

UNTERSUCHUNGEN ZUR EFFIZIENTEN
HERSTELLUNG VON SUBSTRATEN FÜR
DIE OBERFLÄCHENVERSTÄRKTE
INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium

vorgelegt der

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Julia Katzmann

geboren am 19.05.1987 in Eisenach

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN 2014

Tag der Einreichung: 16.07.2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Lukas M. Eng, TU Dresden

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas A. Klar, JKU Linz

Tag der Verteidigung: 12.11.2015

Kurzfassung

Metallische Nanostäbe mit einer Länge im Mikrometer-Bereich wirken als Antennen für infrarotes Licht: Indem unter Lichteinfall eine kollektive Schwingung der Leitungselektronen angeregt wird (ein sogenanntes Plasmon), wird das elektrische Feld an den Stabenden stark konzentriert. Besonders starke Feldkonzentrationen treten auf, wenn zwei Antennenarme durch eine schmale Lücke getrennt sind (Dimerantenne). Somit können die Antennen Licht-Materie-Wechselwirkungen – wie beispielsweise die Absorption infraroten Lichtes von Molekülen – verstärken. Dieses als oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA) bezeichnete Phänomen ist sehr nützlich, um Signale in der Infrarotspektroskopie zu verstärken.

Diese Arbeit widmet sich der effizienten Herstellung von metallischen Nanostäben für SEIRA. Im ersten Schwerpunktthema werden Dimerantennen, die per Elektronenstrahlolithographie (EBL) hergestellt wurden und eine auflösungsbegrenzte Lücke aufweisen, durch eine photochemische Reduktion von Metallsalzkomplexen nachträglich vergrößert. Dadurch verringert sich die Lückengröße und erreicht Werte deutlich unter der Auflösungsgrenze der EBL. Es wird gezeigt, dass diese photochemische Abscheidung die IR-optischen Eigenschaften der Dimerantennen durch plasmonische Kopplung entscheidend verändert. Zudem steigt die Infrarotabsorption von in der Lücke befindlichen Molekülen mit sinkender Lückengröße.

Im zweiten Schwerpunktthema liegt der Fokus auf der günstigen Fabrikation einer Vielzahl von IR-Antennen in einem parallelen Prozess. Dabei werden poröse Template aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) als Negativ für die herzustellenden Metallstäbe benutzt. Es wird zuerst gezeigt, dass die Poren des Templates durch die photochemische Reduktion von Goldsalzkomplexen befüllt werden können. Für eine gezielte Einstellung der Stäbchenlänge und die Generierung einer nanoskaligen Lücke wird weiterhin die elektrochemische Befüllung der Template untersucht. Die hiermit hergestellten IR-Antennen werden vereinzelt, auf ein Substrat aufgetragen und hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer IR-optischen Eigenschaften charakterisiert.

Die Vor- und Nachteile der untersuchten Herstellungsmethoden und ihre Eignung für die Fabrikation von IR-Antennen für SEIRA werden diskutiert.

Abstract

Metallic nanorods with lengths in the micrometer regime act as antennas for infrared light: As incident light excites a collective oscillation of the conduction electrons (a so-called plasmon), the electric field is concentrated at the rod ends. In case two antenna arms are separated by a small gap (dimer antenna), a particularly high field concentration occurs. Thereby the antennas are capable of enhancing light-matter-interaction – for example the absorption of infrared light by molecules. This phenomenon, termed as surface enhanced infrared absorption (SEIRA), is very useful to enhance absorption signals in infrared spectroscopy.

This thesis attends to the efficient fabrication of metallic nanorods for SEIRA. The first topic in focus is the manipulation of dimer antennas fabricated by electron beam lithography (EBL), featuring a gap of resolution-limited size. By applying a photochemical reduction of metal salt complexes in solution, the dimer arms are subsequently enlarged. Thereby the gap size is reduced and reaches values clearly below the resolution limit of EBL. It is shown that the IR optical properties of dimer antennas dramatically change during photochemical metal deposition. This is due to plasmonic coupling. Additionally, the absorption of infrared light by molecules located in the gap increases with decreasing gap size.

The second topic in focus is the cheap fabrication of a large number of IR antennas in a parallel process. Here, porous templates of anodized aluminum oxide (AAO) are used as a negative for the metal rods to be fabricated. Firstly, it is shown that the pores of the template can be filled by photochemical reduction of gold salt complexes. For a targeted adjustment of the rod lengths and the generation of a nanoscale gap, secondly, the electrochemical filling of AAO is investigated. The IR antennas prepared by this method are extracted from the template, transferred to a substrate, and individually characterized in terms of their structure and IR optical properties.

Advantages and drawbacks of the fabrication methods investigated in this work as well as their applicability to the fabrication of IR antennas for SEIRA are being discussed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung / Abstract	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Optische Eigenschaften von Edelmetallen	3
2.1.1 Maxwell-Gleichungen	3
2.1.2 Drude-Modell des freien Elektronengases - ideales Metall	5
2.1.3 Reales Metall	6
2.2 Plasmonen in Edelmetallpartikeln	7
2.2.1 Quasistatische Näherung	9
2.2.2 Größere Partikel	11
2.3 Infrarot-Plasmonik	12
2.4 Infrarotspektroskopie	16
2.5 Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA)	18
3 Problemstellung	20
3.1 Limitationen der Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen für SEIRA	20
3.1.1 Top-down-Methoden	20
3.1.2 Bottom-up-Methoden	22
3.2 Schlussfolgerung und Aufgabenstellung	23
4 Experimentelle Methoden	25
4.1 Anodisiertes Aluminiumoxid (AAO)	25
4.1.1 Herstellung von AAO-Templaten	25
4.1.2 Kommerziell erhältliche AAO-Template	26
4.2 Photochemische Goldabscheidung	27
4.3 Elektrochemische Goldabscheidung	31
4.4 Messverfahren	34
4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie	34
4.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie	34

4.4.3	Optische Transmissionsspektroskopie	35
4.4.4	Mikroskopische Infrarotspektroskopie	36
5	Ergebnisse	38
5.1	Photochemische Manipulation von IR-Antennenfeldern	38
5.1.1	Experimentelles Verfahren	39
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion	41
5.1.3	Fazit	42
5.2	Photochemische Manipulation von IR-Einzelantennen	44
5.2.1	Experimentelles Verfahren	44
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	45
5.2.3	Fazit	52
5.3	SEIRA an photochemisch manipulierten IR-Einzelantennen	54
5.4	Photochemische Goldabscheidung in AAO-Template	56
5.4.1	Experimentelles Verfahren	57
5.4.2	Ergebnisse und Diskussion	59
5.4.3	Fazit	64
5.5	Elektrochemisch präparierte Goldantennen	65
5.5.1	Herstellung	66
5.5.2	Ergebnisse und Diskussion	71
5.5.3	Fazit	84
6	Zusammenfassung und Ausblick	86
A	Anhang	90
A.1	Bestimmung des SEIRA-Verstärkungsfaktors	91
A.2	Dispergieren von in AAO synthetisierten Metallstäbchen	93
A.3	Temperversuche an IR-Antennen	95
	Literaturverzeichnis	97
	Danksagung	109
	Eigene Veröffentlichungen	111
	Abbildungsverzeichnis	114
	Tabellenverzeichnis	115
	Abkürzungsverzeichnis	116

1 Einleitung

Die IR-Spektroskopie ist eine äußerst vielseitige Methode zur Charakterisierung und Quantifizierung von vor allem organischen Molekülen. Charakteristische Molekülschwingungen geben Auskunft über die Zusammensetzung und Bindungen der untersuchten Moleküle. Im Jahr 1980 wurde entdeckt, dass die IR-Absorption von Molekülen deutlich steigt, wenn sie sich auf nanostrukturierten Metalloberflächen befinden [1]. Dieser Effekt, als oberflächenverstärkte IR-Absorption (SEIRA) bezeichnet, beruht vor allem auf einer von der Metallstruktur verursachten lokalen Verstärkung des elektrischen Feldes [2]. Aufgrund ihrer Fähigkeit, elektromagnetische Strahlung zu empfangen und lokal zu konzentrieren, werden die entsprechenden Strukturen – analog zu ihren Pendants im Radiofrequenzbereich – auch als IR-Antennen bezeichnet.

Die Erforschung der SEIRA wird nicht zuletzt dadurch getrieben, dass die IR-Spektroskopie Limitationen im Bereich der Spurenanalytik und der Detektion von Molekülen in wässrigen Lösungen aufweist. Eine Verbesserung der Signalstärke wäre für diese Anwendungen von großem Interesse.

Zur Erforschung der physikalischen Hintergründe von SEIRA ging man von zufällig verteilten metallischen Inselfilmen [1, 3] zu Strukturen mit wohldefinierten Geometrien, meist stabförmige, μm -große Metallstrukturen, mit denen eine genaue Anpassung der IR-optischen Eigenschaften möglich ist. Diese werden per Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Es konnten im Laborexperiment bereits sehr große Signalverstärkungen erreicht werden [4]. Eine zusätzliche Nahfeldkopplung von Antennenarmen über sehr schmale Lücken führt zu einer weiteren Erhöhung der Signalverstärkung [5].

Zukünftig wird sich die Forschung aber auch in die Richtung bewegen müssen, die SEIRA anwendungsreifer zu machen, d.h. zunächst günstige und zuverlässige Herstellungsmethoden für die signalverstärkenden Metallstrukturen zu entwickeln. Ziel dabei ist es, die IR-Antennen parallel und in großer Anzahl herstellen zu können. Für Antennen mit schmalen Lücken ist die Herausforderung besonders groß, da – bei Strukturgrößen im Mikrometer-Bereich – die Lückengrößen im Bereich weniger Nanometer liegen sollen.

Die vorliegende Arbeit möchte einen Beitrag zur effizienteren Herstellung von Substraten für SEIRA leisten. Hierfür wird die Methode der photochemischen Metallab-

scheidung [6] weiterentwickelt und auf elektronenstrahlolithographierte IR-Dimerantennen angewandt, um die Lücken zwischen zwei Antennenarmen zu verkleinern. Weiterhin wird mit der templatgestützten Synthese von IR-Antennen eine Methode der parallelen Herstellung von SEIRA-Strukturen untersucht.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst werden in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen zum Verständnis der optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln und SEIRA gelegt. Kapitel 3 diskutiert die Limitationen etablierter Herstellungsmethoden und formuliert die Problemstellung dieser Arbeit. In Kapitel 4 werden die verwendeten Methoden und Materialien beschrieben. Das Ergebniskapitel 5 schließlich präsentiert die Resultate dieser Arbeit bei der Manipulation und Herstellung von IR-Antennen sowie deren Charakterisierung.

2 Theoretische Grundlagen

Die Ausgangspunkt dieses Grundlagenkapitels sind folgende Fragen: Was geschieht, wenn Licht auf Nanopartikel aus Metall trifft? Welche Effekte treten auf und wie können diese genutzt werden, um Signale in der Infrarotspektroskopie zu verstärken? Maxwells Gleichungen erklären alle fundamentalen makroskopischen Effekte der Wechselwirkung von Licht und Materie, wie Absorption, Streuung, Reflektion oder Brechung. Für die optischen Eigenschaften eines speziellen Materials, wie zum Beispiel Gold, ist seine spezifische Antwortfunktion, die dielektrische Permittivität, ausschlaggebend. Betrachtet man allerdings, wie in dieser Arbeit, nanoskalige Strukturen aus diesem Material, treten Effekte auf, die sich allein aus Eigenschaften des *bulk*-Materials nicht erklären lassen, sondern eine genauere Betrachtung erfordern.

Die hier dargestellten Ableitungen physikalischer Formeln sollen dem grundlegenden Verständnis der physikalischen Zusammenhänge dienen. Oft sind für die Herleitung einer Formel auszuführende wichtige Zwischenschritte kurz in Worten angegeben. Umfassende Herleitungen finden sich in Lehrbüchern wie [7–9].

2.1 Optische Eigenschaften von Edelmetallen

In diesem Abschnitt werden zunächst grundlegende Zusammenhänge für die Wechselwirkung von Licht und Materie und die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen genannt. Anschließend werden die optischen Eigenschaften von Metallen, speziell Gold, erläutert.

2.1.1 Maxwell-Gleichungen

Die grundlegenden Gleichungen, welche die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen und die elektromagnetische Antwort eines Materials phänomenologisch beschreiben, sind die Maxwell-Gleichungen. Sie lauten:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{ext}} \quad (2.1)$$

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

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

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Die Gleichungen setzen die vier makroskopischen¹ Felder \vec{D} (dielektrische Verschiebungsdichte), \vec{B} (magnetische Induktion), \vec{E} (elektrische Feldstärke) und \vec{H} (magnetisches Feld) in Beziehung zu externer Ladungsdichte ρ_{ext} und externer Stromdichte \vec{J}_{ext} im Medium. Die im Medium vorhandenen Ladungen bestimmen somit die Reaktion des Mediums auf eine einfallende elektromagnetische Welle. Dabei unterscheidet man zwischen freien Ladungsträgern (z.B. Leitungselektronen im Metall), die eine Stromdichte tragen können, und gebundenen Ladungsträgern (z.B. Hüllenelektronen im Atom), die eine makroskopische Polarisierung verursachen können. Die makroskopischen Eigenschaften des Mediums, welches hier als linear², isotrop und nichtmagnetisch betrachtet wird, gehen über die sogenannten Materialgleichungen ein:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}. \quad (2.6)$$

Darin stehen ε_0 und μ_0 für die elektrische bzw. magnetische Feldkonstante und beschreiben die Permittivität bzw. Permeabilität³ des Vakuums. Die relative Permittivität (auch Dielektrizitätskonstante) ε gibt das Verhältnis der Permittivität des Mediums zu der des Vakuums an und ist im Allgemeinen größer als 1. Analog ist die relative Permeabilität μ definiert, für die hier betrachteten nichtmagnetische Medien gilt allerdings $\mu = 1$. Polarisierung \vec{P} und Stromdichte \vec{J} ergeben sich aus der Wirkung des elektrischen Feldes auf die gebundenen bzw. freien Ladungsträger des Mediums:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.7)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (2.8)$$

wobei $\chi = \varepsilon - 1$ die lineare elektrische Suszeptibilität ist und σ die elektrische Leitfähigkeit. Aus den beiden Rotationsgleichungen (2.3) und (2.4) ergibt sich (unter der Annahme, dass ε nur langsam örtlich veränderlich ist) die zentrale Gleichung der elektromagnetischen Wellentheorie [9]:

$$\nabla^2 \cdot \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.9)$$

¹ makroskopisch im Sinne von über viele Atomabstände örtlich gemittelt

² Die Eigenschaften des Mediums sind unabhängig vom Feld.

³ Permittivität bzw. Permeabilität meinen die „Durchlässigkeit“ für elektrische bzw. magnetische Felder.

Mit der Annahme eines in der Zeit harmonischen elektrischen Feldes⁴ $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t}$ resultiert daraus die Helmholtz-Gleichung ($k_0 = \frac{\omega}{c}$):

$$\nabla^2 \cdot \vec{E} + k_0^2 \varepsilon \vec{E} = 0. \quad (2.10)$$

Diese ist Ausgangspunkt für die Berechnung von räumlichen Feldverteilungen und der Dispersion⁵ propagierender Wellen, beispielsweise in Wellenleitern oder im Fall von Oberflächenplasmonen an einer Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum. Diesbezügliche und weiterführende Betrachtungen können in der Literatur gefunden werden [7, 10].

2.1.2 Drude-Modell des freien Elektronengases - ideales Metall

Die im vorigen Abschnitt eingeführte dielektrische Permittivität ε (oder dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$) beschreibt die Reaktion eines Materials bei Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen. Diese Reaktion wird durch die freien und gebundenen Ladungsträger in dem Material hervorgerufen. Ein Metall kann man im einfachsten Fall als ein „Gas“ aus freien Elektronen (den Leitungselektronen) betrachten, das sich vor dem festen Hintergrund aus positiv geladenen Ionenrümpfen bewegt. Für die Elektronen dieses Elektronengases gilt jeweils die Bewegungsgleichung

$$m \ddot{\vec{x}} + m \gamma \dot{\vec{x}} = -e E \quad (2.11)$$

mit der Elektronenmasse m und der Elementarladung e . $\gamma = 1/\tau$ ist die Kollisionsfrequenz der Elektronen (entsprechend ist τ die Relaxationszeit) und führt zur Dämpfung der Schwingung. Die Elektronen werden nun von der einfallenden elektromagnetischen Welle der Frequenz ω angeregt: $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot e^{-i\omega t}$. Die Lösung der Bewegungsgleichung ist ebenfalls harmonisch: $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 \cdot e^{-i\omega t}$. Hierin steht \vec{x}_0 für die Ruhelage. Somit resultiert:

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E}(t). \quad (2.12)$$

Mit der Gleichung für die makroskopische Polarisation $\vec{P} = n e \vec{x}$ und deren Zusammenhang mit der dielektrischen Verschiebungsdichte $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ resultiert $\vec{D} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}\right) \vec{E}(t)$, wobei $\omega_p = \sqrt{n e^2 / \varepsilon_0 m}$ als Plasmafrequenz bezeichnet

⁴Hierbei ist ω die Kreisfrequenz, die sich zu $\omega = 2\pi f$ aus der Schwingungsfrequenz f ergibt. Im Folgenden wird ω auch kurz als Frequenz bezeichnet.

⁵Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω von der Wellenzahl k

wird. Der Vergleich mit der allgemeinen Materialgleichung (2.5) liefert eine dielektrische Funktion der Form

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (2.13)$$

Für Alkalimetalle besitzt das Drude-Modell eine gute Gültigkeit bis in den UV-Bereich. Bei Edelmetallen wie Gold und Silber ist die Gültigkeit im nahinfraroten Bereich noch gut gegeben, im sichtbaren Spektralbereich allerdings stark eingeschränkt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

2.1.3 Reales Metall

In Edelmetallen können, da die energetischen Abstände zwischen dem gefüllten Leitungsband und dem Valenzband nur wenige eV betragen, mit sichtbarem Licht (ca. 1,6 eV – 3,3 eV) entsprechende elektronische Interbandübergänge angeregt werden. In Gold findet eine Anregung vom Niveau 5d nach 6sp (ab ca. 2,4 eV) statt, in Silber von 4d nach 5sp (ab ca. 3,8 eV) und in Kupfer von 3d nach 4sp (ab ca. 2,1 eV) [8, 11]. Um diese Übergänge in $\varepsilon(\omega)$ zu berücksichtigen, werden sie durch das klassische Bild von gebundenen, oszillierenden Elektronen mit der Resonanzfrequenz ω_0 beschrieben (sogenannter Lorentz-Oszillator). Die Bewegungsgleichung der Elektronen lautet nun:

$$m\ddot{\vec{x}} + m\gamma\dot{\vec{x}} + m\omega_0^2\vec{x} = -eE. \quad (2.14)$$

Diese Modifikation gegenüber Gl. (2.11) führt zu einem Zusatzterm in $\varepsilon(\omega)$ mit der Form $\frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$ [12], wobei A eine Amplitude ist. Für die adäquate Beschreibung von $\varepsilon(\omega)$ eines Metalls kann es nötig sein, mehrere Lorentz-Oszillatoren zu verwenden. Jeder Oszillator liefert dann einen Beitrag obiger Form zu $\varepsilon(\omega)$.

Die dielektrische Funktion besteht aus einem Realteil $\varepsilon_1(\omega)$ und dem Imaginärteil $\varepsilon_2(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (2.15)$$

Der Realteil der dielektrischen Funktion steht, wie bei einem Dielektrikum, für die Polarisation im Medium. Der Imaginärteil ist ein Maß für die Absorption des Materials durch Elektronenstöße oder Interbandübergänge. In Abb. 2.1 sind experimentelle Daten für die dielektrische Funktion von Gold gezeigt, aufgetragen über der Wellenzahl. Die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ – eine vor allem für den infraroten Spektralbereich gebräuchliche Einheit – ist der Kehrwert der Wellenlänge und damit proportional zur Frequenz. Man erkennt im IR-Bereich das typische, durch das Drude-Modell gut beschriebene Verhalten von Metallen: $\varepsilon_1(\tilde{\nu})$ ist negativ, $\varepsilon_2(\tilde{\nu})$ ist positiv und beide steigen im Betrag

für größer werdende Wellenlängen. Durch das negative ε_1 können sich im Metall keine elektromagnetischen Wellen ausbreiten; sie werden an der Grenzfläche reflektiert [13]. Im sichtbaren Bereich ist das Einsetzen der Interbandabsorptionen durch den Anstieg von ε_2 gut zu erkennen.

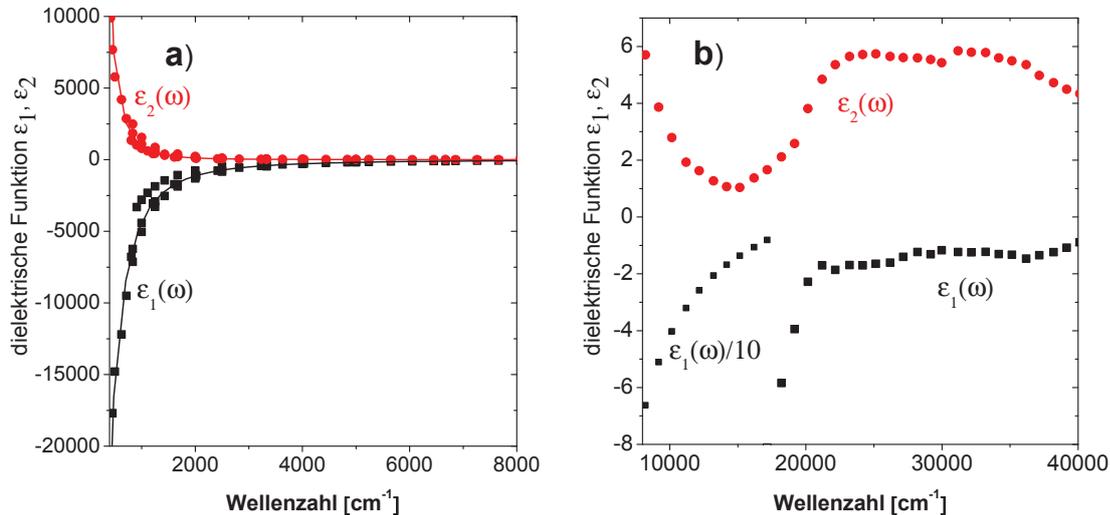


Abb. 2.1: Dielektrische Funktion von Gold im a) IR-Bereich mit den Daten von Ordal et al. [14] (durchgezogene Linie: Drude-Fit mit $\omega_p/2\pi c = 67\,570\text{ cm}^{-1}$, $\gamma/2\pi c = 216\text{ cm}^{-1}$) und im b) sichtbaren Bereich mit den Daten von Johnson und Christie [15].

