPK Instruments) bietet die Funktion „Direct Overlay“, optische Bilder mit topographischen AFM Bildern zu überlagern (Abbildung 4.12).

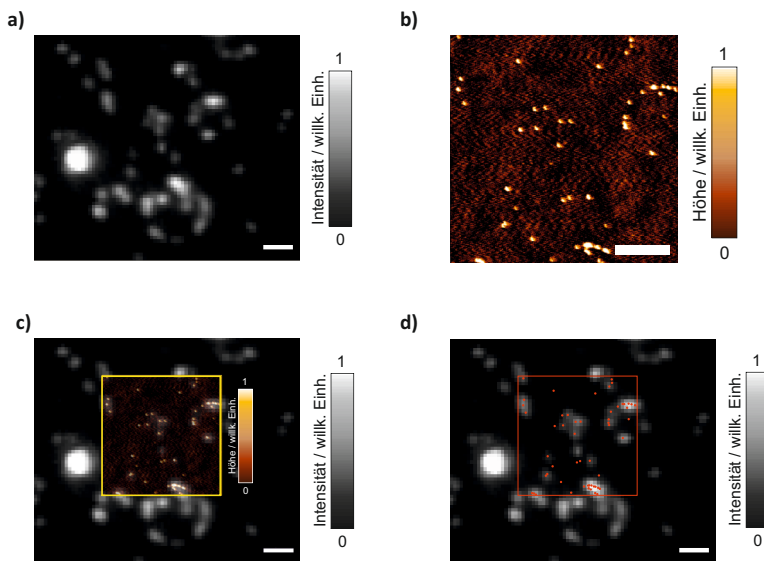


Abbildung 4.12.: Die Softwarefunktion „Direct Overlay“ erlaubt eine Korrelation zwischen dem optischen und topographischen Bild. a) Fluoreszenzbild einer Probe mit Quantenpunkten. b) AFM Bild einer Probe mit Quantenpunkten. c) Überlagerung des optischen mit dem AFM Bild. Das AFM Bild ist transparent dargestellt. d) Rote Markierung aller Quantenpunktpositionen im optischen Bild, die mittels AFM lokalisiert wurden. (Maßstabsbalken: 1 μm)

Von einer Probe mit Quantenpunkten wurde eine Aufnahme der Fluoreszenzintensität und eine Abbildung der Oberfläche mit dem AFM erstellt (Abbildung 4.12a und b). In Abbildung 4.12c sind beide Bilder übereinander gelegt. Das Einfärben des optischen Bildes oder eine Markerstruktur zur Orientierung sind hilfreich bei der Zuordnung der beiden Bilder. In Abbildung 4.12d wurden aus dem AFM Bild die Quantenpunktpositionen extrahiert und mit einem roten Punkt markiert. Durch diese vereinfachte Überlagerung ist schnell sichtbar, welche der Quantenpunkte im Moment der Bildaufnahme optisch aktiv waren und welche nicht.

Die optische Abbildung ist verzerrt, da sie über optische Elemente wie Spiegel, Linsen und Objektiv entsteht und somit Aberrationen unterliegt. Für das Höhenbild der Probenoberfläche wird mit linearisierten Piezoelementen die Cantileverspitze über die Probe geführt. Daher muss für eine Korrelation zunächst eine Kalibrierung durchgeführt werden. Hierzu werden 24 Positionen angefahren und Optik und Topographie einander zugeordnet.

4.3.2. Überlagerung mit SOFI Bildern

Die Korrelation aus optischem Bild und AFM Höhenbild lässt sich mit SOFI Bildern verbessern. Betrachtet man das Fluoreszenzbild in Abbildung 4.13, so kann das AFM Bild, bestehend aus zwei Stellen mit etwa 200 separierten Quantenpunkten, nicht eindeutig dem optischen Bild zugeordnet werden. Mit dem SOFI Bild ist eine Zuordnung, besser als durch das Diffraktionslimit bestimmt, erlaubt.

Nur die Kombination beider Abbildungen erlaubt eine eindeutige Bestimmung, welcher Quantenpunkt zum optischen Signal beiträgt. So können einzelne Pixel als Quellort identifiziert werden und gezielt das zeitliche Intensitätsverhalten im Pixel gemessen werden. Mit Hilfe der verbesserten Korrelation, die in Abbildung 4.13 gezeigt wurden, zeigt 4.14 das Ergebnis des zeitlichen Fluoreszenzverhaltens in den Pixeln A und B. Im Histogramm wird deutlich, dass neben einer geringen Hintergrundintensität, in Pixel A ein Intensitätslevel und in Pixel B

zwei Intensitätslevel vorhanden sind. Es ist in Kombination mit der Analyse des AFM Bilds daher zu vermuten, dass in Pixel A ein Quantenpunkt und in Pixel B zwei Quantenpunkte zu dem Signal beitragen. Die zwei Intensitätsstufen in Pixel B könnten aber auch durch einen Einfluss des Pixels A zustande kommen.

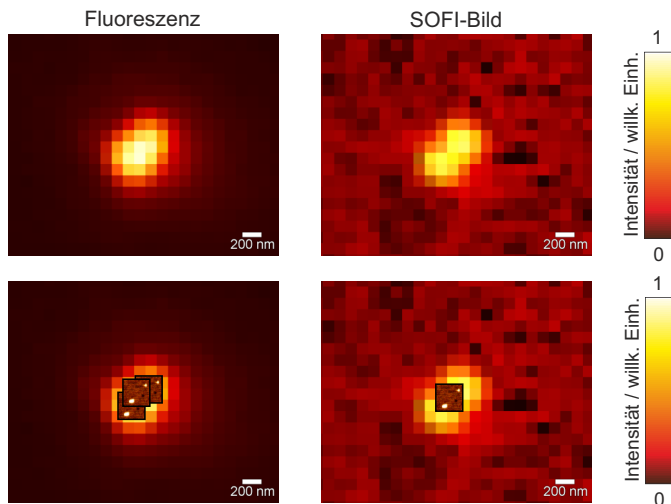


Abbildung 4.13.: Im Fluoreszenzbild ist lediglich ein einzelner heller Intensitätsbereich der Quantenpunktemission zu sehen. Es ist nicht möglich die AFM Aufnahme der Topographie, bestehend aus mindestens zwei Quantenpunkten, eindeutig dem optischen Bild zu überlagern. Dies gelingt mit Hilfe eines SOFI Bilds deutlich genauer.

Grundsätzlich ist nur mit der hochaufgelösten Korrelation der Lokalisierung (AFM) mit dem optische Verhalten (Fluoreszenz) ein gezieltes Identifizieren einzelner Quantenpunkte möglich, um die zeitliche Fluoreszenz zu untersuchen, die Quantenpunkte zu positionieren und Einzelphotonenexperimente durchzuführen.

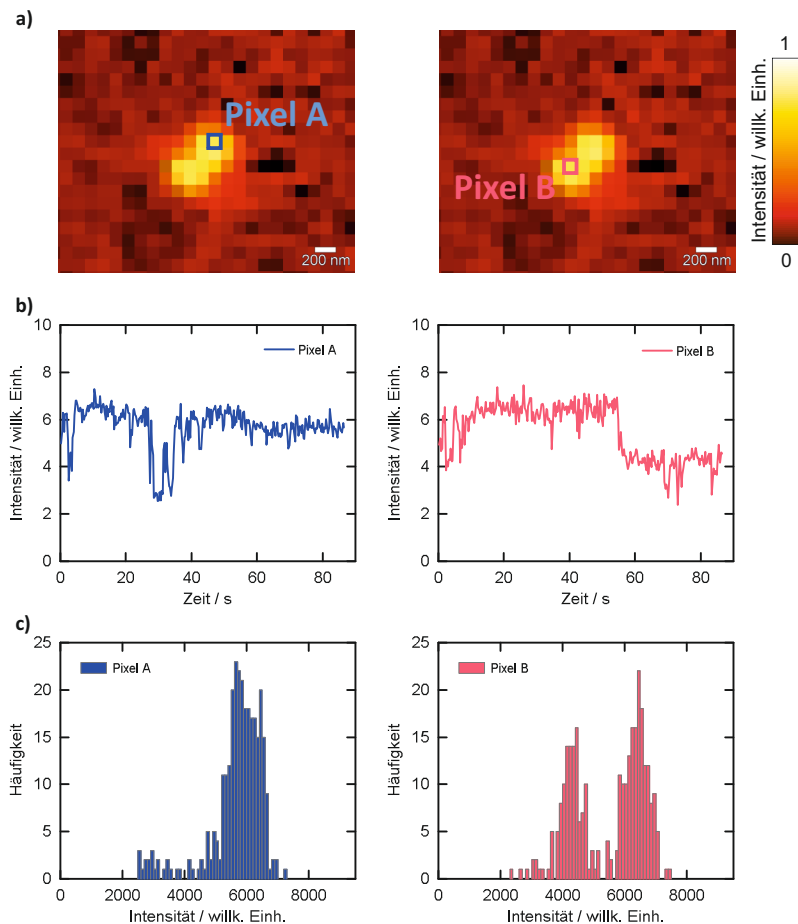


Abbildung 4.14.: Untersuchung des zeitlichen Verhaltens der Intensität einzelner Pixel. a) SOFI Bild der Fluoreszenzintensität einiger Quantenpunkte und Markierung von Pixel A und Pixel B, b) zeitlicher Intensitätsverlauf, c) Histogramme der Intensität.

4.4. Simultane Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie

Für eine Vielzahl an Anwendungen ist die im vorangehenden Kapitel eingeführte Kombination aus Rasterkraft- und Weitfeld-Lichtmikroskopie nützlich. Dennoch ist dieses Messprinzip für Hybridstrukturen aus Quantenpunkten und optischen Antennen nachteilig, da optischen Antennen nicht im Weitfeld vermessen werden. Hierzu eignet sich dagegen eine Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie. Diese liefern sowohl topographische als auch optische Informationen von sowohl fluoreszierenden Quantenpunkten als auch der Lichtemission plasmonischer Strukturen. Sind die beiden Mikroskopietechnologien simultan möglich, so bringt dies eine Reihe von Vorteilen mit sich.

1. Nanometergenaue Zuordnung des optischen Signals zur Position auf der Probe und damit zur Quelle des gemessenen Lichts
2. Zeitersparnis durch nicht-sequentielles Messen
3. Nutzung der AFM Spitze im Nahfeld einer optisch angeregten plasmonischen Struktur zur Messung von Nahfeldinformationen und zur gezielten Störung des Nahfelds
4. Bei Hybridstrukturen aus optischer Antenne und Quantenpunkten sind beide simultan konfokal anregbar und ihr räumlicher Abstand voneinander ist mittels AFM messbar und mit Hilfe der Nanomanipulation veränderbar (siehe auch Kapitel 7)

Bei dem in Abschnitt 4.1.1.3 beschriebenen Messaufbau, ist das Konfokalmikroskop ortsfest und der piezogesteuerte Probenstisch bewegt sich zum Scannen rasterförmig über den Laserfokus. Das AFM wird auch ortsfest betrieben. Deshalb werden beim Bewegen des Probenstischs nicht nur die Konfokalabbildungen sondern auch die AFM Abbildungen erzeugt. Allerdings müssen der Laserfokus und die AFM Spitze vorab zueinander ausgerichtet werden.

Das verwendete Verfahren orientiert sich an Ref. [102] und wurde im Rahmen der Diplomarbeit von A. Habermehl in den verwendeten Aufbau integriert und angepasst. Hierbei rastert die AFM Spitze über die Probe, während die Probe und der Laserfokus unbewegt bleiben. Während des Scans wird die Streuung des Lasers gemessen und ein Streubild aufgenommen. Ein kleiner Teil des Lasers wird an der Probenoberfläche zurück reflektiert. Es ist nur dann Streulicht messbar, wenn die aus Silizium bestehende Cantileverspitze im Interaktionsradius des Laserfokus ist. An der Position maximalen Streusignals, sind die AFM und Laser genau örtlich überlagert. Abbildung 4.15 zeigt die schematische Darstellung des Prinzips und der Koordinatensysteme.

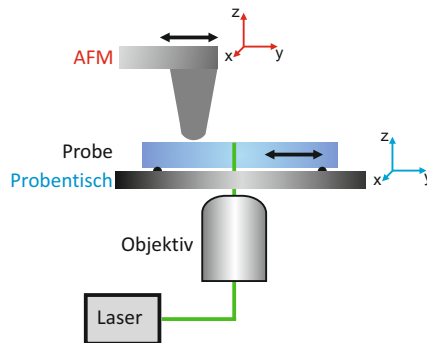


Abbildung 4.15.: Schema der Überlagerung der AFM Spitze mit dem Laserfokus.

In den folgenden beiden Abschnitten wird zunächst erläutert wie mittels des Rayleighstreusignals ein grobes Alignment vorgenommen wird und im darauffolgenden Abschnitt wird beschrieben, wie mit Hilfe des Ramansignals die Genauigkeit der Überlagerung aus Laserfokus und AFM Spitze deutlich verbessert werden kann.

4.4.1. AFM-Spitze – Laser – Ausrichtung mittels Rayleighstreuung

Für die Ausrichtung der Cantileverspitze des AFM am Laserfokus wurde zunächst ein Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm auf eine Glasoberfläche fokussiert. Das Laserlicht wurde hierzu mit hoher optischer Dichte stark abgeschwächt. Diese Position ist nicht variabel, es können jedoch die Probe und das AFM unabhängig voneinander verfahren werden.

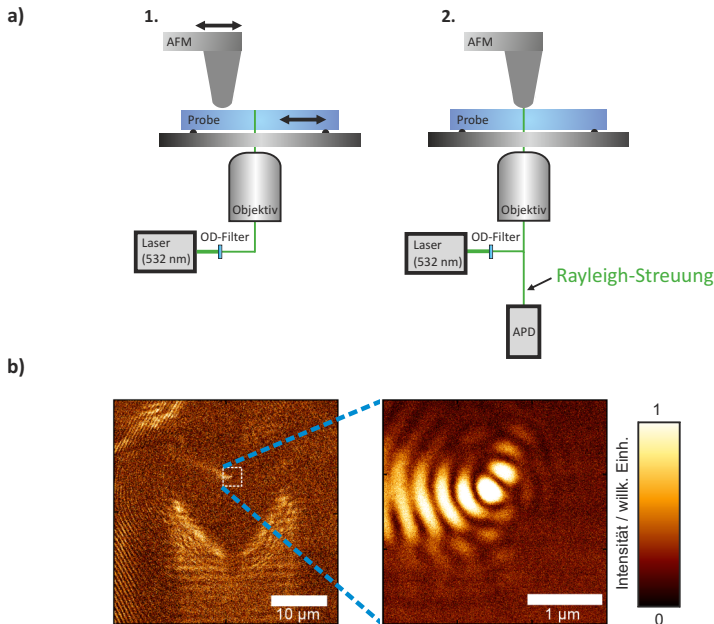


Abbildung 4.16.: a) Schematische und vereinfachte Darstellung des Alignmentprinzips der AFM-Spitze mit dem Laser. Ein Laser der Wellenlänge 532 nm wird auf eine Probenoberfläche fokussiert. Die Probe wird mit einem AFM abgerastert. Trifft hierbei der Laser auf die Spitze, so wird das Licht gestreut und am Detektor (EMCCD Kamera) wird ein optisches Signal detektiert. b) Intensitätsaufnahme der detektierten Rayleigh-Streuung.

Der piezogesteuerte Scanbereich des AFMs betrug dabei lediglich $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, so dass vorerst ein grobes Alignment mit Hilfe der Mikrometer-Schrauben erfolgen musste. Dann wurde ein Bereich von etwa $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ abgescannt und mit Hilfe einer APD das gestreute Laserlicht detektiert (siehe Abbildung 4.16a).

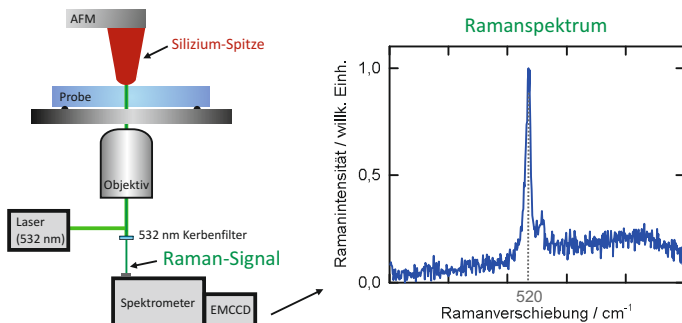
Es entsteht eine Intensitätsbild wie in Abbildung 4.16b dargestellt. Der Scanbereich wird in einem zweiten Schritt weiter eingeschränkt, so dass die Spitzenposition mit feinerer Auflösung möglich ist. Es wird eine Genauigkeit von etwa 500 nm erreicht.

4.4.2. AFM-Spitze – Laser – Ausrichtung mittels Ramanstreuung

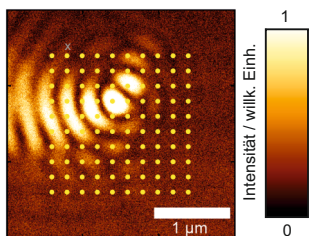
Die Überlagerung der Spitzenposition und des Laserfokus kann um ein Vielfaches genauer erfolgen, wenn das Ramansignal des Siliziums der Cantileverspitze als Messgröße dient (siehe Abbildung 4.17).

Hierzu wird zunächst das grobe Alignment wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben durchgeführt. Anschließend werden mit einer deutlich höheren Laserleistung rasterartig Messpunkte angefahren und mit Hilfe eines Spektrometers das Ramansignal (bei Silizium etwa 520 cm^{-1} , Spektrum in Abbildung 4.17a) gemessen. Der Anregungslaser muss hierbei mit einem Kerbenfilter stark abgeschwächt werden, um das schwache Signal messen zu können. Wird an jedem Messpunkt (gelbe Markierungen in Abbildung 4.17b) die maximale Ramanintensität extrahiert und über dem Messbereich aufgetragen, so entspricht die beste Überlappung aus AFM-Spitze mit dem Laser dem Hochpunkt (siehe Abbildung 4.17c).

a)



b)



c)

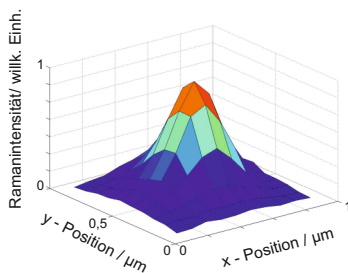


Abbildung 4.17.: a) Schematische Darstellung des Alignmentprinzips der AFM-Spitze mit dem Laser. Im Detektionskanal wird die Anregungswellenlänge des Lasers gefiltert, so dass das Ramansignal der Silizium-Cantileverspitze zum Ausrichtung zwischen Laser und Spitze verwendet werden kann. b) Nach einer groben Überlagerung mit Hilfe des Rayleighsignals wird ein Netz an Messpunkten abgefahren und jeweils die Ramanintensität bestimmt. c) Die maximale Intensität wird pro Messpunkt aufgetragen und so die bestmögliche räumliche Überlagerung gefunden.

4.5. Zusammenfassung

Die Kombination optischer Mikroskopie und Rasterkraftmikroskopie führt zu einer Mikroskopieplattform zur Charakterisierung von optischen Antennen. Dies ermöglicht zum einen die Nutzung der jeweiligen Vorteile der einzelnen Methoden, eröffnet zum anderen aber auch völlig neue Möglichkeiten.

In diesem Kapitel wurden zunächst die Einzelmethoden eingeführt und ihre Vorteile bei der Antennenanalyse aufgezeigt. So wurde gezeigt, wie mit der Dunkelfeldspektroskopie lineare Streuspektren vermessen werden können. Die Konfokalmikroskopie wurde als weitere optische Methode präsentiert, die sich für polarisationssensitive Messungen zur nichtlinearen Anregung von Antennen und auch zur Anregung der Fluoreszenz von Quantenpunkten eignet. Es wurde aufgezeigt, dass bei der Konfokalmikroskopie die Laserleistung einen kritischen Parameter darstellt, da bei zu hoher Leistung die resonanten Antennen schmelzen können und die Quantenpunktemission in einen Sättigungsbereich kommt.

Durch die Integration der hochauflösenden Mikroskopie SOFI konnte die Auflösung der Fluoreszenzabbildung von Quantenpunkten verbessert werden. SOFI bietet somit eine Möglichkeit der genaueren Korrelation aus Lokalisierung und optischer Emission von Quantenpunkten bei simultaner Weitfeld- und Rasterkraftmikroskopie.

Abschließend wurde eine Methode präsentiert, wie zur gleichzeitigen Nutzung eines Konfokal- und Rasterkraftmikroskops der Laserfokus und die Cantileverspitze auf den Nanometer genau überlagert werden können. Hierzu wurde zunächst die Rayleigh-Streuung des Anregungslasers an der AFM Spitze zur Ausrichtung detektiert. Für eine präziseren Ausrichtung wurde das maximale Raman-Signal des Spitzenmaterials Silizium ermittelt.

5. Optimierung der Materialien und der Antennenherstellung

Die Qualität der Antennensubstrate sowie der Metallschichten, die zur Antennenherstellung verwendet werden, sind entscheidend für deren optische Leistungsfähigkeit. In diesem Kapitel wird zunächst das Antennensubstrat – ein Deckglas mit Indiumzinnoxid-Beschichtung – optimiert. Dazu wird die elektrische Leitfähigkeit zur Reduzierung von Aufladungseffekten erhöht und die Schichtdicke zur Vermeidung von Wellenleitermoden minimiert. Eine geringe Oberflächenrauheit sowie eine hohe Lichttransmission werden durch einen Temperprozess erreicht. Die Optimierung ermöglicht eine empfindlichere Spektroskopie.

Die Antennen sind vollständig aus Gold. Die Rauheit der thermisch aufgedampften Goldschichten wird vermessen und ein alternatives Verfahren zur Herstellung der Goldschichten – dem Wachsen atomar glatter Goldschichten mittels Thermolyse – wird präsentiert. Die einkristallinen Schichten werden im Kontext der Antennenherstellung mittels fokussiertem Ionenstrahl diskutiert.

Abschließend wird die Antennenherstellung durch Elektronenstrahlolithographie und Lift-off-Verfahren beschrieben und anhand von Beispielen die Optimierung des Prozesses gezeigt. Ziel ist ein Protokoll zur Antennenherstellung unter der Berücksichtigung kritischer Parameter und einer Verringerung des Proximity-Effekts.

5.1. Substratoptimierung: Glas und ITO

Charakteristische Messgrößen einzelner Antennen sind die polarisationsabhängige Streuintensität, die Resonanzen im Nah- und Fernfeld, die Richtcharakteristik und nichtlineare optische Eigenschaften. Daher braucht man für die optische Charakterisierung der geringen Lichtintensitäten ein Substrat mit hoher Transmission im Wellenlängenbereich von 400 bis 900 nm. Hierfür eignet sich Glas.

Da Glassubstrate elektrische Isolatoren sind, werden diese vor der Antennenherstellung mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtet. So werden Aufladungseffekte bei der Elektronenstrahlolithographie verhindert. Das halbleitende Material hat aufgrund seiner Bandlücke von 4 eV die erforderliche hohe optische Transmission und dient gleichzeitig als elektrisch leitfähige Beschichtung. Bei optischen Frequenzen hingegen isoliert ITO und es werden keine Antennen elektrisch kurzgeschlossen. Aufgrund dieser einzigartigen Kombination aus Transparenz und Leitfähigkeit ist ITO ein wichtiges Material in optoelektronischen Bauteilen.

Als Untergrund plasmonischer Nanostrukturen muss das Substrat weitere Anforderungen erfüllen. Erstens darf die ITO-Schicht nicht zu dick sein, um optische Verluste durch Wellenleitermoden in der Schicht zu vermeiden. Zweitens muss die Schicht homogen sein und darf nur eine geringe Rauheit aufweisen. Topographische Peaks und eine hohe Rauheit würden sich direkt auf die 30 nm dicke Goldstruktur der Antennen übertragen und deren optische Streuintensität verringern.

In Kapitel 7 wird eine Methode präsentiert, mittels einer AFM Spitze Quantenpunkte auf dem Substrat zu verschieben, um diese in die Nahfelder der optischen Antennen zu bringen und so effiziente Einzelphotonendetektoren und -emitter zu ermöglichen. Eine große Rauheit der ITO-Beschichtung ist auch für diese Anwendung nachteilig, denn dies würde die Manipulation erschweren.

Aus den Anforderungen ergeben sich folgende Zielparameter für die ITO-Beschichtung:

1. Hohe optische Transmission im Spektralbereich 400 - 900 nm
2. Geringer Flächenwiderstand (bzw. hohe elektrische Leitfähigkeit) von maximal $500 \Omega/\square$
3. Schichtdicke von 30 - 60 nm
4. Geringe Oberflächenrauheit ($R_{\text{RMS}} < 1 \text{ nm}$)

ITO-Schichten werden durch Kathodenzerstäubung (engl. *sputtern*), thermisches Verdampfen oder durch Sol-Gel-Prozesse hergestellt (siehe Kapitel 3.1). Die verwendeten Schichten wurden durch einen HF-Sputterprozess mit Argon-Ionen aufgebracht. Hierbei wird in einer Vakuumkammer ein ionisiertes Gas (Plasma) gezündet. Die Ionen werden beschleunigt und schlagen mechanisch Atome aus dem ITO-Target heraus, die sich auf dem Glassubstrat anlagern. Das ITO lag als Feststoff vor. Es setzte sich zu 90% aus kristallinem Indium(III)-oxid (In_2O_3) und zu 10% aus dem Dotiermittel Zinn(IV)-oxid (SnO_2) zusammen.

Die Sputterparameter und Nachbehandlung sind entscheidend für die optische Transparenz, Schichtdicke, elektrische Leitfähigkeit und Rauheit der ITO-Schichten. Zum Erzielen und Optimieren der Anforderungen wurden die Schichtdicken variiert und der Einfluss eines Temperprozesses auf die Transparenz, Leitfähigkeit und Rauheit untersucht. Ein Tempern in Luft nach der ITO-Deposition verbessert die Schichteigenschaften durch eine Änderung der Morphologie [103, 104, 105, 106]. Die Schichtdicke und die Rauheit wurden mit dem AFM gemessen (siehe Kapitel 3.3.3). Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels einer Vier-Punkt-Messung ermittelt (siehe Kapitel 3.3.2) und die Transmission mittels eines Spektrometers (siehe Kapitel 3.3.1).

Darüber hinaus ist für numerische Simulationen der komplexe Brechungsindex der Schichten relevant. Dieser wurde am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Institut für Technologie mittels Ellipsometrie vermessen und die Ergebnisse

wurden von Mescher et al. veröffentlicht [107]. Im Anhang ist in Abbildung A.1 der Brechungsindex für einen Wellenlängenbereich von 400-900 nm aufgetragen. Diese Werte wurden für alle in dieser Arbeit integrierten numerischen FDTD- und FEM-Simulationen verwendet.

5.1.1. Vorbereitung der Substrate und Sputterparameter

Die verwendeten Substrate sind Deckgläser aus Borosilikatglas (Schott AG) der Stärke 1,5. Dies entspricht einer Dicke von etwa 170 μm . Die geringe Dicke erschwert den Umgang, da die Gläser leicht brechen. Sie ist aber notwendig, da die Mikroskopabbildung auf diese Glasstärke optimiert ist. Die Gläser haben laut Datenblatt des Herstellers eine Brechzahl von 1,53 bei einer Wellenlänge von 546 nm. Im Sichtbaren ist die Transmission konstant bei 91,7 %.

Vor dem Sputterprozess (schematische Darstellung in Abbildung 5.1a) wurden die Deckgläser für zehn Stunden in einem Ofen bei 500 °C (siehe Abbildung A.2) getempert und anschließend im Ultraschallbad in Aceton und in Isopropanol gereinigt und im Stickstoffstrom trocken geblasen. Der Temperprozess knapp unter dem Schmelzpunkt des Borosilikatglases dient dazu, Autofluoreszenz im Glas zu minimieren und Unebenheiten zu verringern.

Zum Sputtern wurde ein Univex 350 System (Firma Leybold, Abbildung 5.1b) und als Prozessgas Argon verwendet. Das System wurde zunächst auf $8 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Anschließend wurde Argon in die Kammer geleitet und bei einem Arbeitsdruck von $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Leistung von 100 W ITO gesputtert. Die Sputterzeit wurde zum Erzielen verschiedener Schichtdicken zwischen 60 s und 150 s variiert.

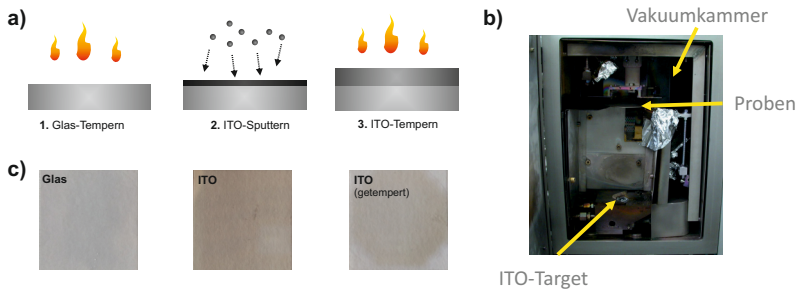


Abbildung 5.1.: a) Schematische Darstellung der Herstellung von ITO-Beschichtungen, b) Foto der Vakuumkammer der Sputteranlage (Univex 350 System, Leybold), c) Fotos des Glassubstrats und der ungetemperten sowie getemperten ITO-Substrate.

Die gesputterten ITO-Schichten wirken graubraun metallisch glänzend (siehe Abbildung 5.1c, Mitte). Entscheidend für eine Verbesserung der optischen Transparenz und der elektrischen Leitfähigkeit sowie für eine geringere Rauheit der ITO-Schicht war ein nachträglicher Temperprozess. Hierbei oxidiert das ITO weiter. Dazu wurden die Proben für 30 Stunden (dreimal 10 Stunden) in einem Ofen bei 500 °C getempert. Bei industriell hergestelltem ITO wird bereits während des Sputterprozess das Substrat erhitzt und durch die Zugabe von Sauerstoff die Leitfähigkeit maximiert. Dies war hier nicht möglich und aufgrund der geringen Dicke der Schichten konnten die Schichten nachträglich über den Temperprozess verbessert werden.

5.1.2. Optische Transmission der ITO-Schichten

Die optische Transmission wurde mit einem Lambda 1050 Spektrometer (Firma Perkin Elmer) im Wellenlängenbereich von 300 – 1000 nm gemessen. Als Referenzmessung wurde ein unbeschichtetes gereinigtes Glassubstrat verwendet.

In Abbildung 5.2 ist der Zusammenhang zwischen der Dauer des Temperns und der Transmission einer 50 nm dicken ITO-Schicht dargestellt. Diagramm

5.2a zeigt für Glas (schwarze Linie) eine Transmission von über 90 %, die ITO-Beschichtung (graue Linie) verringert diese auf etwa 50 % bei 400 nm, und auf 70 % bei 800 nm. Nach dem Temperprozess von 30 Stunden bei 500 °C (rote Linie) erhöht sich die Transmission auf etwa 75 % bei 400 nm und auf 90 % bei 800 nm. Die höhere Transparenz ist auf die enge Verknüpfung zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften und das Durchoxidieren des ITOs zurückzuführen.

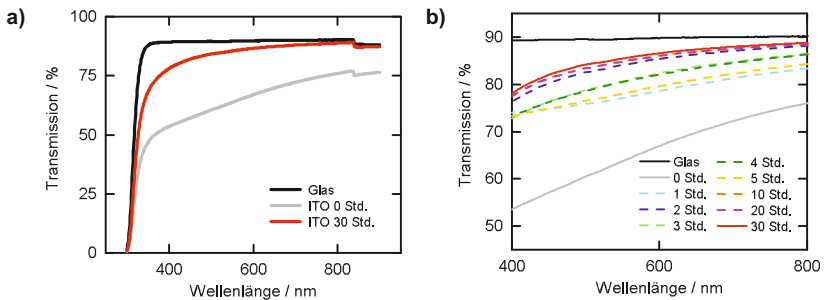


Abbildung 5.2.: Optische Transmission einer 50 nm ITO-Schicht in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene Temperdauern bei 500 °C im Ofen. a) Vergleich der Transmission von Glas mit einer ungetemperten und einer 30-stündig getemperten ITO-Beschichtung, b) Transmission von ITO-Schichten ohne Tempern und nach ein bis 30 Stunden Tempern.

In Diagramm 5.2b ist die Transmission im Sichtbaren für unterschiedlich lang getemperte ITO-Schichten dargestellt. Die Temperzeit wurde zwischen einer und 30 Stunden variiert. Bereits nach 1-2 Stunden erhöht sich die Transmission deutlich. Nach 5-stündigem Tempern geht sie wieder leicht zurück und bei einer Dauer von mehr als 10 Stunden ist die maximal mögliche Transmission fast erreicht. Eine längere Temperzeit führt zu einer weiteren jedoch minimalen Verbesserung.

5.1.3. Dicke der ITO-Schichten

Mittels der Sputterzeit konnte die resultierende Schichtdicke variiert werden. Mit Sputterzeiten zwischen 60 s und 150 s wurden Schichtdicken von etwa 25 – 100 nm erzielt. Abbildung 5.3 zeigt den Zusammenhang zwischen Dauer des Sputterns und resultierender Schichtdicke.

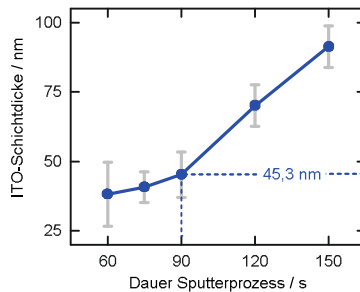


Abbildung 5.3.: Resultierende ITO-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Dauer des Sputterprozesses.

Die Schichtdicke wurde an einer ITO-Kante mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops vermessen. Ein durch Photolithographie strukturierter Lack diente hierbei als Maske zum nasschemischen Ätzen mit Salzsäure der ITO-Bereiche, die nicht mit Photolack bedeckt waren. Bei der Messung wurde über jeweils 5 Proben gemittelt, die Fehlerbalken geben die Abweichungen an.

Für die ITO-Beschichtung der Antennensubstrate wurde in dieser Arbeit immer eine Sputterdauer von 90 s gewählt und damit wurden Schichtdicken unter 50 nm erzielt. Die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke ist durch die Probenposition während des Sputterprozess eingeschränkt. Die Schichtdicken der Proben direkt über dem Target lagen immer etwa 10 % über denen der Proben von Randbereichen des Halters.

5.1.4. Flächenwiderstand der ITO-Schichten

Flächenwiderstände von industriell hergestelltem und kommerziell eingesetztem ITO liegen in der Regel unter $50 \Omega/\square$. Diese Werte werden jedoch nur bei den üblicherweise verwendeten relativ dicken und voll durchoxidierten ITO-Schichten von über 100 nm Schichtdicke erreicht. Die ITO-Beschichtungen der Antennensubstrate mit Dicken unter 50 nm können solche Werte nicht erreichen. Bei dem Sputterprozess kann das Substrat nicht erhitzt werden und es wird kein Sauerstoff zugefügt. Dies vergrößert den Flächenwiderstand noch zusätzlich.

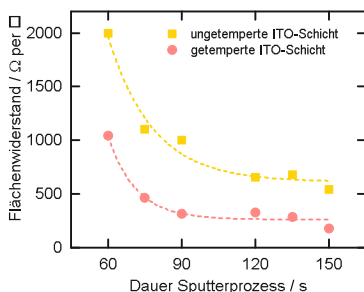


Abbildung 5.4.: Vergleich des Flächenwiderstands der ITO-Schicht in Abhängigkeit von der Sputterzeit für ungetempertes und getempertes ITO. Zum Tempern wurden die mit ITO beschichteten Substrate für 30 Stunden in einem Ofen bei 500°C ausgebacken.

Da ein direkter Zusammenhang zwischen dem Flächenwiderstand und der Schichtdicke besteht, wurden jeweils fünf Substrate mit Sputterzeiten von 60, 75, 90, 120, 135 und 150 s und daraus resultierenden ITO-Schichtdicken von 25 - 100 nm hergestellt und mit dem Vier-Punkt-Messverfahren (siehe Kapitel 3.3.2) die Flächenwiderstände bestimmt. In Abbildung 5.4 sind die mittleren Flächenwiderstände für ungetemperte (gelbe Linie) und 30-stündig getemperte (rote Linie) ITO-Schichten dargestellt. Die Flächenwiderstände wurden durch das Tempern und das damit verbundenen Oxidieren für alle Schichtdicken ungefähr halbiert.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Antennensubstraten mit Schichtdicken von 50 nm, reduzierte sich der Flächenwiderstand von etwa $1000 \Omega/\square$ auf $300 \Omega/\square$. Dieser Wert liegt zwar über dem dickerer ITO-Schichten, führt aber zu einer deutlichen Verbesserung der Elektronenstrahlolithographie und -mikroskopie bei hoher optischer Qualität (siehe Kapitel 5.3.3).

5.1.5. Oberflächenrauheit der ITO-Schichten

Mit Hilfe eines AFMs kann zuverlässig die Rauheit einer Schicht gemessen werden. Dazu wurden mit dem AFM (NanoWizard II, JPK Instruments Berlin) Quadrate der Flächen $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ im intermittierenden Modus abgerastert, die entsprechende Scangeschwindigkeit wurde mit 1 Hz und die Pixelauflösung mit $256 \text{ Pixel} \times 256 \text{ Pixel}$ gewählt. Gemessen wurde die Höhe der Schicht in Abhängigkeit des Ortes und anschließend wurde die mittlere Rauheit R_{RMS} bestimmt.

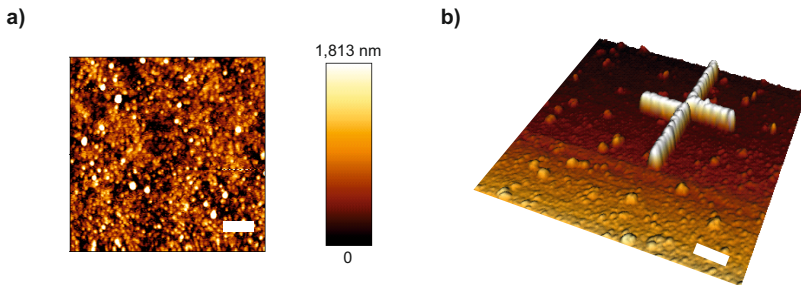


Abbildung 5.5.: AFM Topographiemessungen der Rauheit einer durch Sputtern und anschließendem Temperprozess hergestellten ITO-Schicht. a) Exemplarische Messung über $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Maßstabsbalken: 100 nm b) 3D-Abbildung einer optischen gekoppelten L-Antenne mit einer Höhe von 30 nm. (Maßstabsbalken: 200 nm)

Es wurden eine Vielzahl von Proben vermessen und die mittlere Rauheit betrug im Durchschnitt unter 1 nm. In Abbildung 5.5a ist die Oberflächenrauheit einer repräsentativen ITO-Schicht zu sehen.

Bei den ITO-Proben sind in regelmäßigen Abständen größere ITO-Cluster aufzufinden. Man kann dies in der AFM Aufnahme (Abbildung 5.5b), aber auch besonders gut in der REM Abbildung der ITO-Schicht erkennen (Abbildung 5.6). Diese unregelmäßigen Peaks sind bei dem beschriebenen Herstellungsprozess nicht vermeidbar. Da der mittlere Abstand zwischen den Peaks 200 nm beträgt, liegen nur wenige Antennen direkt auf einem solchen Peak oder in unmittelbarer Nähe davon. Zwischen den Clustern ist die Oberfläche genauso glatt wie das darunterliegende Glas. Dadurch bleibt die Mehrzahl an Antennen unbeeinflusst und da immer Hunderte von Antennen auf einem Substrat hergestellt werden, sind die Cluster irrelevant.

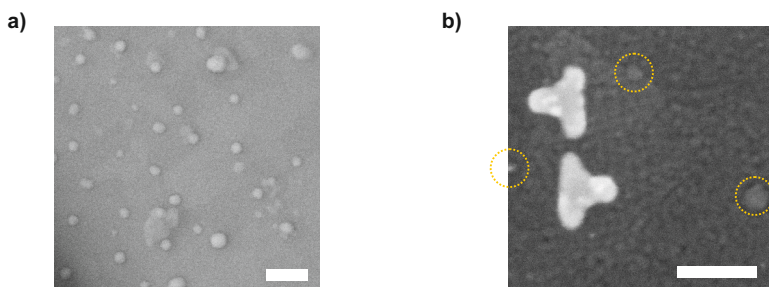


Abbildung 5.6.: a) REM Aufnahme einer 50 nm dicken ITO-Schicht. In unregelmäßiger Verteilung sieht man ITO-Cluster. Maßstabsbalken: 200 nm b) REM Aufnahme einer gekoppelten T-Antenne. Die ITO-Cluster sind gelb hervorgehoben. Hierbei wird deutlich, dass die Cluster aufgrund ihrer Häufigkeit und Größe sich meist nicht direkt unter der Antennenstruktur befinden. (Maßstabsbalken: 100 nm)

Allerdings sind größere Cluster in der Größenordnung von 10 nm Durchmesser störend bei der Nanomanipulation, da diese im AFM Bild nicht von Quantenpunkten unterscheidbar sind. Dies erschwert die Verschiebung von Quantenpunkten für Hybridstrukturen aus optischen Antennen, wie es in Kapitel 7 gezeigt wird.

5.1.6. Ergebnisparameter der verwendeten ITO-Substrate

Bei 90 s Sputterdauer und mit anschließendem Temperprozess sind die ITO-Schichten sehr glatt und erfüllen alle gestellten Anforderungen. Sie eignen sich optimal als leitfähiger Untergrund für die Elektronenstrahlolithographie, aber auch für die Analyse der hergestellten Antennen mittels Elektronenmikroskopie und zur Spektroskopie. Die Vorzüge der besseren Leitfähigkeit für die REM Aufnahmen werden in Abbildung 5.18 veranschaulicht. Bereits nach kurzer Zeit würden Aufladungs- und Kontaminierungseffekte die Antennenabbildung auf ungetemperten ITO stören.

ITO-Schichten mit folgenden Eigenschaften wurden erzielt:

1. Transmission bei 400 - 900 nm: fast 90 %
2. Flächenwiderstand: $300 \Omega/\square$
3. Schichtdicken: < 50 nm
4. Oberflächenrauheit: $R_{\text{RMS}} < 1 \text{ nm}$

Die genauen Prozessierungsparameter sind in Anhang A tabellarisch zusammengefasst.

5.2. Optimierung der Goldschicht

Gold ist ein Edelmetall, welches besonders häufig im Bereich der Plasmonik zum Einsatz kommt. Die Gründe hierfür sind die geeignete komplexe dielektrische Funktion für plasmonische Anwendungen, die relativ einfache Prozessierbarkeit, aber vor allem die chemische Stabilität unter Raumbedingungen. Im Gegensatz zu Aluminium oder Silber oxidiert bzw. sulfidiert Gold an Luft nicht. Außerdem ist Gold ein biokompatibles Material und kann somit auch in biologischen Systemen als Plasmonikmaterial bedenkenlos eingesetzt werden. Insbesondere

können Goldoberflächen mit Thiolgruppen funktionalisiert werden, woran sich biologische Zielmoleküle binden können.

Die komplexe dielektrische Funktion von Gold, wie sie von Johnson and Christy [5] vermessen wurde, ist in Abbildung 5.7a über der Wellenlänge aufgetragen. Der Realteil ist im Sichtbaren negativ und der Imaginärteil ist positiv und relativ klein. Gold hat im Sichtbaren Interbandübergänge bei Energien von 1,8 eV und 2,4 eV. Die Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert mit einer Gitterkonstanten von 408 pm. Die Eindringtiefe (engl. *skin depth* - Skintiefe) von Licht in eine Goldoberfläche in Abhängigkeit der Wellenlänge ist in Abbildung 5.7b dargestellt. Sie beträgt in etwa 25–45 nm und liegt damit in der Größenordnung der Dicke optischer Antennen.

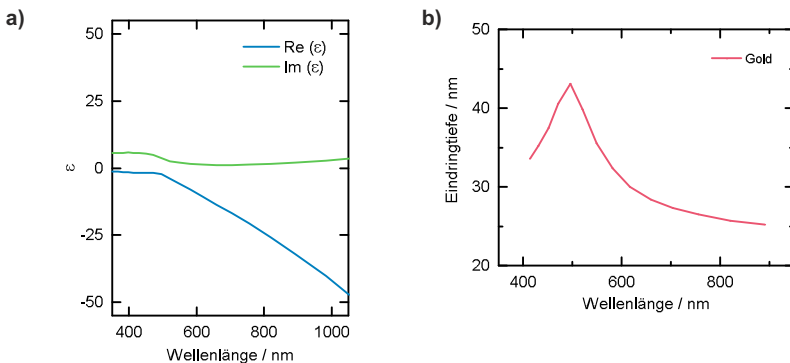


Abbildung 5.7.: a) Die komplexe dielektrische Funktion von Gold [5]. b) Die Eindringtiefe von Licht in eine Goldschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Optische Antennen werden in dieser Arbeit mit Elektronenstrahlolithographie, anschließendem Aufdampfen von Goldschichten und Lift-off oder direkt mit fokussiertem Ionenstrahl aus dünnen Goldschichten gefräst. Die Qualität der Goldbeschichtung ist dabei von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden werden zunächst thermisch aufgedampfte Goldschichten charakterisiert und op-

timiert. Darüber hinaus wird die Methode des Wachsens atomar glatter Goldplättchen mittels Thermolyse beschrieben und die Implementierung in die Antennenherstellung gezeigt.

5.2.1. Thermisch aufgedampfte Goldschichten

Die Goldschichten aller in dieser Arbeit verwendeter Nanoantennen wurden thermisch in einer Vakuumaufdampfanlage aufgebracht. Dabei ist das gerichtete Aufdampfen von homogenen Goldschichten unabdingbar. Um kleinstmögliche Strukturierungen zu erzielen, wurden Lackschichten von nur 60 nm Dicke verwendet. Die Goldschichten wurden mit einer Dicke von etwa 30 nm aufgebracht, um die gewünschten Antennenresonanzen zu erzielen. Das Verhältnis von Lackdicke zu Metalldicke betrug somit lediglich 2:1. Auch wurden keine Maßnahmen ergriffen, um einen Unterschnitt der Lackkanten zu erreichen, wie beispielsweise die Verwendung zweier unterschiedlicher Elektronenstrahlolithographielacke, da die Prozessierung möglichst einfach gehalten werden sollte.

Die Oberflächenrauheit und Dicke der thermisch aufgedampften Goldschichten wurden mit dem AFM und REM vermessen. Die Aufdampfparameter wurden so angepasst, dass die finale Schichtdicke immer 30 nm betrug. McPeak et al. [73] empfehlen für hochqualitative Goldschichten für plasmonische Anwendungen ein Verdampfen bei Raumtemperatur mit möglichst gutem Vakuum bei einem Druck unter $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar um Restgase zu vermeiden und einer geringen Aufdampfrate von etwa 1 Å/s. Die Aufdampfrate hat einen entscheidenden Einfluss auf das Kornwachstum und die Bildung der Korngrenzen beim Entstehen der polykristallinen Schichten.

Dies wurde bei dem Aufdampfprozess berücksichtigt und die Schichten wurden bei ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und mit einer Rate von 0,5 Å/s aufgebracht. Die Herstellungsparameter sind tabellarisch in Anhang A zu finden.

Abbildung 5.8a zeigt eine exemplarische AFM Aufnahme der Rauheit der Goldschicht. Die mittlere Rauheit betrug etwa $R_{\text{RMS}} = 0,7$ nm. In Abbildung 5.8b

ist ein entsprechendes REM Bild zu sehen. Die Aufdampfanlage ist kein kommerziell erhältliches Gerät, sondern wurde am Lichttechnischen Institut geplant und aufgebaut. Ein besonderer Vorteil der Anlage im Vergleich zu anderen ist der große Abstand zwischen Materialquelle und Substrat von über einem Meter (siehe Abbildung 5.8c). Dadurch wurde das Gold stark gerichtet auf das Substrat gedampft. Dies ist für Lift-off-Prozesse wichtig, da ein Bedampfen der steilen Seitenflächen des Lacks vermieden werden muss. Werden diese mit Metall beschichtet, lösen sich diese Stellen beim Lift-off nicht im Lösungsmittel.

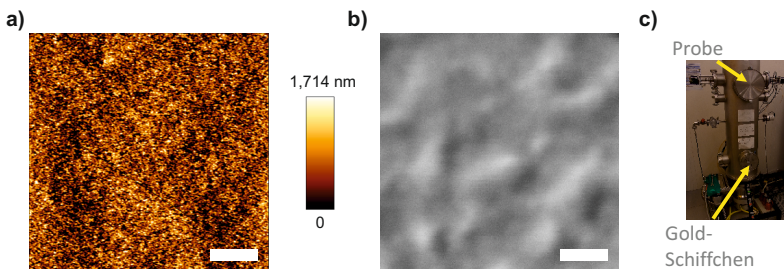


Abbildung 5.8.: Thermisch aufgedampfte Goldschichten. a) AFM Aufnahme eines $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Bereichs (Maßstabsbalken: 200 nm), b) REM Aufnahme der thermisch aufgedampften Goldoberfläche. (Maßstabsbalken: 100 nm), c) Foto der Aufdampfanlage.

5.2.2. Wachstum atomar glatter einkristalliner Goldplättchen mittels Thermolyseverfahren

Atomar glatte Metalloberflächen für plasmonische Anwendungen sind das bestmögliche Ziel bei der Herstellung der Goldschichten. Dünne thermisch aufgedampfte oder gesputterte Goldschichten sind aus mehreren Gründen nachteilig in plasmonischen Anwendungen. Erstens sind sehr dünne Metallfilme oft keine geschlossene Metallschicht, sondern es gibt stellenweise Lücken. Zweitens spielt die Korngröße eine große Rolle. Je dünner die Schicht, desto

kleiner sind die Korngrößen. An den Grenzflächen der Körner entstehen zusätzliche Verluste durch die Streuung der Elektronen und ohmsche Verluste. Und drittens führt auch die Oberflächenrauheit der Schichten zu weiteren Verlusten. Zum Erreichen geringer Verluste werden einkristalline Metallfilme vorgeschlagen [108, 109].

In Huang et al. [109] wurden Zweiarml-Antennen, die mittels FIB Fräsens aus zwei unterschiedlichen Goldschichten hergestellt wurden, in ihren optischen Eigenschaften verglichen. Eine Goldschicht wurde thermisch aufgedampft, die andere war atomar glatt. Hierzu wurden einkristalline Goldplättchen mittels chemischer Synthese in einem Lösungsmittel hergestellt und nach dem Wachstum auf das Substrat aufgebracht. Durch die reduzierte Streuung von Oberflächenplasmonen waren die optischen Eigenschaften der atomar glatten Antennen denen mit rauen Oberflächen überlegen. Dies ist vorteilhaft, dennoch sind thermisch aufgedampfte Metallbeschichtungen für viele plasmonischen Experimente ausreichend, insbesondere wenn die Rauheit nach den Empfehlungen von [73] minimiert wurde. Zur Herstellung ganzer Antennenarrays ist das Goldaufdampfen schneller, einfacher und großflächig durchzuführen.

Dennoch sind Antennen mit einkristallinen Oberflächen wünschenswert und eine Methode zur Herstellung atomar glatter Goldplättchen wurde untersucht und weiterentwickelt. Ziel war es, eine einfache, schnelle Methode zu entwickeln, für die keine spezielle Laborausstattung notwendig ist. Da das Wachsen von Goldplättchen in Flüssigphase und das anschließendem Aufbringen auf Substrate, wie in [109, 110, 111] beschrieben, aufwändig ist, wurde eine Methode implementiert, bei der die Goldplättchen direkt auf dem Substrat wachsen. Dazu wird eine Goldsalzlösung synthetisiert und anschließend auf ein Substrat gebracht und erhitzt. In der Literatur wird diese Methode von Rhada et al. erläutert und für verschiedenen Anwendungen, zum Beispiel als SERS-Substrat (engl. *surface enhanced raman scattering* – Oberflächenverstärkte Ramanstreuung) oder als Elektrode, eingesetzt [112, 113, 114, 115]. Aus den Goldplättchen können anschließend mittels FIB Nanostrukturen gefräst werden (siehe Abbildung 5.9).

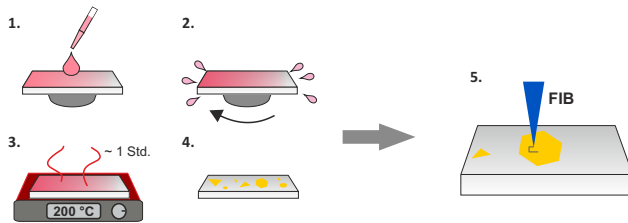


Abbildung 5.9.: Schematische Darstellung der Herstellung atomar glatter Goldplättchen und anschließendem FIB-Strukturieren. Schritte 1-4: Wachstum von glatten Gold-Mikroplättchen mittels Thermolyseverfahren, Schritt 5: FIB Fräsen von Nanostrukturen.

Bei den Goldplättchen handelt es sich um polygonale Plättchen (in der Literatur als „*goldflakes*“ oder „*microplates*“ bezeichnet), die einige zehn bis einige hunderte Nanometer dick sind, deren Oberfläche atomar glatt ist und die Durchmesser von einigen zehn Mikrometern haben. Über die Zusammensetzung der Goldsalzlösung und der Temperatur des Thermolyseprozess kann die Größe der Goldplättchen beeinflusst werden. Nachteile des Verfahrens sind die Schwierigkeit, reproduzierbar gewünschte Größenverteilungen der Goldplättchen zu erzielen. Die Goldplättchen wurden mittels Durchlichtmikroskopie, AFM und REM analysiert.

Zur Herstellung der Goldsalzlösung wird in einem Becherglas unter Rühren ein Phasentransfer von $(\text{AuCl}_4)^-$ -Ionen aus wässriger Lösung in Toluol mittels ToABr erwirkt. Die nach der Phasentrennung entstandene Goldsalzlösung kann mit einer Pipette abgezogen werden und muss anschließend sowohl gekühlt als auch vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Die genauen Herstellungsparameter und Fotos der Phasentrennung sind in Anhang A dargestellt. Das Verhältnis zwischen dem Goldsalz und dem ToABr wird in [112] zwischen 1:1 und 1:8,8 variiert. Hier wurde ein mittleres Verhältnis von 1:3,2 gewählt.

Zur Durchführung des Goldplättchenwachstums wird auf ein gereinigtes Substrat Goldsalzlösung aufgebracht und über einige Stunden auf einer Heizplatte oder in einem Ofen erhitzt. Durch die Wärme entstehen sogenannte Keimzellen

aus denen die Goldplättchen wachsen. Es entstehen polygonale Goldplättchen verschiedener Größen in Form von gleichseitigen Dreiecken und Hexagonen. In Abbildung 5.10 sind exemplarisch einige Goldplättchen abgebildet. Eine Vielzahl an Freiheitsgraden wie die Wahl der Hitzequelle, die Temperatur und Dauer der Thermolyse, die Substrateigenschaften und die Zusammensetzung der Goldlösung beeinflussen das Resultat des Wachstums. Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Freiheitsgrade kurz diskutiert.

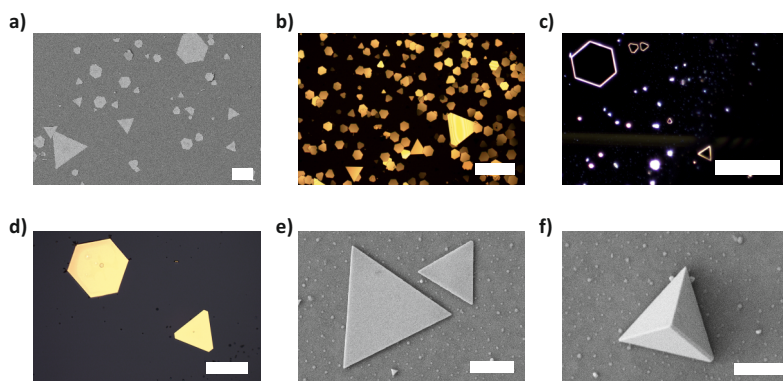


Abbildung 5.10.: Aufnahmen verschiedener mittels Thermolyse gewachsener Goldplättchen. a) REM Aufnahme vieler Goldplättchen, (Maßstabsbalken: 20 µm), b) Mikroskopbild vieler Goldplättchen, (Maßstabsbalken: 100 µm), c) Dunkelfeldbild vieler Goldplättchen, (Maßstabsbalken: 50 µm), d) Mikroskopbild eines hexagonalen und eines dreieckigen Plättchens, (Maßstabsbalken: 10 µm), e) REM Aufnahme dreieckiger Goldplättchen, (Maßstabsbalken: 10 µm), f) REM Aufnahme einer tetraederförmigen Goldstruktur, (Maßstabsbalken: 10 µm)

Mögliche Hitzequellen sind eine Heizplatte, ein Ofen, die Mikroskoplampe oder ein Laser. Tsuji et al. konnten sogar Plättchen in der Flüssigphase mit einem Mikrowellenherd erhitzen [116]. Eine Thermolyse auf der Heizplatte führte hier zu den am besten reproduzierbaren Ergebnissen. Zusätzlich hilfreich ist hierbei das Abdecken der mit Goldsalzlösung beschichteten Substrate mit ei-

nem großen Becherglas, um eine konstante Temperatur oberhalb der Probe zu gewährleisten. Das Wachstum funktioniert auch in einem Ofen, allerdings nur mit großen Schwankungen in der Größenverteilung. Die Hitzeentwicklung der in einem Mikroskop eingebauten Halogenlampe reichte nicht für ein Wachstum aus. Somit konnte das Goldplättchenwachstum nicht in situ beobachtet werden. Auch das gezielte Wachstum im Fokus eines gepulsten Ti:Sa-Lasers bei einer Wellenlänge von 810 nm war nicht möglich. Vorab wurde hierfür ein Absorptionsspektrum der Goldsalzlösung aufgenommen (siehe Anhang A.5d). Die Lösung hatte ein Absorptionsmaximum bei 400 nm.

Die Temperatur der Heizplatte wurde zwischen 130 °C und 220 °C variiert und die Thermolyse für ein bis zehn Stunden durchgeführt. Generell gilt, dass bei geringeren Temperaturen eine längere Thermolyse notwendig ist und größere Plättchen wachsen. Bei Temperaturen über 200 °C sind viele der Goldplättchen geschmolzen (siehe Abbildung 5.11a), bei Temperaturen unter 150 °C wuchsen keine (siehe Abbildung 5.11b).

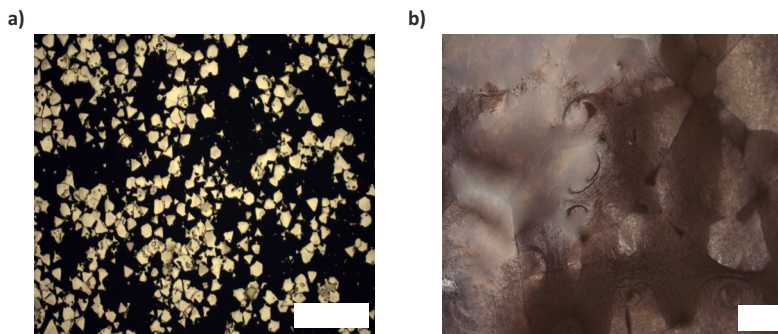


Abbildung 5.11.: Vergleich der Goldplättchen nach einer Thermolyse bei zu hoher und zu niedriger Temperatur. a) Geschmolzene Goldplättchen nach einer Thermolyse bei 230 °C (Maßstabsbalken: 50 µm), b) Schicht ohne Goldplättchen nach einer Thermolyse bei 130 °C. (Maßstabsbalken: 200 µm)

Es hat sich auch als günstig erwiesen, die Goldsalzlösung auf das heiße Substrat zu tropfen statt das kalte Substrat zu beschichten. Beim Aufbringen auf das heiße Substrat verdampft innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde das enthaltene Lösungsmittel und die Restflüssigkeit ist gleichmäßig über das Substrat verteilt. Wird das kalte Substrat mit Goldsalzlösung auf die Heizplatte gelegt, zieht sich hingegen die Lösung langsam zu einem kleinen oder mehreren konzentrierten Tropfen zusammen. Zusammenfassend konnten erfolgreich Goldplättchen bei 150 °C und acht Stunden Thermolyse, bei 180 °C und zwei Stunden Thermolyse oder bei 200 °C mit einer Stunde Thermolyse hergestellt werden. Im Anschluss an die Thermolyse war ein Spülen der Probe mit Toluol und Aceton notwendig, um Rückstände der Lösung zu entfernen (siehe Anhang Abbildung A.3).

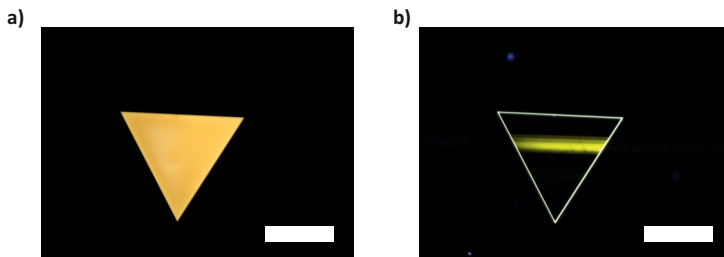


Abbildung 5.12.: Großes Goldplättchen mit 90 µm Seitenkanten. Bei idealen Wachstumsbedingungen konnten bei 2 Stunden Thermolyse bei 180 °C vereinzelt sehr große Goldplättchen hergestellt werden. a) Mikroskopiebild, b) Dunkelfeldbild (der helle mittige Streifen ist eine unerwünschte Reflexion des Umgebungslichts). (Maßstabsbalken: 100 µm)

Es entstanden Goldplättchen mit Durchmessern von nur wenigen Mikrometern bis hin zu einzelnen Strukturen von fast 100 Mikrometer Durchmesser (siehe Abbildung 5.12). Mit Hilfe von AFM Messungen wurde die Rauheit gemessen. Allerdings konnte hierbei kein deutlicher Unterschied zwischen den gedampften und den gewachsenen Schichten gemessen werden. Dies kann daran liegen, dass hier die Auflösungsgrenze des AFMs erreicht wurde oder daran, dass auf

den Goldplättchen eventuell noch Lösungsmittelrückstände zurückbleiben. Auf den hochaufgelösten REM Aufnahmen ist allerdings eindeutig eine geringere Rauheit der gewachsenen Plättchen zu erkennen.

Die Dicke der Goldplättchen wurde ebenfalls mit dem AFM bestimmt. Es konnten Goldplättchen mit geringen Dicken von nur etwa 80 nm Dicke und besonders hohe Dicken von bis zu mehreren hundert Nanometern gefunden werden. Es ergab sich kein direkter Zusammenhang zwischen dem Durchmesser und der Dicke der Goldplättchen.

Auch das Substrat beeinflusste den Wachstumsprozess nachhaltig. Das Wachstum auf ITO-Beschichtungen hat sich als deutlich schwieriger herausgestellt als direkt auf den Glassubstraten. Im direkten Vergleich konnten nur deutlich kleinere Goldplättchen auf ITO wachsen. Die ITO-Beschichtung unter den Goldplättchen ist aber als leitfähige Schicht notwendig, um die Plättchen mittels FIB prozessieren zu können.

Zusammenfassend konnten erfolgreich glatte Goldplättchen mit geforderten Durchmessern hergestellt werden. Allerdings ist die Prozessierung aufgrund der vielen Freiheitsgrade und des chaotischen Wachstumsprozesses kaum reproduzierbar. Insbesondere die Schichtdicken liegen teilweise deutlich über den gewünschten 30 – 50 nm. Eine FIB Strukturierung wurde dennoch an den Goldplättchen durchgeführt und die Ergebnisse sind in Kapitel 5.3.2 kurz beschrieben. Damit die Goldplättchen nur an definierten Stellen auf dem Substrat wachsen und so bei der Herstellung und Charakterisierung eindeutig lokalisierbar sind, wurde der Fotolack SU-8 lithographisch strukturiert, so dass regelmäßige $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ Lackfenster auf dem Substrat angeordnet waren. Diese werden im Anhang in Abbildung A.4 gezeigt.

In dieser Arbeit wurden die Antennen aufgrund der hier beschriebenen Nachteile bei der Herstellung aus Goldplättchen und anschließendem FIB Fräsen ausschließlich mittels Elektronenstrahlolithographie, thermischem Verdampfen von Gold und anschließendem Lift-off Prozess hergestellt. Mit diesem Ansatz konnten alle gewünschten Antennenlayouts in hervorragender Qualität erfolgreich

hergestellt werden. Die Hauptvorteile dieser Prozessierung waren die hohe Reproduzierbarkeit und auch die Vielzahl an Antennen, die so hergestellt werden konnten, da der Durchsatz deutlich über dem der FIB Herstellung liegt. Im folgenden Abschnitt ist die Elektronenstrahlolithographie ausführlich beschrieben. Es wird im Detail auf die notwendigen Optimierungen zur Herstellung der nominalen Antennenstrukturen insbesondere auf rechtwinklige Ecken eingegangen.

5.3. Herstellung optischer Antennen mit Elektronenstrahlolithographie

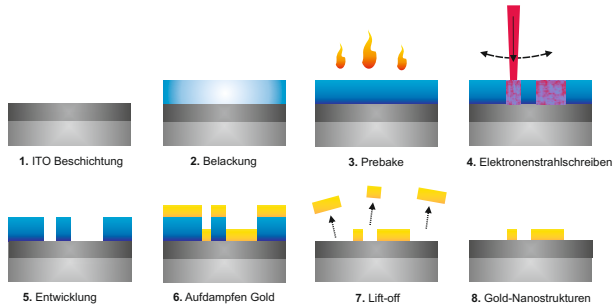
Alle in dieser Arbeit verwendeten Nanoantennen wurden mit Elektronenstrahlolithographie (EBL) hergestellt. Diese wird in Kapitel 3.2 allgemein eingeführt. Abbildung 5.13a zeigt die schematische Darstellung der Lithographie.

Die Arbeiten wurden in einem Reinraum unter Reinraumbedingungen durchgeführt. Dazu wurde ein verdünnter PMMA Lack (Allresist PMMA 950k, 3% 1:1 verdünnt) mittels Rotationsbeschichtung auf ein gereinigtes und mit 50 nm ITO beschichtetes und getempertes Glassubstrat aufgeschleudert (Schritte 1-2). Die Schichtdicke betrug etwa 60 nm. Direkt im Anschluss wurde die Probe für 5 min bei 150–175 °C in einem Ofen ausgebacken (Schritt 3).

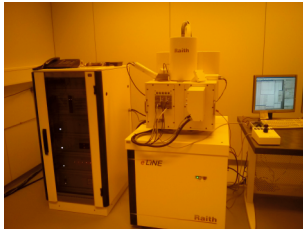
Die belackten Substrate wurden auf einem Probenhalter fixiert und in ein Elektronenstrahlolithographie-System (Raith eLine, Abbildung 5.13b) eingebracht und beschrieben (Schritt 4). Das System wurde auf einen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Nach Erreichen dieses Drucks wurde die Elektronenkanone eingeschaltet und die Hochspannung und die Apertur gewählt. Bei der Hochspannung wurden ausschließlich 10 kV verwendet, die Apertur wurde zwischen 7,5 – 10 μm variiert. Die beschriebenen Substrate wurden entwickelt (Schritt 5) und thermisch mit 30 nm Gold bedampft (Schritt 6). Zum Schluss wurde ein Lift-off-Prozess in Aceton durchgeführt (Schritt 7) (Abbil-

dung 5.13c). Eine tabellarische Aufstellung der genauen Prozessparameter ist in Anhang A aufgeführt.

a)



b)



c)

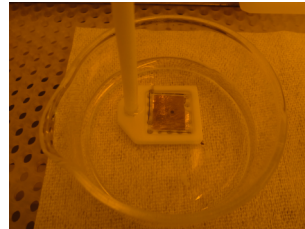


Abbildung 5.13.: a) Schematische Darstellung der Antennenherstellung mittels Elektronenstrahlolithographie, Metallaufdampfen und Lift-off-Prozess. 1. Das Glassubstrat wird mit einer ITO Schicht besputtert, 2. eine Schicht PMMA wird aufgebracht, 3. der Lack wird im Ofen ausgebacken, 4. mit einem Elektronenstrahl werden entsprechend dem Layout Antennenstrukturen in den Lack übertragen, 5. im Entwickler lösen sich die mit dem Elektronenstrahl beschriebenen Flächen ab, 6. eine dünne Goldschicht wird thermisch auf die Probe aufgedampft, 7. in einem Acetonbad löst sich der Lack, sowie die auf dem Lack befindliche Goldschicht, 8. zurück bleiben Goldnanoantennen. b) Elektronenstrahlolithographie-System eLine von Raith, c) Probe im Lift-off.

Der Zyklus zum Herstellen einer Antennenprobe ist zeitaufwändig. Es dauert etwa einen Tag das Glas zu tempern, einen halben Tag die Proben zu reinigen und mit ITO zu beschichten, drei Tage um das ITO zu tempern. Weiter benötigt man

einen Tag für die Elektronenstrahlolithographie, einen Tag für das Goldaufdampfen und abschließend noch einige Tage für den Lift-off-Prozess. Darüber hinaus muss die fertige Probe auf ihre Qualität und eine erfolgreiche Prozessierung kontrolliert werden. Dies ist wiederum zuverlässig nur mit dem REM möglich. So dauert der Herstellungszyklus einer Probe insgesamt zwei Arbeitswochen.

5.3.1. Optimierung der Herstellungsparameter

Bei der Fabrikation der optischen Antennen gibt es zahlreiche Freiheitsgrade, die zu berücksichtigen sind. Da das Herstellen von Nanostrukturen, deren kleinste Abmessungen im 10 nm Bereich liegen, auch mit modernsten Elektronenstrahlssystemen eine Herausforderung an der Grenze des aktuell technischen Möglichen darstellt, müssen alle Prozessierungsschritte sorgfältig aufeinander abgestimmt und ausgeführt werden. Nur so kann ein erfolgreich reproduzierbarer Herstellungsprozess gefunden werden. Die hier gefundenen Optimierungsempfehlungen lassen sich nicht direkt auf andere Elektronenstrahlolithographie-Systeme, Proben und Anforderungen übertragen, dennoch werden allgemeine Regeln und Empfehlungen gegeben, die sich auf die Nanostrukturierung mittels EBL übertragen lassen.

Nach der in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Maximierung der elektrischen Leitfähigkeit der ITO-Schicht muss ein optimaler elektronenstrahlempfindlicher PMMA-Lack in der erforderlichen Dicke aufgebracht werden. Der verwendete PMMA-Lack wurde in drei verschiedenen Verdünnungen und somit in den resultierenden Schichtdicken von etwa 40 nm, 60 nm und 90 nm verwendet. Auch die Ausbacktemperatur wurde zwischen 150 °C und 175 °C variiert. Dabei hat sich gezeigt, dass die kleinste Schichtdicke von nur 40 nm zu dünn für einen erfolgreichen Lift-off Prozess ist, bei den dickeren Schichten war der Lift-off hingegen gleichermaßen erfolgreich möglich. Bei der Variation der Ausbacktemperatur konnte kein Einfluss auf den EBL Prozess festgestellt werden.

Bei dem eigentlichen Schreibprozess mit dem Elektronenstrahl gibt es eine Vielzahl an Parametern, die gewählt werden können. Am Wichtigsten ist die Wahl der richtigen Dosis. Diese muss so groß gewählt werden, dass die im Layout nominell erstellten Strukturen möglichst exakt in den Lack geschrieben werden. Sie sollte nicht zu hoch gewählt werden, da sonst die Strukturen zu groß werden und bei kleinen Abständen nahe Strukturen zusammenwachsen. Auch sollte die Dosis nicht zu gering sein, da dann viel zu kleine Strukturierungen entstehen.