2.2 Plasmonen in Edelmetallpartikeln

Ein Plasmon ist, ganz allgemein gesprochen, eine kollektive Schwingungsanregung von Elektronen in einem Metall. Als Plasmon-Polariton bezeichnet man eine gekoppelte Schwingung von Elektronendichte und elektromagnetischem Feld, womit dieser Begriff vor allem die Interaktion zwischen Licht und Materie hervorhebt. Es gibt verschiedene Arten von Plasmonen:

Volumenplasmonen (engl. *volume plasmons*, *VPs*) bezeichnen eine kollektive, longitudinale Oszillation des Leitungselektronengases relativ zum fixen Hintergrund aus positiven Ionen (siehe Abb. 2.2 a). Es zeigt sich, dass die Plasmafrequenz ω_p die natürliche Frequenz ist, mit der ein frei oszillierender Elektronensee im Bulkmaterial schwingt. Volumenplasmonen können aufgrund ihrer longitudinalen Natur nicht mit transversalen

elektromagnetischen Wellen koppeln. Sie können jedoch z.B. durch Partikelbeschuss angeregt werden [9].

Oberflächenplasmonen (engl. *surface plasmon polaritons, SPPs*) sind elektromagnetische Anregungen, die nur an der Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum und einem Leiter existieren können. Senkrecht zur Grenzfläche sind sie evaneszent „eingeschränkt“ (engl. *confined*). Diese propagierenden Oberflächenwellen entstehen, indem elektromagnetische Felder aus dem Dielektrikum zu Schwingungen des Elektronenplasmas im Leiter koppeln (siehe Abb. 2.2 b) – in dieser Kopplung liegt der Grund für das *confinement* an der Grenzfläche. Die Dispersion der Oberflächenplasmonen schneidet sich nicht mit der Vakuum-Lichtlinie $\omega = ck$. Sie können mit Licht deshalb nicht direkt, sondern erst z.B. über eine Kopplung mit einem höherbrechenden Medium angeregt werden. Die Resonanzfrequenz eines SPPs in einer dünnen Metallschicht ist sehr empfindlich abhängig vom Brechungsindex des Mediums an der Metallgrenzfläche. Deswegen eignet sich die sogenannte *Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie* sehr gut für Brechzahlensorik und labelfreie Biosensorik [16].

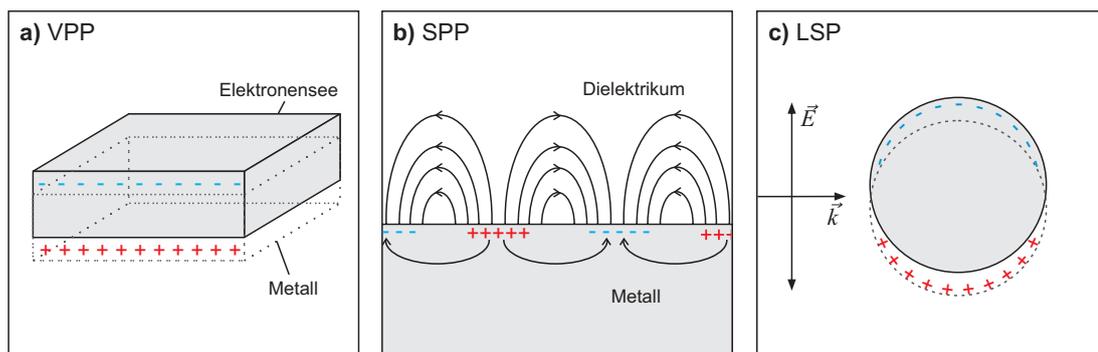


Abb. 2.2: Schematische Darstellung von a) Volumenplasmon (VP), b) Oberflächenplasmon (SPP) und c) lokalisiertem Oberflächenplasmon (LSP)

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen allerdings die *lokalisierten Oberflächenplasmonen* (engl. *localized surface plasmons, LSPs*). Es handelt sich dabei um nichtpropagierende Anregungen von Leitungsbandelektronen in Nanostrukturen aus Metall. Sie werden, anders als Oberflächenplasmonen, direkt durch das oszillierende elektrische Feld des Lichtes angeregt. Durch die ausgelenkten Elektronen entsteht (in erster Näherung) ein Dipolmoment und somit eine starke rückstellende Coulomb-Kraft auf die ausgelenkten Elektronen (siehe Abb. 2.2 c). Ist die Frequenz des anregenden Feldes in Resonanz mit der Eigenfrequenz dieser Elektronenoszillation, kann selbst ein kleines Feld

eine starke Oszillation hervorrufen. Diese Resonanz verursacht eine starke Streuung und Absorption sowie eine Feldverstärkung im Nahfeldbereich außerhalb des Partikels.

Die besonderen optischen Eigenschaften, die aus der LSP-Resonanz und ihrer spektralen Position entstehen, werden schon lange genutzt. Insbesondere gilt dies für Partikel aus Gold oder Silber, da ihre LSP-Resonanz im sichtbaren Bereich liegt. Bereits ab dem 4. Jahrhundert hat man feinste Goldpartikel genutzt, um Glas zu färben – zunächst möglicherweise im Unwissen, was genau für die Färbung verantwortlich ist [17]. Solches in Transmission und Reflexion kräftig farbiges Glas wurde in prunkvollen Glasgefäßen oder Kirchenfenstern verwendet.

Heutzutage liegen die wichtigsten Anwendungen von LSPs in der Verstärkung von Nichtlinearitäten und Photon-emittierenden Prozessen (z.B. oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie) sowie in der Sensorik, die die Abhängigkeit der LSP-Resonanz von der dielektrischen Umgebung ausnutzt [9].

Im Folgenden wird die Physik der LSPs näher erklärt. Dabei werden sich die Erläuterungen vom einfachsten Fall ausgehend, nämlich der quasistatischen Betrachtung einer homogenen Metallkugel, über ellipsoide Partikel und schließlich durch das Verlassen der quasistatischen Näherung den LSPs im infraroten Bereich zuwenden.

2.2.1 Quasistatische Näherung

Wir betrachten einen homogenen sphärischen Partikel, der deutlich kleiner als die Wellenlänge ist (für den Durchmesser D bzw. den Radius R gilt: $D = 2R \ll \lambda$), in quasistatischer Näherung. Das bedeutet, dass die Phase des oszillierenden elektromagnetischen Feldes als konstant über den ganzen Partikel angesehen wird, was für Partikel mit $D < 100$ nm gut erfüllt ist. Die Kugel hat eine frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ und das sie umgebende Medium die Dielektrizitätskonstante ε_m . Ziel ist es zunächst, die Polarisierbarkeit α der Kugel zu errechnen, die als Proportionalitätsfaktor angibt, wie stark das Dipolmoment \vec{p} mit dem einfallenden elektrischen Feld \vec{E}_0 wächst:

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0. \quad (2.16)$$

Durch Lösung der Laplace-Gleichung für das elektrische Potential Φ , $\nabla^2 \Phi = 0$ unter Berücksichtigung der physikalischen Randbedingungen und Ausnutzung der azimuthalen Symmetrie erhält man für die Polarisierbarkeit der Kugel [7]:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (2.17)$$

Also wird α maximal (durchläuft eine Resonanz), wenn $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ minimal wird:

$$|\varepsilon + 2\varepsilon_m| \rightarrow \min. \quad (2.18)$$

Dies ist – unter der Bedingung, dass $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$ um die Resonanz herum nur langsam veränderlich ist – der Fall, wenn gilt:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m. \quad (2.19)$$

Für eine in Wasser ($n_m = 1,33$ und $\varepsilon_m = n_m^2 = 1,769$) befindliche Goldkugel ergibt sich somit eine Resonanzwellenlänge von etwa 515 nm, eine entsprechende Silberkugel ist bei etwa 385 nm resonant. Zugrundegelegt wurden der Rechnung die $\varepsilon(\omega)$ -Daten von Johnson und Christy [15].

Wird eine solche Kugel nun mit einer ebenen elektromagnetischen Welle beleuchtet, ergibt sich aufgrund des Zusammenhangs (2.16) natürlich auch ein mit der Frequenz der einfallenden Welle oszillierendes Dipolmoment. Die durch den angeregten Dipol wiederum emittierte Strahlung führt damit effektiv zu einer Streuung der ebenen Welle durch die Kugel. Wegen der bei Edelmetallpartikeln resonant verstärkten Polarisierbarkeit ist dann ebenfalls die Streu- und Absorptionseffizienz des Partikels vergrößert; auch die elektrischen Felder inner- und außerhalb des Partikels erfahren eine resonante Verstärkung. Besonders letzteres, also die Verstärkung des Nahfeldes um das Partikel, ermöglicht die Verstärkung von feldabhängigen Prozessen, die in unmittelbarer Nähe zum Nanopartikel ablaufen. Dies kann die Verstärkung von Molekül-Licht-Wechselwirkungen⁶ wie Fluoreszenz, Raman-Streuung oder Infrarotabsorption sein, was das Tor für eine Reihe interessanter Anwendungen öffnet.

Die Wirkungsquerschnitte des sphärischen Partikels für Streuung und Absorption (auf Basis des Poynting-Vektors berechnet) lauten [18]:

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (2.20)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k R^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right]. \quad (2.21)$$

Man sieht leicht, dass Streuung und Absorption ebenfalls durch ein Maximum gehen, wenn die Resonanzbedingung aus Gl. (2.19) erfüllt ist.

Die grundlegende Physik der LSP-Resonanz ist durch obigen Spezialfall der quasi-statischen Betrachtung eines sphärischen Partikels gut beschrieben. Was passiert jedoch

⁶Hierfür muss sich das Molekül natürlich im erhöhten Nahfeld befinden.

bei komplexeren Partikelgeometrien als jener der Kugel? Ein Ellipsoid stellt einen etwas allgemeineren Fall dar, dessen Streuverhalten aber noch analytisch beschrieben werden kann. Durch Berechnung des Streuproblems in ellipsoidischen Koordinaten erhält man für die Polarisierbarkeiten α_i entlang der Hauptachsen a_1 , a_2 und a_3 des Ellipsoids jeweils [18]:

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}. \quad (2.22)$$

Die sogenannten geometrischen Faktoren L_i erfüllen die Bedingung $\sum_i L_i = 1$ und sind im Allgemeinen für verschieden lange Halbachsen unterschiedlich groß. Für Details hierzu sei auf die Literatur, z.B. [18] verwiesen. Wichtig ist hier die Erkenntnis, dass gemäß Gl. (2.22) ein Ellipsoid bis zu drei spektral verschiedene Plasmonresonanzen aufweisen kann, da die Polarisierbarkeiten entlang unterschiedlich großer Halbachsen verschieden sind. Ein zylinderförmiges Partikel weist demnach zwei Resonanzen auf: Eine für die Schwingung entlang der Zylinderachse (*longitudinal*), und eine senkrecht (*transversal*) dazu. Welche dieser Plasmonen dann angeregt werden, hängt von der Polarisation des einfallenden Lichtes ab: Das elektrische Feld muss eine Komponente in Schwingungsrichtung haben.

2.2.2 Größere Partikel

Für Partikel, deren Größe in den Bereich der Wellenlänge vordringt (ca. 100 nm für sichtbares und nahinfrarotes Licht), gilt die quasistatische Approximation und damit die Gln. (2.17) und (2.22) nicht mehr⁷, da sich die Phase des anregenden Feldes über das Partikelvolumen deutlich ändert (Retardierung).

Hier ist nun ein elektrodynamischer Ansatz erforderlich, der zur Mie-Theorie führt [19]. Die Mie-Theorie beschreibt das Streuverhalten von sphärischen Partikeln exakt. Dazu werden zunächst die Felder im Partikelinneren und die gestreuten Felder in einen Satz von Normalmoden entwickelt und anschließend eine Potenzreihenentwicklung der Absorptions- und Streukoeffizienten durchgeführt⁸. Qualitativ findet man folgende Änderungen der LSP-Resonanz gegenüber einer Partikelgröße, die noch gut durch die quasistatische Näherung beschrieben wird: [9]

- Durch die *Retardierung* kommt es bei steigender Partikelgröße zu einer *Rotverschiebung* der Resonanz. Eine intuitive Erklärung ist, dass der Abstand zwischen

⁷ Exakt ist die quasistatische Näherung sogar nur für verschwindend kleine Partikel.

⁸ Eine detaillierte Betrachtung kann man z.B. in [18] und [11] finden.

den Ladungen an gegenüberliegenden Grenzflächen steigt und damit die rückstellende Kraft sinkt, was in einer kleineren Resonanzfrequenz resultiert.

- Der im Partikel induzierte oszillierende Dipol emittiert selbst Photonen und führt damit zum Zerfall der kohärenten Elektronenschwingung. Diese *Strahlungsdämpfung* wächst mit steigender Partikelgröße schnell an und führt auch zu einer spektralen *Verbreiterung* der Resonanz.
- Bei kleinen Partikeln mit $R \ll \lambda$ dominiert die Absorption, bei größeren dagegen die Streuung. Dies geht aus Gln. (2.20) und (2.21) hervor: Der Streuquerschnitt steigt mit der sechsten Potenz, der Absorptionsquerschnitt dagegen nur mit der dritten Potenz des Partikelradius.

2.3 Infrarot-Plasmonik

Einzelne Partikel

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, kommt es bei steigender Partikelgröße zu einer Rotverschiebung der LSP-Resonanz. Betrachtet man ein zylinderförmiges metallisches Stäbchen bestimmten Durchmessers D , wird sich mit steigender Länge L eine der beiden plasmonischen Resonanzen zunehmend zu größeren Wellenlängen verschieben. So lässt sich die LSP-Resonanz problemlos in den Infrarot- [20] und sogar in den Terahertz (THz)-Bereich⁹ [21] verschieben. Im Gegensatz zum sichtbaren Bereich des Lichtes kann man im IR die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ des Edelmetalls sehr gut mit dem Drude-Modell (Abschnitt 2.1.2) beschreiben. Aufgrund der dominierenden Retardierung¹⁰ kommt es zu einem direkten Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenz und Länge des Stabes [22]. Es bietet sich somit an, die resonante, kollektive Schwingung der Leitungselektronen (die gebundenen Elektronen und Interbandübergänge spielen im Infrarotbereich fast keine Rolle mehr) mit dem Modell einer Antenne zu beschreiben.

In einer Antenne sind freie Ladungsträger in einem räumlich wohldefinierten Bereich „gefangen“. Durch eine elektromagnetische Welle können die Ladungsträger zum Schwingen angeregt werden [22]. Betrachtet man eine zylindrische Stabantenne mit

⁹Der THz-Bereich bezeichnet elektromagnetische Strahlung mit Frequenzen um 1 THz und damit Wellenlängen von ca. 30 μm bis 3 mm.

¹⁰Der Metallstab wirkt als eindimensionale Kavität und es bildet sich eine stehende elektromagnetische Welle aus, wenn der kumulierte Phasenunterschied pro Umlauf ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist.

$D \ll L$ aus einem perfekt leitenden Metall ($\varepsilon_1 \rightarrow -\infty$ und $\varepsilon_2 \rightarrow 0$), so liefert die klassische Streutheorie für elektromagnetische Wellen [23] folgendes Ergebnis: Es kommt zu einer Resonanz, wenn die Länge L ein ganzzahliges Vielfaches der halben einfallenden Wellenlänge ist:

$$L = i \frac{\lambda_{\text{res}}}{2n_m} \quad (i \in \mathbb{N}.) \quad (2.23)$$

Hierbei wurde der Brechungsindex des Umgebungsmediums mit n_m berücksichtigt. Nun kommt es im Fall realer Edelmetall-Infrarotantennen zu Abweichungen von diesem Modell einer idealen Antenne. Dies liegt zum einen daran, dass reale Edelmetalle im IR keine perfekten Leiter sind, und zum anderen ist der Radius nicht verschwindend, also muss die Eindringtiefe des elektrischen Feldes in das Metall (δ , auch Skin-Tiefe genannt, beträgt für Gold bei $\lambda = 3 \mu\text{m}$ etwa 26 nm [9, 24]) mitbetrachtet werden [25].

Für eine solche reale zylinderförmige Antenne mit Länge L und Radius R ($R \ll \lambda$) gilt gemäß einer analytischen Näherung von Novotny¹¹ [25]:

$$\lambda_{\text{eff}} = n_1 + n_2 \frac{\lambda}{\lambda_p} \quad (2.24)$$

Dabei sind λ_p die Plasmawellenlänge des Metalls sowie n_1 und n_2 Konstanten, die vom Radius R und den dielektrischen Parametern der Antenne und der Umgebung abhängen. λ_{eff} ist für typische Metalle etwa 2 bis 6 mal kürzer als die Wellenlänge im freien Raum (Vakuum). Diese effektive Wellenlänge ist nützlich, um Designregeln für Antennen in den optischen Bereich zu übertragen: Das optische Analogon zu einer $\lambda/2$ -Dipolantenne ist ein dünner Metallstab der Länge $L = \lambda_{\text{eff}}/2$ [26].

Wie bereits mehrfach angedeutet, ist die Plasmon-Resonanzwellenlänge eines Metallpartikels – und somit auch die einer IR-Antenne – abhängig vom Brechungsindex $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$ des sie umgebenden Mediums. Die intuitive Erklärung lautet, dass die Elektronenschwingung in der Antenne mit ihrem oszillierenden Dipolmoment eine entgegengesetzte Polarisation des Umgebungsmediums erzeugt, die desto stärker ist, je größer dessen Dielektrizitätskonstante ε_m ist. Dies führt zu einer Verringerung der Rückstellkraft der Schwingung und damit zu einer Rotverschiebung. Für eine auf einem Substrat mit der Dielektrizitätskonstante ε_s befindliche Antenne gilt, wenn das umgebende Medium Luft mit dem Brechungsindex 1 ist:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(1 + \varepsilon_s). \quad (2.25)$$

¹¹Die dielektrische Funktion des Metalls wird mit dem Drude-Modell beschrieben.

Diese Näherung wird als „effektives Medium“ bezeichnet und führt im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zu guten Resultaten für die Resonanzwellenlänge [27].

In dieser Arbeit wird mit den gerade beschriebenen stabförmigen IR-Antennen (manchmal auch als Drähte bezeichnet) gearbeitet. Es sei hier aber erwähnt, dass auch mit anderen Geometrien, z.B. Antennen mit dreieckigem oder rundem Grundriss [20] oder mit trapezoidförmigen Antennenelementen [28] infrarote Resonanzen erreicht werden können.

Verstärkung des elektromagnetischen Nahfeldes

Wie bereits in Abschnitt (2.19) angeführt, wird das elektrische Nahfeld um eine resonant angeregte plasmonische Struktur deutlich verstärkt. Vergleichsgröße für die Feldverstärkung ist dabei die Stärke des einfallenden elektrischen Feldes. Die Feldverstärkung beruht dabei auf verschiedenen Mechanismen: Zum einen auf dem Plasmon bzw. dem monotonen Abfall von $\varepsilon_1(\omega)$ des Metalls mit steigender Wellenlänge [2], und zum anderen auf dem *lightning-rod*-Effekt, der ein geometrischer Effekt ist und beschreibt, dass sich an der Spitze einer Metallstruktur das elektrische Feld konzentriert [29].

Mit optischer Nahfeldmikroskopie (engl. *scanning near-field optical microscopy*, SNOM) ist es möglich, die Verstärkung des Nahfeldes ortsaufgelöst qualitativ nachzuweisen [30–32]. Spektrale Informationen über das Nahfeld können erhalten werden, indem die Frequenz des Anregungslichtes variiert wird. Desweiteren ist die Zweiphotonenlumineszenz-Mikroskopie (TPL-Mikroskopie) eine Methode, mit der es bereits gelungen ist, überhöhte Nahfelder an Goldnanostrukturen zu messen. Diese Fernfeldmethode beruht darauf, dass im stark erhöhten Nahfeld eine Zweiphotonenabsorption mit anschließender Lumineszenz im Gold induziert wird [33].

Gekoppelte Systeme

Die Kopplung zwischen Plasmonen in benachbarten Partikeln oder Arrays verändert die optischen Eigenschaften zusätzlich. Die Grundprinzipien sind dabei im sichtbaren Bereich des Lichtes die gleichen wie im Infraroten [34, 35]. Für die dipolare Nahfeldwechselwirkung, deren Stärke mit $1/d^3$ vom Abstand d zwischen den Partikeln abhängt und die nur für sehr kleine d wirksam ist, gilt: Ist die Schwingungsrichtung der Elektronen, wie in Abb. 2.3 b gezeigt, *parallel* zur Verbindungsachse der Partikel, sinkt die Rückstellkraft, was zu einer Rotverschiebung der Resonanz führt. Dagegen steigt

die Rückstellkraft und es kommt zur Blauverschiebung, wenn die Schwingungsrichtung *senkrecht* zur Verbindungsachse ausgerichtet ist (siehe Abb. 2.3 a). [9]

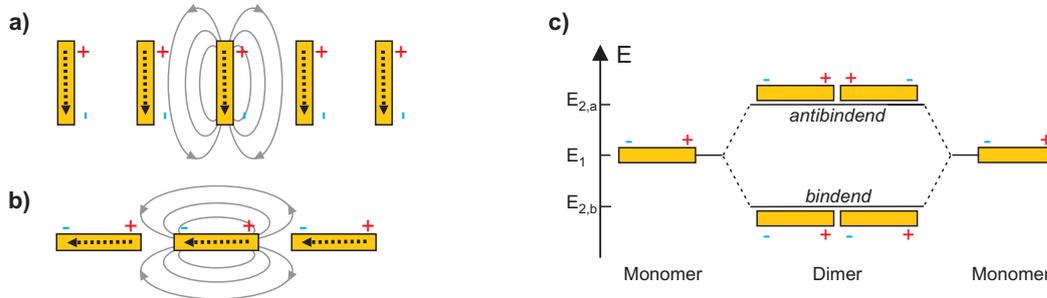


Abb. 2.3: Plasmonische Kopplung: a) Schwingungsrichtung *senkrecht* zur Verbindungsachse der Partikel, b) Schwingungsrichtung *parallel* zur Verbindungsachse der Partikel; das elektrische Feld ist inner- und außerhalb der Partikel skizziert. c) Plasmon-Hybridisierungsmodell für Nanostäbchen

Die Kopplung zwischen Plasmonen lässt sich anschaulich mit einem Hybridisierungsmodell [36] erklären, das an jenes aus der Atom- und Quantenphysik angelehnt ist (Bildung von bindenden und antibindenden Atomorbitalen). Als Beispiel werden zwei identische IR-Antennen in Spitze-zu-Spitze-Anordnung betrachtet (siehe Abb. 2.3 c). Sobald die Antennen sich nah genug sind und die Plasmonen zu koppeln beginnen, spaltet sich die Einzelantennenresonanz E_1 auf in zwei gekoppelte Moden, nämlich in eine niederenergetische $E_{2,b}$ und eine höherenergetische Mode $E_{2,a}$. Diese unterscheiden sich durch verschiedene Phasen der Schwingung und werden als bindende (b) bzw. antibindende Mode (a) bezeichnet. Die bindende Mode besitzt ein Dipolmoment und kann demnach durch Licht angeregt werden, was für die antibindende Mode nicht gilt¹².