Die EBL unterliegt immer geringen Schwankungen, unter anderem leicht unterschiedlichen Schichtdicken oder mit dem Alter der Kathode variierenden Strahlströmen. Deshalb ist es notwendig, eine Dosisvariation bei jeder einzelnen Herstellung durchzuführen. Dazu wird das gewünschte Layout mehrfach nebeneinander in verschiedenen Dosen in den Lack geschrieben. Im Anschluss muss die optimale Dosis gefunden werden. Das Beispiel in Abbildung 5.14 zeigt, wie sich Form und Spaltabstand einer Zweiarmanne bei unterschiedlichen Dosen verändern.

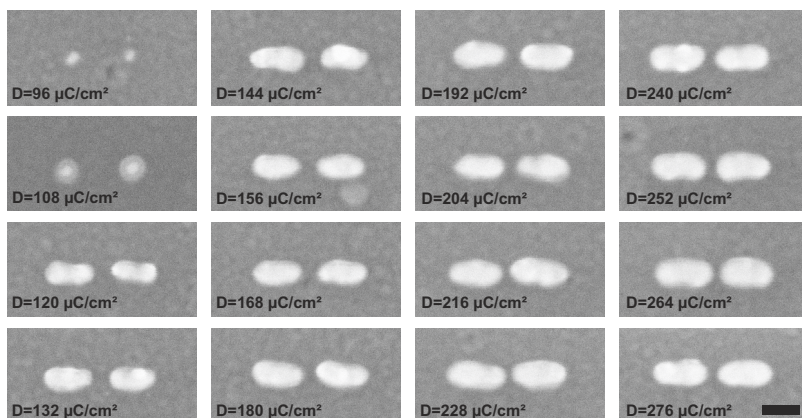


Abbildung 5.14.: Dosisvariation bei Zweiarmannen mit einer nominellen Armlänge von 60 nm, Breite von 20 nm und Spaltbreite von 20 nm. (Maßstabsbalken: 50 nm)

Bei Dosen unter $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ entsteht keine Zweiarm-Antenne, bei Dosen etwas über $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ist die Antenne gut zu erkennen, allerdings ist der Spalt größer als die vorgegebenen 20 nm. Ab ca. $156 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ entsprechen die Antennen ungefähr der nominellen Geometrie. Interessant ist, dass sich für einen relativ großen Dosisbereich ähnliche Antennen ergeben, nur dass bei den hohen Dosen die Spaltweite kleiner und die Arme etwas breiter werden. Hier ist zusätzlich zu erwähnen, dass die beste Dosis nicht nur vom System und Substrat abhängt, sondern auch stark von der Geometrie der Antennen. Dosisvariationen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass für eine gekoppelte T-Antenne eine geringere Dosis notwendig ist als für eine Zweiarm-Antenne.

Darüber hinaus wurden bei der EBL die Größe der Apertur, die Schrittweite (engl. *beam step size*) und die Strahlgeschwindigkeit leicht variiert. Apertur und Schrittweite zeigen nur vernachlässigbare Auswirkungen auf die Qualität der Strukturen. Die Strahlgeschwindigkeit hingegen darf nicht zu groß sein, da sonst die Antennen deutlich verzerrt werden. Optimal ist ein Wert von unter 20 mm/s. Auch konnte kaum ein Unterschied zwischen Antennen, die mittels Flächendosis geschrieben wurden, und solchen, die mit Liniendosis geschrieben wurden, festgestellt werden.

Mit einem zweiten Elektronenstrahlsystem VB6 (VISTEC) wurde ein alternativer Prozess mit einer hohen Beschleunigungsspannung von 100 kV und einer automatischen Proximity-Effekt-Korrektur entwickelt. Darüber hinaus wurde lediglich die Dosis verändert. Alle restlichen Einstellmöglichkeiten wurden konstant belassen. Hier hat sich gezeigt, dass auch mit diesem Fabrikationsprotokoll erfolgreich Antennen geschrieben werden können. Insbesondere durch die hohe Beschleunigungsspannung und die automatische Korrektur waren die Antennen etwas weniger abgerundet, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.

Bei Geometrien mit Innenkanten (L- und T-Antennen) und an den Enden der Antennen wurde der in Kapitel 3.2.3 beschriebene Proximity-Effekt besonders deutlich. Die Innen- und Außenkanten sind abgerundet. In Abbildung 5.15a sind exemplarisch eine L-Antenne mit abgerundeter Innenkante und eine gekoppelte

T-Antenne mit stark abgerundeten Innenkanten und daraus resultierend einer starken Formdeformierung zu sehen. Dieser negative Effekt konnte nur durch optimale Parameterwahl oder eine automatisierte Proximity-Effekt-Korrektur minimiert werden. Bei größeren Strukturen (siehe die L-Antenne in Abbildung 5.15b) sind abgerundete Innenkanten weniger relevant, da die Rundungen verhältnismäßig klein sind.

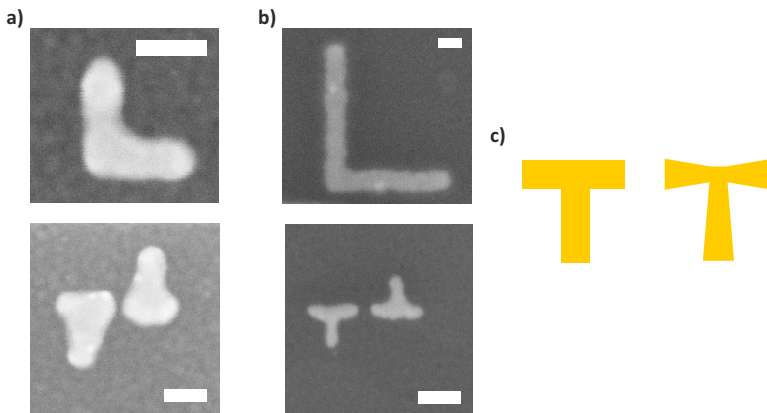


Abbildung 5.15.: a) REM Bild einer L- und einer gekoppelten T-Antenne. (Maßstabsbalken: 50 nm.) Die EBL Parameter sind nicht ideal und besonders die Innenkanten sind aufgrund des Proximity-Effekts stark abgerundet, b) REM Bilder optischer Antennen (Maßstabsbalken: 50 nm), hergestellt mit optimierten Ebeam-Parametern. Bei der L-Antenne ist aufgrund der Größe die Abrundung der Ecken weniger relevant, bei der T-Antenne wurde die Lithographie mit hoher Beschleunigungsspannung und Proximity-Effekt-Korrektur durchgeführt, c) Nominelles Antennenlayout und optimiertes Antennenlayout mit einer Reduzierung der Armbreite, um den Proximity-Effekt mittels verändertem Layout zu umgehen.

Die besten Strukturen wurden mit dem VB6 Elektronenstrahlsystem und automatischer Proximity-Effekt-Korrektur erzielt (siehe gekoppelte T-Antenne in Abbildung 5.15b). Doch auch mit dem Raith-System ohne Korrektur konnten vergleichbare Strukturierungen erzielt werden. Hier wurde versucht, durch

eine Anpassung des Layouts dem Effekt entgegenzuwirken. Dazu wurde an den Knickstellen der Antennen das Layout schmäler erstellt (siehe Abbildung 5.15c). Diese Versuche haben sich als nahezu wirkungslos erwiesen, da bereits die minimal mögliche Strukturierungsgrenze des Geräts erreicht war.

Häufig wird bei der Antennenherstellung zwischen der Goldbeschichtung und dem ITO-Substrat eine Haftschrift, meist einige wenige Nanometer Titan, eingebracht. Da bei der im folgenden Absatz beschriebenen langsamen Lift-off Prozessierung keinerlei Haftungsprobleme des Golds auf der ITO-Beschichtung auftraten, wurde bei der Herstellung auf solch eine zusätzliche Schicht verzichtet. Damit vereinfacht sich die Antennenherstellung und es ist kein weiteres Material im Nahfeld der Antenne zu berücksichtigen, was die optische Antwort stark beeinflussen würde.

Ein besonders kritischer Arbeitsschritt ist der Lift-off Prozess. Wird dieser nicht sehr sorgfältig durchgeführt, so bleiben entweder unerwünscht große Teile der Goldschicht auf dem Substrat zurück oder es kann passieren, dass sich die gesamte Goldbeschichtung inklusive der Nanoantennen ablöst. Liegt das Substrat nur wenige Stunden in einem Acetonbad, so löst sich in der Regel die Lack- und Goldbeschichtung kaum ab. Verwendet man Ultraschall, so lösen sich schnell auch die Goldantennen ab, da sie die Haftung zur ITO Oberfläche verlieren.

Folgende Prozessierung hat sich als optimal erwiesen. Es wird jeweils eine Probe für ca. 15 - 36 Stunden in ein mit ausreichend Aceton gefülltes Becherglas gelegt (siehe Abbildung 5.13c). Danach wird mit Hilfe einer einfachen Pipette mehrfach Aceton aufgenommen und mit einem feinen Strahl von der noch im Acetonbad liegenden Probe abgelöste Goldfilmstücke vollständig entfernt. Dabei muss einige Male das Aceton im Becherglas ausgetauscht werden, da mit der Zeit sehr viele kleinste Goldstücke im Aceton schwimmen. Es muss beim Austausch immer ein wenig Aceton im Becherglas belassen werden, da sich sonst direkt die Goldstücke auf dem Substrat absetzen würden. Im Anschluss wird das Becherglas für einige wenige Sekunden in ein Ultraschallbad mit möglichst geringer Leistung gestellt. Ein zu langes Ultraschallbad oder eine zu hohe

Leistung lösen den Goldfilm komplett ab oder es bleiben nur bruchstückhafte Antennen zurück. Die Probe während des Lift-off Prozesses über Kopf zu belassen, ist nicht erforderlich. Es ist sogar nachteilig, da mit dem Acetonstrahl die Probenoberfläche nur indirekt getroffen wird. Beim Herausnehmen der Probe aus dem Aceton muss diese zwingend kontinuierlich mit einem Strahl Aceton abgespült werden, da sonst kleinste Goldreste auf dem Substrat haften bleiben. Sie würden später bei den optischen Messungen stören, da auch sie Licht streuen und die optische Antennenantwort überlagern.

Nach einem erfolgreichen Lift-off Prozess in Aceton erhält man ein Glassubstrat, das mit dem bloßen Auge genauso aussieht, wie vor der Prozessierung – ein Glasplättchen mit gräulich wirkender ITO-Beschichtung. Einen ersten Anhaltspunkt, ob der Herstellungsprozess erfolgreich war und die gewünschten Goldstrukturen optimal hergestellt wurden, liefert ein Durchlichtmikroskop. Hiermit kann schnell überprüft werden, ob sich zumindest die Markerstrukturen auf der Probe befinden. Anschließend kann man sich mittels Dunkelfeldmikroskopie einen ersten Überblick verschaffen, ob die Antennenstrukturen in den gewünschten Positionen auf der Probe zu finden sind. Meist sind dann kleine regelmäßig angeordnete Streuzentren innerhalb der Markerbegrenzungen zu sehen.

5.3.2. Alternative Herstellungsverfahren

Eine weitere Möglichkeit optische Antennen herzustellen ist das FIB Fräsen (engl. *focused ion beam* - fokussierter Ionenstrahl) von Goldschichten [117, 109]. Dabei wird mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls, meist aus Galliumionen, Material abgetragen. Ein Vorteil des Prozesses ist, dass Antennen aus atomar glatten Goldplättchen hergestellt werden können. Nachteilig ist allerdings, dass die Prozessierung sehr zeitaufwändig ist, da Antennen sequentiell hergestellt werden und bei Positivstrukturen sehr viel Material abgetragen werden muss. Die Methode eignet sich daher nur für wenige Einzelstrukturen. Auch ist es von Nachteil für die plasmonischen Eigenschaften der Antennen, dass bei diesem Prozess Galliumionen in der Metalloberfläche implantiert werden.

Am Zentrum für funktionelle Nanostrukturen des KIT (CFN) wurden Tests durchgeführt, Antennen aus gedampften Goldschichten und aus atomar glatten Goldplättchen mittels FIB herzustellen. REM Bilder der FIB Strukturierung sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die kleinste Linienbreite, die hierbei erzielt wurde, war 50 nm breit und vor allem rechtwinklige Ecken waren verglichen mit der Elektronenstrahlolithographie deutlich schlechter erzielbar. Bei der REM Aufnahme der FIB Strukturierung in einkristallinem Gold (Abbildung 5.16c) sieht man einen deutlichen Unterschied in der Oberflächenrauheit. Dennoch war eine kleinere Strukturierung auch in den glatten Goldschichten nicht möglich.

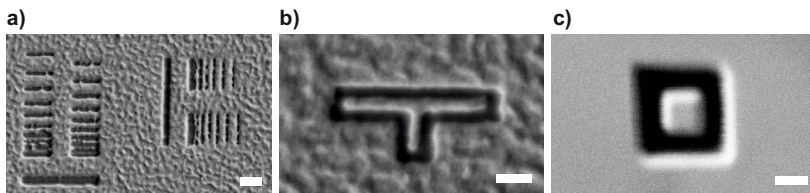


Abbildung 5.16.: REM Aufnahmen der Nanostrukturierung mittels FIB. a) Einzelne Linien in thermisch gedampftem Gold (Maßstabsbalken: 500 nm), b) T-Antenne mittels FIB in thermisch gedampftem Gold (Maßstabsbalken: 500 nm), c) FIB Strukturierung in atomar glatter Goldschicht (Maßstabsbalken: 200 nm)

Da die FIB Strukturierungen nicht den hohen Anforderungen bei der Herstellung optischer Antennen genügte und darüber hinaus der Zugang zu einem FIB System nur sehr eingeschränkt möglich war, wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Elektronenstrahlolithographie als Herstellungsmethode verwendet.

Die neueste Technologie zur Nanostrukturierung ist das Helium-Ionen-Mikroskop (HIM) [118, 119, 120, 121, 122]. Hiermit werden Strukturierungen im einstelligen Nanometerbereich [123, 124] möglich. Scholder et al. [125] zeigen Zweiarms-Antennen mit nur 3,5 nm Spaltbreiten. Leider war kein Zugang zu einem einsatzbereiten HIM System möglich.

5.3.3. Vermessung der Geometrie und Topographie

Um den Herstellungsprozess und damit die Qualität der erzielten Antennengeometrien überprüfen zu können, muss die Probe mit Hilfe der Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie untersucht werden. Dabei ist aufgrund der besseren Auflösung die Elektronenmikroskopie der Rasterkraftmikroskopie vorzuziehen, da insbesondere die Geometrie in der Ebene von Interesse ist. Die Topographie der Antennen hingegen ist bei der beschriebenen Prozessierung weniger bedeutsam, da diese aufgrund des Herstellungsprozess mittels Lift-off und einer konstanten Goldschichtdicke eine nahezu flache Oberfläche aufweist.

Von den hergestellten Antennen wurden mit einem Elektronenmikroskop Aufnahmen gemacht und die Geometrie überprüft. Dabei wurde immer die nominell gewünschten Struktur, so wie sie im Layout gezeichnet wurde, mit der real hergestellten Struktur verglichen. Relevante Parameter waren hierbei die Längen und Breiten der Antennenarme, Spaltbreiten zwischen gekoppelten Strukturen und wie stark Innen- und Außenkanten abgerundet wurden. Zur Abbildung wurde eine Beschleunigungsspannung von 7 kV und eine Apertur von 5 μm eingestellt. Als Detektoren standen ein InLens und ein SE2 Detektor zur Verfügung. Beide wurden verwendet, wobei mit dem InLens Detektor Materialunterschiede kontrastreicher darstellbar sind.

Allerdings wird hier auch die Probenkontaminierung schneller sichtbar und es bilden sich sogenannte Halo-Ringe (engl. *halo* – Heiligenschein) um die Antennenstrukturen. Daher wurde meist der SE2 Detektor verwendet, um die Geometrie der Antenne zu bestimmen. Um die umfangreichen Möglichkeiten der Nanostrukturierung mittels Elektronenstrahlolithographie aufzuzeigen, wurden eine Vielzahl verschiedener Antennengeometrien hergestellt (siehe Abbildung 5.17).

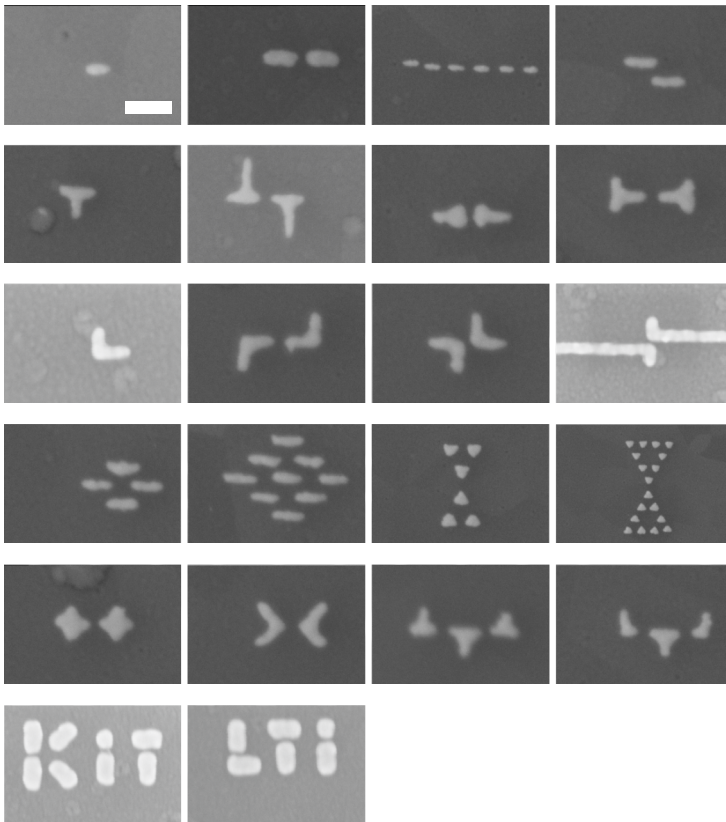


Abbildung 5.17.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen verschiedener Antennengeometrien (Einarm-Antenne, Zweiarm-Antenne, Antennenreihe, Versatzantenne, T-Antenne, gekoppelte T-Antennen, L-Antenne, gekoppelte L-Antennen, fraktale Antennen, gekoppelte Kreuzantenne, gekoppelte V-Antennen, zweifach gekoppelte Antennen, KIT- und LTI-Logo aus Antennen). (Maßstabsbalken: 100 nm)

In Abbildung 5.18a ist die REM Aufnahme eines Ausschnitts einer Antennenprobe zu sehen. Darauf sind eine dreieckige Markerstruktur und in regelmäßigen Abständen von 5 μm Antennen angeordnet. Man sieht deutlich rund um die Antennen dunkle rechteckige Stellen, die von den Aufladungseffekten und der Probenkontaminierung stammen. Diese Bereiche wurden bereits mehrfach abgescannt. Besonders stark ist dieser Effekt bei ungetempertem ITO ausgeprägt. In Abbildung 5.18b sieht man die Auswirkung des schlecht leitfähigen ITOs besonders deutlich. Bereits nach dem dritten Scan über eine Zweiarms-Antenne ist der Halo-Effekt zu sehen. Es bildet sich eine Art Heiligenschein rund um die Nanostruktur. Ist das ITO hingegen getempert, konnte bis zu 30 mal über eine Antenne gescannt werden, bis dieser Effekt sichtbar wurde.

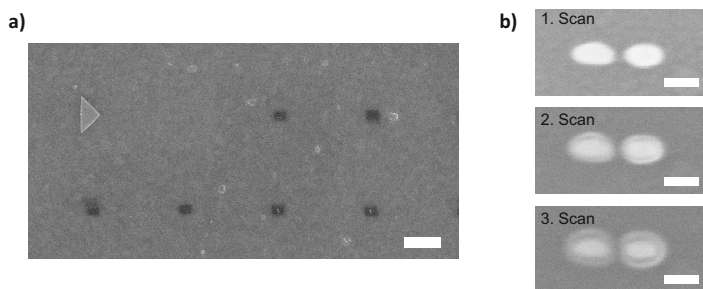


Abbildung 5.18.: a) Durch Aufladungseffekte und Kontaminierung der Probe ist deutlich zu sehen, in welchen Bereichen bereits Antennen im REM abgebildet wurden (dunkle rechteckige Stellen) (Maßstabsbalken: 2 μm), b) Bei schlechter Leitfähigkeit des ITOs ist bereits nach wenigen Scans eine Halo-Ring um die Struktur zu sehen. Dies wirkt sich sowohl auf ein präziseres Elektronenstrahlschreiben als auch Abbilden aus. (Maßstabsbalken: 50 nm)

Die Topographieaufnahmen wurden mit dem AFM Nanowizard II (JPK, Berlin) aufgenommen. Ein Siliziumcantilever NCH (Firma Nanoworld) wurde verwendet und die Aufnahmen im intermittierenden Modus durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass hochaufgelösten Bilder nur möglich sind, wenn die Cantileverspitze relativ neu und wenig abgenutzt ist. Laut Hersteller beträgt der

Spitzenradius in etwa 10 nm. Dieser Radius wird mit der Zeit größer, die Spitze wird stumpf. Dies hängt von der Nutzungsart und -häufigkeit ab.

Während der Abbildung von Nanoantennen ist es unabdingbar, aktiv die PI-Regelung der Messung kontinuierlich nachzujustieren. Jegliche Störquellen wie Gebäudeschwingungen, akustische Signale, elektrische Störsignale o. ä. müssen so minimal wie möglich sein, da sonst keine qualitativ hochwertige Messung in diesen Größenordnungen möglich ist.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Herstellung und Optimierung von Indiumzinnoxid- und Goldschichten sowie das Herstellungsprotokoll von optischen Antennen mittels Elektronenstrahlolithographie präsentiert. Zusätzlich wurde eine alternative Herstellungsvariante mittels fokussiertem Ionenstrahl-Fräsen diskutiert und erste Versuche der Antennenherstellung mittels FIB aus einkristallinen Goldplättchen gezeigt.

Die ITO-Schichten wurden in einem Sputter-Prozess hergestellt und mit Hilfe eines nachträglichen Temperns der Schichten konnten Schichtdicke, Rauheit, elektrische Leitfähigkeit und optische Transmission erheblich verbessert werden und entsprechen den Anforderungen als leitende Substratbeschichtung für die Anwendung bei optischen Antennen. Die Qualität der REM Abbildung konnte deutlich optimiert werden, da die Kontaminierung durch die erhöhte ITO Leitfähigkeit minimiert wurde.

Das Gold, aus denen die optischen Antennen bestehen, wurde thermisch aufgedampft. Die Aufdampfparameter wurden optimiert, so dass ein gerichtetes Aufdampfen für Lift-off-Prozesse und eine geringe Rauheit der Schichten für plasmonische Anwendungen erzielt wurde. Atomar glatte Goldschichten wurden durch das Wachsen von Mikro-Goldplättchen aus einer Goldsalzlösung

und Thermolyse auf einer Heizplatte hergestellt. Die Einflussparameter auf das Wachstum und die Goldplättchen wurden analysiert.

Es wurde weiterhin gezeigt, dass für eine präzise und reproduzierbare Nanoantennenherstellung bei der Elektronenstrahlolithographie einige Punkte zu beachten sind. So muss immer eine der Geometrie angepasste ideale Dosis gefunden werden und das Durchführen eines langsamen und vorsichtigen Lift-off-Prozesses ist für ein Gelingen entscheidend. Wohingegen die Parameter Beschleunigungsspannung, Größe der Apertur, Schrittweiten und die automatische Proximity-Effekt-Korrektur weniger großen Einfluss auf das Ergebnis hatten.

Viele unterschiedliche Antennengeometrien konnten erfolgreich mit der EBL hergestellt werden. Die Herstellung von Antennen mit dem FIB hingegen, stellte sich als zeitaufwändig heraus und die Qualität der erhaltenen Strukturierungen war nicht zufriedenstellend.

6. Design und Spektroskopie bimodaler optischer Antennen

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über den Stand der Wissenschaft bezüglich bimodaler Antennen und deren spezifischen Anwendungen gegeben. Im Anschluss wird ausführlich die gekoppelte T-Antenne präsentiert und polarisationsabhängige lineare Streuspektren verschiedener T-Antennen gezeigt. Die experimentell erzielten Ergebnisse werden mit FDTD-Simulationen verglichen.

Darüber hinaus wird die gemessene Antennenantwort der gekoppelten T-Antenne in Abhängigkeit der Anregungs- und Emissionspolarisation bei Zwei-Photonen induzierter Lumineszenz gezeigt. Abschließend werden alternative bimodale gekoppelte L-Antennen mittels Ein-Photonen induzierter Lumineszenz präsentiert. Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse gekoppelter T-Antennen wurden teilweise in Ref. [126] publiziert.

6.1. Stand der Wissenschaft - Bimodale Antennen

Für eine Vielzahl an Anwendungen sind optische Antennen mit einer definierten Resonanzfrequenz (monomodale Antennen) von Interesse. Auch zum grundlegenden Verständnis wie die jeweilige Resonanzposition von der Geometrie der Antenne abhängt, ist es zunächst einfacher, monomodale Antennen zu betrachten. Bei mehreren Resonanzfrequenzen spricht man von einer multimodalen Antenne. Es bilden sich mindestens zwei Eigenmoden in der Antenne aus.

Multimodale Antennen finden ihre Anwendung unter anderem im Bereich der nichtlinearen Optik bei der Frequenzverdopplung (engl. *second harmonic generation, SHG*) [57, 127, 128, 129, 130, 131] aber auch zur Verstärkung anderer nichtlinearer Effekte, wie beispielsweise der Effizienzsteigerung der Differenzenzeugung bzw. Frequenzmischung [132]. Bei SHG Anwendungen ist es insbesondere wichtig zwei Frequenzen zu finden, bei der eine gerade das Doppelte der anderen ist. Thyagarajan et al. [133] präsentiert hierfür eine Antennengeometrie aus Aluminium bestehend aus drei in Reihe angeordneten Antennenarmen, die über zwei Spalte koppeln. Damit konnte eine deutliche Erhöhung der SHG Erzeugung und Emission gezeigt werden. Celebrano et al. [134] erreichten die SHG Erhöhung durch die Kopplung einer V-Antenne mit einer Stabantenne.

Ein weiterer Anwendungsbereich optischer Antennen mit multiplen Resonanzen ist eine gezielte Kontrolle der Nahfeld- und Fernfeldeigenschaften der Polarisation. Dies wird beispielsweise in plasmonischen Verzögerungsplatten [135, 136] eingesetzt oder zur Manipulation der Polarisation im Nahfeld [137, 138]. Hierbei sind auch Antennen mit zwei identischen Resonanzen aber unterschiedlicher Fernfeldpolarisation interessant. Diese können die Fernfeldpolarisation auch im Nahfeld beibehalten [139, 140]. Weitere Anwendungen sind ein Einsatz als Farbsortierer [141, 142, 143], zur Erzeugung von Fanoresonanzen [28, 144, 145, 146, 147] oder als breitbandige Antennen zur Effizienzsteigerung von Solarzellen [148, 149, 150]. Eine besonders aussichtsreiche Anwendung

bimodaler Antennen ist die Kopplung der Antenne mit einem Quantenemitter. Herausforderung hierbei ist die Verstärkung von sowohl der Anregung als auch der Emission des Emitters, die aufgrund der Stokes-Verschiebung bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen können.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, eine Antenne mit mehreren Resonanzen zu entwickeln. Die Resonanzwellenlängen hängen maßgeblich von der Geometrie und dem Material ab. So wird in der Literatur eine bimodale bimetallische Zweiarml-Antenne präsentiert, die aus unterschiedlichen Materialien hergestellt wurde [141]. Doch die Mehrzahl multimodaler Antennendesigns basiert auf spezifischen Geometrieigenschaften, die das Ausbilden mehrere Eigenmoden bewirken. Dies können Zweiarml-Antennen mit unterschiedlichen Armlängen der Einzelarme [151, 152] oder log-periodische Strukturen [129, 153, 154] sein. Auch einzelne L-Antennen [57, 136, 155] und T-Antennen [127, 130, 145, 144, 147, 146], asymmetrische Schmetterlingsantennen [143, 142] und eine V-Antenne gekoppelt mit einem Stab [134] unterstützen zwei Resonanzen.

Häufig werden in der Literatur gekreuzte Vierarm-Antennen als bimodale Antennen vorgeschlagen [132, 135, 137, 138, 139, 140, 148, 149, 150, 156, 157, 158]. Die Grundidee ist, zwei Zweiarml-Antennen mit unterschiedlichen Resonanzen zu wählen und diese gekreuzt mit gemeinsamen Antennenspalt anzuordnen. So entsteht ein räumlicher Überlapp der beiden Antennenspalte. Das heißt, man erzeugt hohe Feldverstärkungen für beide Resonanzen in einem Subnanometer-Bereich. Die jeweilige Polarisationsrichtung der beiden Antennen stehen sowohl im Nahfeld als auch im Fernfeld senkrecht aufeinander. Solche Vierarm-Antennen wurden auch mit gleicher Armlänge und damit gleicher Resonanzwellenlänge präsentiert [139]. Diese Antennen konvertieren eintreffende propagierende Felder in lokalisierte, ohne dabei die Polarisationsrichtung zu verändern.

Im Folgenden werden Designüberlegungen für optische Antennen mit zwei Hauptresonanzen – bimodale Antennen – präsentiert. Gegenstand der Forschung war es, den Einfluss der Geometrie auf die Eigenmoden zu untersuchen.

Fragestellungen waren hierbei, welche Resonanzen abhängig von der Geometrie auftreten und wo Nahfelder lokalisiert sind. Die Materialparameter wurden bewusst konstant gehalten, die Antennen waren aus Gold und das Substrat ein ITO beschichtete Glasplättchen. Außerdem wurden immer gekoppelte Antennen untersucht und ausschließlich Einflüsse auf die Resonanzen durch die Geometrie berücksichtigt.

6.2. Gekoppelte optische T-Antennen

Eine bimodale Antenne ist eine Antenne, die zwei Hauptresonanzen hat. Darüber hinaus bildet sich eine schwächere Resonanz bei kleinen Wellenlängen entlang der Breite oder der Höhe der Struktur aus. Auf diese Nebenresonanzen wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, da sie für die Anwendung wenig bedeutend sind. Bei einer Antenne mit zwei Resonanzen sind neben der Lage der Resonanzen auch deren Abstand voneinander, die Polarisationsseigenschaften und die jeweilige Intensität von Bedeutung.

Zur optimalen effizienten Kopplung einer bimodalen Antenne mit einem Quantenemitter oder für andere Anwendungsbeispiele, bei denen eine Trennung zweier Resonanzen erzielt werden soll, stellen sich eine Reihe an Anforderungen an die Antenneneigenschaften. Die Antenne soll folgende Eigenschaften vereinen:

1. Die Antenne ist bei zwei Wellenlängen resonant.
2. Durch eine Anpassung des Antennendesigns ist die Lage der Resonanzen und der Abstand zwischen ihnen unabhängig voneinander wählbar.
3. Beide Resonanzen sind im Nahfeld parallel, im Fernfeld senkrecht zueinander polarisiert.
4. Die Antenne zeigt für beide Resonanzen eine räumliche Überlappung der hohen lokalen Feldverstärkung.
5. Die Antenne ist mit üblichen Herstellungsmethoden herstellbar.

Im Folgenden wird ein neuartiges Antennendesign vorgestellt, welches alle Eigenschaften vereint, eine gekoppelte T-Antenne. Die T-Antenne (siehe Abbildung 6.1) setzt sich aus zwei einzelnen T-förmigen Antennen zusammen, die punktspiegelsymmetrisch zueinander verdreht und durch einen schmalen Spalt getrennt sind. Der vertikale Teil wird im Folgenden als Basis, der horizontale Teil als Top bezeichnet. Die Breite der Antennenarme sowie der Antennenspalt betragen immer 20 nm, die Höhe entspricht der Goldschichtdicke von konstant 30 nm. Basis und Top hingegen werden in ihrer Länge zwischen 20 und 100 nm variiert, um so verschiedene Resonanzwellenlängen zu erzielen.

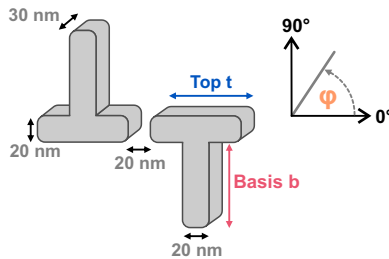


Abbildung 6.1.: Schema der optischen gekoppelten T-Antenne und Definition der Polarisationsrichtung durch den Winkel φ .

6.2.1. Resonanzen und Nahfelder der gekoppelten T-Antenne

Grundgedanke des Antennendesigns ist es, eine Resonanz entlang des Tops zu erhalten (im Folgenden als Topresonanz bezeichnet). Dies entspricht der Zweiarm-Antenne. Die zweite zusätzliche Resonanz existiert hauptsächlich entlang der Basis (im Folgenden als Basisresonanz bezeichnet). Somit kann mittels der Länge der Zweiarm-Antenne eine gewünschte erste Eigenmode festgelegt werden und die zweite Eigenmode bildet sich in etwa entlang der Basislänge und der Hälfte der Toplänge aus. Daher empfiehlt es sich die Topmode als die

Resonanz der kleineren Wellenlänge auszulegen und die Basis entsprechend als die Resonanz der langen Wellenlänge. Die Länge der Basis kann theoretisch beliebig lang gewählt und somit eine entsprechend lange Resonanzwellenlänge eingestellt werden, ohne dass die Topmode maßgeblich beeinflusst wird.

Im weiteren Verlauf wird hauptsächlich auf die Hauptresonanzen in den verschiedenen Antennengeometrien eingegangen. Es sind aber immer auch Transversalmoden vorhanden entlang der Antennenbreite und -höhe vorhanden, auch wenn diese nicht explizit angegeben sind. Welche Moden im Experiment zu sehen sind, hängt von der Polarisationsabhängigkeit des Detektionskanals, von der Intensität und der Wellenlänge der Mode ab. Dunkle Moden werden in der weiteren Analyse nicht weiter betrachtet, da sie in symmetrischen Strukturen mit konventioneller Spektroskopie nicht anregbar sind.

Anhand einer T-Antenne mit einer Toplänge und Basislänge von je 70 nm wird die Funktionsweise experimentell verifiziert und mit FDTD-Simulationen verglichen. Die FDTD-Simulationen wurden von C. Moosmann ebenfalls am Lichttechnischen Institut durchgeführt. Hierzu wurde die kommerzielle Software Lumerical [16] verwendet. In der Simulation wurden gekoppelte T-Antennen auf einem mit ITO beschichteten Glas simuliert. Die frequenzabhängige dielektrische Funktion des Goldes wurde aus Johnson und Christy [5] entnommen. Für das Glas wurde ein konstanter Brechungsindex von $n = 1,5$ gewählt. Für die frequenzabhängige dielektrische Funktion des ITOs wurden die am Lichttechnischen Institut mittels Ellipsometrie gemessene Werte (siehe Anhang A.1) verwendet.

In der Simulation fällt eine ebene Welle von der Substratseite aus auf die Antenne und über verschiedene Monitore können der Streu-, der Absorptionsquerschnitt und die Feldverstärkung der Antenne berechnet werden. Das simulierte Volumen wird von einer ausreichenden Anzahl an *“perfectly matched layers”* (PML, engl. für offene Randbedingung) umgeben. Die Größe des Simulationsgitters (engl. *mesh size*) direkt bei der Antenne betrug 0,625 nm in allen Dimensionen und wurde mit zunehmendem Abstand zur Antenne größer.

Die Antennenecken und -kanten waren jeweils mit einem Radius von 3 nm abgerundet, um so den real hergestellten Strukturen möglichst ähnlich zu sein und um unrealistische hohe Feldverstärkungen an spitzen Ecken zu vermeiden.

Abbildung 6.2 fasst die wichtigsten Eigenschaften einer T-Antenne zusammen. Gezeigt werden die durch lineare Dunkelfeldspektroskopie gemessenen Streuspektren und die simulierten Nahfelder und Stromdichteverteilungen einer T-Antenne ($t = b = 70$ nm) für die Polarisationen $\varphi = 0^\circ$ (linke Spalte der Abbildung) und $\varphi = 90^\circ$ (rechte Spalte der Abbildung). In Abbildung 6.2a ist der Verlauf der Top- und Basisresonanz schematisch dargestellt und die entsprechenden Polarisationswinkel sind angegeben. Die Streuintensitäten der beiden Moden sind vergleichbar und liegen bei den Wellenlängen 670 nm und 810 nm (Abbildung 6.2b). In Abbildung 6.2c ist die durch Simulationen berechnete Feldverteilung in halber Antennenhöhe für die jeweilige Resonanz gezeigt. Beide Moden zeigen hohe quadrierte Feldverstärkungen (bis zu 800-fach) im Antennenspalt. Gut erkennbar sind auch Feldverstärkungen an den äußeren Enden des Tops bei der Topresonanz und Verstärkungen an den Enden der Basis bei der Basisresonanz.

Noch deutlicher wird der Verlauf der kollektiven Schwingung der Partikelplasmonen, wenn man die Stromdichte in der Antenne betrachtet (siehe Abbildung 6.2d). Hier ist eindeutig erkennbar, dass die Topresonanz hauptsächlich in den Toparmen schwingt und die Basisresonanz um die Ecke verläuft und sich vor allem im Basisarm befindet. Die Resonanzen hoher Feldverstärkung der Moden liegen bei den Wellenlängen 711 nm und 884 nm. Die Unterschiede in den Resonanzen zwischen Experiment und Simulationen kommen hauptsächlich durch die voneinander abweichende Geometrie der simulierten zur tatsächlich hergestellten Struktur zustande. Doch ein kleiner Unterschied ist auch darauf zurückzuführen, dass es eine Wellenlängenverschiebung zwischen den Resonanzen im Nahfeld und Fernfeld gibt [159, 160].

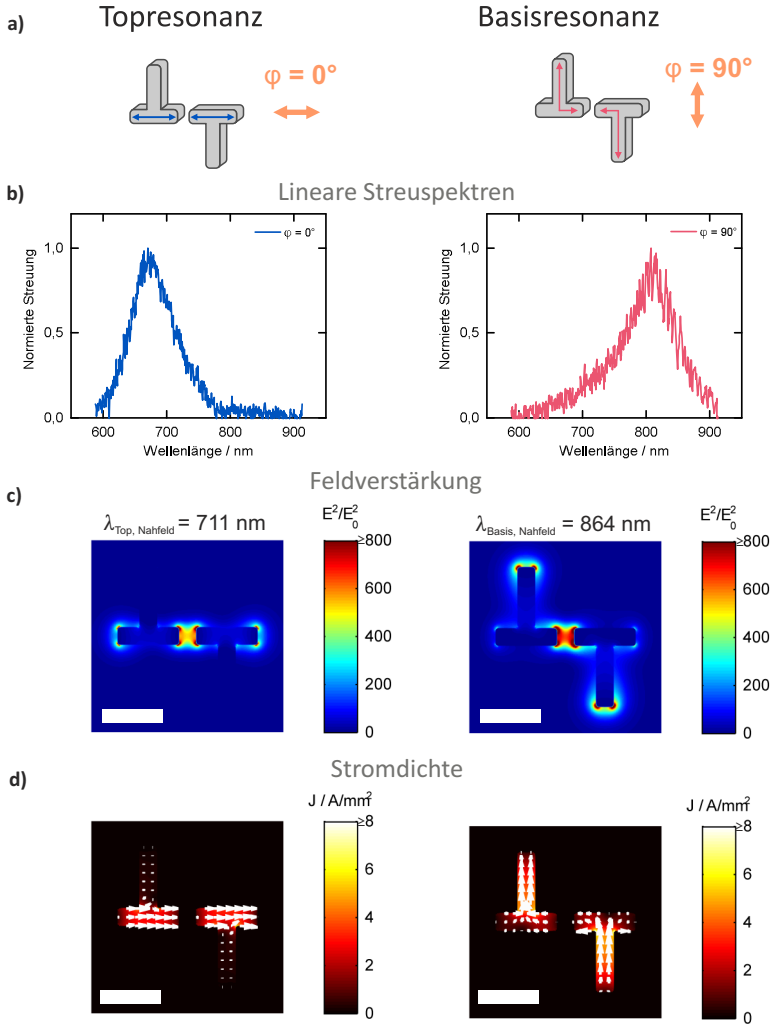


Abbildung 6.2.: Vergleich der Topresonanz (linke Spalte) und Basisresonanz (rechte Spalte) einer optischen T-Antenne mit $t = 70 \text{ nm}$ und $b = 70 \text{ nm}$. a) Schema der T-Antenne und Angabe des Polarisationswinkels, b) Experimentelle Streuspektren, c) Feldverstärkung auf halber Antennenhöhe im Nahfeld, d) Stromdichteverteilung (FDTD Simulationen durchgeführt von C. Moosmann). (Maßstabsbalken 70 nm)

Eine weitere Besonderheit der gekoppelten T-Antenne im Vergleich zu anderen bimodalen Strukturen, wie beispielsweise Vierarm-Antennen, ist die parallele Ausrichtung des elektrischen Felds im Antennenspalt der beiden Moden, dem Ort höchster Feldverstärkung. Dies ist im Experiment nicht nachweisbar, daher wurden hierzu FDTD-Simulationen durchgeführt. In Abbildung 6.3 sind die Simulationsergebnisse der Feldverstärkung im Antennenspalt für Top- und Basisresonanz inklusive Feldlinien dargestellt. Wie erwartet verlaufen die Feldlinien im Spalt parallel und entlang der horizontalen Antennenachse, also entlang des Antennentops.

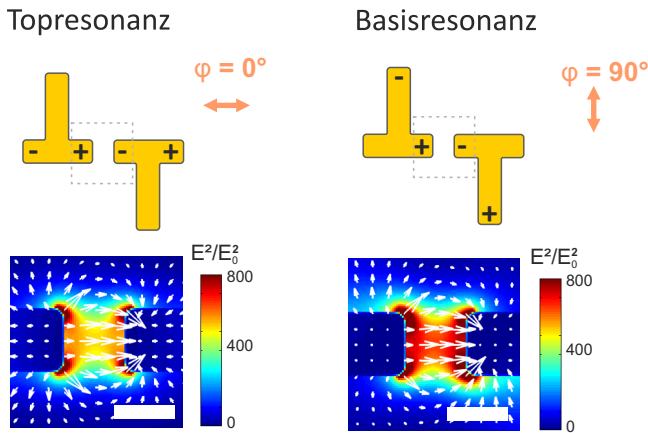


Abbildung 6.3.: Abbildung des Feldlinienverlaufs im Antennenspalt einer T-Antenne in den beiden Resonanzfällen $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ (FDTD-Simulation, durchgeführt von C. Moosmann). Die Feldlinien laufen für beide Resonanzen entlang des Antennenspalts. (Maßstabsbalken 20 nm)

6.2.2. Herstellung der T-Antennen

Die Antennen wurden mit einer optimierten Elektronenstrahlolithographie und anschließendem Lift-off-Prozess hergestellt. Besonders problematisch ist die Herstellung der Innenkanten, da diese aufgrund des Proximity Effekts nicht

in einem perfekten rechten Winkel herstellbar sind. Diese Problematik und die durchgeführten Korrekturen und Optimierungsschritte sind in Kapitel 5.3.1 ausführlich dargestellt. Die FDTD-Simulationen wurden entsprechend der real hergestellten Struktur angepasst und die Innenkanten abgerundet. Die Simulationen haben gezeigt, dass die generelle Funktionsweise der T-Antennen durch die abgeschrägte Innenkanten in keiner Weise beeinflusst werden. Lediglich die Resonanzposition beider Resonanzen wird um etwa 30 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben und die Resonanzen minimal abgeschwächt. Wird dies beim Antennendesign berücksichtigt, so ergeben sich keinerlei Nachteile aufgrund der abgerundeten Ecken und abgeschrägten Innenkanten.

Dennoch wurden bei der Herstellung zur Minimierung der abgerundeten Innenkanten Maßnahmen ergriffen. Eine Reihe an Parametern zum Elektronenstrahl schreiben wurde variiert, die nominelle Geometrie wurde angepasst oder eine automatische Proximity-Effekt-Korrektur verwendet. Die Optimierung der Herstellung und die Herstellungsparameter sind ausführlich in Kapitel 5.3.1 dargestellt.

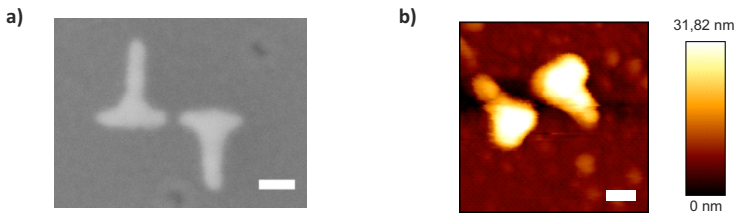


Abbildung 6.4.: a) REM Abbildung und b) AFM Abbildung einer T-Antenne. (Maßstabsbalken 50 nm)

In Abbildung 6.4 ist exemplarisch die REM und AFM Aufnahme einer optimal hergestellten gekoppelten T-Antenne dargestellt. Aus dem REM Bild kann eindeutig die nanometergenaue Form der Antenne in der Ebene extrahiert werden.

Das AFM Bild ist dagegen in der zweidimensionalen Auflösung beschränkt, dient aber optimal zur Bestimmung der Antennenhöhe.

6.2.3. Dunkelfeldspektroskopie

Zur experimentellen Bestimmung des linearen Streuverhaltens der Antennen wurde Dunkelfeldspektroskopie in Transmission verwendet. Der generelle Messaufbau dazu ist in Kapitel 4.1.1.2 beschrieben. Im Detektionskanal wurde ein linearer Polarisationsfilter verwendet, der durch eine Drehung nur spezifische Polarisationskomponenten zum Spektrometer transmittiert. Über den sichtbaren Wellenlängenbereich beträgt die Extinktionsrate des Filters zwischen 10^6 und 10^8 . Die in diesem Kapitel gezeigten Dunkelfeldspektren wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen. Für jedes Spektrum wurden zehn Spektren akkumuliert, wobei jedes einzelne durch eine zeitliche Integration über 0,5 bis 1 s bei einer Verstärkung (engl. *em-gain*) von 180 gemessen wurde. Als Anregungslicht diente eine Halogenlampe mit 3200 K Farbtemperatur, die über einen Dunkelfeldkondensor auf einer Fläche von etwa 1 mm^2 viele Antennen gleichzeitig beleuchtet hat.

Die detektierten Spektren wurden normiert, indem für die jeweilige Polarisationsrichtung der Hintergrund nahe der Antenne abgezogen und durch die optische Transferfunktion des Systems geteilt wurde. Die korrekte Normierung fällt besonders bei den bimodalen Strukturen ins Gewicht, da die Empfindlichkeit und Transmission der optischen Komponenten (wie beispielsweise die verwendeten Optiken und die EMCCD Kamera) für Wellenlängen bei 600 bis 650 nm maximal ist und für längere Wellenlängen signifikant abnimmt. Beim absoluten Vergleich der Streuintensitäten zweier Moden würde die Gewichtung zueinander fehlerhaft sein.

6.2.3.1. Topvariation

Ausgangspunkt einer T-Antenne ist die klassische Zweiarml-Antenne [161, 10]. Die Resonanzwellenlänge einer Zweiarml-Antenne skaliert nahezu linear mit der Armlänge. Bei einem bestimmten Material und fester Antennenbreite, -höhe und Spaltbreite kann durch Variation der Länge eine gewünschte Resonanzwellenlänge gefunden werden. Interessant ist, inwiefern ein Erweitern der Antennengeometrie zu einer T-Antenne diese Resonanz beeinflusst. Man kann die Geometrieveränderung als ein Hinzufügen zweier Stabantennen betrachten. In Ref. [162] zeigen Prangma et al., dass der Ansatzpunkt dieser zusätzlichen Arme an die Einzelarme der Zweiarml-Antenne entscheidend ist. In dieser Referenz werden die Zweiarml-Antennen mit langen dünnen Zuleitungen elektrisch kontaktiert. Der Ansatzpunkt und die Breite der Zuleitungen ähnelt der hier vorgestellten Struktur, allerdings sind die Zuleitungen lang und signifikante Eigenmoden bilden sich nicht aus. Ideal ist ein (fast) mittiger Ansatzpunkt, da dort ein Strommaximum und Ladungsminimum ist und so die Geometrievariation die Streueigenschaften der eigentlichen Zweiarml-Antenne nur minimal stört. Betrachtet man die Problematik im Detail mit einer numerischen Simulation, sieht man, dass der ideale Ansatzpunkt nicht exakt mittig ist, sondern um ein paar Nanometer in Richtung Antennenspalt versetzt ist. Dieser asymmetrische Effekt resultiert aus der Antennenkopplung zwischen den beiden einzelnen T-Antennen. Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht weiter auf dieses Detail eingegangen, da es für die grundsätzliche Funktionsweise der T-Antennen kaum relevant ist und darüber hinaus die Toleranzen bei der Herstellung im Bereich dieser Verschiebung liegen.

In Abbildung 6.5 ist das Streuspektrum einer 70 nm langen Zweiarml-Antenne ohne Basis ($b = 0$ nm, grün) mit einer Resonanzwellenlänge bei 735 nm mit Polarisationsrichtung entlang der Antennenarme ($\varphi = 0^\circ$) dargestellt. Im Vergleich dazu ist das Streuspektrum der gleichen Antenne mit angesetzter Basis aufgetragen ($b = 70$ nm, blau). Hier ist bei gleicher Polarisation die Resonanz bei 670 nm, also bei einer kürzeren Wellenlängen. Dies lässt sich da-

durch erklären, dass die Basis eine teilweise Verbreiterung der ursprünglichen Zweiarm-Antenne bewirkt. Eine Verbreiterung einer Zweiarm-Antenne bei gleichbleibenden sonstigen Parametern führt zu einer Verschiebung der Resonanz zu kürzeren Wellenlängen.

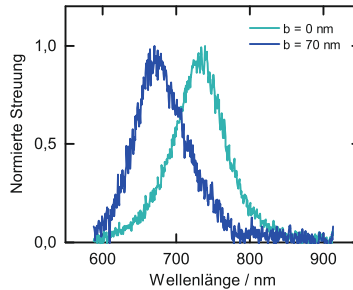


Abbildung 6.5.: Vergleich der Top-Resonanz einer Zweiarm-Antenne ohne und mit Basis. Das Hinzufügen einer Basis von $b = 70$ nm bewirkt eine Verschiebung des Resonanzmaximums zu kürzeren Wellenlängen.

Desweiteren wurde die Länge des Top von 60 bis 90 nm variiert und dabei der Einfluss auf die Resonanzposition betrachtet. Die mittels eines Lorentzfits an das Streuspektrum ermittelten Resonanzwellenlängen sind in Abbildung 6.6 aufgetragen. Die Polarisationsrichtung ist bei allen Messungen immer entlang des Top ($\varphi = 0^\circ$). Die Resonanzposition in Abhängigkeit der Toplänge verläuft parallel zur Längenvariation der Zweiarm-Antenne. Dies bedeutet, das Streuverhalten entlang der Polarisationsrichtung $\varphi = 0^\circ$ wird durch das Ansetzen der Basis im hier betrachteten Parameterraum um etwa 50 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben, der qualitative Verlauf der Topresonanz bei unterschiedlichen Armlängen verhält sich jedoch genauso wie bei einer Zweiarm-Antenne mit variierender Armlänge.

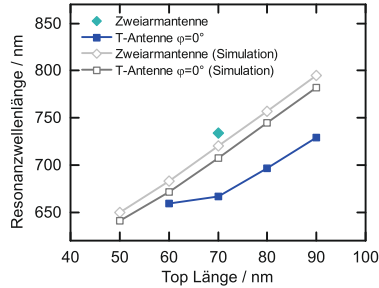


Abbildung 6.6.: Auswirkung der Toplänge bei gleichbleibender Basislänge auf die Resonanzwellenlänge. In der Simulation (graue Linien) ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge des Top und der resultierenden Resonanzwellenlänge. Das Angliedern der Basis führt nur zu einer leichten Verschiebung der Resonanzen zu kürzeren Wellenlängen. Im Experiment ist die Verschiebung deutlich stärker ausgeprägt (grüne und blaue Linie), der prinzipielle Verlauf bleibt aber gleich.

6.2.3.2. Basisvariation

Nachdem im vorangehenden Abschnitt der Einfluss der Topvariation auf die Topresonanz im Vergleich zur ursprünglichen Zweiarm-Resonanz gezeigt wurde, werden nun die Streuspektren von T-Antennen mit unterschiedlichen Basislängen untersucht. Ein Vorteil der T-Antenne ist, dass nach Festlegung der Toplänge und damit einer definierten Einstellung der Topresonanz nahezu unabhängig davon die zweite Resonanz gewählt werden kann. Dazu wird die Basis in ihrer Länge variiert und die Basisresonanz bei einer Polarisationsrichtung von $\varphi = 90^\circ$ bestimmt.

Hier wurde eine Toplänge von 70 nm gewählt und die Basislänge zwischen 50 und 80 nm in 10 nm Schritten variiert. In Abbildung 6.7 sind in der linken Spalte jeweils die Basislänge der Antenne angegeben und das REM Bild dargestellt, rechts davon sind die experimentell bestimmten Streuspektren und die durch FDTD Simulationen bestimmten Streuquerschnitte über der Wellenlänge aufgetragen.

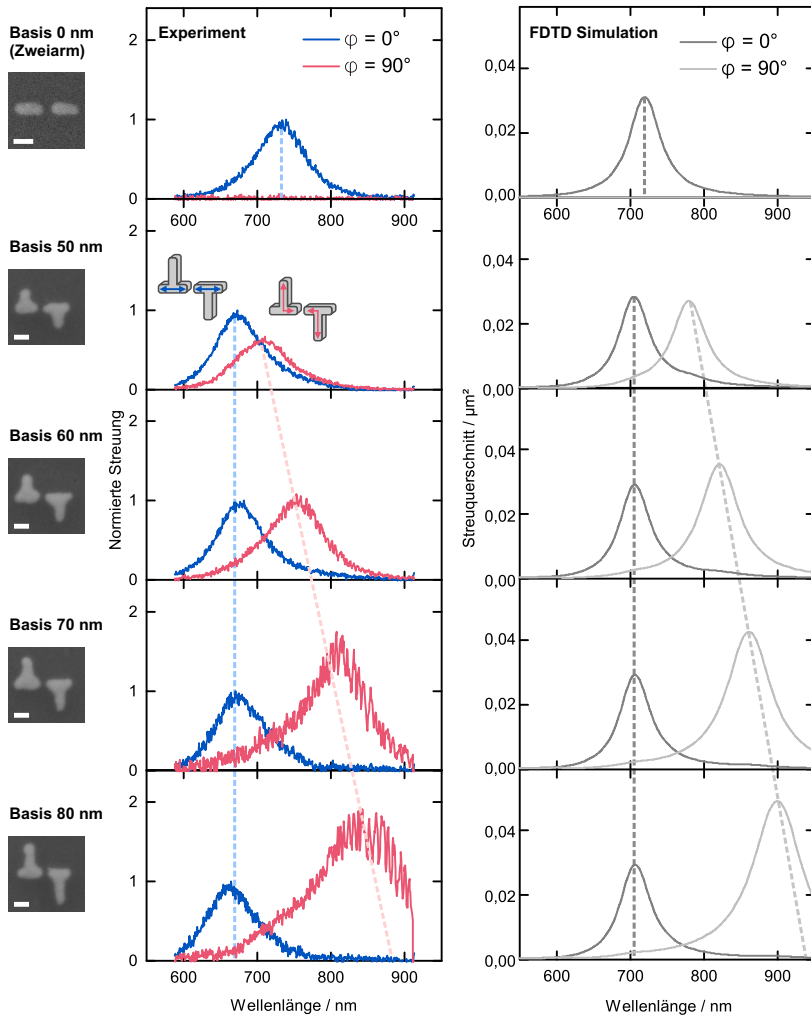


Abbildung 6.7.: Vergleich normierter Streuspektren verschiedener T-Antennen. Das Top bleibt konstant mit $t = 70$ nm, während die Basis b von 50 bis 80 nm variiert wird. Die Spektren sind jeweils auf die maximale Streuintensität bei einer Polarisation von 0° normiert. Links in der Abbildung sind REM Abbildungen der Antennen dargestellt (Maßstabsbalken: 50 nm), in der Mitte sind die experimentell und rechts die simulativ bestimmten Streuspektren abgebildet.

Es wird deutlich, dass im Experiment die Resonanzposition der Topresonanz nahezu konstant bei 670 nm bleibt und sich die Basisresonanz von 610 nm bei einer Basislänge von 50 nm kontinuierlich bis zu einer Resonanzwellenlänge von 820 nm bei einer Basislänge von 80 nm verschiebt. Die Spektren der Topresonanzen wurden zur besseren Vergleichbarkeit trotz unterschiedlicher Spektroskopieparameter normiert, die Spektren der Basisresonanzen wurden jeweils in der entsprechenden Gewichtung zur Topresonanz belassen.

In Abbildung 6.8 ist das Verhältnis zwischen den Streuamplituden der Basismode und der Topmode aufgetragen. Die Gewichtung verhält sich im Experiment ähnlich wie in der Simulation. Die Amplitude der Topresonanz bleibt nahezu konstant und die Längenänderung der Basisvariation führt zu einer führt auch zu einer Änderung der Amplitude der Basis. Das Amplitudenverhältnis liegt bei den präsentierten Strukturen etwa zwischen 0,5 und 2, somit zeigt die T-Antenne zwei in etwa gleich intensive Resonanzen.

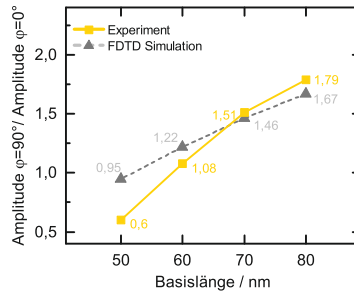


Abbildung 6.8.: Vergleich der Amplitudenverhältnisse beider Antennenmoden im Experiment (gelb) und in der Simulation (grau) in Abhängigkeit der Basislänge b bei gleichbleibender Toplänge $t = 70$ nm.

Es ist somit möglich mit einer T-Antenne den Abstand zwischen den Resonanzpositionen je nach Anwendung frei festzulegen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der T-Antenne im Vergleich zu anderen bimodalen Strukturen ist die

Möglichkeit zuerst eine Resonanzwellenlänge zu fixieren und dann eine weitere mit geringen Einschränkungen zu wählen. Hierbei ist es wichtig zunächst das Top und dann die Basis einzustellen. Auch bezüglich der Maxima in der Streuintensität unterscheiden sich die beiden Resonanzen im hier untersuchten Bereich maximal um einen Faktor 2.

6.2.3.3. Vergleich der experimentellen Resonanzwellenlängen mit den numerischen Simulationen

Die experimentell bestimmten Streueigenschaften der T-Antenne stimmen mit den Resultaten aus FDTD Simulationen sehr gut überein. Dabei gilt es verschiedene Parameter zu vergleichen. Zunächst werden die jeweiligen Resonanzpositionen verglichen. In Abbildung 6.9 sind die Resonanzwellenlängen einiger T-Antennen sowohl aus Experiment als auch aus Simulation aufgetragen. In der Simulation wurden hergestellte Antennengeometrien möglichst genau nachgebildet (hier wurden die Innenkanten abgeschrägt und Kanten abgerundet). Die Resonanzen sind fast identisch. Es treten lediglich Abweichungen im Bereich von ca. 10% auf. Diese Abweichung ist auf die Formabweichung und die Unterschiede in der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion zurückzuführen. Für die Simulation wurden die Werte aus ausgedehnten Goldfilmen extrahiert, in der realen Herstellung wurde das Gold thermisch gedampft.

Zusammenfassend können mit der Simulation sehr gute Abschätzungen und auch qualitative Aussagen gemacht werden. Leichte Abweichungen zwischen hergestellten Antennen und Simulationsparametern fallen jedoch relativ schnell ins Gewicht, so dass die quantitativen Ergebnisse, z.B. die Resonanzposition, immer zunächst mit dem Experiment abzugleichen sind. Für die effiziente Planung des grundsätzlichen Designs einer Antennenstruktur und für detaillierte Nahfeldinformationen liefern die Simulationen sehr wichtige Parameter, da die reale Herstellung und Charakterisierung auch mit modernster Technologie nach wie vor sehr aufwändig ist.

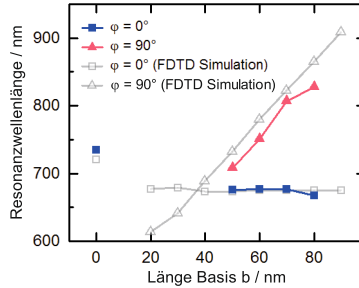


Abbildung 6.9.: Vergleich der Resonanzwellenlängen von T-Antennen in Simulation (grau) und Experiment (farbig) für verschiedene Basislängen.

6.2.3.4. Polarisationswinkelabhängigkeit der Streuintensität

Um die Polarisations Eigenschaften der T-Antenne zu vermessen, wurde der lineare Polarisationsfilter im Detektionskanal in 10° Schritten gedreht und bei gleicher zeitlicher Integration jeweils aus der Streuung die maximale Intensität extrahiert und in Abbildung 6.10a jeweils für die Topmode und die Basismode aufgetragen. Wie erwartet folgt der Verlauf einer \cos^2 -Funktion. Die Simulation ergibt den gleichen Verlauf und dieser ist in Abbildung 6.10b dargestellt.

Ein weiteres Diagramm zum direkten Vergleich der Simulation mit dem Experiment findet sich im Anhang in Abbildung A.7. Es fällt auf, dass sich die Maxima der beiden Moden wider Erwarten bei $\varphi = 8^\circ$ und bei $\varphi = 98^\circ$ befinden, also in Bezug auf die geometrischen Hauptachsen der Antennenstruktur leicht verkippt sind. Die Ursache diesen leichten Versatzes liegt in der Antennenkopplung über den Antennenspalt. Betrachtet man eine einzelne T-Antenne, so sind die Polarisationsrichtungen der Moden exakt entlang des Top und entlang der Basis. Die Verkipfung hat nur minimale Auswirkungen auf die Nahfeldeigenschaften (siehe Anhang, Abbildung A.8).

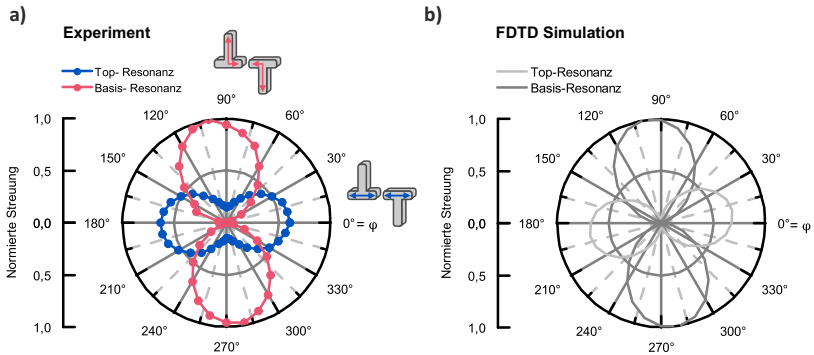


Abbildung 6.10.: Normierte Streuung einer gekoppelten T-Antenne ($t = 70$ nm und $b = 70$ nm) in Abhängigkeit des Polarisationswinkels φ in der Detektion für die a) experimentell bestimmten Resonanzen $\lambda_{\text{top}} = 677$ nm und $\lambda_{\text{Basis}} = 807$ nm im Vergleich mit b) FDTD Simulationen mit $\lambda_{\text{Top}} = 707$ nm und $\lambda_{\text{Basis}} = 862$ nm. Die Intensitätsmaxima der experimentellen Messwerte wurden jeweils aus den mittels Dunkelfeldspektroskopie bestimmten Spektren alle 10° extrahiert.

6.3. Nichtlineare Frequenz- und Polarisationskonversion in optischen T-Antennen

Die mittels Dunkelfeldspektroskopie bestimmten linearen Streuspektren optischer T-Antennen ermöglichen eine umfassende Analyse der Antennenantwort über den gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Spektren und die Resonanzpositionen können gut mit numerischen Rechnungen verglichen werden und ein Polarisationsfilter in der Detektion ermöglicht eine getrennte Charakterisierung der beiden Antenneneigenmoden.

In diesem Unterkapitel wird gezeigt, dass es auch möglich ist, die T-Antennen mit nur einer Wellenlänge anzuregen und die Emission zu untersuchen. Dazu

werden die Gold-Antennen mit einem Laser angeregt und es kann der Zerfall eines Partikelplasmons detektiert werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass somit sowohl die direkte Anregung der Partikelplasmonresonanzen in der Dunkelfeldmikroskopie als auch die Anregung der Goldlumineszenz der Antennen zu den gleichen Spektren führen [30]. Die Emissionsspektren sind vor allem durch die geometrieabhängige effektive Plasmonlänge in einer Antenne bestimmt. Einzig in der Nähe der Interbandübergänge von Gold kann es zu abweichenden Spektren kommen. Auch kann mit einem Skalieren der Antennenlänge das Verschieben der Resonanzwellenlänge unabhängig von der Anregungsart beobachtet werden.

Bei der Anregung der Lumineszenz in Goldnanostrukturen wurden sowohl lineare [32, 163, 31] als auch nichtlineare Methoden [34, 164, 30, 33, 165] gezeigt. Die durch Ein-Photonen-Absorption induzierte Lumineszenz wird selten zur Anregung optischer Antennen verwendet, da für eine optimale und effektive Anregung, die Laserwellenlänge möglichst nahe an der material- und geometrieabhängigen individuellen Antennenantwort liegen muss [163]. Da die Laserwellenlänge in der Detektion heraus gefiltert wird, fehlt (abhängig vom gewählten Filter) ein entscheidender Bereich des Spektrums. Die durch Zwei-Photonen-Absorption induzierte Lumineszenz (TPL, engl. *two-photon induced luminescence*) hat vor allem den Vorteil, dass die Absorption proportional mit $|E|^4$ skaliert und somit gerade im Antennenspalt mit hohen Feldverstärkungen sehr effizient ist. Außerdem ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis besser als bei Streuspektren. Generell ist eine Laseranregung von Antennen für Anwendungen interessant, die ein selektives Anregen von Einzelantennen erfordern.

Im Experiment wurde die Anregungswellenlänge von $\lambda = 810$ nm Detektionskanal durch einen Kantenfilter heraus gefiltert, so dass nur Wellenlängen unterhalb von 775 nm gemessen werden konnten. Somit liegt bei den in Abschnitt 6.2.3.2 gezeigten T-Antennen hauptsächlich die Topresonanz im detektierbaren Bereich. Es wurde daher eine Antenne mit kürzerem Top gewählt, dennoch ist nur ein Teil der Basismode messbar. Doch ein entscheidender Vorteil der Laseranregung ist eine gezielte Kontrolle der Polarisation in Anregung und Detektion. Wissent

et al. [164] zeigten, dass bei der longitudinalen Anregung der Zwei-Photonen induzierten Lumineszenz einer Zweiarms-Antenne auch eine spektrale Antwort bei kleinen Wellenlängen detektierbar ist. Diese Resonanz ist der transversalen Resonanz entsprechend der Antennenarmbreite zuzuordnen. Allerdings ist das Resonanzspektrum relativ breit und von nur geringer Intensität.

Da die Photolumineszenz kein direkter Streuvorgang ist, sondern die Lichtemission aus elektronischen Zuständen resultiert, ist der Prozess nicht polarisationserhaltend. Um zu prüfen, ob dies auch auf die gekoppelte T-Antenne anwendbar ist, wurden verschiedene gekoppelte T-Antennen in Abhängigkeit von der Polarisation des Anregungslasers und von der Polarisation im Detektionsarm spektral vermessen. Die Polarisationen konnten unabhängig voneinander eingestellt werden.

Wie in Kapitel 4.1.1.3 beschrieben, konnten im Laseraufbau in der Anregung durch Drehung eines $\lambda/2$ -Plättchens die lineare Polarisationsrichtung des Anregungslasers (Ti:Sa-Laser, gepulst) frei wählbar eingestellt werden. Zunächst wurde der Laser auf eine Zweiarms-Struktur fokussiert. Da nur die longitudinale Mode der Zweiarms-Struktur effizient mit der verwendeten Laserwellenlänge anregbar ist, konnte durch ein Beobachten der maximalen Emissionsintensität der Resonanz bei Variation der Anregungspolarisation des Lasers, die Polarisationsrichtung des Lasers auf der Probe in Relation zu den Antennen bestimmt werden. Im Detektionsarm wurde ein linearer drehbarer Polarisationsfilter verwendet. Die durchschnittliche Laserleistung wurde vor dem Eintritt des Lasers für die verwendeten Polarisationsrichtungen gemessen, um eine Polarisationsabhängigkeit des optischen Wegs auszuschließen. Es wurden gezielt Komponenten in Anregung und in Detektion verwendet, die kaum eine polarisationsabhängige Vorzugsrichtungen aufzeigen. Dennoch konnte ein Verhältnis der Durchschnittsleistung von etwa 2:1 zwischen den Polarisationsrichtungen bei $\varphi = 0^\circ$ und bei $\varphi = 90^\circ$ gemessen werden. Dies wurde durch den Einsatz von optischen Dichtefiltern ausgeglichen.

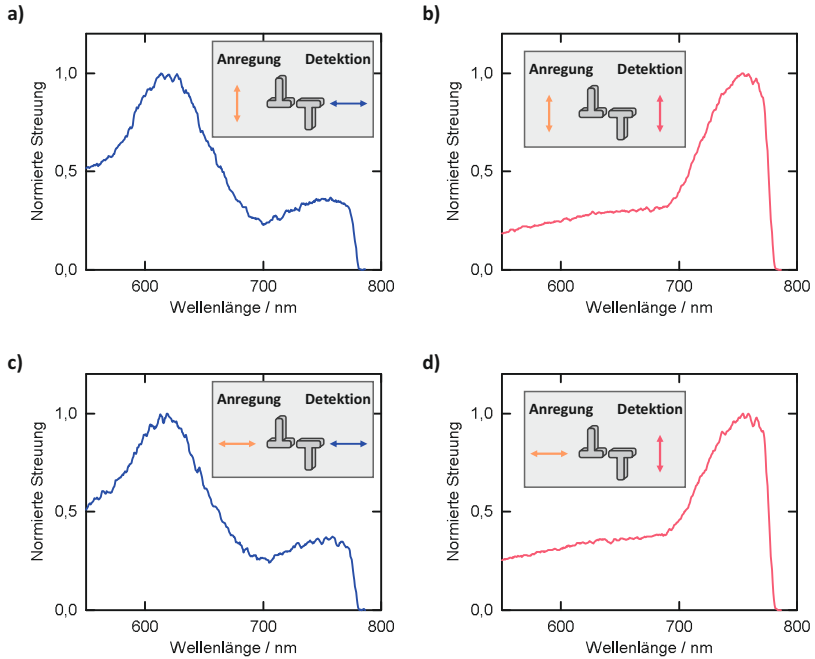


Abbildung 6.11.: Normierte TPL Emission gekoppelter T-Antennen mit $t=50$ nm und $b=70$ nm bei einer Variation der Polarisation in Anregung und in Detektion. a) Kreuzpolarisation, Anregung entlang der Basis und Detektion entlang des Tops, b) Polarisation entlang der Basis in Anregung und Detektion, c) Polarisation entlang des Tops in Anregung und Detektion, d) Kreuzpolarisation, Anregung entlang des Tops und Detektion entlang der Basis (5-fache Integrationszeit).

In Abbildung 6.11a-d sind die gemessenen Spektren einer repräsentativen gekoppelten T-Antenne mit $t = 50$ nm und $b = 70$ nm unter gepulster Laseranregung bei konstanter Eingangsleistung für unterschiedliche Polarisationskonfigurationen zu sehen. Die Spektren wurden jeweils mit einer Verstärkung von 180 und einer Belichtungsdauer von 1 s aufgenommen (nur in Abbildung 6.11d wurde 5 s lang belichtet). Dabei wurden immer 10 Bilder akkumuliert und ein Mittelwert gebildet. Außerdem wurde, um ein Schmelzen der Strukturen zu

vermeiden, immer ein kleiner Bereich gescannt, statt eine Position zu fixieren. In Abbildung 6.11a und b ist die Anregung entlang der Antennenbasis polarisiert, in Abbildung 6.11c und d jeweils entlang des Antennentops.