Besonders interessant sind plasmonische Strukturen, die über eine kleine Lücke gekoppelt sind, denn in einer solchen Lücke treten sehr hohe Feldverstärkungen auf [30, 39]. So ist – experimentell erwiesen – das elektrische Feld in einer ca. 50 nm breiten Lücke zwischen zwei IR-Nanoantennen in Spitze-zu-Spitze-Anordnung¹³ noch einmal größer als das an der Spitze einer einzelnen Antenne [40]. Dabei ist mit einer kleiner werdenden Lücke eine drastisch steigende Nahfeldintensität zu erwarten [39]. Das ver-

¹²Dipolinaktive Moden können allerdings bei Symmetriebruch in der Geometrie der Struktur oder der Beleuchtung ebenfalls angeregt werden [37, 38].

¹³50 nm ist die Halbwertsbreite des Bereichs zwischen den beiden Antennenenden, in welchem ein erhöhtes elektrisches Nahfeld gemessen wurde.

stärkte Nahfeld in solchen Lücken ist außerdem noch stark lokalisiert – nicht umsonst hat sich in der Literatur der Begriff „hot spot“ etabliert. Durch Nanostrukturen verstärkte Nahfelder im IR-Bereich sind nützlich für verschiedene Anwendungen, z.B. für kaskadische Laseremission [30], in IR-Detektoren [41] oder für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie [42].

2.4 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine Form der Schwingungsspektroskopie und beruht auf der Wechselwirkung zwischen Licht und Molekülen. Licht wird von Molekülen absorbiert, wenn eine Schwingung zwischen Atomen oder Atomgruppen der Moleküle angeregt werden kann¹⁴. Die Energie E der Schwingung und Frequenz f des Photons sind über das Plancksche Wirkungsquantum h zu $E = hf$ verknüpft.

Schwingungsmoden können durch IR-Licht angeregt werden, wenn sich in der entsprechenden Atomgruppe das Dipolmoment \vec{p} durch die Schwingung ändert. Entweder hat die Atomgruppe von Anfang an ein Dipolmoment – z.B. bei einer polaren Atombindung – oder es wird erst durch die Schwingung selbst induziert. Elektromagnetische Strahlung wird dann mit dem sich ändernden Dipol koppeln und so die Molekülschwingung anregen. Als Beispiel für eine sehr einfache IR-aktive Verbindung sei hier das CO-Molekül genannt, in dem sich bei angeregter Schwingung die Länge der polaren Atombindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff periodisch ändert. Als zweiatomiges Molekül hat es lediglich diese eine Schwingungsmoden. Die Schwingungsfrequenz ist stets abhängig von der Masse der beteiligten Atome und der „Federkonstante“ (Steifigkeit) ihrer Bindung(en). Verschiedene Atome und Bindungen oder funktionelle Gruppen haben so charakteristische Schwingungsfrequenzen, durch deren Messung man das Molekül identifizieren kann. Besonders charakteristisch für ein Molekül sind bei organischen Verbindungen die Schwingungen des Kohlenstoffrückgrates. Diese finden sich im als *Fingerabdruckregion* bezeichneten Spektralbereich zwischen 1500 und 650 cm^{-1} (ca. $6,5$ bis $15\text{ }\mu\text{m}$) [43].

Der einfachste denkbare Aufbau für die Messung von IR-Absorptionsbanden besteht aus einer breitbandigen Infrarotlichtquelle, der zu untersuchenden Probe, einem dispersiven Element, welches das Licht nach Wellenlängen aufspaltet, und einem Detektor. Als Lichtquelle werden in vielen IR-Spektrometern geheizte SiC-Stäbe (Globare) ein-

¹⁴Wie die Energie von Elektronen in Atomorbitalen ist auch die Schwingungsenergie von Molekülen quantisiert und kann nur diskrete Werte annehmen.

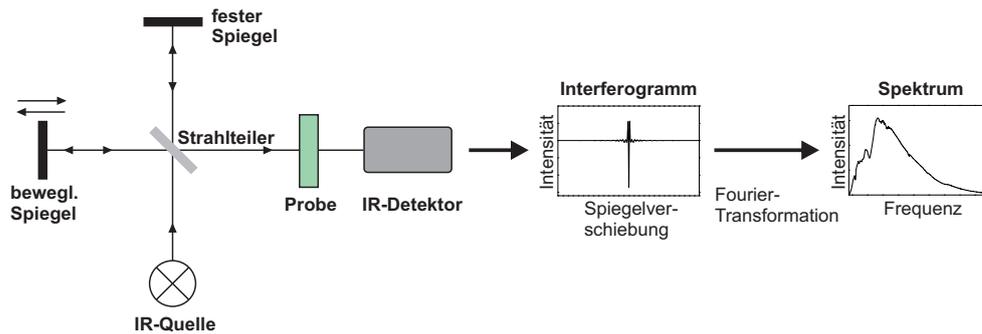


Abb. 2.4: Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers

gesetzt. Sind sehr hohe Intensitäten und ein sehr breiter Spektralbereich gefragt, kann auch Synchrotronlicht verwendet werden. Während in Spektrometern für den sichtbaren Bereich oft Gitter als dispersive Elemente eingesetzt werden, hat sich im IR-Bereich die Verwendung eines Interferometers etabliert. Das gemessene Signal eines solchen sogenannten Fourier-Transform-IR-Spektrometers (FTIR-Spektrometer) wird dann per Fourier-Transformation in ein spektrales Signal umgewandelt. Die Prinzip eines FTIR-Spektrometers ist in Abb. 2.4 illustriert. Zur genaueren Funktionsweise sei auf die Literatur verwiesen [43,44].

Die IR-Spektroskopie ist eine sehr vielseitige analytische Methode und spielt in der Wissenschaft sowie in vielen wirtschaftlichen Bereichen eine große Rolle. Ein klarer Vorteil gegenüber vielen anderen Methoden ist, dass Moleküle für ihre Identifikation oder Quantifizierung nicht mit einer Markierung (*label*) versehen werden müssen. Zudem sind die IR-Spektren gerade von Biomolekülen durch deren komplexen Aufbau so individuell, dass eine eindeutige Identifikation möglich ist – dies macht die IR-Spektroskopie zu einem geeigneten Werkzeug für die Biosensorik.

Es können sowohl Festkörper als auch Flüssigkeiten und Gase IR-spektroskopisch untersucht werden. Problematisch sind allerdings wässrige Lösungen, da Wasser breite und sehr starke IR-Absorptionsbanden besitzt, die die Signale gelöster Moleküle leicht überdecken. Zudem ist der Nachweis sehr kleiner Stoffkonzentrationen, einem in der Biosensorik häufigen Anwendungsfall, schwierig. Möchte man die IR-Spektroskopie im Hinblick auf solche Anwendungen stärken, sind Ansätze gefragt, welche die Methode sensitiver machen. Wissenschaftlich sehr erfolgreich ist dabei die sogenannte oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA), die im Folgenden eingeführt werden soll.

2.5 Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA)

Im Jahr 1980 fanden Hartstein et al. heraus, dass die IR-Absorption von Molekülen deutlich verstärkt wird, wenn diese Moleküle in Kontakt mit einer Edelmetallschicht stehen [1].¹⁵ Die Autoren folgerten aus ihren Beobachtungen:

“We feel that the most likely mechanism for the enhancement is an electric field enhancement due to collective electron resonances associated with the small islands of metal deposited on the samples.“

Die Bezeichnung des Phänomens als „Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption“ erinnert heute noch an die Ursprünge dieses Forschungsgebietes, als Moleküle in Kontakt zu makroskopischen (wenngleich nanostrukturierten) Metalloberflächen gebracht wurden.

Heute werden zwei Effekte diskutiert, welche zu einer Verstärkung der Infrarotabsorption führen. Zum einen handelt es sich um den von der Plasmon-induzierten lokalen Feldverstärkung E_{loc}/E_0 abhängigen, elektromagnetischen Effekt, der mit

$$\left| \frac{E_{loc}(\lambda_{vib})}{E_0(\lambda_{vib})} \right|^2 \quad (2.26)$$

skaliert [2] (λ_{vib} ist die Wellenlänge einer IR-Bande des Moleküls). Zum anderen trägt ein chemischer Effekt zur IR-Signalverstärkung bei: Dieser ist auf elektronische Wechselwirkungen (Ladungstransfer, elektronische Bindungen) zwischen Metall und Molekül zurückzuführen, wenn die Moleküle auf der Metalloberfläche chemisorbiert sind [47, 48]. Der Ausdruck (2.26) verdeutlicht, dass für eine maximale Signalverstärkung die Wellenlänge der Molekülschwingung mit der Plasmonresonanzwellenlänge übereinstimmen muss¹⁶ [5]. Bei den aufgedampften, metallischen Inselfilmen wird dies durch die breite Größenverteilung der Metallinseln gewährleistet, die zu einem spektral ebenfalls breiten plasmonischen Ansprechen führt. Die plasmonische Kopplung zwischen den Metallinseln, welche sich räumlich sehr nah sind, führt zu einer zusätzlichen Verbreiterung und Rotverschiebung von LSP-Resonanzen bis in den IR-Bereich. Wesentlich größere Verstärkungsfaktoren lassen sich aber erzielen, wenn die Plasmonresonanzfrequenz der Metallstruktur *gezielt* auf die Molekülschwingung abgestimmt wird, da

¹⁵Zu diesem Zeitpunkt war die durch Metallschichten hervorgerufene Verstärkung von Raman-Streusignalen (engl. *surface enhanced Raman spectroscopy*, SERS) bereits bekannt [45]. Die Verstärkung in SERS kann derart groß sein, dass Spektren von einzelnen Molekülen aufgenommen werden können [46].

¹⁶Außerdem muss sich das Molekül natürlich im lokal erhöhten Feld befinden, also in unmittelbarer Nähe der plasmonisch aktiven Metallstruktur.

erst dann eine besonders hohe Verstärkung des elektromagnetischen Nahfeldes eintritt. Dafür eignen sich stabförmige IR-Antennen mit ihrer an den spitzen Enden großen Feldverstärkung und ihrer über Variation der Länge abstimmbaren LSP-Resonanz besonders gut, wie von Neubrech et al. demonstriert [42].

Theoretisch sollten nun mit der Molekülschwingung resonante IR-Antennen, die über eine sehr schmale Lücke verfügen, die Signalverstärkung gegenüber Antennen ohne Lücke weiter verbessern. Dies ergibt sich aus dem Argument der in diesem Fall höheren Feldverstärkung, das schon in Abschnitt (2.25) angesprochen wurde. Und tatsächlich konnten Pucci et al. aus Experimenten die Erkenntnis gewinnen, dass die Signalverstärkung mit sinkender Lückengröße steigt [5].

Der Verstärkungsfaktor F wird bei SEIRA in der Regel definiert als der Faktor, um welchen die IR-Absorption *eines* Moleküls verstärkt wird, wenn es sich im überhöhten Nahfeld E_{loc} befindet statt lediglich im beleuchtenden Feld E_0 . Um F zu ermitteln, muss unter anderem abgeschätzt werden, wieviele Moleküle sich im erhöhten Nahfeld befinden. Die insgesamt recht komplizierte Methode der Ermittlung von F wird z.B. in [4] erklärt. So schätzen Neubrech et al. den Verstärkungsfaktor in ihrem Fall mit ca. 400 000 ab [42].

3 Problemstellung

Im vorigen Kapitel wurden die Grundlagen für das Verständnis der oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie (SEIRS) gelegt. Es wurde gezeigt, dass insbesondere bei plasmonischen Strukturen, die über eine sehr kleine Lücke miteinander gekoppelt sind, aufgrund großer Feldüberhöhungen enorme SEIRA-Verstärkungen auftreten können. Nun stellt sich die Frage: Wie können solche Nanostrukturen für SEIRS hergestellt werden? Hierfür werden in diesem Kapitel aus der Literatur bekannte Herstellungsmethoden kurz erläutert. Aus den Limitationen dieser etablierten Herstellungsmethoden ergibt sich die Problemstellung dieser Arbeit.

3.1 Limitationen der Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen für SEIRA

Metallische Nanostrukturen für die oberflächenverstärkten IR-Spektroskopie müssen vor allem eine Bedingung erfüllen, nämlich plasmonische Resonanzen im relevanten infraroten Spektralbereich besitzen. Hierfür sind in aller Regel Strukturgrößen im μm -Bereich erforderlich. Deshalb ist es eine besondere Herausforderung, diese im infraroten Spektralbereich resonanten Strukturen mit kleinen Lücken im nm-Bereich zu kombinieren, die zu einer besonders hohen Verstärkung des elektrischen Feldes führen.

3.1.1 Top-down-Methoden

Top-down-Methoden (deutsch: von oben nach unten) versuchen, kleine Strukturen mittels makroskopischer Apparate oder aus makroskopischen Materialien herzustellen. Ein klassisches Beispiel dafür sind lithographische Methoden, wie sie vor allem in der Halbleitertechnologie verwendet werden.

Elektronenstrahlithographie (EBL)

Durch Bestrahlung eines Photolackes mit einem Elektronenstrahl wird dieser chemisch so verändert, dass er an den belichteten Stellen gelöst werden kann¹. Die Photolackschicht dient wiederum als Maske für die Abscheidung des Metalls, meist durch Vakuumbedampfung, aus dem die eigentlichen Zielstrukturen aufgebaut sind. Damit ist die EBL (von engl. *electron beam lithography*) sehr vielseitig, denn es lassen sich damit beinahe beliebige 2D-Strukturen erstellen. Die Auflösung der EBL ist vor allem durch Elektronenstreuungsprozesse im Photolack und im Substrat, aber auch durch den Elektronenstrahldurchmesser und die Reaktion des Photolackes beschränkt [49]. In der Praxis liegt die Auflösung bei etwa 20 nm, in speziellen Fällen werden jedoch Strukturgrößen von etwa 10 nm erreicht [50]. Durch die hohe Strukturgenauigkeit und Reproduzierbarkeit ist die Resonanzfrequenz von EBL-gefertigten IR-Antennen sehr gut einstellbar.

Nachteil ist der große apparative und zeitliche Aufwand, denn die Strukturen müssen seriell geschrieben werden. Auch sind die Möglichkeiten, per EBL wenige Nanometer schmale Lücken zu erzeugen, stark eingeschränkt.

Schneiden mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB)

Das Schneiden von Strukturen auf der nm-Skala mit einem fokussierten Ionenstrahl wird seit einigen Jahren verstärkt angewendet [51, 52]. Dabei wird die hohe kinetische Energie von beschleunigten Ionen (z.B. Gallium) genutzt, um gezielt Material an einer Struktur abzutragen. Die Idee, durchgängige IR-Antennen mittels FIB zu durchtrennen, ist also naheliegend. Han et al. berichteten 2011 von Experimenten, in denen ein fokussierter Ionenstrahl mit einem Strahldurchmesser von ca. 12 nm zum Schneiden von IR-Antennen benutzt wurde. Die entstandenen Lücken wiesen eine Breite von 35 - 80 nm auf. Gerade für die schmalen Lücken trat allerdings das Problem auf, dass durch nicht entferntes Antennenmaterial oder in das Substrat implantierte Galliumionen die Lücke leitfähig überbrückt war und so IR-spektroskopisch keine Dimernmoden nachweisbar waren. [53]

Elektromigration, Break junctions

Bei der Herstellung mittels Elektromigration kommen als Ausgangsstruktur per EBL hergestellte Nanodrähte (dabei wird *multiangle shadow evaporation* angewendet, al-

¹Hier ist ein Positivlack beschrieben. Bei einem Negativlack werden die belichteten Strukturen unlöslich, z.B. durch photoinduzierte Vernetzung.

so eine Metallbedampfung aus verschiedenen Winkeln) mit einer Art „Sollbruchstelle“ zum Einsatz. Zusätzlich werden mit optischer Lithographie sogenannte *bonding pads* zur Kontaktierung der Nanodrähte strukturiert [54]. Durch Anlegen eines Stromes an die Nanodrähte wird Elektromigration von Metallatomen induziert, bis kein elektrischer Kontakt mehr besteht. Dieser Prozess lässt sich über die Entwicklung des elektrischen Widerstandes der Struktur beobachten. Park et al. konnten so elektronenmikroskopisch Lücken < 5 nm nachweisen. Nachteilig an dieser Methode ist ganz klar der große Herstellungsaufwand durch zwei unabhängige Lithographieschritte, zudem wären ihre IR-optischen Eigenschaften durch die elektrischen Kontakte verändert. Ähnlich aufwändig ist die Herstellung von sogenannten *break junctions*, bei der eine Metallstruktur an einer Sollbruchstelle letztendlich durch eine Verbiegung des Substrates getrennt wird [55,56].

3.1.2 Bottom-up-Methoden

Bei Bottom-up-Methoden (deutsch: von unten nach oben) sollen kleine Komponenten zu komplexeren Strukturen zusammengesetzt werden. Hierzu zählt die große Gruppe der auf Selbstorganisation basierenden Verfahren.

Metallische Inselfilme

Die Fähigkeit von metallischen Inselfilmen, spektroskopische Signale zu verstärken, wurde schon 1980 entdeckt [1]. Zur Herstellung dieser Inselfilme wird die Methode der Vakuumverdampfung angewendet. Für SEIRA geeignet sind die Metalle Gold [3], Silber [57] und Kupfer [58, 59]. Im Prozess der Schichtbildung auf dem Substrat entstehen zunächst Keime, die sich bei weiterer Bedampfung vergrößern und schließlich zusammenwachsen (koagulieren). In den letzten Jahren gewann auch die Herstellung von Inselfilmen mit nasschemischen Methoden an Bedeutung [3]. Die größte SEIRA-Signalverstärkung von auf diesen Filmen befindlichen Molekülen wird kurz vor dem Zusammenwachsen der Inseln erreicht (Perkolationschwelle), da hier die Lücken zwischen den Inseln minimal sind und somit die Feldverstärkung maximal wird [59]. Diese Methode überzeugt durch einfache und großflächige Herstellung. Problematisch ist aber, dass durch die Größenverteilung der Metallinseln keine einheitliche und gezielt einstellbare Plasmonresonanzfrequenz auftritt und auch keine einheitliche Lückengröße. Die integrale, d.h. über die Substratfläche gemittelte Signalverstärkung ist gering.

Nanopartikelbasierte Methoden

Durch Selbstorganisationsprozesse können regelmäßige Strukturen aus plasmonischen Nanopartikeln hergestellt werden. Als Beispiel wurden funktionalisierte Goldschalen (Kernpartikel aus Siliziumdioxid mit einer Schale aus Gold) per drop-coating auf ein Substrat aufgetragen, was in einer zweidimensional hexagonal dichten Packung resultierte [60, 61]. Die Untersuchung dieser Strukturen ergab eine breitbandige Feldverstärkung v.a. bei $\lambda = 2\ \mu\text{m}$ durch Wechselwirkung und Hybridisierung individueller Nanoshell-Moden. Eine große Feldverstärkung (Verstärkungsfaktor um 10^4) herrschte in den Berührungspunkten zwischen den Partikeln, den sogenannten *hot spots*.

Nachteilig an diesen Substraten ist, dass die Abstimmung der Plasmonresonanz auf spezielle IR-Banden schwierig ist. Zudem gilt für Goldschalen: Je langwelliger die LSP-Resonanz werden soll, desto dünner muss die Goldschale sein. Durch das geringe Metallvolumen sinkt allerdings die absolute Feldverstärkung im Vergleich zu massiven Metallpartikeln [62].

Templatbasierte Methoden

Bei der *on-wire-lithography* und ähnlichen Verfahren [63, 64] werden in porösen Templaten segmentierte Metallstäbe hergestellt (z.B. Au – Ag – Au) und sehr schmale Opfersegmente (z.B. Ag) anschließend entfernt. Somit sind sehr kleine Lücken möglich. Dabei werden die aus dem Templat herausgelösten segmentierten Stäbe allerdings komplett mit einer Schicht aus Siliziumdioxid beschichtet, bevor die Opfersegmente geätzt werden. Die Nutzung der solcher Strukturen für SEIRA erfordert deshalb eine Anpassung des Prozesses.

3.2 Schlussfolgerung und Aufgabenstellung

Aus der Literatur sind, wie in diesem Kapitel gezeigt, einige Methoden bekannt, um IR-resonante Metallstrukturen mit kleinen Lücken für SEIRA herzustellen. Manche von ihnen bieten zwar eine sehr gute Kontrolle über die Lücke, allerdings mit geringer Strukturausbeute und damit hohen Herstellungskosten. Bei anderen können viele Strukturen in einem Prozess (z.B. durch Selbstorganisation) gebildet werden, wobei aber die Kontrolle über die Strukturgrößen und damit die plasmonischen Eigenschaften unzureichend ist. Um Substrate für SEIRA anwendungsreifer zu machen, sind somit optimierte Fabrikationsmethoden nötig. Dabei sollte auf eine parallele, preisgünstige und trotzdem

genaue Herstellung bei gleichzeitig sehr guter Signalverstärkung der Substrate abgezielt werden.