Zunächst ist zu sehen, dass unabhängig von der Eingangs- und Ausgangspolarisation die jeweilige der Detektionsrichtung entsprechenden Mode messbar ist. Dies war bei Zweiarml-Antennen nicht der Fall [164], hier zeigte sich, dass nur eine Anregung entlang der longitudinalen Antennenachse eine effiziente Anregungsmöglichkeit ist. Dies liegt vor allem daran, dass bei Zweiarml-Antennen die Transversalmode bei viel kleineren Wellenlängen liegt und insgesamt deutlich schwächer in der Intensität im Vergleich zur Hauptresonanz ist. Die gekoppelte T-Antenne hingegen hat zwei Resonanzen, die in etwa gleich stark sind. Doch auch bei der T-Antenne war eine Anregung entlang der Basis, also entlang der Resonanz nahe der Laserwellenlänge effizienter, so dass bei Anregung entlang des Tops und Detektion entlang der Basis die Spektren etwa fünfmal so lang integriert werden musste. Was darüber hinaus auffällt, ist, dass auch immer ein kleiner Teil der jeweiligen zweiten Mode noch im Spektrum sichtbar ist. Dies liegt daran, dass die exakt benötigte leichte Winkelverkipfung (siehe Abschnitt 6.2.3.4) nur in etwa eingestellt werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die Polarisation nicht erhalten bleibt und beide Antennenmoden effizient abgestrahlt werden können unabhängig von der Anregungspolarisation.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gekoppelte T-Antenne eine ideale Antennen-geometrie ist, um in der nichtlinearen Emissionsantwort Frequenz und Polarisation effizient zu konvertieren. Insbesondere ist es möglich bei einer Anregung der Basismode mit großer Resonanzwellenlänge in der Kreuzpolarisation die Topmode mit kleinerer Wellenlänge und damit energetisch höherer Resonanz zu erhalten.

6.4. Lumineszenz gekoppelter L-Antennen

Zum Vergleich zur T-Antenne wurden als alternative bimodale Antennenstruktur gekoppelte L-Antennen hergestellt, experimentell vermessen und mit FEM Simulationen verglichen (alle FEM Simulationen wurden von N. Bralovic durchgeführt). Die Antenne ist schematisch in Abbildung 6.12 dargestellt und setzt sich aus zwei L-förmigen Antennenarmen zusammen. Die Armlängen A und B wurden zwischen 20 und 90 nm variiert.

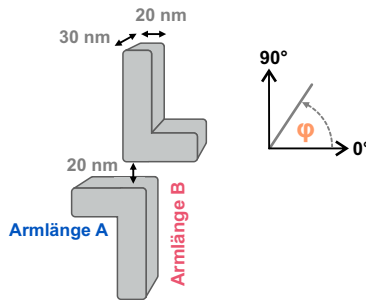


Abbildung 6.12.: Schema der optischen gekoppelten L-Antenne und Definition der Polarisationsrichtung durch den Winkel φ .

Vom Grundprinzip verhält sich eine L-Antenne ähnlich wie die T-Antenne, allerdings mit einem wichtigen Unterschied: Der Ort der Feldverstärkung beider Resonanzen ist nicht identisch (siehe Abbildung 6.13). Während sich der *Hot spot* der Resonanz kleiner Wellenlänge im Antennenspalt befindet, liegt der *Hot spot* der Resonanz großer Wellenlänge außerhalb. Aus diesem Grund ist die gekoppelte L-Antenne nicht das ideale Design für eine Kopplung mit Quantenemittern. Dafür eignet sich die gekoppelte T-Antenne besser. Doch es sind auch Anwendungen beispielsweise in der hochsensitiven Sensorik vorstellbar.

Abbildung 6.13 zeigt die beiden Resonanzfälle der gekoppelten L-Antenne im Modenschema und im Nahfeld. In der gekoppelten L-Antenne bildet sich die Resonanz 1 hauptsächlich entlang des Antennenarms A aus. Dies ist gut in den Nahfeldpositionen maximaler Verstärkung und in der Stromdichteverteilung zu erkennen (Abbildung 6.13b). Im Antennenspalt ist bei dieser Resonanz die höchste Feldverstärkung. Bei symmetrischen L-Antennen liegt der optimale Anregungswinkel dieser Resonanz bei etwa 45° und somit deutlich verschoben im Vergleich zur T-Antenne. Die zweite Resonanz bildet sich entlang der gesamten Länge einer L-Antenne aus. Diese Resonanz liegt bei größeren Wellenlängen und ist optimal mit einem Polarisationswinkel von 135° anzuregen. In Abbildung 6.13b sieht man, dass die Mode um die Ecke läuft und die maximale Nahfeldverstärkung jeweils an den Antennenenden und im Bereich der Innenkanten zu finden ist.

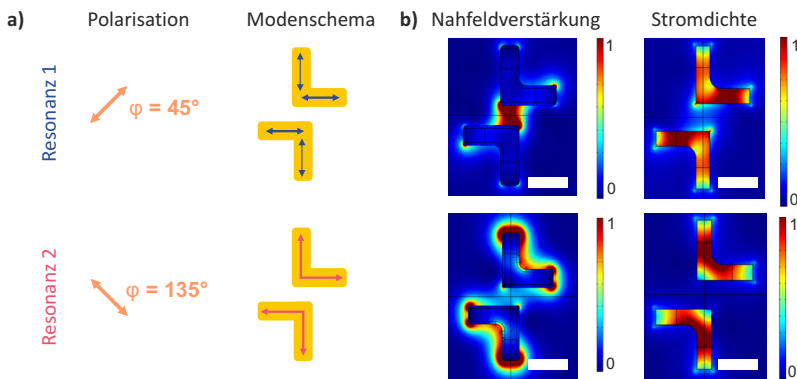


Abbildung 6.13.: Darstellung der Resonanzen in gekoppelten L-Antennen. a) Angabe des Polarisationswinkels und des Modenverlaufs beider Resonanzen, b) quadrierte Nahfeldverstärkung und Stromdichteverteilung (FEM Simulation von N. Bralovic, Querschnitt auf halber Antennenhöhe) für die jeweiligen Resonanzwellenlängen (Maßstabsbalken: 50 nm).

Im Vergleich zwischen gekoppelter T-Antennen und L-Antennen wird deutlich, dass schon geringe Änderungen der Geometrie einen entscheidenden Einfluss auf die Resonanzposition, Polariationseigenschaften und Nahfeldverstärkung haben. Obwohl nur der Arm *B* einen leicht versetzten Ansatzpunkt hat sind die optischen Eigenschaften unterschiedlich. Mittels der Geometriewahl lassen folglich gezielt Orte maximaler Feldverstärkungen manipulieren.

Für die FEM Simulationen wurde das RF-Modul der kommerzielle Software COMSOL Multiphysics [17] verwendet. In der Simulation wurden gekoppelte L-Antennen auf einem mit ITO beschichteten Dünnglas simuliert. Die frequenzabhängige dielektrische Funktion des Golds wurde ebenfalls aus Johnson und Christy [5] entnommen. Für das Glas wurde ein konstanter Brechungsindex von $n = 1,5$ angenommen. Für die frequenzabhängige dielektrische Funktion des ITOs wurden wieder die am Lichttechnischen Institut gemessenen Werte (siehe Anhang A.1) verwendet. Die Schichtdicke des ITOs betrug 50 nm. Die L-Antennen wurden immer mit einer Höhe von 30 nm, einer Breite von 20 nm und mit variablen Armlängen *A* und *B* simuliert. Die Simulationsumgebung wurde kugelförmig gewählt mit einem Radius von 600 nm, der von ausreichend PMLs umgeben war. Die maximale Simulationsnetzgröße innerhalb der Antenne betrug 6 nm, in der Umgebung betrug sie maximal 80 nm.

Die L-Antennen wurden genauso wie die T-Antennen mittels Elektronenstrahl-lithographie, Goldaufdampfen und anschließendem Lift-off hergestellt. In Abbildung 6.14 ist eine REM und eine AFM Abbildung einer repräsentativen Antenne gezeigt. Im Gegensatz zur Zwei-Photonen Anregung der T-Antennen wurde zur optischen Charakterisierung der gekoppelten L-Antennen eine alternative Methode, die Ein-Photonen Anregung verwendet. Die Strukturen wurden mittels konfokaler Anregung der Antennenlumineszenz mit einem Festkörperlaser (DSPP, cw, Wellenlänge 532 nm) angeregt. Wie bereits in Unterkapitel 6.3 ausführlich diskutiert, lassen sich mit dieser Methode auch die Resonanzspektren der Antennen bestimmen. In die Anregung wurde ein $\lambda/4$ -Plättchen integriert, um einzelne Antennen mit zirkular polarisiertem Laserlicht anzuregen. In der Detektion wurde mit einem Polarisationsfilter jeweils nur eine der

beiden Hauptresonanzen vermessen. Im Gegensatz zu T-Antennen muss der optimale Polarisationswinkel bei gekoppelten L-Antennen immer entsprechend dem Armlängenverhältnis A zu B für jede Geometrie angepasst werden.

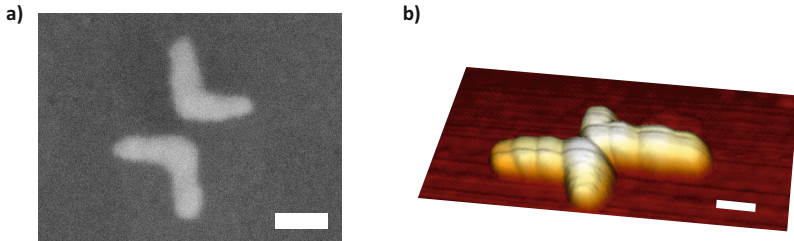


Abbildung 6.14.: a) REM (Maßstabsbalken: 50 nm) und b) AFM Abbildung (Maßstabsbalken: 30 nm) einer gekoppelten 30 nm hohen L-Antenne.

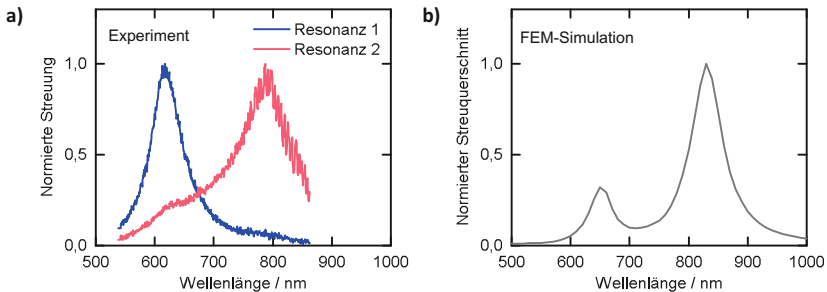


Abbildung 6.15.: Vergleich der a) experimentell gemessenen (Ein-Photonen induzierte Lumineszenz) Resonanzpositionen einer gekoppelten L-Antennen mit der b) FEM Simulation.

Wie erwartet zeigte sich auch bei den gekoppelten L-Antennen ein bimodales Verhalten in Experiment und in der Simulation. Abbildung 6.15 zeigt repräsentativ die Spektren einer gekoppelten L-Antenne mit $A = 70$ nm und $B = 60$ nm. Auch hier ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Wie bei der gekoppelten T-Antenne bereits diskutiert, sind die

Resonanzen im Experiment zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dies liegt vor allem an den abgeschrägten Innenkanten.

Betrachtet man die beiden Randfälle einer gekoppelten L-Antenne: die Zweiarmanne ($A = 20$ nm) und die Versatz-Antenne ($B = 20$ nm), so ergeben sich sehr ähnliche Spektren. Abbildung 6.16 a zeigt das gemessene normierte Spektrum einer Zweiarmanne (Armlänge $B = 60$ nm), ein zugehöriges REM Bild und die simulierte Nahfeldverstärkung und Stromdichteverteilung bei einer Resonanzwellenlänge von 670 nm. Abbildung 6.16 b zeigt das gemessene normierte Spektrum einer Versatz-Antenne (Armlänge $A = 60$ nm), ein zugehöriges REM Bild und die simulierte Nahfeldverstärkung und Stromdichteverteilung bei einer Resonanzwellenlänge von 660 nm.

Aufgrund der geradlinigen Anordnung der zwei Einzelarme der Zweiarmanne ist hier die Kopplung etwas stärker ausgeprägt. Dies führt zu einer leichten Rotverschiebung der Resonanz und zu einer höheren Feldverstärkung im Spalt im Vergleich zur Versatz-Antenne. Bei der Versatzantenne findet die Kopplung der longitudinalen Plasmonresonanz senkrecht zur Oszillation statt. Dies ist etwas ineffizienter, was zu den genannten Unterschieden führt und sich auch im Experiment in einem etwas breiteren Spektrum zeigt.

Betrachtet man eine L-Antenne aus der Zusammensetzung einer Zweiarmanne mit einer Versatzantenne, so wird deutlich, dass die Zweiarmanne-Resonanz sich in eine neue Mode verschiebt, die Mode der Versatz-Antenne erhalten bleibt. Dies macht deutlich, dass sich durch ein einfaches Zusammensetzen von Nanostäben, neue Eigenmoden ausbilden. Insbesondere spielen Enden und der Antennenspalt eine große Rolle hierbei.

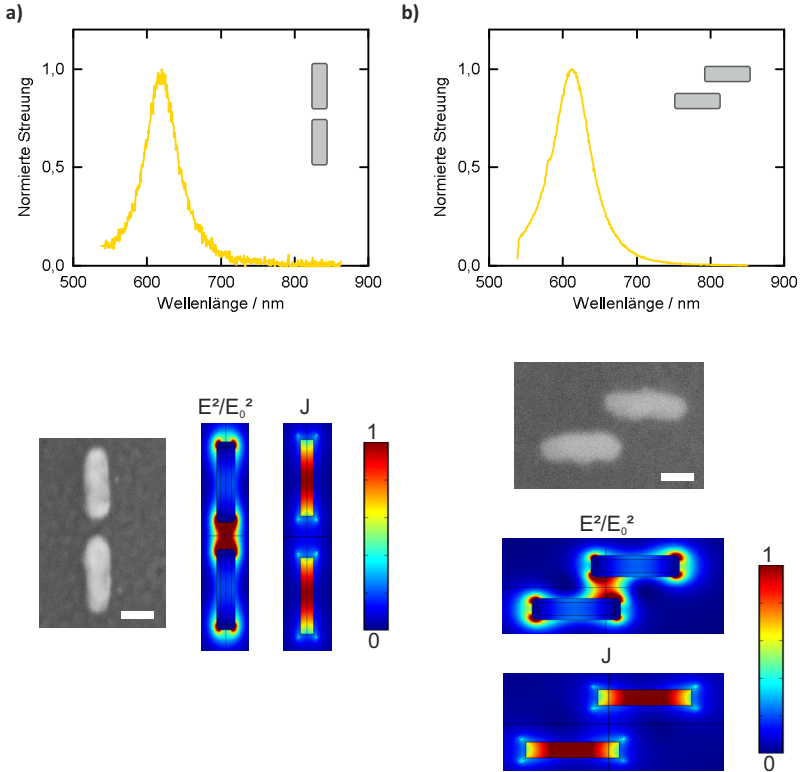


Abbildung 6.16.: Mittels Ein-Photonen induzierter Lumineszenz angeregtes Emissionsspektrum, REM Abbildung (Maßstabsbalken: 30 nm), Nahfeldverstärkung und Stromdichteverteilung auf halber Antennenhöhe (FEM-Simulation von N. Bralovic) für a) eine Zweiarm-Antenne (Armlänge 60 nm) und b) einer Versatzantenne (Armlänge 60 nm).

Ausgehend von einer Zweiarm-Antenne ($A = 20$ nm), wurden die Resonanzen mit zunehmender Armlänge A sowohl im Experiment (Abbildung 6.17a) als auch in der Simulation (Abbildung 6.17b) bestimmt und verglichen. Während bei der gekoppelten T-Antenne bei zunehmender Basislänge die Topresonanz konstant

bleibt und nur die Basisresonanz sich spektral verschiebt (siehe Abbildung 6.9), verändern sich bei der gekoppelten L-Antenne mit zunehmender Armlänge A beide Resonanzwellenlängen gleichermaßen. Auch hier stimmen Experiment und Simulation gut überein.

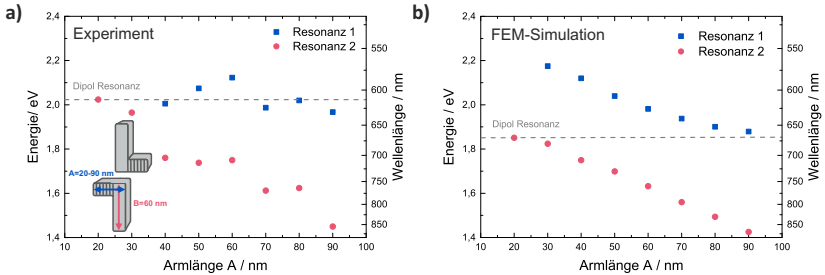


Abbildung 6.17.: Resonanzenergie und Resonanzwellenlänge gekoppelter L-Antennen mit $B = 20 \text{ nm}$ für zunehmende Längen von $A = 20 - 90 \text{ nm}$ a) im Experiment und b) in der FEM Simulation.

6.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neuartige bimodale Antennengeometrie, die gekoppelte T-Antenne präsentiert. Die T-Antenne ist einzigartig, da sie eine Vielzahl von Antenneneigenschaften vereint, die bis zum heutigen Stand der Wissenschaft immer nur teilweise in alternativen Antennengeometrien zu finden sind. Die wichtigsten Eigenschaften der gekoppelten T-Antenne sind die Unterstützung zweier Resonanzmoden, die Unterscheidungsmöglichkeit beider Moden über den Polarisationswinkel, die Entstehung hoher Feldverstärkungen für beide Resonanzen am nanoskaligen Hotspot – im Antennenspalt – und die einfache und somit auch präzise Herstellung des Antennendesigns. Durch eine Längenvariation der Antennenarme lassen sich die beiden Moden unabhängig voneinander designen und auch die Herstellung der Antennen wurde mit Elek-

tronenstrahlolithographie reproduzierbar gezeigt. Ein weiterer Vorteil anderen bimodalen Strukturen gegenüber ist, dass sich die Polarisationsrichtungen der Moden im Fernfeld zwar unterscheiden, im Nahfeld jedoch parallel sind. Eine mögliche Anwendung der T-Antenne ist die Kopplung mit einem einzelnen Quantenemitter. Beispielsweise könnten die Absorptions- und Emissionseigenschaften eines Quantenemitters jeweils angesprochen und verstärkt werden oder unabhängig voneinander für ein weiteres physikalisches Grundverständnis der Plasmonik-Emitter-Kopplung untersucht werden. Bei Quantenemittern, bei denen die Dipolmomente der Absorption und der Emission parallel sind, ist die gleiche Polarisation der beiden Moden im Antennenspalt von großem Nutzen.

Die gekoppelte T-Antenne wurde im Anschluss auf ihr Emissionsverhalten bei Zwei-Photonen induzierter Lumineszenzanregung untersucht. Es zeigte sich, dass die Anregung und Emission nicht polarisationserhaltend sind. Es war möglich bei einer Anregung der Basismode mit großer Resonanzwellenlänge in der Kreuzpolarisation die Topmode mit kleinerer Wellenlänge und damit energetisch höherer Resonanz zu messen.

Im letzten Teil des Kapitels wurde eine alternative bimodale Antenne präsentiert. Die gekoppelte L-Antenne zeigt ebenfalls bimodales und polarisationsabhängiges Resonanzverhalten, allerdings weist sie Nahfeldverstärkungen der beiden Resonanzen an unterschiedlichen Stellen auf. Das Emissionsverhalten der L-Antennen wurden konfokal mit Hilfe von Ein-Photonen induzierter Lumineszenz vermessen und die Ergebnisse stimmten qualitativ mit FEM Simulationen überein.

7. Nanomanipulation kolloidaler Quantenpunkte

Die zukünftige Quanteninformationsverarbeitung stellt eine deutlich schnellere und effizientere Datenverarbeitung und -kommunikation in Aussicht als bisher. Eine Hybridstruktur aus einer optischen Antennen gekoppelt mit einem einzelnen Quantenpunkt zur Verwendung als Einzelphotonenquellen ist hierfür ein vielversprechender Ansatz.

In diesem Kapitel wird eine Methode implementiert und ihre Eignung diskutiert, einzelne Quantenpunkte mittels eines Rasterkraftmikroskops zu manipulieren und neuartige künstliche Hybridstrukturen aus Quantenpunkten und plasmonischen Nanopartikeln zu generieren. Es zeigt sich, dass die implementierte Nanomanipulationsmethode sogar durch die Integration von SOFI noch verbessert werden kann. Zum Abschluss wird ein Ausblick auf eine mögliche Hybridstruktur aus gekoppelter T-Antenne und Quantenpunkt gegeben. Teile des Kapitels wurden in Ref. [80] veröffentlicht.

Zur Untersuchung von Hybridstrukturen aus Quantenemittern und plasmonischen Strukturen und um Einzelphotonenexperimente für die Quanteninformationsverarbeitung voranzutreiben, ist es essentiell, die genaue Position eines Emitters mit seinem optischen Verhalten zu korrelieren und die Position gezielt zu variieren.

Der Unterschied zwischen der erreichbaren hohen Auflösung von Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie zu diffraktionslimitierten optischen Mikroskopiemethoden muss hierzu minimiert werden. In Kapitel 4.3 ist ausführlich erläutert, wie dies mittels einer Kombination aus höchstauflösender Mikroskopie (SOFI) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) gelingt.

SOFI lässt sich relativ einfach in bestehende Weitfeldmikroskopiemessplätze integrieren, da es eine auf Software basierende Methode ist. Es sind keine teuren und komplizierten Aufbauänderungen oder eine Laserjustage notwendig. SOFI eignet sich besonders zur höheren Auflösung der Fluoreszenzabbildung von Quantenpunkten, da zum Erreichen der höheren Auflösung das Blinkverhalten von Quantenpunkten ausgenutzt wird. Mit diesem Ansatz gelingt es, die Position eines Quantenpunkts – gemessen mittels AFM – und die optische Emission – berechnet über SOFI – deutlich genauer und genauer als dies das Diffraktionslimit erlaubt zu korrelieren. Es können selektiv das optische Verhalten in Abhängigkeit der Zeit untersucht, Emissionsspektren gemessen, Lebensdauern bestimmt und zwischen optisch aktiven und inaktiven Quantenpunkten unterschieden werden.

Es gibt bereits eine Vielzahl an experimentellen und theoretischen wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Verständnis der Dipol-Dipol Interaktion [166, 167, 168, 44, 46, 169]. Für grundlegende Untersuchungen ist es aber nicht nur notwendig, mit einer Auflösung von wenigen Nanometern messen zu können, sondern es ist wünschenswert, einzelne Quantenemitter selektiv und präzise in definiertem Abstand zu einer plasmonischen Struktur positionieren zu können. Dies ist nach wie vor eine technologische Herausforderung und nur

für einzelne Prototypstrukturen möglich, da das Positionieren jedes einzelnen Emitters meist nur seriell erfolgt und damit technologisch aufwändig ist.

Die Herstellung und die Analyse folgender Zielstrukturen soll daher mit der Nanomanipulationsmethode ermöglicht werden können:

1. Künstliche Nanoanordnungen aus mehreren Quantenpunkten
2. Hybridstrukturen aus einzelnen Quantenpunkten gekoppelt mit optischen Antennen (Superemitter)

7.1. Methoden zur präzisen Quantenpunktplatzierung

In der Literatur finden sich eine Reihe von Lösungsansätzen für eine präzise Nanoobjektpositionierung. Die Manipulation einzelner C60 Moleküle mittels STM wurde von Beton et al. [170] gezeigt. In Ref. [44] wird ein mehrstufiger Elektronenstrahlolithographieprozess verwendet, bei dem kleinste Bereiche der Substratoberfläche funktionalisiert wurden, so dass Quantenpunkte anhaften. Die Methode eignet sich für das Aufbringen ganzer Quantenpunktarrays und ist unter dem Gesichtspunkt des parallelen Aufbringens von Vorteil. Aber die aufwändige Vakuumtechnologie, die mehrstufigen zeitintensiven Prozesse und vor allem die fehlende Möglichkeit, einmal platzierte Quantenpunkte leicht zu verschieben, sind nachteilig. Insbesondere werden dabei häufig Quantenpunktcluster positioniert, was ebenfalls für Einzelphotonenexperimente unerwünscht ist. Cohen-Hoshen et al. [171] präsentieren eine *Self-assembly* Methode. Diese ist allerdings auf die Kombination von Goldnanopartikeln und Quantenpunkten beschränkt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit C. Eschenbaum [172] eine Methode untersucht, durch Zwei-Photonen-Polymerisation von Fotolack ein

gezieltes Polymerisieren im Nahfeld der Antenne zu erreichen. Man nutzt hierbei die hohen Feldverstärkungen an den Singularitäten und im Spalt optischer Antennen, um die Polymerisationsschwelle zu überschreiten und weit unterhalb des Diffraktionslimits kleine Bereiche Fotolack zu belichten. Mischt man in den Fotolack Quantenpunkte, so wäre eine gezielte Quantenpunktpositionierung in den *Hot spots* der Antennen möglich. Im Folgenden wird nicht weiter auf diese Methode eingegangen, da sich einige Nachteile ergeben haben. Damit im Durchschnitt genau ein Quantenpunkt in dem polymerisierten Lack im Antennenspalt eingebettet ist, wären unrealistisch hohe Quantenpunktkonzentrationen in dem Fotolack notwendig. Dies ist technologisch schwierig umsetzbar und teuer. Aufgrund der hohen Konzentration tendieren die Quantenpunkte zu verklumpen und die *Proof-of-Principle* Experimente haben gezeigt, dass bei der Prozedur Quantenpunktcluster entstehen. Außerdem sind die Quantenpunkte in ein Dielektrikum eingebettet. Dies bewirkt wiederum eine Verschiebung der Antennenresonanzen zu größeren Wellenlängen. Für eine gleichbleibende Resonanzwellenlänge müssen die Antennen daher kleiner hergestellt werden, was technologisch schwer umsetzbar ist. Zuletzt sei hier der Nachteil der festen und endgültigen Positionierung des Quantenpunkts erwähnt. Ultimatives Ziel wäre es, beliebig oft die Quantenpunktposition variieren oder diesen sogar komplett wieder entfernen zu können. Das wäre im Falle einer Einbettung in einen Fotolack unmöglich ohne dabei die dünnen Goldschichten der Antennen zu beschädigen. Die Untersuchungen und die erzielten Erkenntnisse dieser Methode sind ausführlich in Ref. [172] nachzulesen.

Eine alternative Methode stellt die Manipulation mittels Rasterkraftmikroskop [173, 174, 175, 176, 177, 178] dar. Bei letzterer Methode können die Emitter entweder durch eine elektrisch geladene oder eine chemisch funktionalisierte Spitze aufgenommen und wieder abgegeben oder auf einem Substrat mit Hilfe der Spitze verschoben werden (engl. *Push-Pull-Verfahren*).

Bei der Push-Pull-Methode wird zuerst im intermittierenden Modus mittels AFM ein Topographiebild der Probe aufgenommen [179]. Im zweiten Schritt wird ein Quantenpunkt ausgewählt und im Kontaktmodus mit der Spitze über das

Substrat geschoben oder gezogen. Anschließend muss der Erfolg der Manipulation durch ein erneutes Höhenbild kontrolliert werden. Vorteile der Methode sind, dass keine aufwändigen oder speziellen Techniken, wie beispielsweise Vakuumtechnologien notwendig sind und die Manipulation mit ausreichender AFM Expertise umsetzbar ist. Die Methode ist aber relativ zeitaufwändig. Die Einstellungen des AFMs müssen genau auf das Experiment abgestimmt sein, es müssen für das jeweilige AFM entsprechende Parameter gefunden werden, die vom Substrat, der Quantenpunktart, den Laborbedingungen und besonders von der Art und des Zustands der Cantileverspitze abhängen.

Es stellen sich folgende Anforderungen an die Nanomanipulation:

1. Die Möglichkeit einer präzisen Verschiebung einzelner Quantenpunkte auf gewünschte Positionen (beispielsweise in den $20 \times 20 \text{ nm}^2$ großen Antennenspalt oder in einem definierten Abstand zueinander).
2. Die Quantenpunkte sollen mehrfach verschoben werden können (beispielsweise an eine plasmonische Struktur heran und wieder weg).
3. Die Methode soll für unterschiedliche Quantenpunktarten, Substrate (Glas oder ITO) und Rasterkraftmikroskope anwendbar sein (allgemeingültige Aussagen)
4. Die Nanomanipulation soll mit dem Standardherstellungsverfahren optischer Antennen (der Elektronenstrahlolithographie) kompatibel sein. Die Antennen dürfen durch die Manipulation nicht beschädigt werden.
5. Die Methode soll unter Laborbedingungen (kein Vakuum, Raumtemperatur und mittlere Luftfeuchtigkeit) mit vorhandener Laborausrüstung (optisches Mikroskop, Rasterkraftmikroskop) reproduzierbar funktionieren.

7.2. Probenherstellung mit definierter Quantenpunktverteilung

Die Quantenpunkte zur Nanomanipulation müssen in einer bestimmten Dichte und Verteilung auf dem Substrat aufgebracht werden. Ein zu dichter Quantenpunktfilm würde das Manipulieren und das optische Charakterisieren einzelner Emitter unmöglich machen. Ein zu dünner Quantenpunktfilm macht es dagegen unwahrscheinlicher, Quantenpunkte mit aktivem Emissionsverhalten in der Nähe von optischen Antennen zu identifizieren und die Manipulationswege hin zu den Antennenstrukturen sind größer. Dies würde die Manipulation erschweren und die Cantileverspitze nutzt sich schneller ab. Die Quantenpunkte sollten gleichmäßig über dem Substrat verteilt sein und im Idealfall keine Cluster bilden.

7.2.1. Quantenpunktauswahl

Es wurden zwei kommerziell erhältliche Arten kolloidaler Quantenpunkte miteinander verglichen. Es wurden eine hydrophobe und eine hydrophile Quantenpunktart ausgewählt, da sich diese bei der Abbildung und der Manipulation grundsätzlich unterschiedlich verhalten. Bei den hydrophilen Quantenpunkten befindet sich immer ein Wasserfilm um die äußere Hülle. Sie sind praktisch im Wasserfilm auf der Substratoberfläche gelöst. Die hydrophoben hingegen verdrängen das Wasser. Die Cantileverspitze ist in der Regel hydrophil, so dass der Interaktionsbereich zwischen Spitze und hydrophober Quantenpunktart größer ist, da abstoßende Kräfte wirken.

Es wurden erstens CdSe/ZnS Quantenpunkte (Qdot 605 ITK, QD Corporation) mit einer Emissionswellenlänge von 605 nm verwendet. Diese Quantenpunkte sind mit Carboxylliganden funktionalisiert und haben einen Durchmesser von weniger als 10 nm. Sie sind hydrophil und liegen in Wasser gelöst vor. Zweitens wurden CdSe Quantenpunkte (CANDot 650, Strem Chemicals) mit einer Emissionswellenlänge von 650 nm verwendet. Diese haben einen Durchmesser

von $8,5 \text{ nm} \pm 10 \%$. Durch die angelagerten Liganden sind sie hydrophob und liegen gelöst in unpolarem n-Hexan vor.

7.2.2. Substrate und Vorbehandlung

Als Substrate wurden handelsübliche Deckgläser (Menzel Gläser, Stärke $170 \mu\text{m}$) und mit 50 nm ITO beschichtete Deckgläser verwendet. Diese Substrate eignen sich besonders gut sowohl für die Herstellung plasmonischer Strukturen (mittels Elektronenstrahlolithographie, fokussiertem Ionenstrahl oder Ätzprozess) als auch für die optische Charakterisierung im sichtbaren Wellenlängenbereich nahezu ohne Absorptionsverluste. Für das Verschieben der Quantenpunkte ist unter anderem eine geringe Oberflächenrauheit der Substrate entscheidend. Die Substrate wurden für 10 Stunden bei 500°C getempert, da dadurch die optischen Eigenschaften und die Oberflächenrauheit verbessert wurden.

Zur Reinigung und Vorbehandlung kamen verschiedene Methoden zum Einsatz, i) Ultraschallbad in Aceton, dann in Isopropanol und abschließend trocken blasen mit Stickstoff, ii) RCA-1 Reinigungsverfahren [180], iii) Plasmaveraschen im Sauerstoffplasma, iv) Aufbringen des Haftvermittlers Hexamethyldisilazan (HMDS). Alle Arbeiten wurden im Reinraum durchgeführt. Die genauen Prozessierungsangaben sind im Anhang A nachzulesen. Das Plasmaveraschen oder das Aufbringen eines Haftvermittlers zum Erzeugen einer hydrophoben Probenoberfläche bringen kaum Verbesserungen im Vergleich zu anderen Reinigungsverfahren. Insbesondere für ein Aufbringen von in Wasser gelösten Quantenpunkten ist das Verfahren eher kontraproduktiv. Das RCA-1 Reinigungsverfahren eignet sich sehr gut zum Reinigen der Oberflächen. Dieses ist jedoch zeitaufwändig und bringt nur wenig Verbesserung im Vergleich zu einer Standardreinigung im Ultraschallbad mit den Lösungsmitteln Aceton und Isopropanol. Deshalb wurde meist dieses Standardverfahren gewählt, da es effektiv und einfach durchzuführen ist.

Zum Aufbringen der Quantenpunkte kamen verschiedene Methoden zum Einsatz. Die Quantenpunkte können mittels Rotationsbeschichtung oder Auftropfen aufgebracht werden. Bei der Methodenauswahl gilt es zu berücksichtigen, dass die plasmonischen Strukturen auf dem Substrat davon keinen Schaden nehmen und dass die Substratoberfläche gegebenenfalls durch Oberflächenbehandlung für die Anwendung optimiert werden muss.

Beim Auftropfen wurden mit einer Pipette 10 μl der unverdünnten oder der verdünnten Quantenpunktlösung auf das gereinigte Substrat getropft. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel wieder abgesaugt, so dass verbleibende Reste schneller verdunsten können. Dies wiederholte man mehrfach und erhielt einen Quantenpunktfilm. Diese Methode eignet sich für das schnelle Aufbringen von Quantenpunkten, allerdings ist die Verteilung und Dichte der Quantenpunkte auf der Probenoberfläche kaum reproduzierbar.

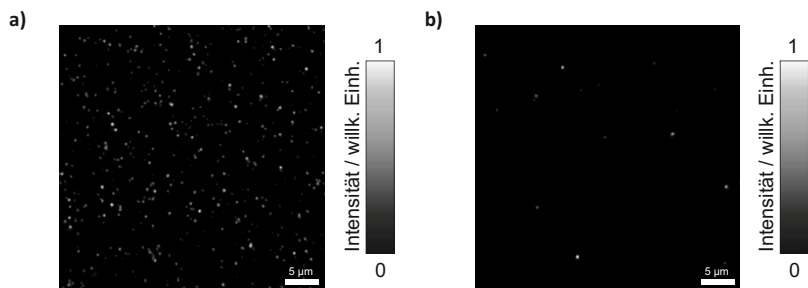


Abbildung 7.1.: Fluoreszierende Quantenpunkte (CANdot 650, Strem Chemicals) in verschiedenen Konzentrationen. a) $1 \cdot 10^{-9}$ M b) $1 \cdot 10^{-10}$ M.

Die Rotationsbeschichtung wurde im Reinraum durchgeführt. Hierbei wurde die Lösung aufgetropft und bei 4000 Umdrehungen in der Minute, mittlerer Beschleunigung und für eine Dauer von einer Minute aufgeschleudert. Diese Prozessierung ist reproduzierbar und abhängig von der Verdünnung der Lösung erhält man unterschiedliche Quantenpunktdichten. Abbildung 7.1 zeigt

das Fluoreszenzbild zweier Quantenpunktfilme, die in unterschiedlichen Konzentrationen vorlagen. Zur Manipulation wurde meist eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-9}$ M verwendet, da dies in etwa die gewünschte Dichte von einem Quantenpunkt pro Quadratmikrometer ergibt.

Bei detaillierten AFM Aufnahmen (Abbildung 7.2) zeigte sich, dass die Quantenpunkte dazu neigen Cluster zu bilden. Dies ist nur in AFM Abbildungen mit optimalen Einstellungen und neuem Cantilever zu beobachten, ansonsten war die Auflösung zu gering. Es konnte nicht weiter verifiziert werden, ob dies bei allen Proben der Fall war. Es ist schwierig aus einer AFM Aufnahme zu entscheiden, ob tatsächlich einzelne Quantenpunkte abgebildet wurden oder die Cluster nur nicht mehr auflösbar sind. Dass es sich bei den in den folgenden Abschnitten gezeigten Manipulationen von Quantenpunkten um Cluster handelt, ist jedoch unwahrscheinlich. Die Cluster wären sehr wahrscheinlich durch die Verschiebung aufgelöst oder zumindest geteilt worden.

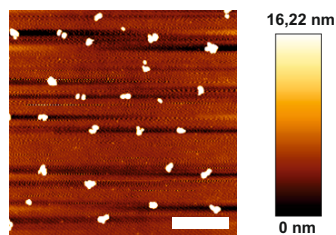


Abbildung 7.2.: AFM Aufnahme der Topographie einer mit Quantenpunkten beschichteten Probe. (Maßstabsbalken: 1 μm)

Weiter wurde untersucht, ob die Quantenpunkte auch wieder restlos zu entfernen sind ohne dabei die plasmonischen Metallstrukturen zu beschädigen oder zu verändern. Die Herstellung eines Substrates mit Nanoantennen ist äußerst zeitaufwändig und teuer, da viele Prozessschritte und ein Elektronenstrahlli-

thographiegerät erforderlich sind. Ein realistischer Herstellungszyklus einer Probe dauerte bis zu zwei Wochen (siehe Kapitel 5.3). Daher ist es effizient, eine Probe mehrfach zu verwenden. Ein reines Spülen der Probe mit einem geeigneten Lösungsmittel oder auch das Anwenden eines Ultraschallbads genügte nicht zur Entfernung der Quantenpunkte. Eine schnelle und effektive Methode war das Plasmaveraschen der Probe mit Sauerstoff. Dazu wurde die Probe für zwei Minuten in Sauerstoffplasma gelegt. Es konnten keine verbleibenden Quantenpunktreste gefunden werden. Die Goldstrukturen blieben beim Plasmaveraschen unbeschädigt.

Es zeigte sich auch, dass sich vor allem bei gering konzentrierten Quantenpunktlösungen die Anzahl optisch aktiver Quantenpunkte bereits nach ein paar Tagen deutlich reduziert. Daher empfiehlt es sich, Quantenpunkte aus neuen Verdünnungen jeweils kurz vor den optischen Experimenten aufzubringen und diese maximal einige Tage zu manipulieren und zu charakterisieren.

7.3. Manipulation mittels Push-Verfahren

Bei der Manipulation mittels Push-Verfahren werden Partikel mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops verschoben.¹ Dabei schiebt die Cantileverspitze das zu verschiebende Objekt vor sich her. Das Funktionsprinzip ist schematisch in Abbildung 7.3 dargestellt. Hier wird ein Quantenpunkt von der Position A zur Position B verschoben. Zunächst wird die Cantileverspitze auf der Probenfläche aufgesetzt (Abbildung 7.3a). Als Startpunkt wählt man eine Position einige Nanometer von einem Quantenpunkt entfernt. Anschließend wird die Spitze bei ausgeschaltetem Feedback entlang eines Manipulationspfads über die Probenoberfläche geschoben (Abbildung 7.3b). Die Kraft, die die Cantileverspitze hierbei auf die Probe ausübt, ist für die erfolgreiche Manipulation und den Erhalt der

¹Das Verfahren wird in der Literatur auch als Push-Pull-Methode bezeichnet, da die Objekte mit der Cantileverspitze nicht nur geschoben sondern auch gezogen werden können.

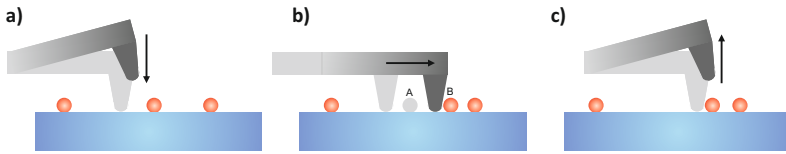


Abbildung 7.3.: Schematische Darstellung des Push-Verfahrens. Bei der Einzelmanipulation von Quantenpunkten lassen sich die Emitter mittels Push-Verfahren zu vordefinierten Positionen auf einem Substrat verschieben. Dazu wird zunächst a) die Cantileverspitze einige Nanometer vor dem Quantenpunkt auf die Probenoberfläche aufgesetzt, anschließend b) wird im Kontaktmodus das ausgewählte Objekt vor der Spitze hergeschoben und c) nach Erreichen der gewünschten Zielposition wird die Spitze wieder von der Probe entfernt.

Spitze entscheidend. Zuletzt wird die Spitze wieder vom Substrat abgehoben (Abbildung 7.3c). Hier wird der verschobene Quantenpunkt zurückgelassen.

Das Verfahren eignet sich besonders gut für Proof-of-principle Anordnungen, wo es darum geht, einzigartige künstlich angeordnete Einzelemitter-Konzepte zu untersuchen. Gegenüber anderen Verfahren liegt der Hauptvorteil darin, dass sich der Abstand zwischen Quantenemitter und plasmonischer Struktur mit nanometergenauer Präzision unter Laborbedingungen einstellen lässt, ohne die Probe beispielsweise zu kontaminieren. Der Abstand lässt sich nicht nur sehr genau kontrollieren, sondern dieser ist auch während des Experiments variierbar. So kann beispielsweise die optische Emission von Emitter und plasmonischer Struktur als Funktion des Abstands gemessen und so ein grundlegendes Verständnis der Kopplungseffekte entwickelt werden.

7.3.1. Cantileverauswahl

Es gibt eine Vielzahl an kommerziell erhältlichen Cantilevern mit unterschiedlichen Spezifikationen. Sie unterscheiden sich unter anderem im Material, in der Resonanzfrequenz, in der Federkonstanten und im Spitzenradius. Viele

Cantilever werden aus Silizium gefertigt, manchmal wird auch das härtere Siliziumnitrid verwendet. Sie werden vor allem durch ihren Härtegrad unterschieden, der sich in der spezifischen Federkonstanten widerspiegelt. Typische Resonanzfrequenzen liegen im Bereich von einigen wenigen Kilohertz bis zu mehr als 300 kHz.

Zur Abbildung von Strukturgrößen kleiner als 10 nm ist ein möglichst kleiner Spitzenradius und ein steiler Öffnungswinkel der Spitze notwendig. In der Regel betragen die Radien weniger als 10 nm. Viele Cantilever haben eine trapezförmige Spitzenform. Bei den vorgestellten Zweiarman-Antennen mit einem Antennenspalt von ungefähr 20 nm ist es nur mit solch kleinen Spitzenradien möglich, den Spalt abzubilden. Allerdings sind solche Cantilever relativ teuer und brechen sehr schnell ab, so dass sie für einen längerfristigen Einsatz zur Manipulation nicht in Frage kommen. Bei der Verschiebung von Quantenpunkten mit einer Cantileverspitze im Kontaktmodus erfährt diese schnell Abnutzungserscheinungen, die Spitze verformt sich und der Radius vergrößert sich. Daher lohnt sich eine Investition in sehr kleine Spitzenradien kaum, die Manipulation wird durch den geringeren Interaktionsbereich sogar erschwert.

Auf der einen Seite sollte der Cantilever die Quantenpunkte und Antennen genau abbilden, auf der anderen Seite sollte er robust sein und ein Verschieben der Quantenpunkte zuverlässig ermöglichen. Zur Abbildung von Nanostrukturen im intermittierenden Modus sind harte Cantilever mit hoher Frequenz und kleinem Spitzenradius ideal. Zur Manipulation im Kontaktmodus hingegen benötigt man möglichst weiche Cantilever mit einem Spitzenradius mindestens in der Größenordnung des Quantenpunkts. Es gilt somit einen Kompromiss zu finden.

Es wurden drei verschiedene Cantileverarten verglichen, mit Federkonstanten und Resonanzfrequenzen in unterschiedlichen Bereichen:

1. Cantilever NCH (Nanoworld, Pointprobe, $f = 320$ kHz, $k = 42$ N/m), Einsatzbereich: Intermittierender Modus mit hoher Resonanzfrequenz

2. Cantilever NCST (Nanoworld, Pointprobe R - Si SPM-Sensor, $f = 160$ kHz, $k = 7,4$ N/m), Einsatzbereich: Elastischer intermittierender Modus
3. Cantilever ATEC-FM (Nanosensors, AdvancedTEC, $f = 50$ -130 kHz, $k = 0,7$ -9,0 N/m), Einsatzbereich: Kraftmodulationsmodus

7.3.2. Einstellungen am Rasterkraftmikroskop

Kraft-Abstands-Kurven: Für präzise Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop ist die vom Cantilever auf die Probe ausgeübte Kraft optimal einzustellen. Im Kontaktmodus wird eine feste Kraft ausgewählt. Diese muss für die Manipulation entsprechend eingestellt werden. Typisch für die Nanomanipulation sind Kräfte im Nanonewtonbereich [179]. Bei der Rasterkraftmikroskopie kann die ausgeübte Kraft direkt aus gemessenen Kraft-Abstands-Kurven bestimmt werden.

Der Verlauf der Kraft-Abstands-Kurve hängt maßgeblich vom verwendeten AFM-Setup, dem Cantilever, der Probenoberfläche und den Laborbedingungen ab. Sie muss individuell für ein Experiment mit der jeweiligen Cantileverart und Probe gemessen werden. Kraft-Abstands-Kurven werden ausführlich in Kapitel 3.4.4 eingeführt.

Vom AFM wird nicht direkt die Kraft, sondern eine Spannung gemessen. In Abbildung 7.4a ist exemplarisch eine Messkurve für einen NCST-Cantilever dargestellt. Im linearen Bereich der Kurve kann die Empfindlichkeit des Systems aus der Geradensteigung bestimmt werden. Mit der Empfindlichkeit kann die Kraft in Abhängigkeit von der Höhe berechnet werden (Abbildung 7.4b). Anschließend kann die Detektorspannung in eine Kraft umgerechnet werden.

In Abbildung 7.5 ist die Detektorspannung über der Kraft für die drei ausgewählten Cantileverarten aufgetragen. Dem Graph kann direkt die einzustellende Detektorspannung entnommen werden, die für eine gewünschte Kraft zur Partikelmanipulation verwendet werden soll.

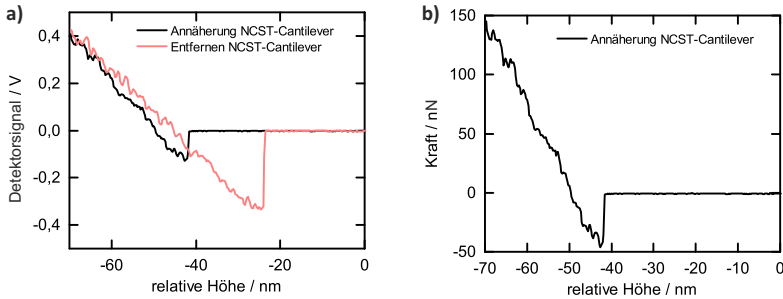


Abbildung 7.4.: a) Verlauf der Auslenkung eines NCST-Cantilevers in Abhängigkeit von der Höhe über der Probe (schwarze Linie: Annäherung, rote Linie: Entfernen der Cantileverspitze von der Probe). b) Kraft-Abstands-Diagramm eines NCST-Cantilevers.

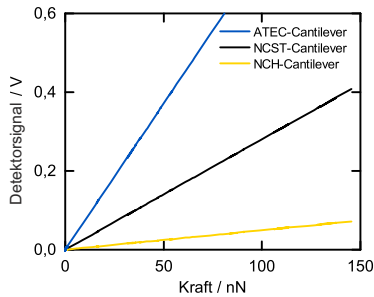


Abbildung 7.5.: Vergleich der am Detektor gemessenen Auslenkung dreier Cantileverarten mit unterschiedlichen Federkonstanten in Abhängigkeit von der auf die Probe ausgeübten Kraft. Zur Nanomanipulation sind besonders weiche Cantilever geeignet, da dann die Kurve relativ steil verläuft, was eine gute Feinjustage der ausgeübten Kraft ermöglicht.

Zur Feineinstellung ist es vorteilhaft einen Cantilever zu verwenden, bei dem sich bei geringer Spannungsänderung auch die Kraft nur geringfügig ändert. Daher sind weiche Cantilever geeignet. Mit dem harten NCH-Cantilever hingegen ist die Kraft nicht sensitiv kontrollierbar. Eine geringe Änderung der Spannung bewirkt eine große Änderung der Kraft. Zur Manipulation am geeignetsten ist

somit der ATEC-FM Cantilever. Um aber auch hinreichend gute Abbildungen zu erzielen, wird als Kompromiss für die in diesem Kapitel vorgestellten Manipulationen der NCST-Cantilever verwendet. In der Literatur [179] wird eine Kraft von 10-20 nN zur Manipulation angegeben. Bei den hier durchgeführten Experimenten hat sich allerdings gezeigt, dass die Manipulation auch mit etwas höherer Kraft von bis zu 60 nN möglich ist.

Manipulationspfade: Bei dem in dieser Arbeit verwendeten AFM können durch ein manuelles Ziehen von Linien auf der graphische Oberfläche Manipulationspfade erstellt werden. Diese Pfade können als Vektorgrafik abgespeichert werden. Mittels eines Softwareskripts ist es möglich, die Pfade automatisiert zu erzeugen und eine exportierte Vektorgrafik dieser Pfade in der AFM-Software zu implementieren. Somit können systematisch verschiedene Pfade erstellt werden.

Parameter und Fehlerabschätzung: Eine Reihe an Parametern sind entscheidend für optimale Abbildungs- und Manipulationsbedingungen: der Cantilever, der Arbeitspunkt, die Scanrate und die treibende Amplitude beim intermittierenden Modus. Zur Nanomanipulation wurde der NCST-Cantilever ausgewählt. Wie in den folgenden beiden Abschnitten erläutert wird, wurden für die Manipulation im Kontaktmodus ein Setpoint von 0,5, ein P-Gain von 0,02, ein I-Gain von 10 Hz und eine Scanrate von 1 μm pro Sekunde verwendet. Aus der Kraft-Detektorspannung Kurve konnte die aufgewendete Kraft bestimmt werden.

Wichtig ist auch, dass die Probe plan aufliegt, da die Manipulation bei ausgeschaltetem Feedback durchgeführt wird. Daher sollte vorab eine mögliche Verkipfung der Probe erfasst und korrigiert werden.

7.3.3. Erzeugung freier Flächen

Für Einzelphotonenexperimente ist es notwendig, alle überflüssigen Quantenpunkte aus dem optischen Interaktionsbereich zu entfernen. Es wurde daher zunächst der Ansatz verfolgt, mittels Push-Verfahren ganze Bereiche freizuräumen.

Zur Erzeugung freier Flächen wurden als Manipulationspfade parallele Linien oder alternativ Zick-Zack-Linien gezeichnet. Bei den parallelen Linien war es wichtig, den Linienabstand korrekt einzustellen. Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 7.6 dargestellt. Wählt man den Linienabstand zu klein, so werden die Quantenpunkte zum größten Teil an den oberen Rand des frei zu räumenden Fensters oder in eine Ecke geschoben und verteilen sich nicht gleichmäßig am Rand (siehe Abbildung 7.6a). Grund ist, dass mit jeder Manipulationszeile ein Quantenpunkt leicht in Manipulationsrichtung geschoben wird, dann aber aus dem Pfad herausgeschoben wird und den Kontakt zur Cantileverspitze verliert. Dies ist nicht zwingend von Nachteil, wenn die Quantenpunkte nicht mehr benötigt werden. Allerdings dauert die Prozedur länger und durch die Vielzahl an Manipulationslinien nutzt sich der Cantilever schneller ab. Liegen die Linien zu weit auseinander, so bleiben Quantenpunkte in der Fläche liegen, da es passieren kann, dass sie genau zwischen zwei Manipulationslinien liegen und gar nicht bewegt oder nur gestreift werden (Abbildung 7.6c). Im optimalen Fall dagegen würde der Quantenpunkt vor der Cantileverspitze hergeschoben werden.

Durch geometrische Überlegungen und unter einer idealisierten Annahme, dass die Form der Quantenpunktspitze rund mit einem Radius R_{Spitze} und der zu verschiebende Partikel kugelförmig mit Radius R_{Partikel} ist, kann ein optimaler Linienabstand berechnet werden. Es ergibt sich folgende Faustformel für den Linienabstand $LA = R_{\text{Spitze}} + R_{\text{Partikel}}$. Dies gilt unabhängig davon, ob der Spitzenradius kleiner, größer oder gleich dem Nanopartikelradius ist.

Im dargestellten Beispiel sind Linienabstände d_{man} von 40 nm, 50 nm und 64 nm verwendet worden. Der optimale Abstand in diesem Fall war 50 nm. Die NCST-Cantileverspitze und die CANDot Quantenpunkte haben jeweils einen Radius von etwa 10 nm. Somit ergibt sich über die Faustformel ein zu kleiner Linienabstand. Dies ist auf einen in Realität größeren Spitzenradius und auf den großen Interaktionsbereich zwischen hydrophiler Spitze und hydrophobem Quantenpunkt zurückzuführen. Dies zeigt, dass bei Manipulationsexperimenten ein individuelles Protokoll notwendig ist und sich Faustformeln und Überlegungen nur als grobe Richtwerte eignen.

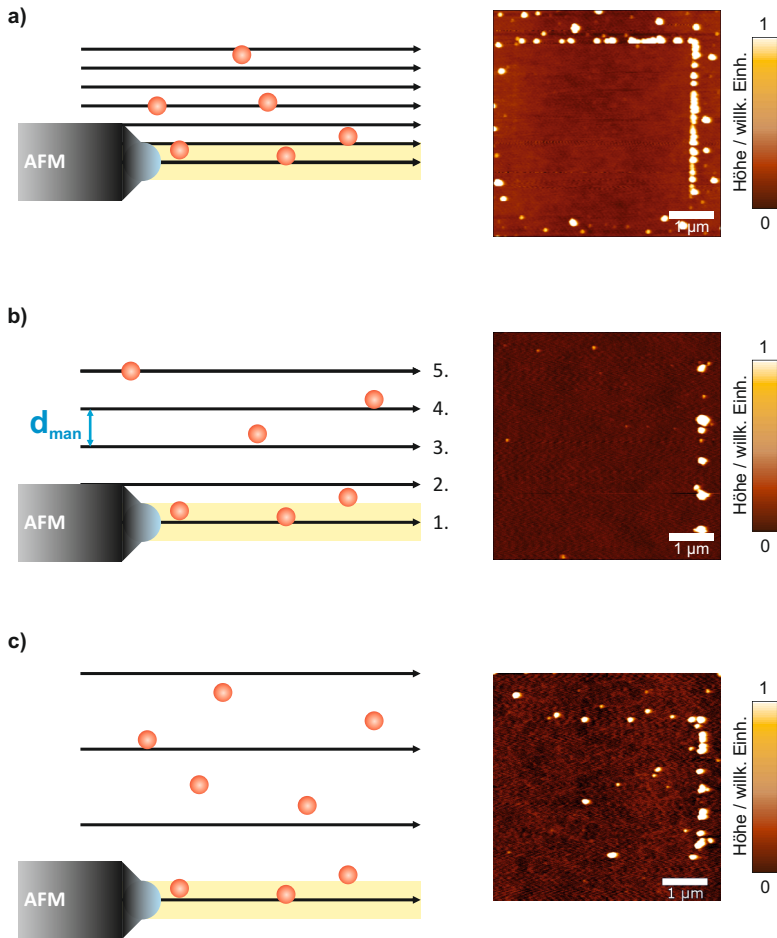


Abbildung 7.6.: Einfluss des Linienabstands der parallelen Manipulationspfade im Push-Verfahren auf die Nanomanipulation (sichtbar im AFM Bild). a) Ein zu kleiner Linienabstand führt zu einer vermehrten Ansammlung an Quantenpunkten am oberen Rand der frei zu räumenden Fläche, b) bei der Wahl eines idealen Linienabstands, werden die Quantenpunkte jeweils Zeile für Zeile an den äußeren Rand verschoben (die Zahlen 1-5 Manipulationsabfolge an), c) ein zu großer Linienabstand führt dazu, dass Quantenpunkte auf der Fläche zurückbleiben.

Ein positiver Nebeneffekt der Möglichkeit freie Flächen zu erzeugen und damit auch viele Quantenpunkte, die entlang einer Linie aufgereiht sind, zu erhalten, ist eine Vereinfachung der Überlagerung des optischen Bilds mit dem Topographiebild. In Kapitel 4.3.1 wurde die Direct-Overlay Funktion und ihr Nutzen ausführlich erklärt. Befinden sich keine Marker oder Nanoantennen auf dem Substrat, so ist die künstlich erzeugte Quantenpunktlinie ein optimales Hilfsmittel.

7.3.4. Gezielte Verschiebung einzelner Quantenpunkte

Bei der Verschiebung eines einzelnen Quantenpunktes soll dieser von seiner Ausgangsposition zu einer vorbestimmten Zielposition gelangen. Dabei sollte eine Verschiebungslänge von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden. Diese Größenordnung ergibt sich aus dem ungefähren Mindestabstand zwischen Antennen von $1\text{ }\mu\text{m}$, um Kopplungen zwischen benachbarten Strukturen zu vermeiden und aus der herstellbaren Dichte eines Quantenpunktfilms. Folglich liegt bei einer Quantenpunktdichte von etwa einem Quantenpunkt pro $1\text{ }\mu\text{m}^2$ jede plasmonische Struktur in erreichbarer Manipulations-Umgebung einiger einzelner Quantenpunkte. Es empfiehlt sich immer, zur Schonung der Spitze, die Verschiebewege möglichst kurz zu halten.

Die in Kapitel 7.3.3 dargestellten Erkenntnisse lassen sich auf die Einzelmanipulation übertragen. Es hat sich im Experiment bewährt, einen Quantenpunkt mittels mehrerer paralleler Pfade zu verschieben, obwohl theoretisch eine einzige Manipulationslinie ausreicht. Allerdings ist dies im Experiment durch viele Einflüsse und durch einen Systemdrift nur schwer realisierbar.

Bei der Einzelmanipulation wird daher in drei Schritten vorgegangen, die in Abbildung 7.7 anhand eines Manipulationsbeispiels dargestellt sind.

Erstens wird im intermittierenden Modus eine Abbildung eines ausgewählten Probenbereichs gemacht. Meist eignen sich hierzu Felder der Größe $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ bis $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$, die mit einer Pixelauflösung von 512 Pixeln pro Zeile abgebildet werden. Die Positionen der Quantenpunkte können somit identifiziert werden.

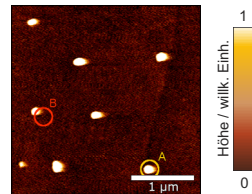
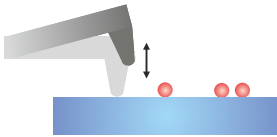
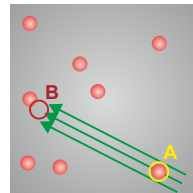
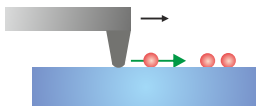
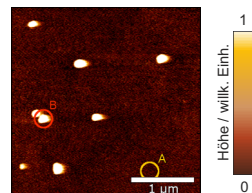
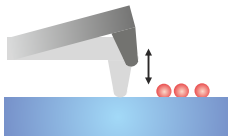
1. Abbildung (Intermittierender Modus)**2. Manipulation (Kontaktmodus)****3. Kontrolle (Intermittierender Modus)**

Abbildung 7.7.: Darstellung der Vorgehensweise bei der Verschiebung eines einzelnen Quantenpunkts. 1. Abbildung der Topographie im intermittierenden Modus, 2. Manipulation im Kontaktmodus entlang paralleler Manipulationspfade, 3. Erneute Abbildung der Topographie zur Kontrolle. Die Abbildungen rechts zeigen jeweils die AFM Aufnahme und die Manipulation eines Quantenpunkts von A nach B.

Zweitens wird ein Quantenpunkt ausgewählt und es werden die parallelen Manipulationspfade festgelegt. (Im Beispiel betrug der Abstand zwischen den Pfaden 50 nm, um einen Quantenpunkt von Position A zu Position B über eine Strecke von 1,8 μm zu verschieben). Dabei muss sich der Pfadansatz eini-

ge Nanometer (im Beispiel 20 nm) vor dem Quantenpunkt befinden und am Zielort enden. Die Cantileverspitze wird positioniert und im Kontaktmodus mit den vorab ermittelten Manipulationsparametern des AFMs entlang der Manipulationspfade bewegt.

Ein dritter Schritt ist notwendig, um die erfolgreiche Manipulation zu kontrollieren. Dazu wird wieder die gleiche Fläche im intermittierenden Modus für eine Abbildung der Topographie vermessen.

Die Manipulation ist nicht immer erfolgreich, beispielsweise können eine hohe Luftfeuchtigkeit oder eine abgenutzte Spitze das Bewegen des Quantenpunkts unmöglich machen. Quantenpunkte können auch an der Spitze haften bleiben und dadurch von der Probe verschwinden. Dies passiert häufiger bei hydrophiler Spitze und hydrophilem Quantenpunkt. Meist kann der Quantenpunkt durch hochfrequentes Schwingen des Cantilevers auf einer Stelle wieder deponiert werden.

Zur Demonstration der Methode wurden im Rahmen der Diplomarbeit von S. Heunisch das Institutslogo „LTI” des Lichttechnischen Instituts aus Quantenpunkten arrangiert (siehe Abbildung 7.8).

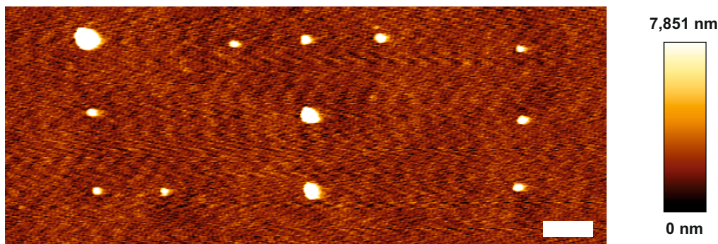


Abbildung 7.8.: Im Rahmen der Diplomarbeit von S. Heunisch wurde zu Demonstrationszwecken das Institutslogo „LTI” aus Quantenpunkten erstellt. (Maßstabsbalken: 500 nm)

7.4. Kombination von Nanomanipulation, AFM und SOFI Mikroskopie

Im Folgenden wird auf die Vorteile der Kombination aus hochaufgelöster Rasterkraft- und SOFI Mikroskopie eingegangen, die eine effizientere Nanomanipulation erlaubt. Die Kombination aus AFM und SOFI wird in Kapitel 4.3 ausführlich erklärt und die Fähigkeiten demonstriert. Sie erlaubt eine hochaufgelöste Korrelation zwischen der räumlichen Lokalisierung (gemessen mittels AFM) und der Fluoreszenz einzelner Quantenpunkte (gemessen mittels Fluoreszenzmikroskopie und berechneten SOFI Bildern). Neben der deutlichen Verbesserung bei der Untersuchung von Einzelemittlern unter Standard Laborbedingungen, ermöglicht die Methode auch eine Optimierung der Nanomanipulation.

Die Push-Methode ist zur gezielten Verschiebung einzelner Quantenpunkte in der Grundlagenforschung und zur Herstellung von Prototypen besonders geeignet. Dennoch ist die Methode zeitaufwändig. Um den Aufwand zu minimieren und um vor dem Manipulieren geeignete Quantenpunkte selektieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit für eine hochauflösende optische Abbildung zusätzlich SOFI in die Manipulation integriert. Dies ermöglicht eine zielgerichtete Verschiebung, da vorab mit höchster optischer Auflösung aktive Quantenpunkte identifiziert und vermessen werden können und dann erst die aufwändige Manipulation erfolgt.

Dazu wird zunächst mit der EMCCD Kamera eine Bildreihe der Fluoreszenz einer Probe aufgenommen. Aus dieser wird wie in Kapitel 4.2 erläutert das SOFI Bild berechnet. Von derselben Probe wird ein Topographiebild mit dem AFM im intermittierenden Modus aufgenommen. Anschließend wird mit der Direct-Overlay-Technik (JPK) das SOFI Bild in das Topographiebild integriert. Weil es schwierig sein kann die Bilder so zueinander zu verschieben, dass sie exakt übereinander passen, ist es notwendig einen Orientierungspunkt zu generieren. Eine Möglichkeit ist beispielsweise vorab eine Quantenpunktfläche wie in Abschnitt 7.3.3 beschrieben freizuräumen. Solch eine Fläche ist

dann sowohl im optischen als auch im topographischen Bild leicht erkennbar. Es genügen auch Markerstrukturen, die bei der Herstellung der metallischen Antennenstrukturen aufgebracht wurden.

Durch die Integration von SOFI Bildern wurde die Manipulation im Hinblick auf optisch aktive Hybridstrukturen entscheidend verbessert und ist zeitlich effizienter.

7.5. Zukünftige Hybridstrukturen aus Quantenpunkten und optischen Antennen

Bei der Kombination eines Quantenemitters mit einer Nanoantenne erhofft man sich eine Reihe an positiven Effekten [181, 182] und es gibt eine Reihe an experimentellen [169, 168, 44] und theoretischen Untersuchungen [166, 167] hierzu. So wird beispielsweise von erhöhter Fluoreszenz einzelner Moleküle berichtet [183, 184, 185]. Eine ideale Geometrie hierfür wurde in Kapitel 6 vorgeschlagen, die gekoppelte T-Antenne. Eine Anwendungsmöglichkeit der Struktur wäre, einen einzelnen Quantenpunkt in den Antennenspalt zu setzen (siehe Abbildung 7.9).

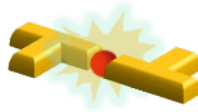


Abbildung 7.9.: Schematische Darstellung einer Hybridstruktur aus gekoppelter T-Antenne und Quantenemitter im Antennenspalt.

Möglich wird das mit der in diesem Kapitel beschriebenen Methode der Nanomanipulation. Durch die stark erhöhten Felder im Antennenspalt bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen, können die Resonanzen der Antennenstruktur

so entwickelt werden, dass sie jeweils der Absorptions- und der Emissionswellenlänge des Quantenpunkts entsprechen. Es können, durch die Polarisierung getrennt, der Antenneneffekt auf Absorption und Emission unabhängig voneinander erforscht werden. Bereits die Kopplung von Quantenpunkten mit einfachen monomodalen Antennenstrukturen verstärkt die Quantenpunktemission und die Abstrahlcharakteristik der Antenne überträgt sich auf die Emittierung [44]. Bei der vorgeschlagenen Hybridstruktur sind weitaus stärkere Effekte zu erwarten und eine getrennte Untersuchung von Anregung und Emission wird durch die Polarisationsabhängigkeit der Moden ermöglicht. In der Literatur wird insbesondere bei starker Kopplung von einem „Superemitter“ gesprochen [169, 15]. Die Hybridstruktur aus einer optischen T-Antenne gekoppelt mit einem Quantenpunkt stellt einen vielversprechenden Ansatz für zukünftige effiziente Einzelphotonenquellen dar.

7.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde neben einem Überblick über verschiedene Möglichkeiten Quantenpunkte präzise zu platzieren, die Anwendung der Push-Methode gezeigt. Es wurden Quantenpunkte mit definierter Dichte von einem Quantenpunkt pro Quadratmikrometer durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Auch wurde gezeigt, dass die Quantenpunkte mittels Plasmaveraschen rückstandsfrei entfernbar sind und somit Antennenproben in mehreren Versuchszyklen verwendbar sind.

Für die Manipulation wurden Cantilever mit verschiedenen Federkonstanten verglichen und Kraft-Abstands-Kurven aufgenommen. Mit dieser Vorgehensweise können zur Manipulation geeignete Cantilever identifiziert und die Manipulation kann mit definierter Kraft auf die Probe durchgeführt werden.

Es wurde gezeigt, dass mit der AFM-Nanomanipulation im Push-Verfahren sowohl ganze Bereiche von Quantenpunkten frei geräumt werden können, als

auch, dass einzelne Quantenpunkte verschiebbar sind. Parallele Linien mit einem Linienabstand, der vor allem von der Spitzegeometrie und der Größe des Quantenpunkts abhängt, haben sich als ideale Manipulationspfade ergeben. Außerdem wurde im Kontext der integrierten SOFI-Mikroskopie gezeigt, dass die Kombination aus hochauflösender Mikroskopie und AFM, die Nanomanipulation effizienter, genauer und schneller macht.

Abschließend wird der Einsatz der Nanomanipulation zum Erzeugen von Hybridstrukturen aus kolloidalen Quantenpunkten und optischen Antennen diskutiert. Mit Hilfe des Push-Verfahrens kann so ein einzelner Quantenpunkt in den Spalt der bimodalen T-Antenne platziert werden. Die Resonanzen der T-Antenne können so eingestellt werden, dass die Wellenlängen der Absorptions- und Emissionswellenlänge entsprechen.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet das zielgerichtete Design einer bimodalen optischen Antennengeometrie für verschiedene Anwendungen, in denen zwei Resonanzen verwendet werden. Insbesondere für zukünftige effiziente Einzelphotonenquellen und -detektoren wurde die Vision verfolgt, diese durch ein präzises Platzieren eines kolloidalen Quantenpunkts im *Hot spot* einer optischen Antenne zu realisieren. In dieser Arbeit wurde eine hierfür ideale Geometrie – die gekoppelte T-Antenne – entwickelt und ihre optischen Eigenschaften wurden ausführlich charakterisiert. Der Fokus lag neben einem physikalischen Verständnis im Bereitstellen, Optimieren und Anwenden einer umfassenden Mikroskopieplattform, die simultane optische Charakterisierungstechniken, topographische Untersuchungen und die Manipulation von Nanoobjekten ermöglicht.

In einem ersten Schritt war es notwendig, ein bestehendes Protokoll zur Herstellung von Nanostrukturen aus Gold mittels Elektronenstrahlolithographie (EBL), anschließend thermischen Metallaufdampfen und Lift-off zu optimieren, um komplexere Antennengeometrien präzise herstellen zu können. Die als leitfähige Beschichtung der Glassubstrate für die EBL verwendeten Indiumzinnoxid-Schichten (ITO) wurden hierzu durch einen Temperprozess deutlich verbessert. Der Flächenwiderstand reduzierte sich um 90 %, die Rauheit wurde geringer und die optische Transmission nahm um bis zu 25 % zu. Vor allem durch die erhöhte elektrische Leitfähigkeit des ITOs konnte die EBL optimiert werden und eine Abbildung der hergestellten Nanostrukturen mit dem Rasterelektronenmikroskop war nahezu ohne störende Kontaminierungs- und

Aufladungseffekte möglich. Dadurch konnten schärfere und kontrastreichere Bilder der Antennen gemacht, die geometrischen Antennenmodelle in der numerischen Simulation präziser aus den Bildern extrahiert und so realitätsnähere Geometrien simuliert werden.

Darüber hinaus konnten Goldplättchen mit einkristalliner Oberfläche durch ein Thermolyseverfahren direkt auf ITO-Beschichtungen wachsen. Erste Schritte wurden unternommen, aus diesen Goldplättchen durch Fräsen mit einem fokussierten Ionenstrahlssystem (FIB oder HIM) zukünftig kleinere, feiner aufgelöste und atomar glatte Antennen herstellen zu können.

Eine Mikroskopieplattform bestehend aus der Kombination einer Vielzahl an Mikroskopietechnologien wurde präsentiert, um Nanostrukturen bestehend aus metallischen optischen Antennen und einzelnen Quantenemittern umfassend charakterisieren zu können. An optischen Charakterisierungsmethoden standen Lichtmikroskopie im Weitfeld, Dunkelfeldmikroskopie und -spektroskopie, Konfokalmikroskopie zur linearen und nichtlinearen Anregung zur Verfügung. Zusätzlich wurde die hochauflösende Mikroskopiemethode SOFI (superresolution optical fluctuation imaging) integriert und die Abbildung von Quantenpunkten erheblich verbessert. Des Weiteren wurde das im Aufbau integrierte Rasterkraftmikroskop (AFM) dazu verwendet, simultan topographische Informationen von Probenoberflächen zu gewinnen und die Topographie und optische Detektion zu korrelieren. Es hat sich gezeigt, dass die Integration von SOFI diese Korrelation erheblich verbessert und der Unterschied in der Größenordnung zwischen optischer und topographischer Abbildung verringert wurde.