Die vorliegende Arbeit widmet sich dieser Aufgabe. Dafür wird zum einen eine nachträgliche photochemische Manipulation auf per EBL lithographierte IR-Antennen angewandt, um die auflösungsbegrenzten Lücken zu verkleinern. Zum anderen werden auf porösen Aluminiumoxid(AAO)-Templaten basierende Methoden untersucht, mit denen eine große Anzahl von IR-Antennen parallel in einem Schritt hergestellt werden können.

4 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel erläutert die experimentellen Methoden, die zur Herstellung, Manipulation und Charakterisierung der IR-Antennen genutzt werden. Nach einer Beschreibung der für die templatgestützte Herstellung benutzten AAO-Matrizen werden mit der photochemischen sowie der elektrochemischen Goldabscheidung zwei wichtige Fabrikationsmethoden vorgestellt. Abschließend werden relevante Messverfahren kurz erklärt.

4.1 Anodisiertes Aluminiumoxid (AAO)

Matrix- oder Templatmaterialien für die Herstellung nanostrukturierter Materialien zu nutzen ist mittlerweile weit verbreitet. Wenn es um die Herstellung eindimensionaler Strukturen (z.B. Nanostäbe, Nanodrähte oder Nanoröhrchen aus Metall) geht, ist ein Templat mit einer Vielzahl von geraden Poren erforderlich. Dies kann eine Polymerfolie mit ionenspurgeätzten Poren sein [65–67], noch bekannter sind allerdings keramische Template aus porösem anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) [68–70]. Letztere haben den Vorteil, dass sie einerseits mit verschiedenen Parametern kommerziell erhältlich sind, sich andererseits auch recht einfach herstellen lassen. Poröses AAO verfügt über parallele, hexagonal dicht angeordnete Poren und ist sehr variabel in seinen geometrischen Eigenschaften – Templatdicke (von $< 1 \mu\text{m}$ bis $> 100 \mu\text{m}$) und Porendurchmesser (von 20 nm bis ca. 400 nm) lassen sich recht einfach im Herstellungsprozess anpassen. Zudem ist AAO ein chemisch und physikalisch sehr stabiles Material.

4.1.1 Herstellung von AAO-Templaten

Die Herstellung von porösen AAO-Templaten erfolgt durch eine elektrochemische Oxidation (Anodisierung) von hochreinem Aluminium in einem sauren Elektrolyt. Zum Wachstum von dicht gepackten Poren kommt es letztendlich durch ein Gleichgewicht zwischen zwei Prozessen, nämlich der Bildung von Al_2O_3 (elektrochemische Oxidation des Aluminiums) und der durch das elektrische Feld unterstützten Auflösung des Al_2O_3 im sauren Elektrolyt [71]. Nukleieren die Poren auf der Aluminiumoberfläche anfangs noch zufällig verteilt, setzt mit zunehmendem Längenwachstum der Poren bei geeignet

eingestellten Anodisierungsparametern eine selbstorganisierte hexagonale Anordnung ein [72].

Für Teile dieser Arbeit wurden die AAO-Templates selbst hergestellt. Hierfür wurde die zweistufige Anodisierung nach Masuda [73] adaptiert. Zuerst wurde eine Folie hochreinen Aluminiums (abcr, 99,9995 %) gereinigt, getempert und electropoliert. Anschließend wurde die Aluminiumfolie auf einer Seite bei einer Spannung von 40 V¹ zweimal anodisch oxidiert. Die dabei als Elektrolyt verwendete Oxalsäure (0,3 M) wurde bei einer Temperatur von ca. 5 °C gehalten. Das bei der ersten, etwa 6 h dauernden Anodisierung gewachsene Oxid wurde in einem Bad aus Chromsäure aufgelöst. Die auf der Aluminiumoberfläche nun vorhandene hexagonale Buckelstruktur führte bei der zweiten, ca. 8 h dauernden Anodisierung zu einem sofort geordneten Porenwachstum. Anschließend wurde das restliche Aluminium mit einer sauren CuCl₂-Lösung entfernt und die Porenböden mit 5 %-iger H₃PO₄-Lösung geöffnet. Es resultierten AAO-Membranen mit einem Porenabstand von $a_{\text{Pore}} = 100 \text{ nm}$, einem Porendurchmesser von $d_{\text{Pore}} \approx 50 \text{ nm}$ und einer Templatdicke von $t \approx 15 \mu\text{m}$ (siehe REM-Aufnahme in Abb. 4.1 a).

4.1.2 Kommerziell erhältliche AAO-Templates

Die eigentlich als Filtermembranen genutzten Anodisc-Membranen von Whatman bestehen ebenfalls aus porösem AAO. Der für die Filteranwendung wichtige nominelle Porendurchmesser (von 20 bis 200 nm) besteht allerdings nur in einer dünnen Schicht von ca. 1 μm . Für den Rest der etwa 50 μm dicken Membran beträgt der Porendurchmesser ca. 200 nm. Über die gesamte Länge weisen die Poren recht viele Verzweigungen auf, wie auch aus der REM-Aufnahme in Abb. 4.1 b) hervorgeht. Somit sind die Membranen von Whatman als Templat für die Herstellung von IR-Antennen mit einer Länge über 1 μm wenig geeignet.

Tabelle 4.1: Eigenschaften verschiedener AAO-Templates

Typ	d_{Pore}	a_{Pore}	t	Porendichte
Eigene Herstellung	50 nm	100 nm	15 μm	$1,15 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
Synkera	100 nm	240 nm	50 μm	$2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$
Whatman	200 nm	400 nm	50 μm	$7,22 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$

¹ Die Anodisierungsspannung bestimmt den Abstand zwischen den Poren.

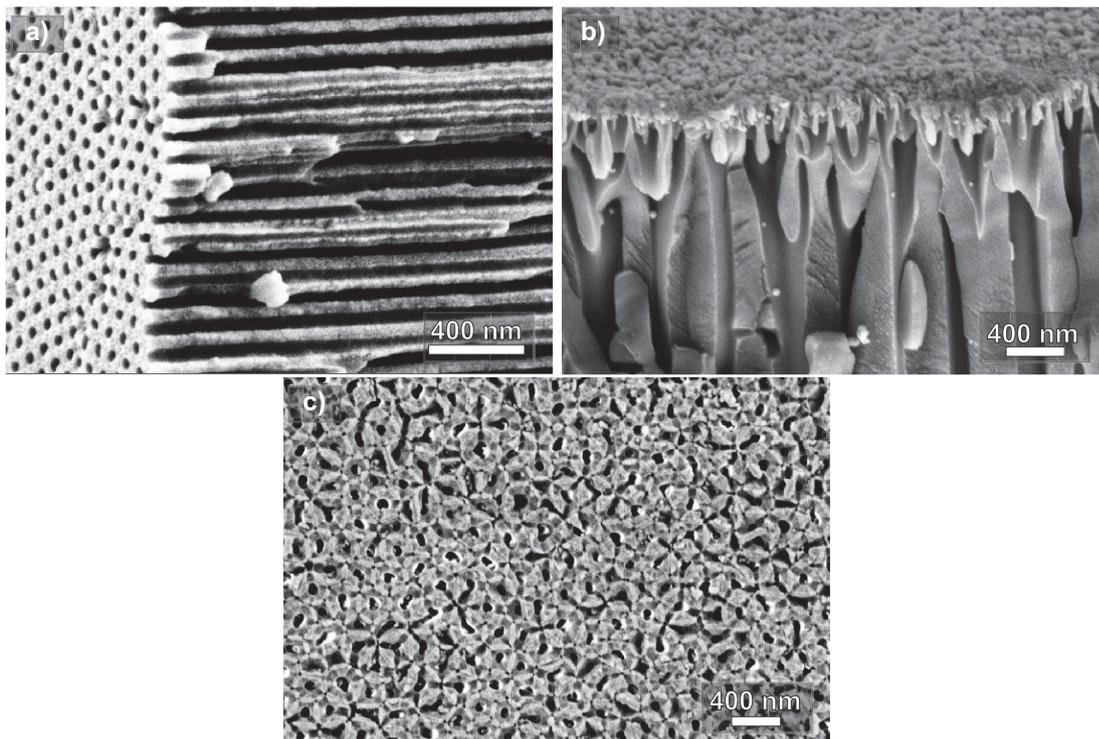


Abb. 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von a) einem selbst hergestellten AAO-Templat (Querschnitt), b) einer Whatman-Filtermembran (Querschnitt) und c) einem AAO-Templat von Synkera in Draufsicht (Spezifikationen siehe Text und Tabelle 4.1).

Bessere Ergebnisse lassen sich mit hochgeordneten AAO-Template von Synkera (Synkera Technologies, Colorado, USA) erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Template mit 100 nm Porendurchmesser, 240 nm Porenabstand und ca. 50 μm Template Dicke beschafft. In Abb. 4.1 c) wird eine REM-Aufnahme eines solchen Templates gezeigt.

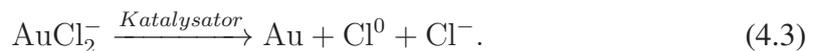
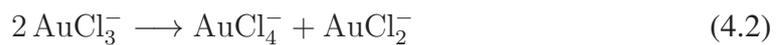
4.2 Photochemische Goldabscheidung

Das Gebiet der Photochemie beschreibt chemische Reaktionen, die durch die Einwirkung von Licht induziert werden. Die wahrscheinlich bekannteste und erfolgreichste technische Anwendung der Photochemie ist die klassische Fotografie: Ihre Grundlage wurde durch die Entdeckung von Schulze aus dem 18. Jahrhundert gelegt, dass bestimmte Silbersalze sich durch Lichteinwirkung verdunkeln [74, 75]. Seit ihrem Auf-

kommen im 19. Jahrhundert hat die Fotografie die weitere Erforschung der photochemischen Eigenschaften von Metallsalzen enorm befeuert. In jüngerer Zeit war es die Forschung auf dem Gebiet der Metallnanopartikel, die der photochemischen Reduktion von Metallsalzen eine neue Bedeutung zugewiesen hat [6, 76–78].

Prinzip

In dieser Arbeit wird für die photochemische Metallabscheidung (PCM) eine Lösung eines Salzes des Goldes, nämlich HAuCl_4 (Tetrachloroaurat) verwendet. Zwar verfügen Silbersalze über eine höhere photochemische Aktivität [79], aber dafür ist das Reaktionsprodukt im Fall des Goldes chemisch inert und damit für plasmonische Nanostrukturen wie z.B. IR-Antennen besonders interessant. Die Photoreduktion von HAuCl_4 in Lösung läuft folgendermaßen ab [78, 80]:



Nachdem HAuCl_4 -Komplexe durch Absorption eines Photons ($\lambda < \text{ca. } 540 \text{ nm}$)² angeregt wurden, werden nach Gl. (4.1) zunächst bivalente AuCl_3^- -Ionen gebildet. Diese instabilen Ionen disproportionieren dann schnell zu monovalenten AuCl_2^- -Ionen (Gl. (4.2)), wobei dieses Zwischenprodukt nun wesentlich stabiler ist – seine Lebensdauer liegt im Bereich von Minuten bis Stunden [81]. Die AuCl_2^- -Ionen würden nun zu kleinen Goldclustern agglomerieren (Keimbildung), welche durch Anlagerung weiterer Goldatome weiter wachsen würden (siehe Gl. (4.3)). Die Anlagerung an bereits vorhandene Goldoberflächen allerdings ist energetisch günstiger als die Bildung eines neuen Keimes [78], demzufolge wirkt eine Goldoberfläche als Katalysator des letzten Reaktionsschrittes in Gl. (4.3).

Die unkontrollierte Keimbildung kann verhindert werden, indem man in der Goldsalzlösung kontrolliert Goldpartikel verfügbar macht, an die sich weitere Goldatome anlagern können. Solche Keimpartikel können durch den Prozess nun gezielt wachsen gelassen werden [6, 78, 81]. Die durch die photochemische Reduktion generierten AuCl_2^- -Ionen diffundieren dann in der Lösung, bis sie auf eines der Keimpartikel stoßen, und

²Die Absorption von ultravioletten und blauen Photonen führt zu einer gelben Farbe des Goldsalzes und seiner Lösungen.

lagern sich dort an. Da die Reduktion des Metallsalzes im Rahmen einer Disproportionierung stattfindet, sind keine weiteren Chemikalien außer dem Goldsalz notwendig. Kontrolliert werden kann die Goldabscheidung vor allem über die Goldsalzkonzentration sowie über die Intensität und Wellenlänge des Lichtes. Als Lösungsmittel kam in dieser Arbeit Ethylenglykol oder Immersionsöl (Zeiss Immersol 518 F) zum Einsatz, welche beide eine optimale Transparenz bieten sowie während des Experimentes nicht verdunsten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Typen von Experimenten durchgeführt. Zum einen wurden in Kap. 5.4 gesputterte Goldkeime an den Porenöffnungen von AAO-Templaten als Metallkeime benutzt, um die Poren photochemisch mit Gold zu füllen. Zum anderen wurde Gold photochemisch an EBL-präparierten IR-Antennen abgeschieden, um die Lückengröße zwischen zwei Antennenarmen zu verringern (siehe Kap. 5.1 und 5.2). Dabei gilt es, durch Anpassung der Parameter den jeweils unterschiedlichen Anforderungen der Experimente gerecht zu werden.

Befüllung von AAO-Templaten

Ziel ist die Befüllung von nanoporösen AAO-Templaten mit Gold, um Goldnanostäbchen von einigen hundert Nanometern Länge zu produzieren. Durch die große Porendichte (siehe Tab. 4.1 auf S. 26) muss eine sehr hohe Goldsalz-Konzentration gewählt werden (bis zu 200 mM), um genügend Gold verfügbar zu machen. Auf das zu befüllende Templat (Fläche: 25 mm²) wird ein 5 µl großer Tropfen der Goldsalzlösung gegeben. Diese wird, wie in Abb. 4.2 a) illustriert, durch Kapillarkräfte in die Poren getrieben [82], sodass sie in Kontakt zu den vorher aufgesputterten Goldkeimen kommt. Anschließend beginnt die Beleuchtung der gesamten Fläche mit intensivem Weißlicht (50 - 200 mW/cm²) einer Xenonlampe (75 W, LOT-Oriel). Dieses Licht verfügt über einen signifikanten Spektralanteil im UV und im Blauen, sodass sehr viele Goldionen pro Zeiteinheit gebildet werden. Diese Goldionen werden an den aufgesputterten Goldkeimen zu elementarem Gold reduziert, sodass sich die Poren von dort ausgehend mit Gold füllen. Nach einer bestimmten Belichtungszeit (15 - 120 min) wird die Probe in Ethanol gewaschen und mit Luft trockengeblasen.

Lückenverkleinerung

Die Lückenverkleinerung stellt ganz andere Anforderungen. Hier sollen ca. 20 nm große Lücken zwischen zwei Armen einer IR-Antenne verkleinert werden. Die abzuschneiden-

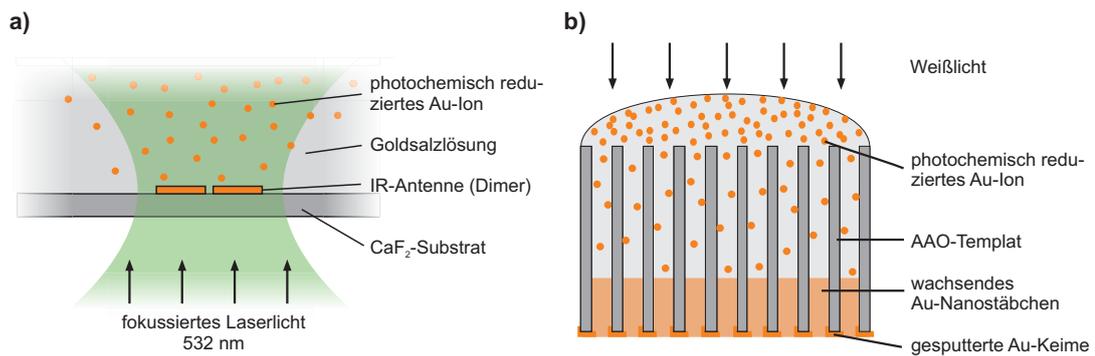


Abb. 4.2: Schemata für die zwei Typen von Experimenten, in denen für diese Arbeit die photochemische Goldabscheidung angewandt wurde: a) Befüllung von AAO-Templaten mit Gold und b) Wachstum von EBL-präparierten IR-Antennen.

de Menge an Gold ist also sehr gering und muss zudem gut kontrollierbar sein. Deshalb beträgt erstens die gewählte Goldsalzkonzentration in diesen Experimenten nur $5 \mu\text{M}$. Zweitens wird mit einem 532-nm-Laser als Lichtquelle für die photochemische Reduktion eine Wellenlänge gewählt, bei der das gelöste Goldsalz noch sehr wenig absorbiert. Somit werden, verglichen mit der AAO-Befüllung, sehr wenige Goldionen pro Zeiteinheit gebildet.

Subjekt für das photochemische Wachstum sind per Elektronenstrahlolithografie präparierte Antennendimere, die sich auf einem Substrat aus CaF_2 befinden. Dieses ist sowohl im sichtbaren (für das photochemische Wachstum) als auch im infraroten Spektralbereich (für die IR-spektroskopische Vermessung der Einzelantennen) transparent. Das Experiment ist in Abb. 4.2 b) veranschaulicht.

Für die Durchführung des Experimentes wird das zu wachsende Antennendimer zunächst im invertierten Mikroskop (Zeiss Axio Observer Z1, Objektiv 100x, NA 0.75) lokalisiert. Hierbei wird das Weißlicht des Mikroskopes mit einem Rotfilter gefiltert, um die zu diesem Zeitpunkt noch unerwünschte photochemische Reduktion zu unterdrücken. Anschließend wird durch Umklappen eines Spiegels die Lichtquelle gewechselt, und somit beginnt die Goldabscheidung durch Beleuchtung des Antennendimers mit fokussiertem Laserlicht (Leistung $90 - 200 \mu\text{W}$) für eine gewisse Zeit (30 s bis 10 min). Die Goldabscheidung an der Antenne kann während der Belichtung abgeschätzt werden, indem das am Antennendimer gestreute Laserlicht durch das Mikroskopokular beobachtet wird. Durch signifikantes Wachstum wird sich die Streuintensi-

tät während der Abscheidung vergrößern³. Da die Absorption der Lösung für 532-nm-Photonen sehr gering ist, ist das Tiefenprofil an in der Lösung deponierter Energie etwa konstant. Nichtsdestotrotz ist die Leistungsdichte im Laserfokus, also unmittelbar an der IR-Antenne, am größten, weswegen dort die meisten Goldionen gebildet werden.

Diffusion

Wie im vorigen Abschnitt bereits angedeutet, spielt die Diffusion der bei der photochemischen Reduktion von HAuCl_4 entstehenden, langlebigen Zwischenspezies (AuCl_2^-) eine tragende Rolle. Sind Metallkeime vorhanden, kommt es zur Anlagerung der Goldionen an diese. Dadurch entsteht in der Lösung ein Gradient $\partial c/\partial x$ der Goldionen-Konzentration, der gemäß dem Ersten Fick'schen Gesetz einen Diffusionsstrom J entlang der Diffusionsrichtung x antreibt:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4.4)$$

Die Diffusion führt außerdem dazu, dass nicht nur die Metallstrukturen wachsen, die im Experiment direkt beleuchtet werden. Deshalb ist es bei der Analyse und Beurteilung der gewachsenen Strukturen sehr wichtig, sich dessen bewusst zu sein und die genauen Randbedingungen des Experimentes zu berücksichtigen.

4.3 Elektrochemische Goldabscheidung

Die elektrochemische Metallabscheidung (hier durch ECM abgekürzt), auch Galvanotechnik genannt, beschäftigt sich mit der elektrochemischen Umwandlung von Metallsalzen zu Metallschichten. Das Prinzip beruht auf der Anwendung einer Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden, die sich in einem Elektrolyt⁴ befinden, der das Metallsalz enthält [83]. Die Potentialdifferenz wird derart gewählt, dass die Metallionen an der Kathode reduziert werden und sich dort ein Metallüberzug bildet. Wichtige industrielle Anwendungsgebiete sind die Mikroelektronik, der Korrosionsschutz oder die Schmuckherstellung [84].

³ Mit Hilfe dieser Technik wurden auch geeignete Startparameter für Belichtungsdauer und Intensität des Laserlichtes erkundet. Die Intensität wurde dabei mit einem Satz an Neutraldichtefiltern (ND-Filter, Thorlabs) reguliert.

⁴ Mit einem Elektrolyt ist hier ein flüssiges Material gemeint, das bewegliche Ionen enthält, die sich unter Einfluss eines elektrischen Feldes gerichtet bewegen.

Die elektrochemische Metallabscheidung ist aber auch eine preisgünstige Methode, um Nanomaterialien in porösen Templaten herzustellen. Die Bandbreite an abscheidbaren Materialien reicht dabei von Metallen [65, 67] über Halbleiter [85, 86] bis zu Polymeren [87, 88]. Der hier angewandte Prozess der Metallabscheidung soll im Folgenden beschrieben werden.

Es wird eine typische elektrochemische Zelle verwendet, die über drei Elektroden verfügt: Anode, Kathode und Referenzelektrode. In der elektrochemischen Metallabscheidung ist die Kathode die Arbeitselektrode, an der die Abscheidung stattfindet, und die Anode die Gegenelektrode (Platin, Sensortechnik Meinsberg)⁵. Die Referenzelektrode (Standard-Kalomel-Elektrode, Sensortechnik Meinsberg) wird benötigt, um das elektrochemische Potential an der Arbeitselektrode zu messen. Im potentiostatischen Modus, der in dieser Arbeit ausschließlich zur Anwendung kommt, wird damit das Potential konstant gehalten, während der Strom an der Arbeitselektrode gemessen wird. Die insgesamt geflossene Ladung ist gemäß den Faradayschen Gesetzen $Q = n \cdot z \cdot F$ (Ladungszahl z des verwendeten Ions, Stoffmenge n und Faraday-Konstante F ⁶) ein Maß für die abgeschiedene Menge an Metall. Als Spannungsversorgungs- und Messgerät dient ein IviumStat (Ivium Technologies, NL), das von einem PC angesteuert wird.

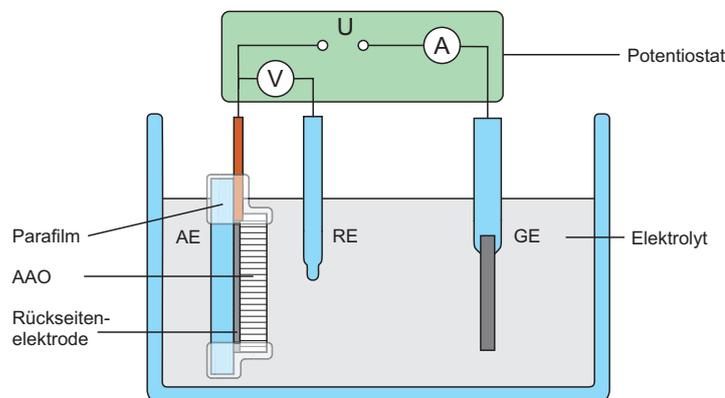


Abb. 4.3: Experimenteller Aufbau für die elektrochemische Metallabscheidung in AAO-Templaten. AE: Arbeitselektrode (Probe), RE: Referenzelektrode (Kalomel), GE: Gegenelektrode (Platin).

⁵Die Anode muss aus einem korrosionsbeständigen, edlen Metall bestehen.

⁶Die Faraday-Konstante F ist die elektrische Ladung, die nötig ist, um ein Mol einfach geladener Ionen zu reduzieren bzw. zu oxidieren und beträgt $F = 96\,485,337\text{ C/mol}$.

Um die AAO-Template für die Metallbefüllung vorzubereiten, muss zunächst eine leitfähige Elektrode ganzflächig auf eine Seite aufgetragen werden. Hierfür wird eine etwa 150 nm dicke Silberschicht per Vakuumbedampfen aufgebracht. Anschließend wird diese Metallschicht mit leitfähigem Kupfer-Klebeband kontaktiert und in einem Bad aus Silberelektrolyt (Zusammensetzung siehe Tab. 4.2) elektrochemisch verstärkt. Ziel dieses zweiten Schrittes ist es, aus der noch porösen aufgedampften Silberschicht eine stabile, dichte Silberelektrode zur Befüllung der AAO-Poren zu machen. Das AAO-Templat wird nun mit der metallisierten, kontaktierten Seite nach unten auf einen Glas-Objektträger montiert und an allen Kanten mit Parafilm abgedichtet, sodass der Elektrolyt nur noch von oben in die Poren eindringen kann. Das so vorbereitete AAO-Templat sowie die Referenz- und Gegenelektrode werden über einem Glasbehälter befestigt, der mit dem entsprechenden Metallelektrolyt gefüllt wird. Dieser Aufbau ist in Abb. 4.3 illustriert. Vor der Metallabscheidung wird durch ein manuelles, kräftiges Umrühren des Elektrolyten sichergestellt, dass sich keine Luftblasen auf der Templatoberfläche befinden. Die Metallabscheidung geschieht bei Raumtemperatur mit Metallelektrolyten auf Thiosulfat-Sulfit-Basis [89–91]. In Tabelle 4.2 werden die Zusammensetzungen der verwendeten Gold- und Silberelektrolyte angegeben. Im Ergebniskapitel 5.5 werden auf S. 67 Cyclovoltammogramme der Elektrolyte gezeigt.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der verwendeten Metallelektrolyte

Metall	Metallsalz	Thiosulfat	Sulfit
Gold	0,05 mol/l HAuCl_4	0,42 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,42 mol/l Na_2SO_3
Silber	0,1 mol/l AgNO_3 bzw. Ag_2SO_4	0,25 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,25 mol/l Na_2SO_3

Durch Anlegen einer Spannung von $-0,45 \text{ V}$ für Gold bzw. $-0,4 \text{ V}$ für Silber wird die Metallabscheidung gestartet, während derer der Prozess über den dabei fließenden Strom überwacht wird. Die Spannung wird für die vorher festgelegte Abscheidezeit konstant gehalten. Anschließend wird die Probe in deionisiertem Wasser gereinigt und steht dann zur Untersuchung oder für weitere Metallabscheidungen zur Verfügung. Für die Herstellung von segmentierten Stäbchen (z.B. Gold-Silber-Gold) in AAO-Templaten wird der Elektrolyt gewechselt und der Prozess mit entsprechend geänderten Abscheidparametern wiederholt. Dabei ist das Ziel, ein sehr schmales Silbersegment als Opfersegment zwischen zwei Goldsegmenten zu erhalten. Aus einem solchen segmentierten Stäbchen wird nach selektivem Ätzen des Opfersegmentes eine IR-Antenne, die aus

zwei durch eine sehr schmale Lücke getrennten Goldarmen besteht.

4.4 Messverfahren

4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist in dieser Arbeit eine wichtige Untersuchungsmethode. Mit ihrer Hilfe werden die selbst hergestellten oder zugekauften AAO-Template charakterisiert, aber auch die per elektrochemischer Metallabscheidung hergestellten Nanoantennen sowie die mittels photochemischer Metallabscheidung befüllten AAO-Template. Durch die Auflösung von ca. 20 nm ist in vielen Fällen eine gute Untersuchung der Partikelmorphologien möglich.

Für Aufnahmen des Querschnittes von AAO-Template (gefüllt und ungefüllt) wurde ein Template auseinandergebrochen und ein Stück davon hochkant, mit nach oben zeigender Bruchkante, mit Silber-Leitlack auf einen REM-Probenhalter aufgeklebt. Anschließend wurde durch Sputtern eine sehr dünne leitfähige Schicht aus AuPd oder PtPd aufgebracht, um eine Aufladung der Probe während der Aufnahme zu unterbinden. Für die Darstellung der in AAO gewachsenen Nanopartikel ohne das Template geht man dagegen folgendermaßen vor: Das gefüllte Template wird mit der Elektrode bzw. Metallkeimschicht nach unten mit Leitlack auf ein Stück Silizium aufgeklebt. Anschließend wird das AAO durch ein einstündiges Bad in 1 M Natriumhydroxidlösung (NaOH) aufgelöst. Die im Template gewachsenen Partikel stehen nun je nach Größe mehr oder weniger aufrecht auf der Probe und können im REM abgebildet werden.

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde in einem Zeiss Neon 40 (Fraunhofer IKTS-MD) oder einem Zeiss Gemini Supra 40VP (TU Dresden, IAVT) durchgeführt. Es wurde meist bei recht niedrigen Beschleunigungsspannungen von 3-5 kV gearbeitet, um Aufladungseffekte, vor allem bei grundsätzlich nicht leitfähigen Proben wie AAO, gering zu halten. Als Detektoren kamen entweder der InLens-Detektor oder der Sekundärelektronendetektor zum Einsatz. Mit letzterem erhält man, da er seitlich schräg auf die Probe gerichtet ist, einen höheren Topographiekontrast [92].

4.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kam in dieser Arbeit bei der Charakterisierung segmentierter Stäbchen zum Einsatz. Für sämtliche TEM-Abbildungen wurde ein Zeiss Libra 200 im *scanning* TEM-Modus (STEM) verwendet, bei dem, ähnlich

wie im REM, der Elektronenstrahl fokussiert die Probe abstrahlt und die Elektronen (in Transmission) detektiert werden. Zur Probenvorbereitung wurde zunächst eine wässrige Dispersion der zu untersuchenden Nanostäbchen hergestellt (s. Anhang). Per drop-casting wurden anschließend Nanostäbchen auf TEM-Membranen aus Si_3N_4 (Membrandicke 200 nm, Membranfläche $0,75 \times 0,75 \text{ mm}^2$, Plano GmbH) aufgetragen.

Mit TEM ist es möglich, die Breite des Opfersegmentes vor dessen Entfernen zu bestimmen. Dafür wird ein Dunkelfeld-STEM-Modus benutzt, der zu einem Massezahlkontrast⁷ und damit zu einem Kontrast zwischen den Elementen Gold und Silber führt. Natürlich kann auch die nach dem Ätzen des Opfersegmentes entstandene Lücke abgebildet und ganz allgemein die Partikelmorphologie untersucht werden. Zudem kann im TEM eine EDX-Elementanalyse⁸ mit wenigen nm Auflösung durchgeführt werden.

4.4.3 Optische Transmissionsspektroskopie

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von per PCM befüllten AAO-Templaten – vor allem zur Detektion plasmonischer Anregungen – wurde ein einfacher spektroskopischer Aufbau (in Abb. 4.4 illustriert) verwendet. Weißlicht (75 W Xenonbogenlampe, LOT-Oriel) wurde mit einer Linse auf eine optische Multimode-Faser fokussiert. In diesem Strahlengang wurde die Probe platziert, wobei der Beleuchtungsfleck kleiner als 0,5 mm war. Das durch die Probe transmittierte Licht wurde durch die optische Faser aufgesammelt und mit einem Spektrometer (Andor) analysiert. Als Referenz für die Berechnung der Extinktion diente das Transmissionsspektrum eines leeren AAO-Templates.

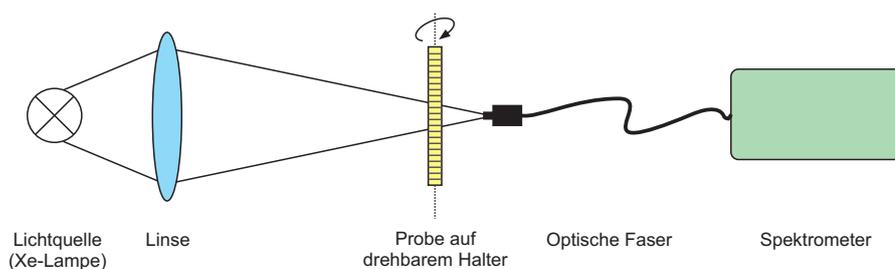


Abb. 4.4: Experimenteller Aufbau für die optische Transmissionsspektroskopie an befüllten AAO-Templaten

⁷ Es wird ein HAADF-Detektor benutzt, der die in einem großen Winkel zum Primärstrahl gestreuten Elektronen misst.

⁸ EDX steht für *energy dispersive X-ray spectroscopy*, energiedispersive Röntgenspektroskopie.

4.4.4 Mikroskopische Infrarotspektroskopie

Die Effekte, die bei der Wechselwirkung von Metallnanostrukturen mit Licht auftreten (zum Beispiel Absorption, Reflektion und Streuung) sind zentrale Wesensmerkmale für die oberflächenverstärkte Spektroskopie. Andererseits sind diese Effekte auch wichtige Werkzeuge zur Charakterisierung der Strukturen. Mit der mikroskopischen Infrarotspektroskopie gelingt es besonders gut, Zugang zu den optischen Eigenschaften von Gold-Nanoantennen und damit ein tieferes Verständnis für diese Strukturen zu erhalten.

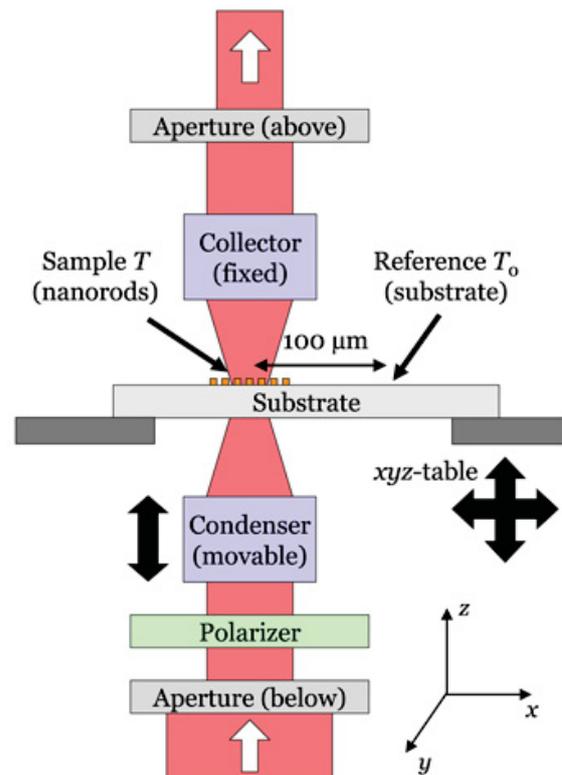


Abb. 4.5: Optischer Lichtweg für die IR-Transmissionsmessungen. Die Positionen von Proben- (T) und Referenz-Messungen (T_0) werden durch ein Verfahren der Probe in der xy -Ebene angesteuert. Der typische Abstand zwischen den zwei Messpositionen beträgt etwa $100\ \mu\text{m}$. Übernommen aus [93].

Die IR-optische Charakterisierung der IR-Antennen wurde am Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg durch die Gruppe von A. Pucci an einem kommerziellen IR-Mikroskop (Bruker Hyperion 1000) vorgenommen. In Abb. 4.5 wird die für die Messungen genutzte Transmissionsgeometrie gezeigt. Das IR-Licht wird dabei mit einem Schwarzschildobjektiv⁹ (Kondensator) auf die Probe fokussiert, die sich auf einem computergesteuerten xyz -Positioniertisch befindet, mit dessen Hilfe sich die

⁹refraktives Objektiv, 36-fache Vergrößerung, $NA = 0.5$

Probe auf 1 μm genau verfahren lässt. Nach Passieren der Probe wird das Licht durch das Kollektor-Objektiv eingesammelt und in einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer (Bruker Tensor 27 mit Flüssigstickstoff-gekühltem MCT-Detektor) spektral analysiert.

Um Einflüsse der Umgebung und des Substrates möglichst auszuschließen, wird jedes Spektrum T einer IR-Antenne auf ein Spektrum T_0 des reinen Substrates normiert. Man erhält dadurch ein relatives Transmissionsspektrum $T_{\text{rel}}(\nu)$:

$$T_{\text{rel}}(\nu) = \frac{T(\nu)}{T_0(\nu)}. \quad (4.5)$$

5 Ergebnisse

Metallstrukturen mit sehr schmalen Lücken können als Antennen für infrarotes Licht wirken und so das elektrische Feld lokal deutlich verstärken. In Kapitel 3 wurde bereits aufgezeigt, dass viele aus der Literatur bekannte Methoden bei der Herstellung solcher Strukturen mit Limitationen behaftet sind. Deshalb werden in dieser Arbeit neue, alternative Techniken untersucht, um IR-Antennen für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie (SEIRS) herzustellen:

Zunächst werden elektronenstrahlolithographisch hergestellte Dimerantennen (mit auflösungsbegrenzter Lücke zwischen den Antennenarmen) zur Verkleinerung der Lücke durch photochemisches Wachstum manipuliert. Die zuerst großflächig an Antennenfeldern erprobte Methode (Abschnitt 5.1) wird dann derart verbessert, dass eine Manipulation und Charakterisierung einzelner Antennendimere inklusive einer Abschätzung der erreichten Lückengröße möglich wird (Abschnitt 5.2). In Abschnitt 5.3 kann anhand dieser Proben gezeigt werden, dass die SEIRA-Signalverstärkung mit kleiner werdenden Lücken tatsächlich wächst – das ist vor allem für das Verständnis der Wirkung der Antennen nützlich.

Da diese (serielle) Art der Antennenherstellung für eine anwendungsnahe Massenfertigung noch nicht geeignet ist, wird in Abschnitt 5.4 eine Methode der parallelen Herstellung evaluiert. Dabei werden Aluminiumoxid(AAO)-Template photochemisch mit Gold befüllt und somit Gold-Nanostäbe hergestellt. Es stellt sich aber heraus, dass sich für eine SEIRA-Anwendung wesentlich besser geeignete Antennen synthetisieren lassen, indem AAO-Template elektrochemisch mit Metallen gefüllt werden. In Abschnitt 5.5 wird vor allem untersucht, wie auf diese Weise effizient Dimerantennen mit einer schmalen Lücke hergestellt werden können.

5.1 Photochemische Manipulation von IR-Antennenfeldern

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, haben IR-Nanoantennen mit einer sehr schmalen Lücke ein großes Potential für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie (SEIRA). Die kontrollierte Herstellung solcher Strukturen, vor allem in einem parallelen Prozess für großskalige Substrate, ist jedoch eine Herausforderung. Im Folgenden wird ein *proof-of-*

concept-Experiment vorgestellt, in dem es gelungen ist, mittels großflächiger photochemischer Metallabscheidung (PCM) auf Feldern von EBL-präparierten IR-Antennen den mittleren Abstand der Antennen voneinander zu verringern. Dadurch konnten die optischen Eigenschaften ebendieser Antennen manipuliert werden. Dies stellt einen ersten Schritt zur gezielten Lückenverkleinerung mit Hilfe der PCM dar. Der folgende Abschnitt basiert auf [94].

5.1.1 Experimentelles Verfahren

Elektronenstrahlithografie

Die Felder von Gold-Nanostäben (IR-Antennen) mit einer Größe von je $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ wurden per Elektronenstrahlithografie (EBL) in der Fertigungsanlage MANA am NIMS, Tsukuba, Japan, auf mit nativem Oxid bedeckten Silizium-Substraten hergestellt [95]. Jedes Array besteht aus quaderförmigen IR-Antennen (Querschnitt: Breite $w \approx 120 \text{ nm}$ und Höhe $h \approx 100 \text{ nm}$), die in parallelen Linien angeordnet sind und durch eine Lücke von ca. 40 nm zwischen den spitzen Enden getrennt sind (s. Abb. 5.1 a). Der Abstand d_y zwischen den Linien beträgt $5 \mu\text{m}$, um eine Kopplung der Plasmonen in dieser Richtung zu vermeiden. Es wurden Antennen mit unterschiedlichen Längen L gefertigt, die nachfolgenden Ergebnisse beziehen sich aber, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Antennen der Länge $L = 700 \text{ nm}$.

Mikroskopische Infrarotspektroskopie

Spektroskopische IR-Transmissionsmessungen wurden an dem in Kap. 4.4.4 beschriebenen, kommerziellen IR-Mikroskop vorgenommen. Dabei fiel das IR-Licht senkrecht ein und war parallel zur Längsachse der IR-Antennen polarisiert, um gezielt die longitudinalen Plasmonen anzuregen. Für alle Messungen wurde eine runde Blende mit $33,3 \mu\text{m}$ Durchmesser in der Fokalebene des Mikroskopes benutzt, sodass stets eine Vielzahl von Antennen zum Signal beitrug. Die IR-Spektren wurden mit jeweils mindestens 300 Scans und einer Auflösung von 8 cm^{-1} in einem Spektralbereich von 1000 bis 7000 cm^{-1} ($\lambda = 10 \mu\text{m}$ bis $\lambda = 1,4 \mu\text{m}$) aufgenommen.

Photochemische Metallabscheidung

Für das photochemische Wachstum der Antennen wurde eine 1 mM Lösung von HAuCl_4 in Immersionsöl (Cargille #1160) verwendet. Hiervon wurden $20 \mu\text{l}$ auf die

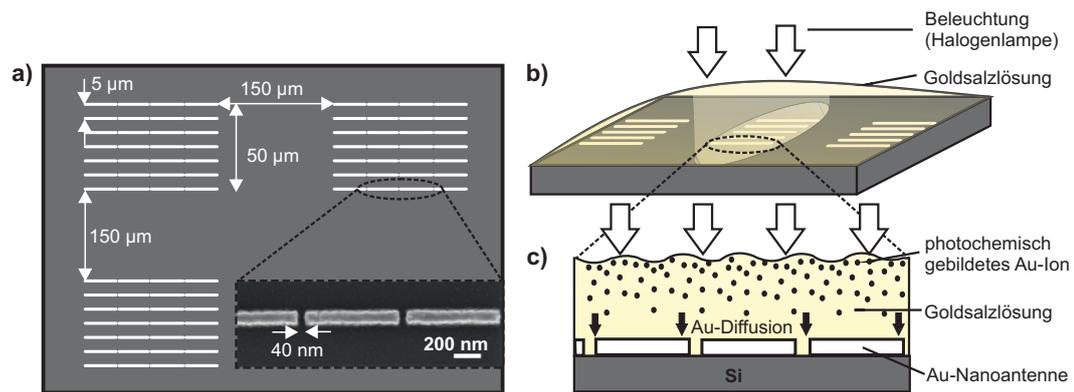


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des Wachstumsexperimentes. a) Probenlayout mit mehreren EBL-präparierten Nanoantennenfeldern. Die REM-Aufnahme zeigt einzelne Nanoantennen mit einer Lücke von $40\ \text{nm}$. b) Die Probe, mit Goldsalzlösung bedeckt, wird im IR-Mikroskop montiert. Mit der Halogenlampe des Mikroskopes wird ein bestimmtes Feld beleuchtet. c) Goldionen bilden sich, diffundieren zu den Nanoantennen und lagern sich dort an.

Probe aufgetragen, die sich auf dem XYZ-Verfahrtisch im IR-Mikroskop befand. Bedingt durch das undurchsichtige Si-Substrat war nur eine Beleuchtung von oben möglich. Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe (Nikon, $100\ \text{W}$), womit jeweils, wie in Abb. 5.1 b) gezeigt, ein ganzes Antennenfeld großflächig beleuchtet wurde. Für das Auffinden des jeweiligen Feldes im Mikroskop kam ein Farbfilter zum Einsatz, um den kurzwelligen, die photochemische Reduktion auslösenden Spektralanteil des Lichtes herauszufiltern (siehe Abschnitt 4.2).

Durch die Beleuchtung mit ungefiltertem Halogenlicht kommt es zu einer Bildung von Goldionen, deren finale Reduktion zu elementarem Gold an vorhandenen Goldoberflächen, also den IR-Antennen, stattfindet. Dieser Vorgang wurde bereits in Kap. 4.2 ausführlich beschrieben. Nach der Belichtung wurde die Probe in Ethanol gewaschen und für eine IR-Transmissionsmessung wieder im IR-Mikroskop montiert. Ein Belichtungsschritt und die anschließende spektrale Messung, mit welcher evaluiert wird, wie sich das Wachstum auf die IR-optischen Eigenschaften ausgewirkt hat, werden als ein Wachstumsschritt bezeichnet. Dieser Vorgang wurde im Experiment mehrere Male iteriert.