Werden AFM Messungen mit Konfokalmessungen kombiniert, so muss hierzu die Position des Laserfokus mit der Spitzenposition überlagert werden. Hierzu wurde eine Methode implementiert, um diese Überlagerung mittels der Rayleigh- und Ramanstreuung eines Lasers an der AFM-Spitze zu erreichen. Die relative Laser-Spitzen-Position wurde systematisch variiert und das maximale Ramansignal des Siliziums der AFM-Spitze gesucht. So wurden Korrelationen mit einer Genauigkeit von etwa 90 nm bestimmt.

Zentrale Aufgabenstellung der Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung neuartiger bimodaler Antennen. Eine vielversprechende Anwendung dieser ist die Kopplung mit Quantenemittern, um so äußerst effiziente Einzelphotonenquellen und -detektoren zu erzielen. Bei den Designüberlegungen für bimodale Antennen zur Kopplung mit Einzelemittern stellten sich eine Reihe an Anforderungen. Die bimodale Antenne sollte Resonanzen im Sichtbaren aufweisen, die nicht nur über ihre Wellenlänge, sondern auch über unterschiedliche Polarisations-eigenschaften im Fernfeld unterscheidbar waren. Im Nahfeld hingegen wurde für eine optimale Kopplung an Quantenemitter für beide Resonanzen eine gleiche Polarisationsrichtung gefordert. Eine Variation der Geometrie sollte die Resonanzpositionen frei wählbar ermöglichen. So können bimodale Antennen designt werden, die beispielsweise eine Resonanz zur Verstärkung der Absorption und eine Resonanz zur Verstärkung der Emission eines Quantenpunkts unterstützen. Doch sollten die Wellenlängen auch für andere Anwendungen, wie der Brechungsindexsensorik oder für die *second harmonic generation* entsprechend einstellbar sein. Für SHG Anwendungen beispielsweise muss die eine Resonanzwellenlänge genau dem Doppelten der Anderen entsprechen.

Die in dieser Arbeit präsentierte Antennengeometrie – die gekoppelte T-Antenne – erfüllt all diese Anforderungen. Nach einer ausführlichen Diskussion der Designkriterien wurden T-Antennen mit unterschiedlichen Geometrieparametern experimentell mittels EBL hergestellt und ihre optischen Eigenschaften charakterisiert. Dazu wurden lineare Streuspektren abhängig von der Polarisation im Dunkelfeld aufgenommen und mit Simulationen verglichen. Die Antennen wurden auch nichtlinear mit einem Laser angeregt und die Spektren aus der Zweiphotonenanregung vermessen. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess nicht polarisationserhaltend ist. Die Polarisationsabhängigkeit der Spektren entspricht denen aus der linearen Dunkelfeldspektroskopie. Ein weiterer Vorteil der T-Antennen gegenüber Zweiarman-Antennen ist, dass bei Anregung der Resonanz niedriger Energie eine Konversion in Resonanz höherer Energie stattfindet und beide Resonanzen mit vergleichbar hoher Intensität von der optischen Antenne abgestrahlt werden.

Außerdem wurde eine alternative Geometrie präsentiert. Die gekoppelte L-Antenne zeigte ebenfalls bimodales und polarisationsabhängiges Resonanzverhalten. Doch unterscheidet sie sich in einem entscheidenden Punkt von der gekoppelten T-Antenne, die Nahfeldverstärkungen der beiden Resonanzen liegen an unterschiedlichen Stellen. Während sich die überhöhten Felder der einen Resonanz im Antennenspalt befinden, liegt die Nahfeldverstärkung der anderen jeweils an den Innenseiten der L-Arme. Das Emissionsverhalten der L-Antennen wurden mit Hilfe von Ein-Photonen induzierter Lumineszenz gemessen und die Ergebnisse stimmten qualitativ mit FEM Simulationen überein. Es hat sich gezeigt, dass die Ein-Photonen induzierte Lumineszenz ein ideales Werkzeug ist, das Polarisations- und Resonanzverhalten optischer Antennen zu untersuchen.

Darüber hinaus wurde eine effiziente Methode präsentiert, die ein präzises Verschieben einzelner Quantenpunkte mittels der Cantileverspitze eines Rasterkraftmikroskops ermöglicht. So können zukünftige künstliche Anordnungen von einzelnen Quantenpunkten sowie Hybridstrukturen aus optischen Antennen und Quantenemittern hergestellt und untersucht werden. Die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven ermöglicht eine optimale Cantileverauswahl und eine sensitive Einstellung der auf die Probenoberfläche ausgeübten Kraft bei der Manipulation. Die Methode ist generell auch auf andere Laborsysteme anwendbar. Durch parallele Manipulationspfade konnten Quantenpunkte aus ganzen Bereichen entfernt und einzelne Quantenpunkte gezielt um mehrere Mikrometer verschoben werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es für eine robuste, gerichtete und zuverlässige Einzelphotonenquelle für zukünftige Quanteninformationstechnologien von Vorteil ist, die hohen Nahfeldverstärkungen und das bimodale Verhalten der präsentierten optischen T-Antenne auszunutzen und diese gezielt mit einzelnen kolloidalen Quantenpunkten zu koppeln. Die gezeigte Nanomanipulation einzelner Quantenpunkten bietet eine Möglichkeit, solche Hybridsysteme herzustellen und die demonstrierte komplementäre Mikroskopieplattform mit integrierter hochauflösender Mikroskopie bietet vielfältige Charakterisierungsmöglichkeiten.

A. Anhang:

Herstellungsparmeter und ergänzende Abbildungen

Herstellung der Indiumzinnoxid-Beschichtung

Prozessschritt	Durchführung	Parameter
Substratvorbereitung	Glas tempern	10 h, 500 °C im Ofen
Substratreinigung	Aceton im Ultraschallbad	10 min
	Isopropanol im Ultraschallbad	10 min
	Sauerstoffplasma	2 min bei 100 W
ITO-Beschichtung	50 nm ITO sputtern	90 s, Ar-Plasma, $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar
	ITO tempern	30 Stunden bei 500 °C im Ofen

Tabelle A.1.: Herstellungsparmeter der ITO-Beschichtung.

Brechungsindex des ITOs und ergänzende Abbildungen

Mittels Ellipsometrie wurden die am Lichttechnischen Institut des KIT hergestellten ITO-Schichten vermessen und die Ergebnisse von Mescher et al. veröffentlicht [107]. Der komplexe Brechungsindex einer ITO-Schicht ist für den sichtbaren Spektralbereich in Abbildung A.1 dargestellt (n : Realteil, k : Imaginärteil).

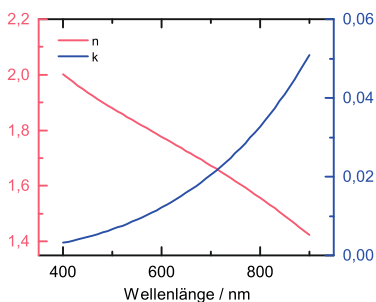


Abbildung A.1.: Komplexer Brechungsindex der am Lichttechnischen Institut hergestellten ITO-Schichten.

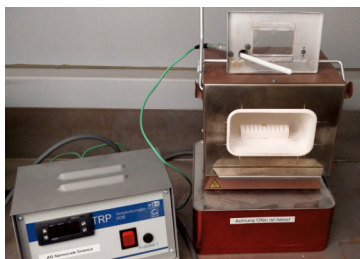


Abbildung A.2.: Ofen zum Ausbacken der ITO Substrate bei 500 °C.

Ergänzende Abbildungen zu Goldplättchen

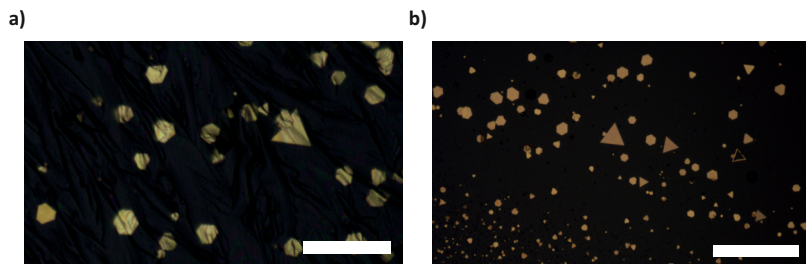


Abbildung A.3.: Nach der Thermolyse müssen die Proben mit dem Lösemittel Toluol abgespült werden. Sonst bleibt ein Film auf der Probe zurück. a) Probe vor Spülung, b) Probe nach Spülung. (Maßstabsbalken: 50 μm)

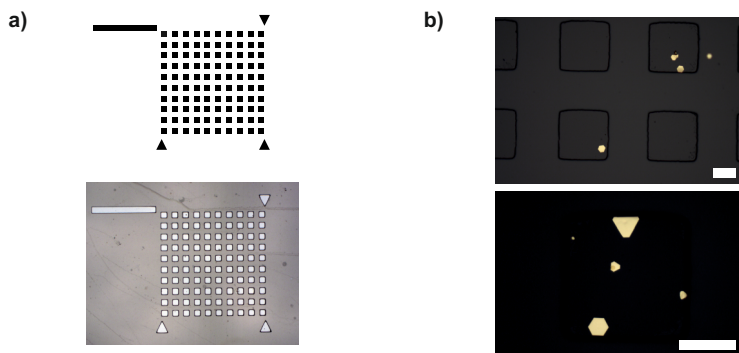


Abbildung A.4.: a) Zur vereinfachten Lokalisierung von Goldplättchen wurde ein Gitter aus Lackfenstern auf die Substrate übertragen. In den freien Fenstern der Größe $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ konnten direkt Goldplättchen hergestellt werden. b) In den lackfreien Bereichen sind kleine Goldplättchen gewachsen. (Maßstabsbalken: 50 μm)

Synthese der Goldsalzlösung zur Herstellung atomar glatter Goldschichten

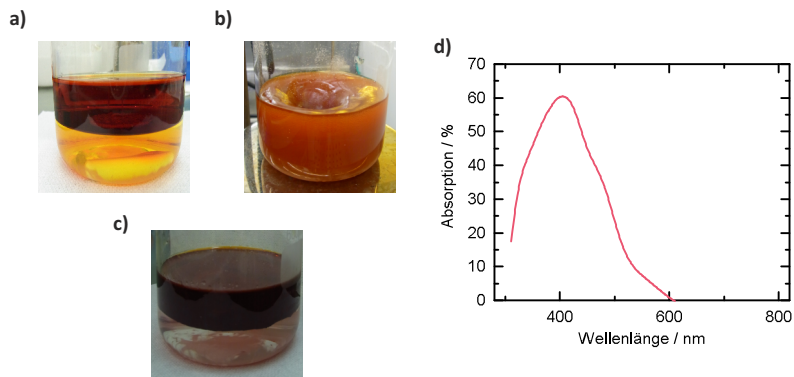


Abbildung A.5.: Synthese der Goldsalzlösung nach Rhada et al. [112], a) Mischung, b) Rühren, c) Phasentrennung, d) Absorptionsspektrum.

Thermisches Aufdampfen der Goldschichten

Prozessschritt	Durchführung	Parameter
Vorbereitungen	Proben aufkleben, einbauen	
	Schiffchen einbauen, befüllen	1 g Gold
	Kammer evakuieren	bis mind. 10^{-6} mbar
Gold aufdampfen	Stromrampe	in 30 s auf 200 V
	Aufdampftrate	0,5 Å/s

Tabelle A.2.: Aufdampfparameter für eine 30 nm Goldbeschichtung.

Herstellungssparameter optischer Antennen mit Elektronenstrahlolithographie

Prozessschritt	Durchführung	Parameter
Substratvorbereitung	Glas tempern	10 h, 500 °C im Ofen
Substratreinigung	Aceton im Ultraschallbad	10 min
	Isopropanol im Ultraschallbad	10 min
	Sauerstoffplasma	2 min bei 100 W
ITO Beschichtung	50 nm ITO sputtern	90 s, Argonplasma bei $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar
	ITO tempern	30 Stunden bei 500 °C im Ofen
Probenreinigung	n-Hexan im Ultraschallbad	10 min
	Isopropanol im Ultraschallbad	10 min
Belackung	PMMA 3% 950k 1:1 (Allresist)	9000 U/min für 60 s
	Ausbacken	5 min, 150-175 °C im Ofen
Ebeam-Lithographie	Hochspannung	10 kV
	Apertur	7,5 µm oder 10 µm
	Schreibfeld	100 µm
	Grunddosis Fläche/ Linie	50 µC/cm ² / 150 pC
	Schrittweite Fläche/ Linie	2 oder 2,5 nm / 2 nm
	Verweildauer Fläche/ Linie	100 – 800 ns/ 1 – 2 µs
	Strahlgeschwindigkeit Fläche/ Linie	ca. 15 mm/s / ca. 1,3 mm/s
	Strahlstrom	ca. 19 – 20 pA
	PMMA Entwickler (Allresist)	30 s im Becherglas
	Isopropanol	30 s im Becherglas
Entwicklung	Isopropanol	30 s im Becherglas
	Stickstoffstrom	trocknen

Tabelle A.3.: Herstellungssparameter der Elektronenstrahlolithographie mit einem Elektronenstrahlolithographiegerät eLine der Firma Raith.

Vorbehandlung der Substrate zur Nanomanipulation

Prozessschritt	Durchführung	Parameter
1. Standard	Aceton im Ultraschallbad	10 min
	Isopropanol im Ultraschallbad	10 min
	Stickstoff	einige Sekunden abpusten
2. RCA-1 [180]	Mischen von	325 ml deionisiertes H ₂ O
		65 ml NH ₄ OH (27%)
	Erhitzen auf Heizplatte	70±5°C
	Hinzufügen	65 ml H ₂ O ₂ (30%)
	Abwarten Bläschenbildung	
	Deckgläser in Lösung	15 min
	Mehrfaches Spülen	deionisiertes H ₂ O
3. Plasmaveraschen	Sauerstoffplasma	2 min bei 100 W
4. Haftvermittler	Im Exsikkator	HMDS 15-30 min

Tabelle A.4.: Varianten der Probenreinigung und Probenvorbehandlung zur Nanomanipulation von Quantenpunkten.

Probenhalter

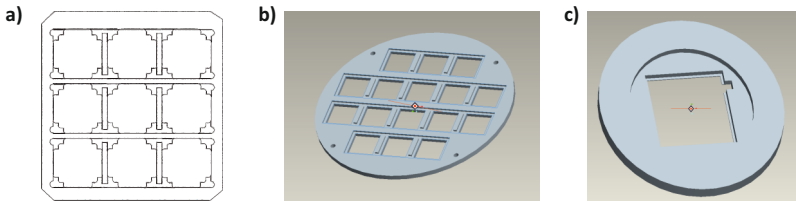


Abbildung A.6.: a) Probenhalter zum Sputtern (dabei sollen möglichst auch die Ränder des Substrats beschichtet werden), b) Probenhalter für die Goldaufdampfanlage, c) Probenhalter als Einsatz für das invertierte optische Mikroskop

Ergänzende Abbildungen zu bimodalen T-Antennen

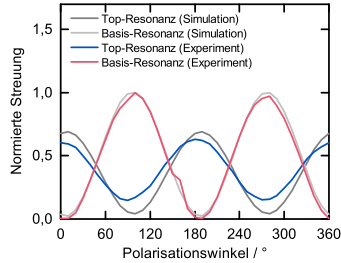


Abbildung A.7.: Vergleich der FDTD Simulation (grau, hellgrau) mit den experimentellen Streuspektren (rot, blau) der Polarisationswinkelabhängigkeit der Basis- und Topresonanz.

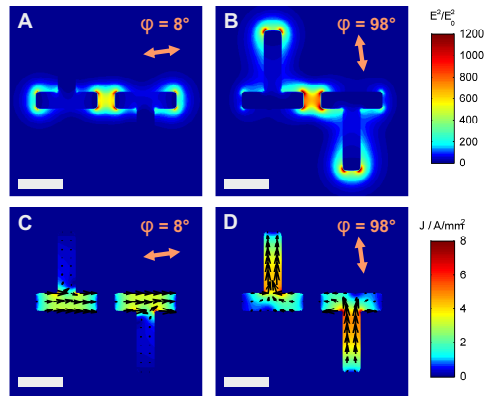


Abbildung A.8.: Nahfelder einer optischen T-Antenne mit Top- und Basislänge von jeweils 70 nm. Die beiden oberen Bilder zeigen die elektrische Feldverstärkung im Querschnitt auf der halben Antennenhöhe für die optimalen Polarisationswinkel. Diese sind gegenüber den Hauptachsen bei 0° und 90° leicht verkippt, was auf die Kopplung der Einzelarme über den Antennenspalt zurückzuführen ist. Die beiden unteren Bilder zeigen für die gleiche Polarisationsrichtung die Stromdichteverteilung. (Maßstabsbalken: 50 nm)

Abbildungsverzeichnis

2.1.	a) Oberflächenplasmon an der Grenzfläche Metall–Dielektrikum, b) Partikelplasmon	16
2.2.	Dispersionsrelation für Volumen- (rot) und Oberflächenplasmon (grün). Die Lichtlinie im Vakuum ist durch eine schwarze Linie dargestellt.	20
2.3.	Übersicht über verschiedene Möglichkeiten propagierende Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP) anzuregen.	21
2.4.	Darstellung der quasistatischen Approximation.	22
2.5.	Hybridisierungsmodell zweier Einarmantennen.	26
2.6.	Jablonski-Diagramm.	30
3.1.	Schematische Übersicht verschiedener Möglichkeiten der Dünnschichtprozessierung.	34
3.2.	Schematischer Querschnitt einer Elektronensäule.	38
3.3.	Schematische Darstellung der Interaktion des Elektronenstrahls beim Auftreffen auf eine Probe.	43
3.4.	Schematische Darstellung des Prinzips eines Konfokalmikroskops. Durch eine räumliche Filterung erreichen nur Lichtstrahlen aus der Fokusebene den Detektor.	49
3.5.	a) Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterkraftmikroskops. b) Das AFM kann in den Betriebsmodi „Kontaktmodus“ oder „Intermittierender Modus“ betrieben werden.	51
3.6.	Kraft-Abstands-Diagramm eines Rasterkraftmikroskops.	53
3.7.	Abbildungsfehler bei der Rasterkraftmikroskopie.	54
3.8.	Spektrometer in Czerny-Turner Anordnung. Das Licht wird durch ein Gitter spektral aufgespaltet und mit Spiegeln auf einen Detektor abgebildet.	56

4.1.	Schema des optischen Charakterisierungsmessplatzes für optische Antennen und Quantenemitter.	60
4.2.	Schematische Darstellung der Dunkelfeld-Spektroskopie.	62
4.3.	a) Typische Abbildung der Streuung im Dunkelfeld einer Probe mit rasterartig angeordneten verschiedenen optischen Antennen. (Maßstabsbalken: 20 μm) b) Darstellung der aufgenommen Spektren einer Antennenspalte.	64
4.4.	Schematische Darstellung der konfokalen Mikroskopie und Spektroskopie optischer Antennen, a) bei Anregung mit einem Festkörperlaser (532 nm) und b) bei Anregung mit einem gepulsten Ti:Sa-Laser (810 nm).	65
4.5.	Vergleich einer Markerstruktur vor und nach der Konfokalanregung.	66
4.6.	a) Spektrum einer optischen Antenne unter Laseranregung, b) Spektrum der gleichen Antenne nach Anregung mit zu hoher Laserleistung, was zu einem Schmelzen der Struktur führte.	67
4.7.	Vergleich der Lumineszenz von Quantenpunkten bei a) optimaler und bei zu b) hoher Anregungsleistung.	68
4.8.	Die Scangeschwindigkeit des Konfokalmikroskops bei der Abbildung fluoreszierender Quantenpunkten muss optimiert werden.	68
4.9.	Vergleich eines Fluoreszenzbilds mit Quantenpunkten mit dem berechneten SOFI Bild.	71
4.10.	Vergleich eines Bildausschnitts mit Quantenpunkten: Original Fluoreszenzbild – SOFI Bild 3. Ordnung Autokorrelation – SOFI Bild 2. Ordnung Kreuzkorrelation.	72
4.11.	Verbesserung der optische Auflösung von Quantenpunktabbildungen.	73
4.12.	Die Softwarefunktion „Direct Overlay“ erlaubt eine Korrelation zwischen dem optischen und topographischen AFM Bild.	74
4.13.	Überlagerung von SOFI und AFM Bild	76
4.14.	Untersuchung des zeitlichen Verhaltens der Intensität einzelner Pixel.	77
4.15.	Schema der Überlagerung der AFM Spitze mit dem Laserfokus.	79
4.16.	Darstellung des Alignmentprinzips der AFM-Spitze mit dem Laser.	80
4.17.	Darstellung unter Ausnutzung des Ramansignals des Alignmentprinzips der AFM-Spitze mit dem Laser.	82
5.1.	Sputtern der ITO-Beschichtungen.	89

5.2.	Optische Transmission einer 50 nm ITO-Schicht in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene Temperzeiten bei 500 °C im Ofen.	90
5.3.	Resultierende ITO-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Dauer des Sputterprozesses.	91
5.4.	Vergleich des Flächenwiderstands der ITO-Schicht in Abhängigkeit von der Sputterzeit für ungetempertes und getempertes ITO.	92
5.5.	AFM Abbildungen der Rauheit von ITO-Beschichtungen.	93
5.6.	REM Abbildungen der Oberflächenbeschaffenheit von ITO-Schichten.	94
5.7.	Die komplexe dielektrische Funktion von Gold und die Eindringtiefe in Abhängigkeit der Wellenlänge.	96
5.8.	Thermisch aufgedampfte Goldschichten.	98
5.9.	Schematische Darstellung der Herstellung atomar glatter Goldplättchen und anschließendem FIB-Strukturieren.	100
5.10.	Aufnahme verschiedener mittels Thermolyse gewachsener Goldplättchen. . . .	101
5.11.	Vergleich der Goldplättchen nach einer Thermolyse bei zu hoher und zu niedriger Temperatur.	102
5.12.	Großes Goldplättchen mit 90 µm Seitenkanten.	103
5.13.	Schematische Darstellung der Antennenherstellung mittels Elektronenstrahlolithographie, Metallaufdampfen und Lift-off-Prozess.	106
5.14.	Dosisvariation bei Zweiarml-Antennen.	108
5.15.	Einfluss des Proximity-Effekts bei der Elektronenstrahlolithographie optischer Antennen.	110
5.16.	REM Aufnahmen der Nanostrukturierung mittels FIB.	113
5.17.	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen verschiedener Antennengeometrien. .	115
5.18.	REM Bilder der Kontaminierung und Aufladung von Antennenproben.	116
6.1.	Schema der optischen T-Antenne.	123
6.2.	Vergleich der Top- und Basisresonanz einer optischen T-Antenne.	126
6.3.	Abbildung des Feldlinienverlaufs im Antennenspalt einer T-Antenne.	127
6.4.	REM und AFM Abbildung einer T-Antenne.	128
6.5.	Vergleich der Top-Resonanz einer Zweiarml-Antenne ohne und mit Basis. . . .	131

6.6.	Auswirkung der Toplänge bei gleichbleibender Basislänge auf die Resonanzwellenlänge.	132
6.7.	Vergleich normierter Streuspektren verschiedener T-Antennen.	133
6.8.	Vergleich der Amplitudenverhältnisse beider Antennenmoden.	134
6.9.	Vergleich der Resonanzwellenlängen von T-Antennen in Simulation (grau) und Experiment (farbig) für verschiedene Basislängen.	136
6.10.	Normierte Streuung einer gekoppelten T-Antenne in Abhängigkeit des Polarisationswinkels.	137
6.11.	Normierte TPL Emission gekoppelter T-Antennen mit $t=50$ nm und $b=70$ nm bei einer Variation der Polarisation in Anregung und in Detektion.	140
6.12.	Schema der optischen L-Antenne.	142
6.13.	Darstellung der Resonanzen in gekoppelten L-Antennen.	143
6.14.	a) REM (Maßstabsbalken: 50 nm) und b) AFM Abbildung (Maßstabsbalken: 30 nm) einer gekoppelten 30 nm hohen L-Antenne.	145
6.15.	Vergleich der a) experimentell gemessenen (Ein-Photonen induzierte Lumineszenz) Resonanzpositionen einer gekoppelten L-Antennen mit der b) FEM Simulation.	145
6.16.	Ein-Photonen induzierte Lumineszenz einer Zweiarms- und einer Versatz-Antenne.	147
6.17.	Resonanzenergie und Resonanzwellenlänge gekoppelter L-Antennen mit zunehmender Armlänge A	148
7.1.	Vergleich der Verteilung unterschiedlicher Quantenpunktkonzentrationen.	158
7.2.	AFM Aufnahme der Topographie einer mit Quantenpunkten beschichteten Probe.	159
7.3.	Schematische Darstellung des Push-Verfahrens zur Nanomanipulation.	161
7.4.	Auslenkung und Kraftwirkung eines NCST-Cantilevers in Abhängigkeit von der Höhe über der Probe.	164
7.5.	Vergleich der am Detektor gemessenen Auslenkung dreier Cantileverarten mit unterschiedlichen Federkonstanten in Abhängigkeit von der auf die Probe ausgeübte Kraft.	164
7.6.	Einfluss des Linienabstands der parallelen Manipulationspfade im Push-Verfahren auf die Nanomanipulation.	167

7.7.	Darstellung der Vorgehensweise bei der Verschiebung eines einzelnen Quantenpunkts.	169
7.8.	Das Institutslogo „LTI“ wurde mittels AFM-Nanomanipulation aus Quantenpunkten erstellt.	170
7.9.	Schematische Darstellung einer Hybridstruktur aus gekoppelter T-Antenne und Quantenemitter im Antennenspalt.	172
A.1.	Komplexer Brechungsindex der am Lichttechnischen Institut hergestellten ITO-Schichten.	180
A.2.	Ofen zum Ausbacken der ITO Substrate bei 500 °C.	180
A.3.	Spülung der Goldplättchenproben nach der Thermolyse.	181
A.4.	Lackgitter zum lokalisierbaren Wachstum von Goldplättchen.	181
A.5.	Synthese der Goldsalzlösung nach Rhada et al. [112], a) Mischung, b) Rühren, c) Phasentrennung, d) Absorptionsspektrum.	182
A.6.	a) Probenhalter zum Sputtern (dabei sollen möglichst auch die Ränder des Substrats beschichtet werden), b) Probenhalter für die Goldaufdampfanlage, c) Probenhalter als Einsatz für das invertierte optische Mikroskop	184
A.7.	Vergleich der FDTD Simulation (grau, hellgrau) mit den experimentellen Streuspektren (rot, blau) der Polarisationswinkelabhängigkeit der Basis- und Topresonanz.	185
A.8.	Nahfelder einer optischen T-Antenne mit Top- und Basislänge von jeweils 70 nm.	185

Tabellenverzeichnis

A.1. Herstellungparameter der ITO-Beschichtung.	179
A.2. Aufdampfparameter für eine 30 nm Goldbeschichtung.	182
A.3. Herstellungparameter der Elektronenstrahlolithographie mit einem Elektronenstrahlolithographiegerät eLine der Firma Raith.	183
A.4. Varianten der Probenreinigung und Probenvorbehandlung zur Nanomanipulation von Quantenpunkten.	184

Literaturverzeichnis

- [1] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. Wiley and Sons, third ed., 1998.
- [2] C. A. Balanis, *Advanced engineering electromagnetics*. Wiley and Sons, second ed., 2012.
- [3] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*. Cambridge University Press, second ed., 2012.
- [4] R. Carminati, M. Nieto-Vesperinas, and J.-J. Greffet, “Reciprocity of evanescent electromagnetic waves,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. 15, no. 3, pp. 706–712, 1998.
- [5] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Physical Review B*, vol. 6, pp. 4370–4397, 1972.
- [6] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, third ed., 1998.
- [7] S. Enoch and N. Bonod, *Plasmonics - From basics to advanced topics*. Springer-Verlag, 2012.
- [8] S. A. Maier, *Plasmonics - Fundamentals and applications*. Springer-Verlag, 2007.
- [9] M. Pelton and G. Bryant, *Introduction to metal-nanoparticle plasmonics*. John Wiley and Sons, Inc. and Science Wise Publishing, 2013.
- [10] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl, “Resonant optical antennas,” *Science*, vol. 308, pp. 1607–1609, 2005.

- [11] L. Novotny and N. van Hulst, "Antennas for light," *Nature Photonics*, vol. 5, no. 2, pp. 83–90, 2011.
- [12] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley and Sons, 1983.
- [13] M. Agio and A. Alù, *Optical antennas*. Cambridge University Press, 2013.
- [14] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, "Optical antennas," *Advances in Optics and Photonics*, vol. 1, pp. 438–483, 2009.
- [15] P. Biagioni, J.-S. Huang, and B. Hecht, "Nanoantennas for visible and infrared radiation," *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, p. 024402, 2012.
- [16] "Lumerical Solutions, Inc.."
- [17] "COMSOL Multiphysics AB."
- [18] K. S. Kunz and R. J. Luebbers, *The finite difference time domain method for electromagnetics*. CRC Press, 1993.
- [19] A. Taflov and S. C. Hagness, *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method*. Artech House, Boston, second ed., 2000.
- [20] P. Monk, *Finite element methods for Maxwell's equations*. Clarendon Press, 2004.
- [21] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor, and J. Z. Zhu, *The finite element method - its basis and fundamentals*. Butterworth Heinemann, seventh ed., 2013.
- [22] L. Novotny, "Effective wavelength scaling for optical antennas," *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 266802, 2007.
- [23] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, "A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures," *Science*, vol. 302, pp. 419–422, 2003.

- [24] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman, "Plasmon hybridization in nanoparticle dimers," *Nano Letters*, vol. 4, no. 5, pp. 899–903, 2004.
- [25] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. J. García de Abajo, B. K. Kelley, and T. Mallouk, "Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 71, no. 23, p. 235420, 2005.
- [26] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, and P. Nordlander, "Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures," *Chemical Reviews*, vol. 111, pp. 3913–3961, 2011.
- [27] U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts," *Physical Review*, vol. 124, no. 6, pp. 1866–1878, 1961.
- [28] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, "The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 707–715, 2010.
- [29] A. Mooradian, "Photoluminescence of metals," *Physical Review Letters*, vol. 22, no. 5, pp. 185–187, 1969.
- [30] M. D. Wiersma, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, "Coupled nanoantenna plasmon resonance spectra from two-photon laser excitation," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4161–4165, 2010.
- [31] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D. I. Gittins, K. S. Mayya, and F. Caruso, "Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 70, no. 20, p. 205424, 2004.
- [32] M. Yorulmaz, S. Khatua, P. Zijlstra, A. Gaiduk, and M. Orrit, "Luminescence quantum yield of single gold nanorods," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4385–4391, 2012.

- [33] A. Bouhelier, M. R. Beversluis, and L. Novotny, "Characterization of nanoplasmonic structures by locally excited photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 5041, 2003.
- [34] A. M. Siddiquee, A. B. Taylor, S. Syed, G.-H. Lim, B. Lim, and J. W. M. Chon, "Measurement of plasmon-mediated two-photon luminescence action cross sections of single gold bipyramids, dumbbells, and hemispherically capped cylindrical nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 28536–28543, 2015.
- [35] C. L. Haynes, A. D. McFarland, and R. P. van Duyne, "Surface-enhanced raman spectroscopy," *Analytical Chemistry*, pp. 338–346, 2005.
- [36] K. A. Willets and R. P. van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, pp. 267–297, 2007.
- [37] A. D. McFarland and R. P. van Duyne, "Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity," *Nano Letters*, vol. 3, no. 8, pp. 1057–1062, 2003.
- [38] K. M. Mayer and J. H. Hafner, "Localized surface plasmon resonance sensors," *Chemical Reviews*, vol. 111, pp. 3828–3857, 2011.
- [39] M. Mesch, B. Metzger, M. Hentschel, and H. Giessen, "Nonlinear plasmonic sensing," *Nano Letters*, vol. 16, pp. 3155–3159, 2016.
- [40] M. Kauranen and A. V. Zayats, "Nonlinear plasmonics," *Nature Photonics*, vol. 6, no. 11, pp. 737–748, 2012.
- [41] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials*, vol. 7, no. June, pp. 442–453, 2008.
- [42] L. Tang, S. E. Kocabas, S. Latif, A. K. Okyay, D.-S. Ly-Gagnon, K. C. Saraswat, and D. A. B. Miller, "Nanometre-scale germanium photodetector

- enhanced by a near-infrared dipole antenna,” *Nature Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 226–229, 2008.
- [43] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Photodetection with active optical antennas,” *Science*, vol. 332, pp. 702–704, 2011.
- [44] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant, and N. F. van Hulst, “Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna,” *Science*, vol. 329, no. 930, pp. 930–933, 2010.
- [45] Y. C. Jun, K. C. Y. Huang, and M. L. Brongersma, “Plasmonic beaming and active control over fluorescent emission,” *Nature Communications*, vol. 2, pp. 283–286, 2011.
- [46] A. G. Curto, T. H. Taminiau, G. Volpe, M. P. Kreuzer, R. Quidant, and N. F. van Hulst, “Multipolar radiation of quantum emitters with nanowire optical antennas,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 1750, 2013.
- [47] H. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, 2010.
- [48] F. Wang and N. A. Melosh, “Plasmonic energy collection through hot carrier extraction,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 5426–5430, 2011.
- [49] G. Model and S. Grover, *Rectenna solar cells*. Springer-Verlag, 2013.
- [50] D. J. Bergman and M. I. Stockman, “Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems,” *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 2, p. 027402, 2003.
- [51] M. C. Gather, “A rocky road to plasmonic lasers,” *Nature Photonics*, vol. 6, p. 708, 2012.
- [52] S. Palomba, M. Danckwerts, and L. Novotny, “Nonlinear plasmonics with gold nanoparticle antennas,” *Journal of Optics A*, vol. 11, p. 114030, 2009.

- [53] A. Trügler, *Optical properties of metallic nanoparticles*. Springer-Verlag, 2016.
- [54] J. Y. Suh and T. W. Odom, “Nonlinear properties of nanoscale antennas,” *Nano Today*, vol. 8, pp. 469–479, 2013.
- [55] E. Ozbay, “Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions,” *Science*, vol. 311, no. 5758, pp. 189–93, 2006.
- [56] P. Bai, H. Son Chu, M. Gu, O. Kurniawan, and E. Li, “Integration of plasmonics into nanoelectronic circuits,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 14, pp. 2978–2981, 2010.
- [57] H. Husu, R. Siikanen, J. Lehtolahti, J. Laukkanen, M. Kuittinen, and M. Kauranen, “Metamaterials with tailored nonlinear optical response,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 673–677, 2012.
- [58] K. Ueno, S. Takabatake, Y. Nishijima, V. Mizeikis, Y. Yokota, and H. Misa-wa, “Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 657–662, 2010.
- [59] G. Baffou and R. Quidant, “Thermo-plasmonics : using metallic nano-structures as nano-sources of heat,” *Laser & Photonics Review*, vol. 7, no. 2, pp. 171–187, 2013.
- [60] Z. J. Coppens, W. Li, D. G. Walker, and J. G. Valentine, “Probing and controlling photothermal heat generation in plasmonic nanostructures,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 1023–1028, 2013.
- [61] A. Kuhlicke, S. Schietinger, C. Matyssek, K. Busch, and O. Benson, “In situ observation of plasmon tuning in a single gold nanoparticle during controlled melting,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 2041–2046, 2013.
- [62] M. Gobin, M. H. Lee, N. J. Halas, W. D. James, R. A. Drezek, and J. L. West, “Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 1929–1934, 2007.