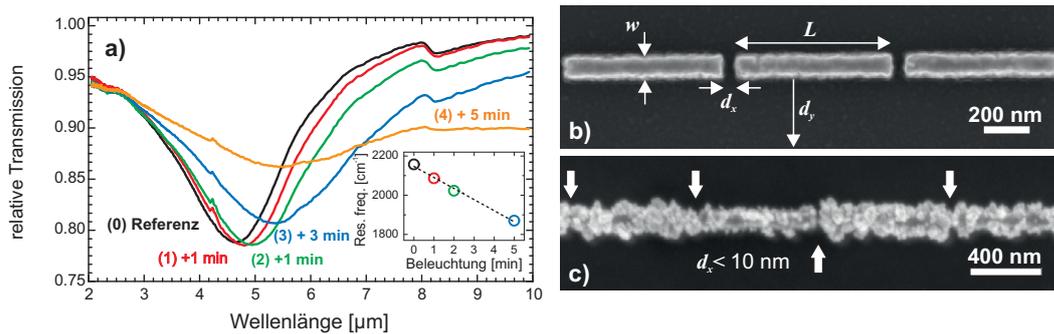


Abb. 5.2: a) Entwicklung der relativen Transmission eines Nanoantennenfeldes während verschiedenen Wachstumsschritten und jeweilige Resonanzposition in der Einfügung, b) REM-Aufnahmen von drei Stäbchen im Feld vor Aufnahme des ersten Spektrums und c) nach Aufnahme des letzten Spektrums. Pfeile nach unten: Zusammengewachsene Lücken; Pfeil nach oben: noch sichtbare Lücke. Geometrische Dimensionen siehe Abschnitt 5.1.1.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden drei nachfolgende Wachstumsschritte durchgeführt, wobei jeweils ein Spektrum der longitudinalen Plasmonresonanz des Feldes aufgenommen wurde. In Abb. 5.2 sind die Spektren gezeigt. Spektrum (0) zeigt die Transmission vor der Belichtung, Spektrum (1) nach 1 min, Spektrum (2) nach 2 min und Spektrum (3) nach 5 min Belichtung. Schließlich wurde Spektrum (4) nach 5 min Belichtung eines ca. 150 μm entfernten Feldes gemessen, um die örtliche Selektivität der Metallabscheidung zu testen.

Betrachtet man nun die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.2 b) und c), so ist eine Verringerung der Lückengröße durch die PCM deutlich sichtbar. Wie erwartet scheidet sich kein Gold direkt auf dem Silizium-Substrat ab. Die Selektivität des Prozesses ist also sehr gut.

Beim Blick auf die Spektren in Abb. 5.2, angefangen beim Referenzspektrum vor der Metallabscheidung, ist erkennbar, dass sich die longitudinale Resonanz wie erwartet zu längeren Wellenlängen verschiebt. Schließlich werden mit fortschreitender Belichtung die Lücken zwischen einzelnen Antennen kleiner, womit die Kopplung zunimmt (vgl. S. 14 f.). In der Zusatzgrafik in Abb. 5.2 a ist ersichtlich, dass die Resonanzfrequenz in guter Näherung linear von der Belichtungsdauer abhängt. Dies zeigt, dass eine gezielte Manipulation der optischen Eigenschaften möglich ist.

Eine genauere Analyse der Spektren offenbart, dass die Extinktion während des 1.

und 2. Schrittes zunimmt. Dies liegt zunächst an dem durch die Metallabscheidung zunehmenden Partikelvolumen. Während des 3. und 4. Schrittes aber nimmt die Extinktion wieder ab und die Plasmonresonanz verbreitert sich. Dafür gibt es mehrere Gründe: Durch die kleiner werdenden Lücken steigt die Kopplung¹ zwischen einzelnen Antennen, womit sich die im Fernfeld messbare Absorption verringert [35, 39]. Zudem vereinigen sich einzelne Antennen der Länge L zu Antennen der Länge $2L$, $3L$ usw., wie im REM-Bild 5.2 c) zu sehen ist: Es gibt leitfähige Verbindungen, aber auch noch sichtbare Lücken. Somit verringert sich die Intensität in der Hauptresonanz, die zur Ausgangslänge L gehört, und die Intensität der doppelt so langen Antennen, die etwa bei der doppelten Wellenlänge erwartet wird (die Resonanzwellenlänge ist bei vernachlässigter Kopplung proportional zur Antennenlänge L [35, 39]), sollte steigen. Die $2L$ -Resonanz tritt hier nicht auf, konnte aber bei Antennen mit kürzerer Ausgangslänge als 700 nm beobachtet werden [93].

Obwohl im 4. Schritt nicht das spektral vermessene, sondern ein in lateraler Richtung $150\ \mu\text{m}$ entferntes Feld beleuchtet wurde, unterscheiden sich die Spektren 3 und 4 deutlich. Das bedeutet, dass Goldionen aus dem beleuchteten Bereich herausdiffundieren. Da Diffusionsprozesse immer entlang des Konzentrationsgradienten stattfinden (Fick'sches Gesetz, Abschnitt 3), in diesem Fall also auch in lateraler Richtung, ist dies nur folgerichtig, schränkt aber die Selektivität, mit der bestimmte Strukturen bearbeitet werden können, ein.

Durch die PCM erhalten die vorher glatten lithographischen Goldstäbe eine recht grobkörnige Oberflächenmorphologie. Diese Rauigkeit beeinflusst die optische Fernfeldantwort aber erwiesenermaßen kaum [27, 96].

5.1.3 Fazit

In diesen Experimenten konnte gezeigt werden, dass die photochemische Lückenverkleinerung an per EBL präparierten IR-Antennen funktioniert und Lücken unterhalb des Auflösungslimits der EBL generiert werden konnten. Es traten jedoch verschiedene Probleme auf: Die unfokussierte, großflächige Beleuchtung von oben, mit welcher ein sehr großes Volumen der Goldsalzlösung beleuchtet wird, ist die wahrscheinliche Ursache für eine diffusionsgeschuldete mangelnde Selektivität beim Bearbeiten unterschiedlicher Strukturen. Zudem ist das Wachstum innerhalb eines Antennenfeldes inhomogen, weswegen keine Korrelation zwischen Beleuchtungsdauer und Lückengröße

¹ Dieser Effekt ist umso stärker, je kleiner die Lücken werden und dominiert deswegen beim 1. und 2. Schritt noch nicht.

möglich ist. Die Inhomogenität des Wachstums führt außerdem zu einer spektralen Verbreiterung der Resonanz des gemessenen Antennenensembles.

Um die Resultate der photochemischen Lückenverkleinerung zu verbessern, bieten sich somit folgende Modifikationen an Verfahren und Probe an:

- Ein sowohl im infraroten wie im sichtbaren Spektralbereich transparentes Substrat wie CaF_2 ermöglicht eine Beleuchtung von unten und somit eine Fokussierung des Laserlichtes auf *einzelne* Dimerantennen durch das Substrat hindurch, wenn ihr Abstand untereinander groß genug ist.
- Mit der Beleuchtung einzelner Dimerantennen wird ein gezieltes Wachstum und gleichzeitig die IR-optische Charakterisierung jeder einzelnen Antenne ermöglicht.
- Somit ist eine Korrelation zwischen Wachstumsbedingungen und spektralen IR-optischen Eigenschaften möglich. Die Umsetzung dieser Modifikationen wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.2 Photochemische Manipulation von IR-Einzelantennen

Im vorherigen Abschnitt wurde die photochemische Metallisierung auf IR-Antennenfeldern angewandt. Da die so bearbeiteten Antennenfelder großflächig IR-spektroskopisch vermessen wurden, trat eine deutliche spektrale Verbreiterung durch inhomogenes Wachstum auf. Obwohl vermutlich sehr kleine Lücken < 10 nm entstanden sind, konnten die IR-optischen Eigenschaften solcher Antennen nicht bestimmt werden. Ein fundiertes Wissen über die plasmonischen Moden und ihr spektrales Verhalten ist jedoch wichtig, um die photochemische Metallabscheidung gut kontrollieren und verlässlich anwenden zu können. Deshalb wird das Prinzip der PCM nun auf einzelne Dimerantennen aus zwei Antennenarmen mit einer schmalen Lücke übertragen. Damit kann man den durch PCM hervorgerufenen spektralen Veränderungen und auftretenden Moden genau folgen und ihre Entstehung aufklären. Dieser Abschnitt basiert auf der Publikation [97], welche im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Kirchhoff Institut für Physik an der Universität Heidelberg entstand.

5.2.1 Experimentelles Verfahren

Elektronenstrahlithografie

Felder von Gold-Nanoantennen wurden per EBL auf Calciumfluorid (CaF_2) hergestellt wie in [97] angegeben. CaF_2 ist im infraroten wie im sichtbaren Spektralbereich transparent und ermöglicht damit sowohl die Beleuchtung für die PCM als auch die IR-Transmissionsmessungen durch das Substrat hindurch. Auf der Probe wurden Gruppen von IR-Antennen präpariert, wobei jede Gruppe aus sechs Dimerantennen und drei einzelnen Antennen besteht, die alle quadratische Querschnitte ($w \approx h \approx 60$ nm) und dieselbe initiale Länge von $L \approx 1460$ nm aufweisen. Die Lücke zwischen den Dimerantennen beträgt 20 nm, was die kleinstmögliche Lückengröße ist, die reproduzierbar mit EBL hergestellt werden konnte [93]. Innerhalb einer Gruppe beträgt der Abstand zwischen den Antennen bzw. Dimeren sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung ca. 30 μm , was eine plasmonische Kopplung ausschließt und die IR-optische Charakterisierung jeder einzelnen Antenne ermöglicht.

Photochemische Metallabscheidung

Für das photochemische Wachstum der einzelnen Antennen, welches in Abb. 5.3 a auf S. 46 illustriert ist, wurde eine 5 μM Lösung von HAuCl_4 in Ethylenglykol (99,9 %) ver-

wendet. Die Probe wurde auf dem XY-Piezoverfahrtisch eines inversen Mikroskopes (Zeiss Axio Observer Z1) montiert und von einem 20 μl -Tropfen der Goldsalzlösung bedeckt. Die Belichtungsdauern für die PCM variierten zwischen 0,5 und 10 min bei zwei verschiedenen Intensitäten des Laserlichtes (90 und 180 μW , $\lambda = 532 \text{ nm}$). Das Laserlicht wurde mit dem Mikroskopobjektiv (100-fache Vergrößerung, $\text{NA} = 0,75$) fokussiert, wobei der Fokus in der Vertikalen (z-Richtung) um ca. 1 μm verschoben war, um eine Beleuchtung der kompletten Antenne bzw. des kompletten Dimers sicherzustellen. Nach der Belichtung einer Antenne wurde der Laserstrahl unterbrochen und eine neue Antenne aufgesucht, um wiederum diese zu belichten. Nach der photochemischen Behandlung wurde die Probe mit Ethanol abgespült und im Luftstrahl getrocknet.

Mikroskopische Infrarotspektroskopie

Spektroskopische IR-Transmissionsmessungen wurden an dem in Kap. 4.4.4 beschriebenen, kommerziellen IR-Mikroskop vorgenommen. Dabei fiel das IR-Licht senkrecht ein und war parallel zur Längsachse der IR-Antennen polarisiert, um gezielt die longitudinalen Plasmonen anzuregen. Die Messfläche, durch runde Lochblenden definiert, hatte einen Durchmesser von 16,7 bzw. 8,3 μm in der Fokalebene und wurde auf eine einzelne Antenne bzw. eine einzelne Dimerantenne zentriert. Die IR-Spektren wurden mit jeweils mindestens 40 000 Scans und einer Auflösung von 4 bzw. 8 cm^{-1} in einem Spektralbereich von 800 bis 7000 cm^{-1} ($\lambda = 12,5 \mu\text{m}$ bis $\lambda = 1,4 \mu\text{m}$) aufgenommen.

Es wurden von jeder Antenne jeweils ein Spektrum vor und nach der PCM aufgenommen, um einerseits Antennen mit Präparationsdefekten zu identifizieren, die unbrauchbar sind, und andererseits für jede Antenne die Auswirkung der PCM auf die IR-optischen Eigenschaften genau quantifizieren zu können.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die in den IR-Spektren auftretenden Moden beschrieben sowie ihre Herkunft und Entwicklung während des photochemischen Metallabscheidungsprozesses diskutiert.

In Abb. 5.3 sind ausgewählte IR-Extinktionsspektren einzelner Nanoantennen und zugehörige REM-Aufnahmen vor (i) und nach (ii) der PCM gezeigt sowie REM-Bilder von Dimer-Nanoantennen mit (iii) und ohne Lücke (iv). In letzterem Fall sind die Dimer während der PCM zusammengewachsen. Wie im vorherigen Experiment (Abschnitt 5.1) beobachtet, wird die Oberfläche der Antennen durch die PCM sehr körnig, was aber

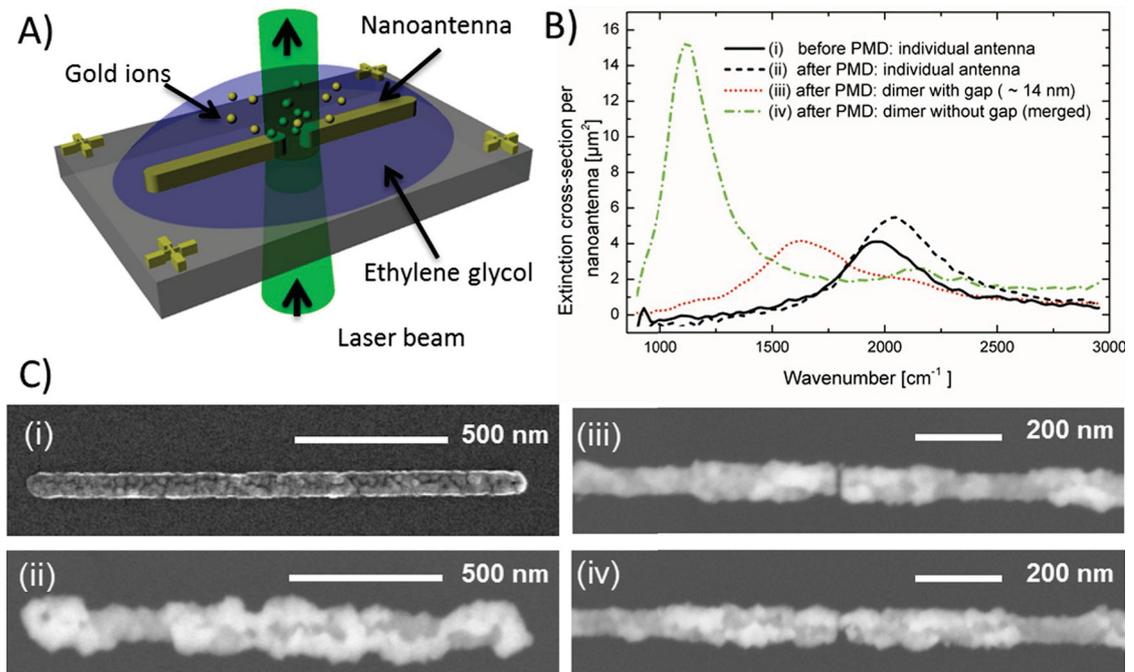


Abb. 5.3: a) Illustration der photochemischen Metallabscheidung (PCM) auf lithographisch präparierten Dimerantennen. b) Gemessener Extinktionsquerschnitt verschiedener Einzelantennen und Dimerantennen und c) dazugehörige REM-Aufnahmen – Beschreibung siehe Text. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [97].

für die optischen Fernfeldeigenschaften nur eine geringe Rolle spielt². Das Nahfeldverhalten kann aber stark von der Rauigkeit abhängen [98].

Betrachtet man in Abb. 5.3 zunächst den spektralen Extinktionsquerschnitt einer unbehandelten Einzelantenne (i), findet man die Fundamentalresonanz bei etwa 1900 cm^{-1} . Nach der PCM (ii) hat sich die Resonanz durch eine Zunahme von Breite und Höhe zu höheren Energien verschoben. Diese Verschiebung stimmt mit der Theorie überein, die eine Blauverschiebung bei Abnahme des Aspektverhältnisses³ voraussagt [99], ebenso wie die Zunahme der Extinktion durch das vergrößerte Goldvolumen (siehe Abschnitt 2.2.2) erklärt wird. Bei der Dimerantenne hingegen, deren Lücke durch PCM schon auf 14 nm verkleinert wurde (iii), ist die Resonanz gegenüber der photochemisch gewachse-

² Für sehr kleine Lücken (wenige nm oder noch geringer) gilt dies allerdings nicht mehr, da dann die Rauigkeit die exakte Struktur an der Stelle bestimmt, an der sich die Antennenarme am nächsten sind.

³ Durch das homogene Wachstum der stabförmigen Antennen in alle Raumrichtungen (außer in Richtung Substrat) wird das Aspektverhältnis kleiner.

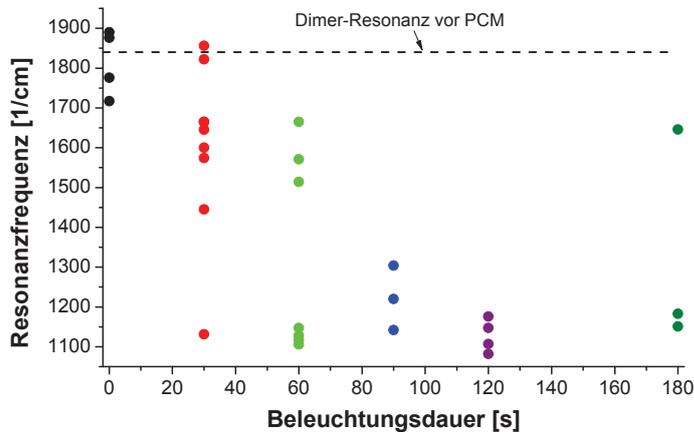


Abb. 5.4: Fundamentale Resonanzfrequenzen von IR-Antennen, die bei der PCM verschiedenen Belichtungsdauern ausgesetzt wurden.

nen Einzelantenne⁴ (ii) zu kleineren Wellenzahlen verschoben und in ihrer maximalen Extinktion erniedrigt [35, 39]. Dies ist durch das einfache Modell gekoppelter Dipole (inklusive Retardierung) erklärbar [39], welches in Abschnitt 2.3 eingeführt wurde. Die Rotverschiebung hat demnach ihre Ursache in der durch Kopplung verringerten Rückstellkraft der Schwingung. Der lineare Zusammenhang zwischen Länge einer einzelnen stabförmigen Antenne und ihrer Resonanzwellenlänge [35, 96, 100] führt dazu, dass die Resonanzfrequenz der Dimerantenne nach dem Zusammenwachsen (iv) etwa halb so groß ist wie die der einzelnen Antenne (ii).

In Abb. 5.4 werden die gemessenen fundamentalen Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit von der Beleuchtungsdauer der jeweiligen Antenne dargestellt. Man sieht, dass auch nicht belichtete Antennen ihre Resonanzfrequenz verändern. Nach 30 s und 60 s sind die Resonanzen sehr breit verteilt und es finden sich einzelne Antennen, deren Resonanzen bereits im Bereich zusammengewachsener Dimerantennen befinden. Nach 120 s kann davon ausgegangen werden, dass alle Dimere zusammengewachsen sind.

Dieses Ergebnis bedeutet, dass auch bei der Manipulation einzelner Antennen die Diffusion dazu führt, dass nicht belichtete Antennen (trotz des relativ großen Abstandes von 30 μm) wachsen.

Das erste Zwischenfazit lautet, dass die IR-Mikrospektroskopie nützlich ist, um komplementär zu bildgebenden Verfahren wie REM und AFM (*atomic force microscopy*, Atomkraftmikroskopie) Zugang zu Informationen über den Abstand zwischen den Antennenarmen zu erhalten und damit den photochemischen Abscheideprozess zu verfolgen und zu charakterisieren. Dies ist wichtig, da die Auflösung von gängigen Ras-

⁴ welche die gleiche Länge hat wie je ein Arm der Dimerantenne

terelektronenmikroskopen zu gering ist, um die in diesen Experimenten entstehenden Lückengrößen zu vermessen. Die Beurteilung der Lückengröße erfolgt deshalb über den Vergleich von gemessenen mit per FDTD⁵ simulierten IR-Spektren.

Analyse der auftretenden plasmonischen Moden

In Abb. 5.5 a und b ist eine Auswahl von Extinktionsspektren einzelner Dimerantennen im Vergleich mit dem einer einzelnen Antenne dargestellt, wobei jedes Spektrum zu jeweils einem bestimmten Dimer gehört. Die Spektren sind nach der finalen Position der Fundamentalresonanz $l=1$, welche an der größten Extinktion erkennbar ist, geordnet und ausdrücklich nicht nach den Parametern der jeweiligen photochemischen Abscheidung. Aus der Resonanzfrequenz der Dimerantennen kann die Lückengröße bestimmt werden, da sich die Resonanz mit kleiner werdender Lücke, also zunehmender Kopplung, zu geringeren Frequenzen verschiebt (vgl. S. 14 f.). Während die einzelne Antenne (single rod) eine Resonanz bei etwa 2100 cm^{-1} zeigt, entsteht in den Spektren der Dimerantennen eine zweite, schwächere Resonanz bei höherer Energie, wenn die Lücke kleiner wird. Wenn die IR-Spektren unter schrägem Lichteinfall aufgenommen werden (siehe Abb. 5.6 auf S. 50), wird die zweite Resonanz intensiver, was darauf schließen lässt, dass es sich um eine unter idealen Bedingungen nicht anregbare Mode handelt. Deshalb wird diese Mode der antibindenden Kombination der Fundamentalmoden von beiden die Antenne konstituierenden Armen zugeordnet und als $l=1a$ bezeichnet. Folglich ist $l=1b$ dann die bindende Mode.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Mode $l=1a$, die idealerweise gar kein Gesamtdipolmoment hat und deshalb als „dunkle Mode“ bezeichnet wird, nur angeregt werden kann, wenn entweder die Symmetrie der Struktur [37, 96, 101] oder die Symmetrie der Anregung [38, 102] gestört ist. In diesem Experiment kann eine leichte Verkipfung der Probe, vor allem aber die nicht perfekte (körnige) Struktur der mit PCM bearbeiteten Dimerantennen zum Symmetriebruch beitragen. Außerdem ist bekannt, dass nur sehr schmale Lücken $< 20\text{ nm}$ zu einer ausreichend großen energetischen Aufspaltung zwischen bindender und antibindender Mode führen [103, 104]. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit der hier angewandten Methode der PCM die Präparation sehr kleiner Lücken erfolgreich war.