- [63] C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, and R. Drezek, "Immunotargeted nanoshells for integrated cancerimaging and therapy," *Nano Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 709–711, 2005.
- [64] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer Academics/plenum publishers, second ed., 1999.
- [65] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, 1950.
- [66] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 46, pp. 9463–9475, 1997.
- [67] A. P. Alivisator, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots," *Science*, vol. 271, no. 5251, 1996.
- [68] D. J. Norris and M. G. Bawendi, "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots," *Physical Review B*, vol. 53, p. 16338, 1996.
- [69] M. D. Wiersma, B. Rudat, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, "Quantum dots as single photon sources : Antibunching via two-photon excitation," *Physical Review B*, vol. 83, p. 113304, 2011.
- [70] V. I. Klimov, *Nanocrystal quantum dots*. CRC Press, second ed., 2010.
- [71] P. Michler, *Single semiconductor quantum dots*. Springer-Verlag, 2009.
- [72] W. R. Fahrner, *Nanotechnology and Nanoelectronics: Materials, Devices, Measurement Techniques*. Springer-Verlag, 2005.

- [73] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, "Plasmonic films can easily be better: rules and recipes," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 326–333, 2015.
- [74] M. Minsky, "Microscopy appartus," 1957.
- [75] S. W. Paddock, "Confocal laser scanning microscopy," *BioTechniques*, vol. 27, no. 5, pp. 997–1004, 1999.
- [76] G. Binning, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, pp. 930–934, 1986.
- [77] V. J. Morris, A. R. Kirby, and A. P. Gunning, *Atomic force microscopy for biologists*. Imperial college press, second ed., 2009.
- [78] R. J. Colton, W. Ebeling, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W. M. Heckl, and B. Parkinson, *Procedures in scanning probe microscopy*. Wiley and Sons, 1998.
- [79] K. Dopf, P. M. Schwab, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, "Complementary optical superresolution, atomic force and confocal microscopy platform for advanced investigations of novel hybrid nanostructures comprising quantum dots and plasmonic particles," *MRS Proceedings*, vol. 1748, 2015.
- [80] K. Dopf, S. Heunisch, P. M. Schwab, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, "Superresolution Optical Fluctuation Imaging (SOFI) aided nanomanipulation of quantum dots using AFM for novel artificial arrangements of chemically fuctionalized quantum dots and plasmonic structures," *Proceedings of SPIE*, vol. 9126, 2014.
- [81] C. Moosmann, G. S. Sigurdsson, M. D. Wissert, K. Dopf, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, "Investigating the influences of the precise manufactured shape of dipole nanoantennas on their optical properties," *Optics express*, vol. 21, no. 1, pp. 594–604, 2013.

- [82] E. Abbe, "Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung," *Archiv für Mikroskopische Anatomie*, vol. 9, pp. 413–418, 1873.
- [83] B. Huang, "Super-resolution optical microscopy: multiple choices," *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 14, no. 1, pp. 10–4, 2010.
- [84] S. W. Hell and J. Wichmann, "Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy," *Optics Letters*, vol. 19, no. 11, pp. 780–782, 1994.
- [85] T. A. Klar and S. W. Hell, "Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy," *Optics Letters*, vol. 24, no. 14, pp. 954–956, 1999.
- [86] M. J. Rust, M. Bates, and X. Zhuang, "Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM)," *Nature Methods*, vol. 3, no. 10, pp. 793–795, 2006.
- [87] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess, "Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution," *Science*, vol. 313, pp. 1642–1645, 2006.
- [88] J. Enderlein, "Superresolution optical fluctuation imaging (SOFI)," 2014.
- [89] T. Dertinger, R. Colyer, G. Iyer, S. Weiss, and J. Enderlein, "Fast, background-free, 3D super-resolution optical fluctuation imaging (SOFI)," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no. 52, pp. 22287–22292, 2009.
- [90] T. Dertinger, R. Colyer, R. Vogel, J. Enderlein, and S. Weiss, "Achieving increased resolution and more pixels with Superresolution Optical Fluctuation Imaging (SOFI)," *Optics express*, vol. 18, no. 18, pp. 18875–18885, 2010.

- [91] T. Dertinger, R. Colyer, R. Vogel, M. Heilemann, M. Sauer, J. Enderlein, and S. Weiss, "Superresolution optical fluctuation imaging (SOFI).," *Advances in experimental medicine and biology*, vol. 733, pp. 17–21, 2012.
- [92] X. Hao, C. Kuang, Z. Gu, Y. Wang, S. Li, Y. Ku, Y. Li, J. Ge, and X. Liu, "From microscopy to nanoscopy via visible light," *Light: Science & Applications*, vol. 2, no. 10, p. e108, 2013.
- [93] C. G. Galbraith and J. A. Galbraith, "Super-resolution microscopy at a glance," *Journal of Cell Science*, vol. 124, no. 10, pp. 1607–1611, 2011.
- [94] F.-C. Chien, C. W. Kuo, and P. Chen, "Localization imaging using blinking quantum dots," *The Analyst*, vol. 136, no. 8, pp. 1608–13, 2011.
- [95] T. M. Watanabe, S. Fukui, T. Jin, F. Fujii, and T. Yanagida, "Real-time nanoscopy by using blinking enhanced quantum dots," *Biophysical Journal*, vol. 99, no. 7, pp. L50–L52, 2010.
- [96] O. Schwartz, J. M. Levitt, R. Tenne, S. Itzhakov, Z. Deutsch, and D. Oron, "Superresolution microscopy with quantum emitters," *Nano Letters*, vol. 13, no. 12, pp. 5832–5836, 2013.
- [97] P. Dedecker, S. Duwé, R. K. Neely, and J. Zhang, "Localizer : fast, accurate, open-source, and modular software package for superresolution microscopy," *Journal of Biomedical Optics*, vol. 17, no. 12, p. 126008, 2012.
- [98] R. D. Turner, A. F. Hurd, A. Cadby, J. K. Hobbs, and S. J. Foster, "Cell wall elongation mode in Gram-negative bacteria is determined by peptidoglycan architecture," *Nature communications*, vol. 4, p. 1496, 2013.
- [99] A. Hermsdörfer, "Combination of high-resolution AFM with super-resolution Stochastic Optical Reconstruction Microscopy (STORM)," 2014.
- [100] B. Harke, H. Haschke, C. Canale, and A. Diaspro, "A novel nanoscopic tool by combining AFM with STED microscopy," *Optical Nanoscopy*, vol. 1, no. 1, 2012.

- [101] J. V. Chacko, C. Canale, B. Harke, and A. Diaspro, "Sub-diffraction nano manipulation using STED AFM," *PLOS one*, vol. 8, p. e66608, 2013.
- [102] F. Pashaei, R. Hou, P. Gobbo, M. S. Workentin, and F. Lagugné-Labarthet, "Tip-enhanced Raman spectroscopy of self-assembled thiolated monolayers on flat gold nanoplates using Gaussian-transverse and radially polarized excitations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 15639–15646, 2013.
- [103] C. Guillén and J. Herrero, "Influence of oxygen in the deposition and annealing atmosphere on the characteristics of ITO thin films prepared by sputtering at room temperature," *Vacuum*, vol. 80, pp. 615–620, 2006.
- [104] N. M. Khusayfan and M. M. El-Nahass, "Study of structure and electro-optical characteristics of indium tin oxide thin films," *Hindawi Publishing Corporation - Advances in Condensed Matter Physics*, 2013.
- [105] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 5, pp. 2631–2645, 1998.
- [106] H. Kobayashi, T. Ishida, K. Nakamura, Y. Nakato, and H. Tsubomura, "Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide/silicon oxide/ silicon junction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 72, no. 11, pp. 5288–5293, 1992.
- [107] J. Mescher, S. W. Kettlitz, N. Christ, M. F. Klein, A. Pütz, A. Mertens, A. Colmann, and U. Lemmer, "Design rules for semi-transparent organic tandem solar cells for window integration," *Organic Electronics*, vol. 15, no. 7, pp. 1476–1480, 2014.
- [108] J. H. Park, P. Ambwani, M. Manno, N. C. Lindquist, P. Nagpal, S.-H. Oh, C. Leighton, and D. J. Norris, "Single-crystalline silver films for plasmonics," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 29, pp. 3988–3992, 2012.

- [109] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brüning, J. Kern, J. C. Prangsmma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Bionigoni, U. Sennhauser, and B. Hecht, "Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry," *Nature Communications*, vol. 1, no. 9, p. 150, 2010.
- [110] Z. Guo, Y. Zhang, Y. Duanmu, L. Xu, S. Xie, and N. Gu, "Facile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in ethylene glycol solution," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 278, pp. 33–38, 2006.
- [111] C. Wang, C. Kan, J. Zhu, X. Zeng, X. Wang, H. Li, and D. Shi, "Synthesis of high-yield gold nanoplates: fast growth assistant with binary surfactants," *Journal of Nanomaterials*, pp. 1–9, 2010.
- [112] B. Radha, M. Arif, R. Datta, T. K. Kundu, and G. U. Kulkarni, "Movable Au microplates as fluorescence enhancing substrates for live cells," *Nano Research*, vol. 3, no. 10, pp. 738–747, 2010.
- [113] B. Radha and G. U. Kulkarni, "A real time microscopy study of the growth of giant Au microplates," *Crystal Growth & Design*, vol. 11, no. 1, pp. 320–327, 2011.
- [114] B. Radha, D. Jayaraj, G. U. Kulkarni, S. Heun, D. Ercolani, and L. Sorba, "Large-area ohmic top contact to vertically grown nanowires using a free-standing Au microplate electrode," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 1860–4, 2012.
- [115] B. Radha and G. U. Kulkarni, "Giant single crystalline Au microplates," *Current Science*, vol. 102, no. 1, pp. 70–77, 2012.
- [116] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, and T. Tsuji, "Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution," *Chem. Eur. Journal*, vol. 11, no. 2, pp. 440–452, 2005.

- [117] J. Melngailis, "Focused ion beam technology and applications," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 5, no. 2, pp. 469–495, 1987.
- [118] L. Scipioni, L. A. Stern, J. Notte, S. Sijbrandij, and B. Griffin, "Helium ion microscope," *Advanced Materials and Processes*, pp. 27–30, 2008.
- [119] L. Scipioni, "Sub-10 nm nano-machining with multiple ion beams for high precision and high throughput applications," *Carl Zeiss Microscopy GmbH*, 2012.
- [120] L. Scipioni, C. Huynh, M. Ananth, N. J. Zaluzec, D. J. Miller, J. M. Hiller, and R. Arenal, "Plasmonic devices fabricated with helium ion microscopy," *Carl Zeiss Microscopy GmbH*, 2012.
- [121] D. C. Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, and J. R. Williams, "Precision cutting and patterning of graphene with helium ions," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 455301, 2009.
- [122] M. T. Postek, A. E. Vladar, J. Kramar, L. A. Stern, and J. Notte, "Helium ion microscopy : a new technique for semiconductor metrology and nanotechnology," *AIP Conference Proceedings*, vol. 931, pp. 161–167, 2007.
- [123] M. Melli, A. Polyakov, D. Gargas, C. Huynh, L. Scipioni, W. Bao, D. F. Ogletree, P. J. Schuck, S. Cabrini, and A. Weber-Bargioni, "Reaching the theoretical resonance quality factor limit in coaxial plasmonic nano-resonators fabricated by helium ion lithography," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 2687–2691, 2013.
- [124] V. Sidorkin, E. van Veldhoven, E. van der Drift, P. Alkemade, and H. Salemink, "Sub-10-nm nanolithography with a scanning helium beam," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 27, no. 18, pp. 18–20, 2009.
- [125] O. Scholder, K. Jefimovs, I. Shorubalko, C. Hafner, U. Sennhauser, and G.-L. Bona, "Helium focused ion beam fabricated plasmonic antennas with sub-5 nm gaps," *Nanotechnology*, vol. 24, 2013.

- [126] K. Dopf, C. Moosmann, S. W. Kettlitz, P. M. Schwab, K. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, "Coupled T-shaped optical antennas with two resonances localized in a common nanogap," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 1644–1651, 2015.
- [127] B. K. Canfield, H. Husu, B. Bai, J. Laukkanen, M. Kuittinen, J. P. Turunen, and M. Kauranen, "Second-harmonic generation driven by asymmetric local fields in T-shaped gold nanodimers," *Proceedings of SPIE*, vol. 6641, p. 66410Q, 2007.
- [128] M. Kauranen, H. Husu, B. K. Canfield, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, and J. P. Turunen, "Gap-dependent chiral coupling in T-shaped gold nanodimers," *Proceedings of SPIE*, vol. 6988, p. 69880K, 2008.
- [129] H. Aouani, M. Navarro-Cia, M. Rahmani, T. P. H. Sidiropoulos, M. Hong, R. F. Oulton, and S. A. Maier, "Multiresonant broadband optical antennas as efficient tunable nanosources of second harmonic light," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4997–5002, 2012.
- [130] R. Czaplicki, J. Mäkitalo, R. Siikanen, H. Husu, J. Lehtolahti, M. Kuittinen, and M. Kauranen, "Second-harmonic generation from metal nanoparticles: resonance enhancement versus particle geometry," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 530–534, 2015.
- [131] B. Metzger, L. Gui, J. Fuchs, D. Floess, M. Hentschel, and H. Giessen, "Resonances at the second harmonic wavelength," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 3917–3922, 2015.
- [132] U. K. Chettiar and N. Engheta, "Optical frequency mixing through nanoantenna enhanced difference frequency generation: metatronic mixer," *Physical Review B*, vol. 86, p. 075405, 2012.
- [133] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O. J. F. Martin, "Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae," *Optics Express*, vol. 20, pp. 12860–12865, 2012.

- [134] M. Celebrano, X. Wu, M. Baselli, S. Großmann, P. Biagioni, A. Locatelli, C. De Angelis, G. Cerullo, R. Osellame, B. Hecht, L. Duò, F. Ciccacci, and M. Finazzi, "Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation," *Nature Nanotechnology*, vol. 10, pp. 412–417, 2015.
- [135] P. Biagioni, M. Savoini, J.-S. Huang, L. Duò, M. Finazzi, and B. Hecht, "Near-field polarization shaping by a near-resonant plasmonic cross antenna," *Physical Review B*, vol. 80, p. 153409, 2009.
- [136] J. Yang and J. Zhang, "Subwavelength quarter-waveplate composed of L-shaped metal nanoparticles," *Plasmonics*, vol. 6, pp. 251–254, 2011.
- [137] P. Biagioni, X. Wu, M. Savoini, J. Ziegler, J.-S. Huang, L. Duò, M. Finazzi, and B. Hecht, "Tailoring the interaction between matter and polarized light with plasmonic optical antennas," *Proceedings of SPIE*, vol. 7922, p. 79220C, 2011.
- [138] J. Trevino, G. F. Walsh, E. F. Pecora, S. V. Boriskina, and L. DAL Negro, "Nanoantennas for polarization-controlled multispectral nanofocusing," *Optics Letters*, vol. 38, pp. 4861–4863, 2013.
- [139] P. Biagioni, J. S. Huang, L. Duò, M. Finazzi, and B. Hecht, "Cross resonant optical antenna," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 256801, 2009.
- [140] V. D. Kumar, A. Bhardwaj, and D. Mishra, "Investigation of a turnstile nanoantenna," *Micro and Nano Letters*, vol. 6, no. 2, pp. 94–97, 2011.
- [141] T. Shegai, S. Chen, V. D. Miljkovic, G. Zengin, P. Johansson, and M. Käll, "A bimetallic nanoantenna for directional colour routing," *Nature Communications*, vol. 2, p. 481, 2011.
- [142] Y. Y. Yang, Y. L. Zhang, F. Jin, X. Z. Dong, X. M. Duan, and Z. S. Zhao, "Steering the optical response with asymmetric bowtie 2-color controllers in the visible and near infrared range," *Optics Communications*, vol. 284, pp. 3474–3478, 2011.

- [143] Z. Zhang, A. Weber-Bargioni, S. W. Wu, S. Dhuey, S. Cabrini, and P. J. Schuck, "Manipulating nanoscale light fields with the asymmetric bowtie nano-colorsorter," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 4505–4509, 2009.
- [144] Y. Binfeng, H. Guohua, C. Jiawei, and C. Yiping, "Fano resonances induced by strong interactions between dipole and multipole plasmons in T-shaped nanorod dimer," *Plasmonics*, vol. 9, pp. 691–698, 2014.
- [145] Z. Xi, Y. Lu, W. Yu, P. Wang, and H. Ming, "Improved sensitivity in a T-shaped nanodimer plasmonic sensor," *Journal of Optics*, vol. 15, p. 025004, 2015.
- [146] S. Panaro, A. Nazir, C. Liberale, G. Das, H. Wang, F. D. Angelis, R. P. Zaccaria, E. D. Fabrizio, and A. Toma, "Dark to bright mode conversion on dipolar nanoantennas: a symmetry-breaking approach," *ACS Photonics*, vol. 1, pp. 310–314, 2014.
- [147] S. Panaro, A. Nazir, C. Liberale, H. Wang, F. De Angelis, R. P. Zaccaria, E. Di, A. Toma, and C. S. Venuta, "Dark and bright modes manipulation for plasmon-triggered photonic devices," *Proceedings of SPIE*, vol. 9163, p. 31633M, 2014.
- [148] C. Simovski, D. Morits, P. Voroshilov, M. Guzhva, P. Belov, and Y. Kivshar, "Enhanced efficiency of light-trapping nanoantenna arrays for thin-film solar cells," *Optics Express*, vol. 21, pp. A714–A725, 2013.
- [149] P. M. Voroshilov, C. R. Simovski, and P. A. Belov, "Nanoantennas for enhanced light trapping in transparent organic solar cells," *Journal of Modern Optics*, vol. 61, pp. 1743–1748, 2014.
- [150] I. S. Sinev, P. M. Voroshilov, I. S. Mukhin, A. I. Denisyuk, M. E. Guzhva, A. K. Samusev, A. Belov, and C. R. Simovski, "Demonstration of unusual nanoantenna array modes through direct reconstruction of the near-field signal," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 765–770, 2015.

- [151] H. Harutyunyan, G. Volpe, R. Quidant, and L. Novotny, "Enhancing the nonlinear optical response using multifrequency gold-nanowire antennas," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 217403, 2012.
- [152] G. Lu, J. Liu, T. Zhang, H. Shen, P. Perriat, M. Martini, O. Tillement, Y. Gu, Y. He, Y. Wang, and Q. Gong, "Enhancing molecule fluorescence with asymmetrical plasmonic antennas," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 6545–6551, 2013.
- [153] H. Aouani, H. Šípová, M. Rahmani, M. Navarro-Cia, K. Hegnerová, J. Homola, M. Hong, and S. A. Maier, "Ultrasensitive broadband probing of molecular vibrational modes with multifrequency optical antennas," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 669–675, 2013.
- [154] J. Yang, F. Kong, K. Li, and S. Sheng, "Analysis of a log periodic nano-antenna for multi-resonant broadband field enhancement and the Purcell factor," *Optics Communications*, vol. 342, pp. 230–237, 2015.
- [155] J. Yang and J. Zhang, "Nano-polarization-converter based on magnetic plasmon resonance excitation in an L-shaped slot antenna," *Optics Express*, vol. 21, pp. 7934–7942, 2013.
- [156] Z. Gao and Z.-Y. Wang, "Terahertz plasmonic cross resonant antenna," *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, vol. 25, pp. 1730–1739, 2011.
- [157] E. S. Ünlü, R. U. Tok, and K. Sendur, "Broadband plasmonic nanoantenna with an adjustable spectral response," *Optics Express*, vol. 19, pp. 1000–1006, 2011.
- [158] J. L. Stokes, Y. Yu, Z. H. Yuan, J. R. Pugh, N. Ahmad, and M. J. Cryan, "Analysis and design of a cross dipole nanoantenna for fluorescence-sensing applications," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 31, pp. 302–310, 2014.

- [159] C. Menzel, E. Hebestreit, S. Mühlig, C. Rockstuhl, S. Burger, F. Lederer, and T. Pertsch, "The spectral shift between near- and far-field resonances of optical nano-antennas," *Optics Express*, vol. 22, pp. 9971–9982, 2014.
- [160] J. Vogt, C. Huck, F. Neubrech, A. Toma, D. Gerbert, and A. Pucci, "Impact of the plasmonic near- and far-field resonance-energy shift on the enhancement of infrared vibrational signals," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, pp. 21169–21175, 2015.
- [161] M. D. Wissert, A. W. Schell, K. S. Ilin, M. Siegel, and H.-J. Eisler, "Nanoengineering and characterization of gold dipole nanoantennas with enhanced integrated scattering properties," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 425203, 2009.
- [162] J. C. Prangsma, J. Kern, A. G. Knapp, S. Grossmann, M. Emmerling, M. Kamp, and B. Hecht, "Electrically connected resonant optical antennas," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3915–3919, 2012.
- [163] Y. Fang, W.-S. Chang, B. Willingham, P. Swanglap, S. Dominguez-Median, and S. Link, "Plasmon emission quantum yield of single gold nanorods as a function of aspect ratio," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7177–7148, 2012.
- [164] M. D. Wissert, C. Moosmann, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, "Gold nanoantenna resonance diagnostics via transversal particle plasmon luminescence," *Optics Express*, vol. 19, no. 4, pp. 3686–3693, 2011.
- [165] H. Wang, T. B. Huff, D. A. Zweifel, W. He, P. S. Low, A. Wei, and J.-X. Cheng, "In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 44, pp. 15752–15756, 2005.
- [166] R. D. Artuso and G. W. Bryant, "Quantum dot - quantum dot interactions mediated by a metal nanoparticle: Towards a fully quantum model," *Physical Review B*, vol. 87, p. 125423, 2013.

- [167] C. Marinica, H. Lourenço-Martins, J. Aizpurua, and A. G. Borisov, "Plexciton quenching by resonant electron transfer from quantum emitter to metallic nanoantenna," *Nano Letters*, vol. 13, no. 12, pp. 5972–5978, 2013.
- [168] T. H. Taminiau, F. D. Stefani, F. B. Segerink, and N. F. van Hulst, "Optical antennas direct single-molecule emission," *Nature Photonics*, vol. 2, pp. 234–237, 2008.
- [169] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler, and B. Hecht, "Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna: a tunable superemitter," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 017402, 2005.
- [170] P. H. Beton, A. W. Dunn, P. Moriarty, P. H. Beton, A. W. Dunn, and P. Moriarty, "Manipulation of C60 molecules on a Si surface," *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 1075–1077, 1995.
- [171] E. Cohen-Hoshen, G. W. Bryant, I. Pinkas, J. Sperling, and I. Bar-Joseph, "Exciton-plasmon interactions in quantum dot-gold nanoparticle structures," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4260–4264, 2012.
- [172] C. Eschenbaum, *Zwei-Photonen-Lithografie zur Herstellung optofluidischer Systeme*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [173] S. Darwich, K. Mougin, A. Rao, E. Gnecco, S. Jayaraman, and H. Haidara, "Manipulation of gold colloidal nanoparticles with atomic force microscopy in dynamic mode: influence of particle-substrate chemistry and morphology, and of operating conditions," *Beilstein Journal Nanotechnology*, vol. 2, pp. 85–98, 2011.
- [174] S. Decossas, F. Mazen, T. Baron, G. Brémond, and A. Souifi, "Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication," *IOP Publishing Ltd.*, vol. 14, pp. 1272–1278, 2003.
- [175] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson, T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, and L. Samuelson, "Controlled manipulation of nanopar-

- ticles with an atomic force microscope,” *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 3627, pp. 18–21, 1995.
- [176] S. Kim, D. C. Ratchford, and X. Li, “Atomic force microscope nanomanipulation with simultaneous visual guidance,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 10, pp. 2989–2994, 2009.
- [177] S. Kim, F. Shafiei, D. Ratchford, and X. Li, “Controlled AFM manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 11, 2011.
- [178] T. R. Ramachandran, C. Baur, A. Bugacov, A. Madhukar, B. E. Koel, A. Requicha, and C. Gazen, “Direct and controlled manipulation of nanometer-sized particles using the non-contact atomic force microscope,” *Nanotechnology*, vol. 9, pp. 237–245, 1998.
- [179] L. T. Hansen, A. Kühle, A. H. Sørensen, J. Bohr, and P. E. Lindelof, “A technique for positioning nanoparticles using an atomic force microscope,” *Nanotechnology*, vol. 9, no. 4, pp. 337–342, 1998.
- [180] W. Kern, *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*. East Windsor, NJ, USA: Noyes Publication, 1993.
- [181] T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li, and J. Wang, “Plasmon-controlled fluorescence: beyond the intensity enhancement,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 191–202, 2012.
- [182] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sanchez-Gil, and J. Gómez Rivas, “Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2871–2875, 2007.
- [183] P. Bharadwaj, P. Anger, and L. Novotny, “Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 4, p. 044017, 2007.

-
- [184] V. Giannini and J. A. Sánchez-Gil, “Excitation and emission enhancement of single molecule fluorescence through multiple surface-plasmon resonances on metal trimer nanoantennas,” *Optics Letters*, vol. 33, pp. 899–901, 2008.
- [185] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W. E. Moerner, “Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna,” *Nature Photonics*, vol. 3, pp. 654–657, 2009.

Publikationsliste

Referierte Artikel in internationalen Zeitschriften und Konferenzbänden

- **K. Dopf** and C. Moosmann, S. W. Kettlitz, P. M. Schwab, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, H.-J. Eisler, “*Coupled T-shaped optical antennas with two resonances localized in a common nanogap*”, ACS Photonics vol. 2, p. 1644-1651 (2015)
- P. M. Schwab, C. Moosmann, **K. Dopf**, U. Lemmer, H.-J. Eisler, “*Oxide mediated spectral shifting in aluminum resonant optical antennas*“, Optics Express vol. 23, no. 20, p. 246281 (2015)
- A. Semenov, I. Charaev, R. Lusche, K. Ilin, M. Siegel, H.-W. Hübers, N. Bralovic, **K. Dopf**, D. Yu. Vodolazov, “*Asymmetry in the effect of magnetic field on photon detection and dark counts in bended nanostrips*“, Physical Review B 92, 174518 (2015)
- **K. Dopf**, P. M. Schwab, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer, H.-J. Eisler, “*Complementary optical superresolution, atomic force and confocal microscopy platform for advanced investigations of novel hybrid nanostructures comprising quantum dots and plasmonic particles*“, MRS Proceedings / vol. 1748 (2015)
- P. M. Schwab, C. Moosmann, **K. Dopf**, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, H.-J. Eisler, “*Degradation in aluminum resonant optical rod antennas*“, MRS Proceedings / vol. 1728 (2015)

- **K. Dopf**, S. Heunisch, P. M. Schwab, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer and 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, doi: 10.1117/12.2051277 (2014)
- P. Metz, **K. Dopf**, M. Aichholz, B. Riedel, U. Lemmer, B. Freudig, C. Zimmermann, M. Gerken, “*Optical transmission measurements for in-line monitoring of turbid oil-water emulsions*“, Proc. SPIE 9141, Optical Sensing and Detection III, doi: 10.1117/12.2049396 (2014)
- C. Eschenbaum, D. Großmann, **K. Dopf**, S. Kettlitz, T. Bocksrocker, S. Valouch, and U. Lemmer, “*Hybrid lithography: Combining UV-exposure and two photon direct laser writing*”, Optics Express vol. 21, no. 24, p. 29921 (2013)
- C. Moosmann, G. S. Sigurdsson, M. D. Wissert, **K. Dopf**, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, “*Investigating the influences of the precise manufactured shape of dipole nanoantennas on their optical properties*”, Optics Express vol. 21, no. 1, p. 594-604 (2013)
- N. Bralovic, **K. Dopf**, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, “*Plasmon length tuning of asymmetric L-shaped resonant optical antennas*”, in Vorbereitung

Konferenzbeiträge

- **K. Dopf**, “*Optical antennas - bimodal antennas for combination with quantum emitters*”, Karlsruhe Days of Optics and Photonics, Karlsruhe, 2015 (Poster)
- **K. Dopf**, P. M. Schwab, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer, H.-J. Eisler, “*Complementary optical superresolution, atomic force and confocal microscopy platform for advanced investigations of novel hybrid nanostructures comprising quantum dots and plasmonic particles*”, MRS Boston, USA, Dezember 2014 (Poster)
- **K. Dopf**, “*Hybrid nanostructures of quantum dots and nanoantennas*”, KSOP Summer School on Optical Technologies, September 2014 (Poster)
- **K. Dopf**, S. Heunisch, P. Schwab, C. Moosmann, A. Habermehl, U. Lemmer, and 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*”, SPIE Optics and Photonics Europe, Brüssel, April 2014 (Vortrag)
- **K. Dopf**, “*Optical antennas - towards single photon sources*”, Karlsruhe Days of Optics and Photonics, Karlsruhe, 2013 (Poster)
- C. Moosmann, G. S. Sigurdsson, M. D. Wissert, **K. Dopf**, U. Lemmer, and H.-J. Eisler, “*Simulation of realistically shaped nanoantennas using COMSOL Multiphysics*”, COMSOL Conference Stuttgart, 2011 (Poster)
- B. Riedel, J. Hauss, **K. Dopf**, U. Lemmer, and M. Gerken, Nanocolloidal scattering particles embedded in polymer light emitting diodes, Light Scattering: Mie and more, Karlsruhe, 2008 (Poster)

Betreute studentische Arbeiten

- **Anne Habermehl**, *Hybridstrukturen aus kolloidalen Quantenpunkten und optischen Antennen*, Masterarbeit (Mai 2014)
- **Sebastian Heunisch**, *Nanomanipulation von kolloidalen Halbleiter-Quantenpunkten mittels Rasterkraftmikroskopie*, Masterarbeit (September 2013)
- **Christian Blauth**, *Herstellung optischer infrarot Antennen mit Direct Laser Writing*, Bachelorarbeit (Oktober 2012)
- **Daniel Großmann**, *Zwei-Photonen-Polymerisation mittels optischer Antennen*, Bachelorarbeit (Oktober 2011)
- **Johannes Kolb**, *Optische und elektrische Charakterisierung von Indium-zinnoxid Schichten für optimierte organische Halbleiterbauelemente*, Bachelorarbeit (Oktober 2010)
- **Tobias Werner**, *Herstellung sowie zeit- und orts aufgelöste optische Charakterisierung organischer Leuchtdioden*, Bachelorarbeit (Oktober 2010)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Lichttechnischen Institut angefertigt und in diesem Lebensabschnitt haben mich eine Reihe an Personen begleitet, denen ich in diesem letzten Kapitel herzlich danken möchte:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer bin ich zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Er hat mir das Anfertigen dieser Arbeit ermöglicht, mich dabei immer vollstens fachlich und persönlich unterstützt und mir viele Freiheiten gewährt. Besonders gut wird mir die legendäre Weihnachtsfeier 2009 in Erinnerung bleiben :)
- Prof. Dr. Wilhelm Stork danke ich für die Übernahme des Korreferats und dem damit verbundenen Aufwand.
- Dr. habil Hans-Jürgen Eisler danke ich vor allem für die umfangreiche fachliche Unterstützung im Bereich der Nanooptik und seine vielen Insider-Tipps bei der Arbeit im Laserlabor.
- Prof. Dr. Michel Siegel, Dr. Kostya Ilin und Ekkehart Schmidt danke ich besonders für die Möglichkeit am Institut für Mikro- und Nanoelektronische Systeme (IMS) im Reinraum arbeiten zu dürfen und für die erstklassige Einweisung und Unterstützung bei der Ebeam-Litho.
- Ganz besonders möchte ich mich bei Carola bedanken, einmal für die erstklassige Zusammenarbeit bei allen möglichen fachlichen Fragen, stundenlangen Diskussionen, gemeinsame Zusammenschreibtage im Mathebau und die gegenseitige Unterstützung und Motivation. Aber auch das

viele gemeinsame Kaffeetrinken und Tartufo essen, sowie alle möglichen Aktionen außerhalb der Diss, werde ich sehr sehr gerne in Erinnerung behalten.

- Genauso bei meinem zweiten Mitstreiter und Büronachbar, Patrick, möchte ich besonders bedanken. Danke für die super Zusammenarbeit in all den Laboren und dass du immer ein offenes Ohr hattest.
- Matthias, für die super fachlichen Pionierarbeit auf dem Gebiet der Nanoantennen am LTI und die Einweisung in die ein oder andere Messtechnik.
- Nikola für das Durchführen diverser Antennensimulationen.
- Siggie für einen erstklassigen fachlichen Austausch und die wahnsinnig tollen Ideen und Denkanstöße.
- Meinen Studenten Anne, Sebastian, Christian, Johannes und Tobias, selbstverständlich für die tollen Forschungsarbeiten, aber auch für den netten und offenen Umgang miteinander. Es hat mir riesigen Spaß gemacht mit euch zusammenzuarbeiten. Tobias und Anne, einen herzlichen Dank auch an eure erstklassigen Hiwi-Arbeiten.
- André für die vielen spannenden nicht-wissenschaftlichen Themen, mit denen du das LTI belebst, von der perfekten belgischen Waffel, über deinen Reinigungsgott George oder Tipps wo man die besten Handy-Schnäppchen ergattert.
- Carsten für die vielen netten Schwätzchen beim Kaffee und ich danke dir im Speziellen für deine riesen Unterstützung als Admin bei meiner Diss-Veröffentlichung.
- Bei all meinen Zimmerkollegen Martin, Patrick, Anna, Birgit, Sönke, Matthias und an alle, die irgendwann mal meine Zimmerkollegen waren. Es war immer toll mit euch und ihr habt zu einer lustigen, abwechslungsreichen, netten Atmosphäre in Raum 213 beigetragen.

- Die Mensa-Telegramm-Gruppe: Danke für die vielen schönen Mittagspausen mit spannenden Gesprächen und viele kulinarische Entdeckungen von Kani, über Zwiebel, Chilene, Palaver, Café Pan bis hin zu All-you-can-eat Sushi-Sessions.
- Astrid und Claudia, vielen Dank für die vielen netten Gespräche mit euch und dafür, dass ihr das Sekretariat am LTI so reibungslos am Laufen haltet.
- Felix Geiselhöringer, für den ein oder anderen Tipp und Arbeit im Bereich der Elektronik, ich habe von Ihnen immer viel lernen können.
- Mario Sütsch und dem Team der Werkstatt, für die allzeit schnelle und erstklassige Bearbeitung meiner Werkstattaufträge.
- Die LTI-Admins, Sigg, Carsten und Jonathan, danke, dass ihr den Job gemacht habt!
- Christian und Thorsten, unseren Reinraumtechnikern, für die Hilfe bei jeglichen Fragen im Reinraum.
- Peter Jakobs vom IMT, für die beschriebenen Substrate und den persönlichen Einsatz, meine für das IMT eher ungewöhnlich kleinen Strukturen erfolgreich mit dem Ebeam zu schreiben.
- Amos Egel, für dein unschlagbares Physik-Wissen und deine Motivation, gerne über alle möglichen physikalischen Fragen zu diskutieren und die gemeinsamen Mittagessen im wundervollen Café Pan.
- Der KSOP mit all ihren Mitgliedern, für ein umfassendes Netzwerk an Doktoranden und lehrreichen Seminaren, Firmenexkursionen, Summerschools und Vorträgen. Mir hat der persönliche Austausch immer große Freude bereitet.
- All den anderen lieben Kollegen und Studenten, sowie der Otego-Truppe am LTI, danke an euch alle, danke an Matthias, Frederik, Ruben, Phillip, Andreas, Jan, Xin, Aina, Jurana, Uwe, Felix, Nico, Anne, Carsten, Jonathan

sowie all den Kollegen, die ganz zu Beginn dabei waren Julian, Sönke, Boris, Florian, Falko, Felix, Sabine, Sebastian, Siggi, Tobias, Nico, Birgit, Thomas, Christoph, Mark, Stefan, Klaus und alle die ich hier vergessen habe, für die schöne Doktorandenzeit!!

- Zum Schluss möchte ich noch den mir besonders bedeutenden Personen danken, meinen Freunden und meiner Familie, insbesondere meinen beiden Schwestern Lena und Melissa und meiner Mutter Marion für die vielen schönen gemeinsamen Momente außerhalb der Arbeit und die tolle bedingungslose Unterstützung in der Vergangenheit und jetzt.
- Den größten Dank richte ich an Martin und an meine wunderbaren Töchter Lara und Moana. Ihr unterstützt mich in jeglicher Beziehung, ihr bringt mir täglich Freude, Sinn und seid einfach immer für mich da. Von ganzem Herzen, vielen lieben Dank hierfür ihr drei!