Beim Blick auf Abb. 5.5 b, den höherenergetischen Teil der Spektren, ist erkennbar, dass auch die $l=2$ -Mode der Einzelantenne für Dimerantennen mit genügend kleinen

⁵ finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich

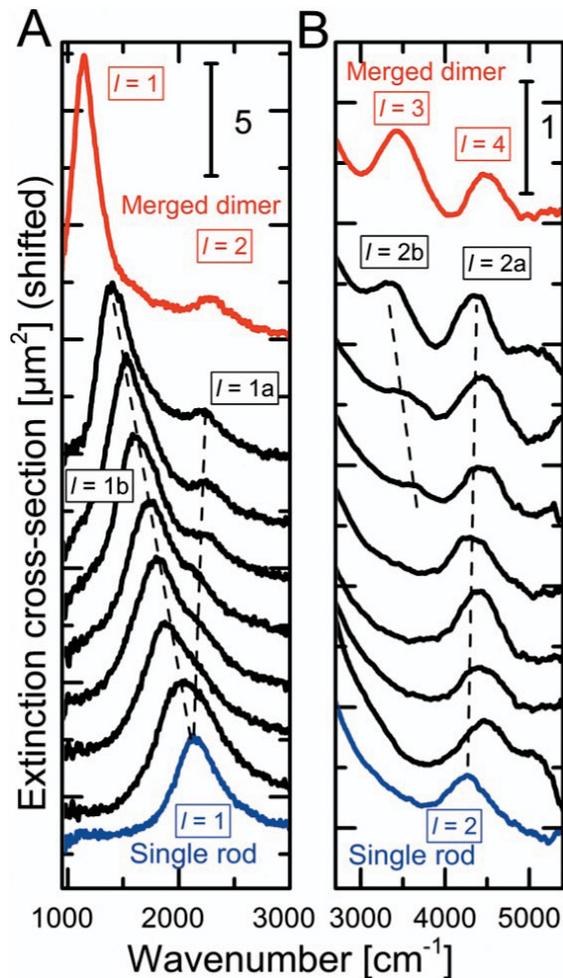


Abb. 5.5: Extinktionsquerschnitte einer einzelnen Nanoantenne (blau), Dimerantennen mit kleiner werdender Lückengröße (von 20 nm bis unter 4 nm) von unten nach oben (schwarz) und einer zusammengewachsenen Dimerantenne (rot). Sichtbar sind in a) Kombinationen der $l=1$ - und in b) der $l=2$ -Moden in einzelnen Antennenarmen. Die Modenbezeichnungen „a“ und „b“ stehen für die antibindende bzw. bindende Kombination. In b) sind die Spektren mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus (200 Punkte) geglättet. Man beachte die in a) und b) unterschiedliche Signalstärke, durch die Maßstabsbalken oben rechts jeweils angegeben. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [97].

Lücken in zwei unterscheidbare Moden aufspaltet. Auch hier ist die Aufspaltung durch Kopplung erklärbar, durch die sich bindende und antibindende Kombinationen aus den Moden der beiden Antennenarme bilden. Diese Zuordnung wird durch die Messung unter schrägem Lichteinfall (Abb. 5.6) bestätigt. Der Grund dafür, dass bei der aufgespaltenen $l=2$ -Mode die antibindende Mode stärker ist als die bindende (im Gegensatz zur $l=1$ -Mode), liegt in der asymmetrischen Ladungsverteilung bei $l=2b$. Die idealisierten Ladungsverteilungen sind in Abb. 5.7 auf S. 52 illustriert.

In beiden Fällen, bei $l=1$ und $l=2$, ist die bindende Kombinationsmode bei niedrigeren Energien zu finden, da sich die in der Lücke gegenüberstehenden entgegengesetzten Ladungen anziehen, während sich bei der antibindenden Kombination die gleichnamigen Ladungen abstoßen [39].

In Abb. 5.7 auf S. 52 sind neben den Ladungsträgerverteilungen auch die spektralen

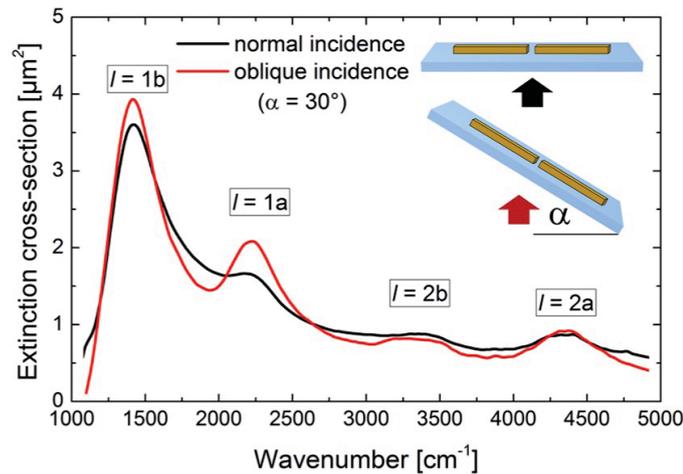


Abb. 5.6: Extinktionsquerschnitt einer Dimerantenne mit einer Lückengröße kleiner als 4 nm (durch FDTD-Simulation abgeschätzt) unter senkrechtem (schwarz) und schrägem (30°) Lichteinfall (rot). Die antibindenden Hybridmoden ($l=1a$ und $l=2a$) werden für schrägen Lichteinfall stärker, was darauf hinweist, dass es sich um dunkle Moden handelt. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [97].

Positionen von allen auftretenden Moden gezeigt. Diese spektralen Positionen sind über der Frequenz der Fundamentaresonanz $l=1$ bzw. $l=1b$ aufgetragen, welche, wie bereits besprochen, als indirektes Maß für die Lückengröße gilt. Im Folgenden sollen nun die verschiedenen sichtbaren Moden diskutiert werden.

Durch Symmetriebruch ist die idealerweise dipolinaktive, dunkle Mode $l=2a$ bei den unterschiedlichen Dimeren immer sichtbar. Tatsächlich ist es die Phasenbeziehung zwischen den Moden in den beiden Antennenarmen, von der die Anregbarkeit einer Dimermode abhängt. Die gegenphasige Mode⁶ $l=2b$ kann nur für sehr kleine Lückengrößen (deutliche Rotverschiebung der Fundamentalmode) beobachtet werden, da erst dann die Kopplung stark genug wird.⁷ Gleiches gilt für die Mode $l=1a$; bei dieser muss außerdem die Symmetrie gebrochen sein.

Wenn die beiden Dimerarme durch die Metallabscheidung zusammengewachsen sind (Abb. 5.7 b, ganz links), treten vier verschiedene Banden im Spektrum auf (s. auch Abb. 5.5). Diese gehören zu den Moden $l=1-4$ der nun doppelt so langen Antennen (verglichen mit der Einzelantenne ganz rechts). Diese Moden kann man auch als Grenzfall der

⁶ Die Moden in beiden Antennenarmen sind um eine halbe Periode gegeneinander verschoben.

⁷ Für die Anregung gegenphasiger Schwingungen wird eine stärkere Kopplung benötigt als für gleichphasige.

Moden gekoppelter Dimere für eine verschwindende Lückengröße betrachten [105].

Abschätzung der Lückengröße durch Vergleich mit FDTD-Rechnungen

Zur Abschätzung der durch PCM erreichten Lückengröße wurden FDTD-Simulationen durchgeführt. Zunächst wurde die Transmission von Einzelantennen mit quadratischem Querschnitt für verschiedene Längen, aber gleichbleibende Höhe und Breite ($h = b = 60$ nm) auf CaF_2 -Substrat simuliert und auf die Transmission des reinen Substrates normiert. Diese Resultate wurden mit experimentellen Spektren von unbehandelten einzelnen Antennen verglichen, um die Antennenlänge zu finden, die die experimentellen Daten am besten reproduziert. Mit dieser Länge ($L = 1520$ nm) wurde dann weiter simuliert.

Das photochemische Wachstum der Dimerantennen wurde durch eine homogene Zunahme von Höhe, Breite und Länge bis zu einer Lückengröße von 4 nm modelliert und die IR-spektralen Eigenschaften berechnet. Dieses vereinfachte Modell berücksichtigt natürlich keine Rauigkeit oder mögliches inhomogenes Wachstum. Da die optischen Fernfeldeigenschaften aber kaum von der Rauigkeit abhängen, konnten die spektralen Veränderungen durch PCM, wie in Abb. 5.7 b ersichtlich, reproduziert werden. Die aus der Simulation extrahierten Resonanzfrequenzen verschiedener Moden stimmen mit den experimentellen Daten gut überein. Da auch in der Simulation die Aktivierung der dipolinktiven antibindenden Moden Symmetriebruch erfordert, wurden die Rechnungen bei einem Einfallswinkel des IR-Lichtes von 20° durchgeführt.

Des Weiteren ist in Abb. 5.7 a die errechnete Fundamentalresonanzfrequenz über der Lückengröße aufgetragen, wobei die Verschiebung zu geringeren Frequenzen für kleiner werdende Lücken durch Kopplung offensichtlich ist. Hiermit ist es möglich, die Lückengröße der per photochemischer Metallabscheidung manipulierten Dimerantennen abzuschätzen: Es wurden erfolgreich Lücken von etwa 4 nm präpariert. Wie in Abb. 5.7 b gezeigt, treten Moden auch bei Frequenzen auf, die einer Lückengröße < 4 nm entsprechen; in diesem Bereich treten bei der Simulation aber rechnerische und konzeptionelle Limitierungen auf (vernachlässigte Rauigkeit in der Simulation oder nichtlokale Effekte [106]). Speziell die Oberflächenrauigkeit ist ein wesentlicher Einflussfaktor für sehr schmale Lücken, da der kleinste Abstand zwischen den Antennenarmen die optische Antwort bestimmt.

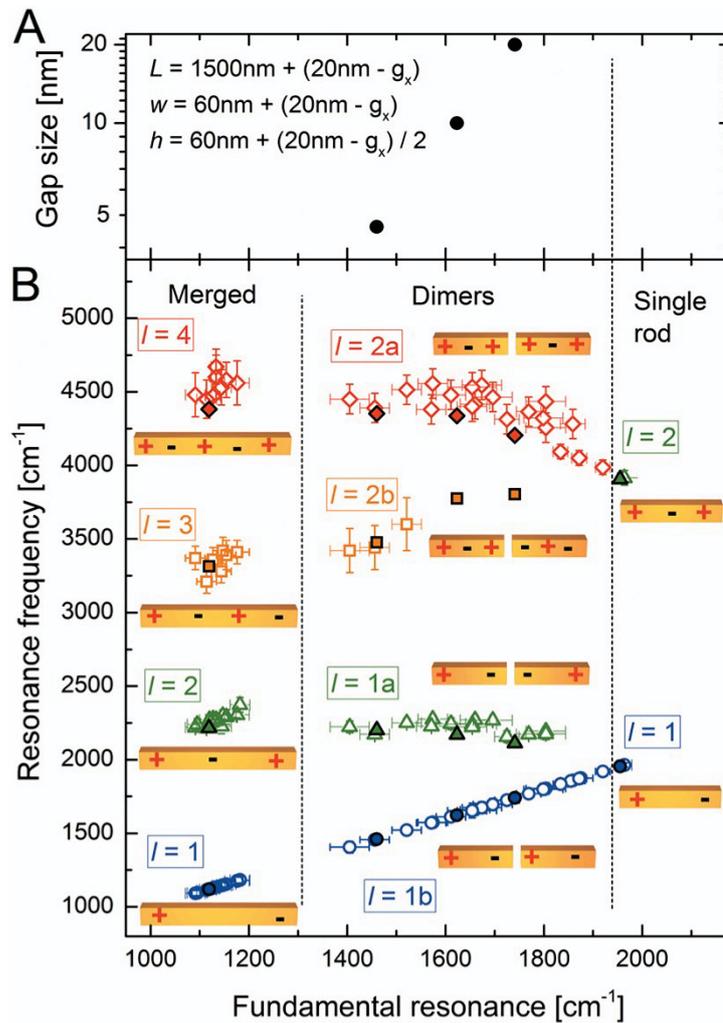


Abb. 5.7: a) Spektrale Position der Fundamentalresonanz in Abhängigkeit der Lücken-
größe g_x , mit FDTD-Simulationen errechnet, b) experimentelle (offene Symbole) und
simulierte (gefüllte Symbole) Resonanzfrequenzen aller zugeordneten Moden ($l = 1 - 4$)
von Dimer-Nanoantennen, aufgetragen über der Fundamentalresonanzfrequenz, die ein
Maß für die Lückengröße ist. Die idealisierten Ladungsträgerverteilungen der jeweiligen
Moden sind angegeben. Die vertikalen gepunkteten Linien trennen die verschiedenen An-
tententypen. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [97].

5.2.3 Fazit

Nach der photochemische Metallabscheidung (PCM) an einzelnen per EBL präparier-
ten IR-Dimerantennen wurden plasmonische Moden höherer Ordnung, darunter auch

„dunkle“ Moden, beobachtet. Diese konnten durch genaue Analyse und einen Vergleich von Experiment und Simulation identifiziert und anhand der Plasmon-Hybridisierung bei gekoppelten Dimeren erklärt werden. Ein Vergleich mit FDTD-Simulationen erlaubt eine Abschätzung der kleinsten Lückengröße zu etwa 4 nm. Somit ist die hier angewandte IR-Spektroskopie eine geeignete Methode für die Kontrolle des Prozesses der PCM, und, in Kombination mit FDTD, für die Ermittlung der Lückengröße zwischen den Antennenarmen.

Die hybridisierten Moden weisen ebenfalls auf das Auftreten sehr schmaler Lücken hin, die nötig sind, um eine sehr große Nahfeldverstärkung und damit verbesserte optische Signale zu erhalten. Diese Experimente weisen den Weg zu einer günstigen und reproduzierbaren Herstellung von nm-Lücken in plasmonischen Strukturen, die auch als Modellsystem für experimentelle Studien an theoretisch vorhergesagten plasmonisch-quantenmechanischen Effekten (z.B. Tunnelprozesse durch nanoskalige Lücken [107, 108]) dienen können.

Die experimentelle Realisierung weniger Nanometer breiter Lücken wie hier demonstriert stellt einen wichtigen Beitrag für die Forschung an Substraten für die sehr sensitive optische (Bio-)Sensorik dar. Für die Wissenschaft sind die Erkenntnisse dieser Arbeit auch deshalb wertvoll, da sie zu einem tieferen Verständnis der IR-Antenneneigenschaften sowie des SEIRA-Effektes beisteuern. Inwieweit die hier vorgestellte Methode für die zuverlässige Herstellung von SEIRA-Substraten in größerer Stückzahl – wie es für einen Transfer der Technologie in ein anwendernahes Umfeld nötig wäre – geeignet ist, soll später (Abschnitt 5.4) diskutiert werden.

5.3 SEIRA an photochemisch manipulierten IR-Einzelantennen

Zur Demonstration der Funktionalität der durch photochemische Metallabscheidung manipulierten IR-Dimerantennen wurden Infrarot-Transmissionsmessungen mit einer aufgedampften Molekülschicht durchgeführt. Ziel war es, quantitativ die Verstärkung der Vibrationsbanden bei verschiedenen Lückengrößen zu bestimmen. Dieser Abschnitt basiert auf der Veröffentlichung [109].

Hierzu wurden die per EBL präparierten Dimerantennen mit einer Lücke von 20 nm durch photochemische Metallabscheidung (PCM) vergrößert und somit die Dimer-Lücke verkleinert (s. Kap. 5.2.1). Nach einer Plasmareinigung der Probe wurde in einer UHV-Bedampfungskammer eine ca. 5 nm dicke, amorphe und homogene Schicht aus 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) aufgebracht. Die Aufnahme der Transmissionspektren einzelner Dimerantennen erfolgte an der Synchrotronquelle SOLEIL mit linear polarisiertem IR-Licht. Für die Simulation von Fernfeld-Transmissionspektren und Nahfeldverteilungen der mit CBP bedeckten Antennen kam FDTD zum Einsatz, wobei in der Lückenregion ein besonders feines Gitter verwendet wurde.

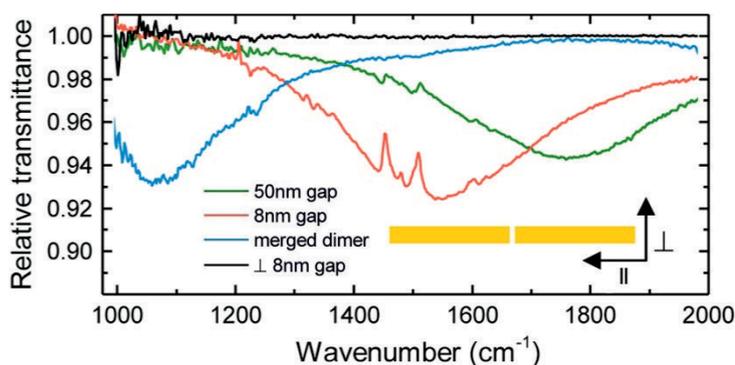


Abb. 5.8: Auswahl gemessener Transmissionspektren von einzelnen Dimerantennen mit verschiedenen Lückengrößen, bedeckt mit 5 nm CBP. Die Symbole || und ⊥ stehen für eine Polarisierung parallel bzw. senkrecht zur Längsachse der Antenne. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [109].

In Abb. 5.8 sind Transmissionspektren verschiedener Antennen gezeigt. Im Vergleich zu dem Dimer mit 50 nm breiter Lücke ist die Plasmonresonanz des Dimers mit sehr schmaler Lücke (8 nm) durch plasmonische Kopplung deutlich rotverschoben. Bei letzterem Dimer sind insgesamt 9 Vibrationsmoden des CBP in einem Intervall von 1230–1624 cm⁻¹ verstärkt, während bei der größeren Lücke nur die stärksten Moden

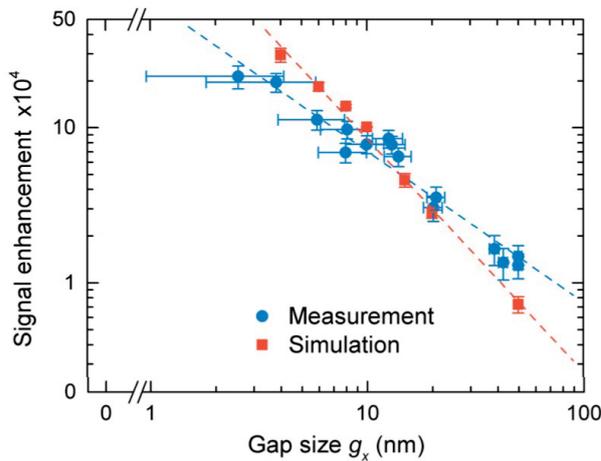


Abb. 5.9: Gemessene und berechnete Signalverstärkung F der CBP-Schwingungsmode bei 1450 cm^{-1} in der Lückenregion von Dimerantennen mit verschiedenen Lückengrößen g_x . Den Daten wurde das Potenzgesetz $F \propto A \times g_x^m$ angepasst. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [109].

sichtbar sind. Die Ursache hierfür liegt in der größeren Lücke und der damit geringeren Feldverstärkung sowie der schlechteren Übereinstimmung zwischen Plasmonresonanz- und Vibrationsfrequenz. Aus den gleichen Gründen – weniger Feldverstärkung, schlechtere Abstimmung – ist bei dem zusammengewachsenen Dimer gar keine verstärkte CBP-Mode zu erkennen.

Ein wichtiges Ziel dieser Experimente war, zu ermitteln, wie der Verstärkungsfaktor von der Lückengröße abhängt. Die Vorgehensweise dazu wird im Anhang A.1 vorgestellt; wir wollen uns hier dem Ergebnis widmen.

Der Verstärkungsfaktor F in Abhängigkeit der Lückengröße ist in Abb. 5.9 dargestellt.⁸ Sowohl im Experiment als auch in der Simulation wird eine Zunahme der Signalverstärkung mit schmäler werdenden Lücken deutlich, beginnend bei etwa 10 000 für eine 50 nm-Lücke und schließlich 200 000 (Experiment) bzw. 250 000 (Simulation) erreichend für 4 nm Lückenbreite. Die (auch in der logarithmischen Darstellung in Abb. 5.9 sichtbare) Abweichung zwischen Simulation und Experiment ist auf eine unvollständige Füllung der Lückenregion mit CBP vor allem für kleine Lücken erklärbar.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Experimente bleibt somit festzuhalten, dass eine Verkleinerung der Lücke zwischen den beiden Armen einer IR-Dimerantenne von 50 nm auf ca. 4 nm zu einer Vergrößerung des SEIRA-Verstärkungsfaktors um mehr als eine Größenordnung führt. Das zeigt, dass sich die Forschung an Methoden zur Herstellung sehr kleiner Lücken lohnt. Außerdem sollte mit dem hier vorgestellten Ansatz auch eine Kontrolle der erfolgreichen Molekülbefüllung einer Lücke möglich sein, da die SEIRA-Intensität vom Befüllungsgrad der Lücke abhängt.

⁸ Der Fehler in den Simulationsdaten rührt von der Abstimm-Korrekturfunktion (siehe Anhang A.1), die auf Messdaten basiert.

5.4 Photochemische Goldabscheidung in AAO-Template

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass mittels photochemischer Metallabscheidung an einzelnen IR-Dimerantennen kleine Lücken erzeugt werden können, in welchen (vermittelt durch plasmonische Resonanzen) lokale elektromagnetische Felder deutlich verstärkt werden. Diese Feldverstärkung führt wiederum zu einer gleichzeitig lokalisierten und gesteigerten Wechselwirkung zwischen Licht und Materie in Form von erhöhter Absorption infraroten Lichtes (SEIRA). Die dort vorgestellte Methode trägt zu wichtigen wissenschaftlichen Erkenntnissen bei, ist jedoch nicht für eine Herstellung SEIRA-aktiver Substrate in größeren Stückzahlen geeignet. Dies liegt zum einen daran, dass ein wichtiger Herstellungsschritt elektronenlithografisch erfolgt, und zum anderen an der seriellen Bearbeitung einzelner Dimerantennen mit photochemischer Metallabscheidung. Zudem würde für ein Substrat mit großer integraler (d.h. auf die gesamte Substratfläche bezogener) IR-Signalverstärkung eine große Dichte an IR-Antennen benötigt.

Es bleibt festzuhalten, dass die zentrale Herausforderung bei der Ausnutzung der besonderen optischen Eigenschaften von Infrarotantennen für wirtschaftliche Sensorikaufbauten in der kostengünstigen Herstellung dieser Nanopartikel und auf ihnen basierender Nanostrukturen liegt. Mit diesem Hintergedanken wird nun auf eine Methode eingegangen, mit der stabförmige Nanopartikel in einem parallelen Prozess, d.h. in großer Anzahl mit einem Herstellungsschritt, hergestellt werden können.

Im vergangenen Jahrzehnt wurden zahlreiche günstige und einfache Herstellungsverfahren für Nanopartikel erforscht und dokumentiert. Dabei stellte sich die Fabrikation länglicher Partikel wie z.B. Stäbe mit hohem Aspektverhältnis als besonders herausfordernd dar, da einige einfache⁹ Lithographiemethoden wie die Nanokugellithographie (*nanosphere lithography*) [110] oder die Lochmaskenlithographie (*hole-mask lithography*) [111] hier an ihre Grenzen stoßen. Aus diesen Gründen wurden templatbasierte Verfahren entwickelt, wobei die Nutzung von nanoporösem anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) am weitesten verbreitet ist. Die parallel verlaufenden Poren des AAO können elektrochemisch mit Metall gefüllt werden [65,67], was zu stabförmigen Nanopartikeln führt, die im Querschnitt die Dimensionen des Templates widerspiegeln. Um diesen experimentellen Ansatz weiter zu vereinfachen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine photochemische Methode zur Befüllung der Poren entwickelt. Der Vorteil dieses Vorgehens ist, dass das Templat nicht elektrisch kontaktiert werden muss.

⁹ verglichen mit Standardverfahren wie EBL, die eine ähnlich hohe Strukturauflösung bieten

Über photochemische Goldabscheidung in die Poren von AAO wurde erstmals von Zhao et al. berichtet [112], die mit diesem Verfahren Nanostäbe synthetisierten. Allerdings wurden in jener Arbeit die AAO-Template komplett in die beleuchtete Goldsalzlösung eingetaucht, sodass sich die Partikel an zufälligen Positionen innerhalb der Poren bildeten. In den in diesem Kapitel vorgestellten Experimenten dagegen wird der Ausgangspunkt des photochemischen Goldpartikelwachstums durch nanoskalige Metallkeime vordefiniert. Dieser mit Metallkeimen gesteuerte Ansatz war bereits auf planaren Substraten erfolgreich [94, 113, 114] und wird hier auf den dreidimensionalen Fall erweitert. Ziel ist dabei, Nanostäbchen zu synthetisieren, deren longitudinale Plasmonresonanz sich im sichtbaren bis infraroten Wellenlängenbereich des Lichtes befindet, d.h. deren Länge im Bereich von 100 nm bis über 1 μm liegt.

5.4.1 Experimentelles Verfahren

Herstellung

Die nanoporösen AAO-Template wurden mit einer Zwei-Schritt-Anodisierung [73] synthetisiert, wie es in Abschnitt 4.1.1 beschrieben wurde. Es resultierten AAO-Membranen mit einem Porenabstand von $a_{\text{Pore}} = 100 \text{ nm}$, einem Porendurchmesser von $d_{\text{Pore}} \approx 50 \text{ nm}$ und einer Templatdicke von $t \approx 15 \mu\text{m}$, was einem Aspektverhältnis der Poren von etwa 375 entspricht. Die Poren sind hexagonal geordnet und zu beiden Seiten des Templates offen.

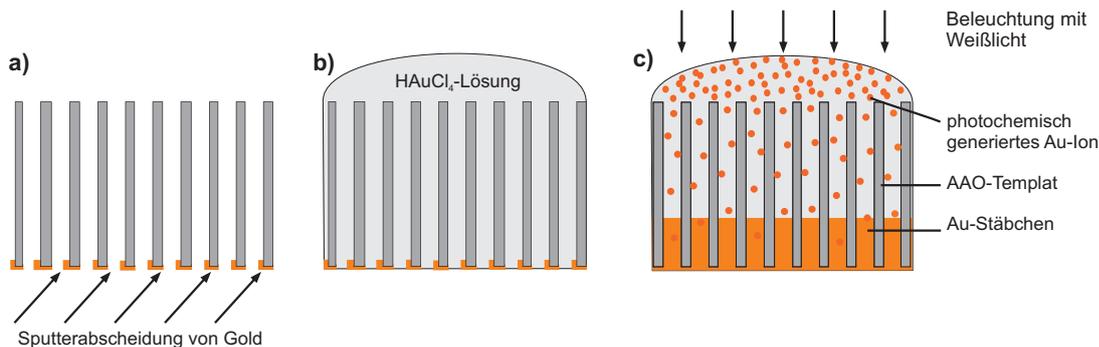


Abb. 5.10: Schritte der photochemischen Metallabscheidung in AAO: a) Aufspintern einer Keimschicht aus nanoskaligem Gold, b) Aufbringen der Goldsalzlösung (200 mM HAuCl_4 in Ethylenglykol), c) Beleuchtung, photochemische Erzeugung von Goldionen und damit Wachstum der Goldstäbchen.

Um Metallkeime auf dem Templat zu erzeugen, an denen sich die während der PCM generierten Goldionen anlagern können, wird eine dünne Schicht aus Gold (nominale Dicke < 15 nm) unter schrägem Einfall auf eine Templatseite gesputtert (siehe Abb. 5.10 a). Man beachte, dass die Poren dann immer noch offen sind, da keine geschlossene Goldschicht aufgebracht wurde.

Die verwendete Goldsalzlösung bestand aus 200 mM HAuCl_4 (abcr, 99,9 %) in Ethylenglykol. In den 5 μl der Lösung, die jeweils auf eine Templatfläche von 25 mm^2 gegeben werden, befinden sich etwa 0,2 mg reines Gold. Unter der Annahme, dass sich dieses Gold während der PCM vollständig und in allen Poren gleichmäßig abscheidet, ergäbe sich (mit der Porendichte von $1,15 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und der Dichte von Gold $\rho_{\text{Au}} = 19,32 \text{ g/cm}^{-3}$) eine Stäbchenlänge von etwa 1800 nm. Mit dem hier beschriebenen Protokoll muss also, um Stäbchen mit den gewünschten optischen Eigenschaften herzustellen, eine derart hohe Konzentration gewählt werden, damit genügend Gold verfügbar ist. Tatsächlich führen geringere Konzentrationen als 200 mM zu einer ungenügenden Abscheidung.

Nach Aufbringen der Goldsalzlösung von der nicht besputterten Seite (als Oberseite bezeichnet) wird die Lösung durch Kapillarkräfte in die Poren getrieben und gerät so in Kontakt mit den Goldkeimen, wie in Abb. 5.10 b gezeigt ist. Anschließend wird das Templat von der Oberseite mit Weißlicht einer Xenonlampe bei verschiedenen Intensitäten¹⁰ (50 - 200 mW/cm^2) beleuchtet. Die Oberseite zeigt dabei nach unten, um ein Absinken von in der Lösung gebildeten, größeren parasitären Goldpartikeln auf die Templatoberfläche zu verhindern. Weiterhin ist es wichtig, dass sich im experimentellen Aufbau zwischen Goldsalzlösung und Lichtquelle kein Glas befindet, um den UV-Anteil des Xenonlichtes nicht abzuschwächen. Das Licht führt durch photochemische Reduktion zur Bildung von Goldionen in der Lösung wie in Abschnitt 4.2 beschrieben. Die Goldkeime an der Unterseite stellen eine Senke für die Goldionen dar, sodass sich ein Konzentrationsgradient ausbildet, der zu einem Diffusionsstrom in die Poren hinein und damit zum Wachstum von Nanostäbchen führt. Die Beleuchtungsdauer wurde von 15 - 120 min variiert, anschließend wurde die Probe mit Ethanol gespült und im Luftstrom getrocknet.

¹⁰Die Intensität wurde reguliert, indem der Abstand der Probe zur Lichtquelle, welche einen zwar ansatzweise kollimierten, aber dennoch leicht divergenten Lichtstrahl aussandte, verändert wurde.

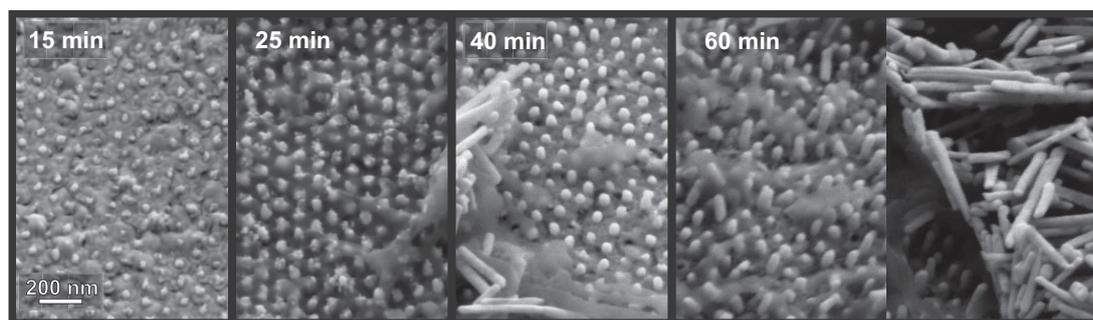


Abb. 5.11: REM-Aufnahmen photochemisch befüllter AAO-Template nach verschiedenen Beleuchtungsdauern und einer Beleuchtungsintensität von 200 mW/cm^2 . Zuvor wurde das AAO entfernt. Der Maßstabsbalken gilt für alle Teilbilder. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [115].

Analyse

Zur optischen Charakterisierung der befüllten Proben, insbesondere zur Detektion von Plasmonresonanzen der Nanostäbe, wurden Extinktionsspektren aufgenommen wie in Abschnitt 4.4.3 angegeben. Je Probe wurden Spektren an fünf verschiedenen Positionen aufgenommen und arithmetisch gemittelt. Der Extinktionspeak im grünen Spektralbereich wurde durch Basisliniensubtraktion und Anpassen einer Gauß-Funktion analysiert.

Für die REM-Aufnahmen wurde das AAO-Templat aufgelöst und die gewachsenen Partikel somit sichtbar gemacht. Hierfür wurde die Metallkeimschicht zunächst mit einer 40 nm dicken, aufgesputterten Goldschicht verstärkt, dann mit dieser Seite auf Silizium geklebt und das AAO in 1 M Natriumhydroxidlösung (NaOH) aufgelöst.

5.4.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5.11 sind REM-Aufnahmen der Nanopartikel zu sehen, die sich während vier verschiedenen langen Beleuchtungsdauern bei der höchsten Beleuchtungsintensität (200 mW/cm^2) im AAO gebildet haben. Aus diesen Aufnahmen wird klar, dass der durch Metallkeime unterstützte photochemische Ansatz geeignet ist, Metallnanostäbchen herzustellen. Mit steigender Beleuchtungsdauer wird eine zunehmende Verlängerung der Partikel deutlich. Die Partikel, deren Anordnung die hexagonale Porengeometrie des AAO widerspiegelt, sind an der verstärkten Rückseitenschicht befestigt und zeigen eine relativ homogene Länge. Indes kommen auch längere Partikel mit einer

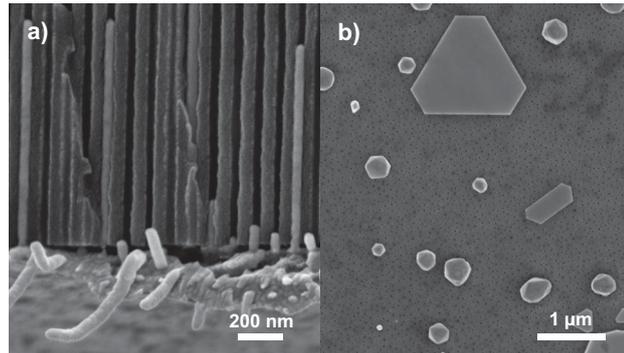


Abb. 5.12: REM-Aufnahmen eines photochemisch befüllten AAO-Templates (Testprobe, Einschrittanodisierung): a) Im Querschnitt zeigt sich, dass die Nanostäbchen direkt an der Goldkeimschicht angewachsen sind. b) Große, parasitäre Goldkristalle liegen auf der Oberfläche. Wachstumsbedingungen: 200 mW/cm^2 und 60 min. Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [115].

breiten Längenverteilung vor, deren Herkunft weiter unten diskutiert wird. Rückstände auf den Metallpartikeln rühren vom unvollständigen Auflösen des AAO her.

Auf Basis der sich verändernden Partikelmorphologie kann nun der generelle Mechanismus, unter dem sich die Nanostäbchen bilden, diskutiert werden. Der Konzentrationsgradient an AuCl_2^- -Ionen, der sich durch die als Ionensenke wirkenden Goldpartikeloberflächen ausbildet, treibt einen Ionenstrom an, der zu den Porenböden gerichtet ist. Zu Beginn des Wachstumsprozesses nimmt die Größe der sich an den Porenböden befindenden Metallkeime zu, bis sie groß genug sind, dass die Porenböden geschlossen sind. Durch den weiter gesicherten Nachschub an Goldionen aus der Lösung wachsen die Partikel autokatalytisch weiter und füllen somit die Poren. Nach etwa 15 min ist die Keimschicht bereits geschlossen und das die Poren aufwärts gerichtete Wachstum hat gerade begonnen, erkennbar an den etwa halbkugelförmigen Partikeln. Nach 25 und 40 min zeigen die kleinen Partikel bereits eine zunehmend länglichere Form. Allerdings können nach 40 min bereits lange, stäbchenförmige Partikel erkannt werden. Nach 60 min Beleuchtungsdauer hat das Aspektverhältnis der kleineren Partikel weiter zugenommen und mehr der langen Partikel werden auf der Probe gefunden.

Dass die photochemisch gewachsenen Goldstäbchen eindeutig von der Metallkeimschicht ausgehend wachsen, ist in der REM-Querschnittsaufnahme in Abb. 5.12 a zu erkennen. Das Bild zeigt eine Testprobe, die vor dem Auflösen des Templates auseinandergebrochen wurde, um die Bruchkante aufzunehmen. Man sieht eine breite Längenverteilung der gewachsenen Partikel. Um die Plasmonresonanz der photochemisch

gewachsenen Goldpartikel zu erfassen, wurden Extinktionsspektren der befüllten Template unter senkrechtem Lichteinfall aufgenommen. In Abb. 5.13 a sind diese Spektren für verschiedene Beleuchtungsdauern dargestellt.

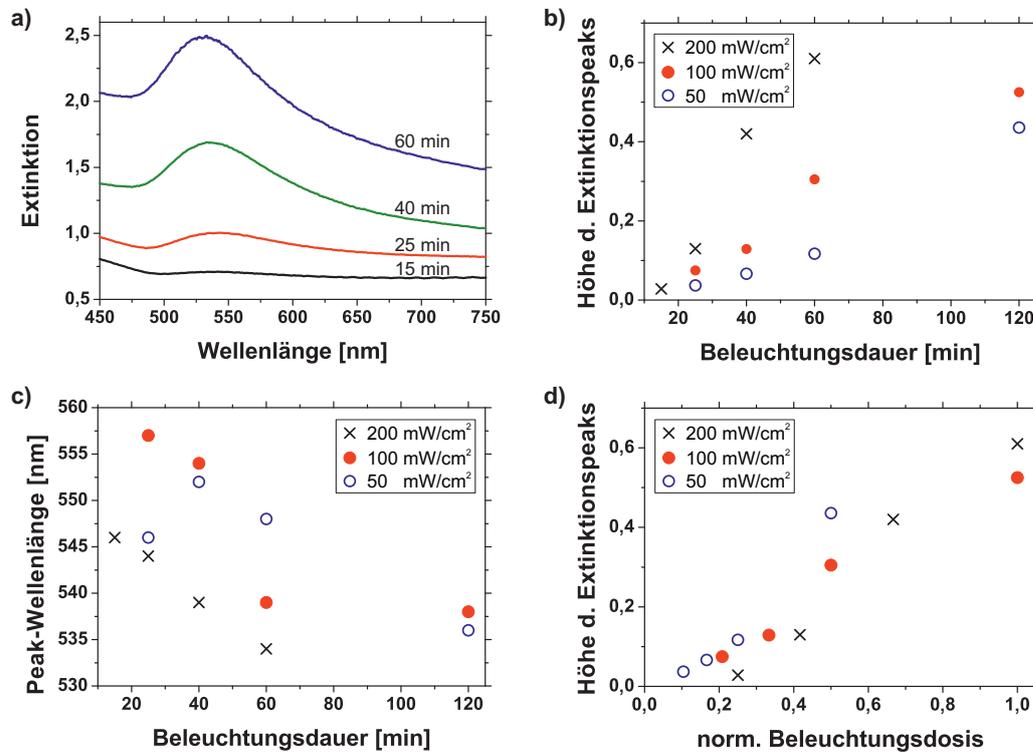


Abb. 5.13: a) Extinktionsspektren photochemisch befüllter AAO-Template (Beleuchtung mit 200 mW/cm²) mit Peak der transversalen Plasmonresonanz der Nanostäbchen, b) Peakhöhe des transversalen Plasmons in Abhängigkeit von Beleuchtungsdauer und -zeit, c) spektrale Position des plasmonischen Extinktionspeaks für verschiedene Beleuchtungsdauern und -zeiten sowie d) Peakhöhe des transversalen Plasmons in Abhängigkeit von der Beleuchtungsdosis (Produkt aus Dauer und Intensität, normiert auf 24 Ws/cm²).

Das Kompositmaterial aus AAO und Gold-Nanopartikeln zeigt einen Extinktionspeak bei etwa 550 nm, der mit zunehmender Beleuchtungsdauer in seiner Intensität zunimmt, begleitet von einer allgemeinen Zunahme der Extinktion im gezeigten Spektralbereich. Der Peak entspricht bzgl. seiner spektralen Position der Plasmonresonanz von sphärischen Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 30 - 40 nm (siehe Abschnitt 2.2.1; dabei wurde der Brechungsindex des AAO als 1,5 angenommen) oder dem trans-

versalen Plasmon (entlang der kurzen Achse) von länglichen Goldpartikeln [116]. Dies bestätigt, dass die Partikelgröße dem Porendurchmesser entspricht. Eine Analyse der Spektren von Proben, die mit verschiedenen Beleuchtungsdauern und Lichtintensitäten bearbeitet wurden (in Abb. 5.13 b und c gezeigt), bringt vier Tendenzen zum Vorschein:

- Der Extinktionspeak wächst systematisch mit der Beleuchtungsdauer, was auf eine zunehmende Menge von in den Poren abgeschiedenem Gold hinweist.
- Je höher die Lichtintensität während der photochemischen Metallabscheidung gewesen ist, desto stärker ist (bei gleicher Beleuchtungszeit) die beobachtete Extinktion der befüllten Template.
- Der Extinktionspeak wächst etwa proportional zur Beleuchtungsdosis (s. Abb. 5.13 d), für die höchste Intensität setzt das Wachstum allerdings am spätesten ein.
- Der Plasmon-Peak verschiebt sich mit länger werdender Beleuchtungsdauer leicht zu kürzeren Wellenlängen. Diese Blauverschiebung lässt sich auf eine Zunahme des Aspektverhältnisses der Goldpartikel zurückführen, wie schon Hornyak et al. herausgefunden haben [116]. In deren Studie an elektrochemisch in AAO abgeschiedenen Gold-Nanopartikeln wurden auch theoretische Berechnungen von Absorptionsspektren mittels dynamischer Maxwell-Garnett-Theorie vorgenommen, welche die Blauverschiebung bestätigen.

Gold-Nanostäbchen weisen entlang ihrer langen und kurzen Achse verschiedene plasmonische Moden auf, was in verschiedenen spektralen Positionen der Resonanzen resultiert. Jedoch konnte an den hier hergestellten und untersuchten Proben auch unter schrägem Lichteinfall keine Resonanz gefunden werden, welche dem Plasmon entlang der langen Partikelachse zugeordnet werden kann. Lediglich eine Zunahme der Extinktion im gesamten Spektrum wurde dabei beobachtet, resultierend aus dem längeren Lichtweg durch die Probe. Das Nichtvorhandensein einer longitudinalen Resonanz ist auf die insbesondere nach langen Beleuchtungsdauern auftretende breite Längenverteilung der Partikel zurückzuführen, welche in Abb. 5.11 und 5.12 a sichtbar ist.

Diffusionsgetriebene Abscheidung

Auffällig in der Analyse der gewachsenen Nanostäbchen ist ihre breite Längenverteilung, als deren Ursache eine ungleichmäßige Diffusion innerhalb der Poren des AAO

gesehen wird. Deshalb sollen an dieser Stelle die Diffusionsprozesse in den Poren und im Tropfen der Goldsalzlösung näher betrachtet werden.

Der HAuCl_4 -Komplex absorbiert im blauen und ultravioletten Spektralbereich sehr stark, bei 375 nm beispielsweise beträgt sein molarer Absorptionskoeffizient $\alpha = 29,6 \text{ l}/(\text{mm mol})$ [117]. Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz beträgt die Lichteindringtiefe bei dieser Wellenlänge in eine 200 mM Lösung etwa 170 μm . Die Xenonlampe, die zur Beleuchtung der Goldsalzlösung genutzt wurde, emittiert einen signifikanten Anteil an UV-Licht. Die Region, in der also die meisten Photonen absorbiert und in der demzufolge auch die Dichte an entstandenen AuCl_2^- -Ionen an größten ist, ist der obere Bereich des Goldsalzlösungstropfens. Diese Ionen müssen daher erst durch den Tropfen diffundieren, bevor sie zu den Porenöffnungen gelangen.

Bemerkenswerterweise funktioniert die Diffusion entlang der gesamten Tiefe der Poren trotz ihres schmalen Durchmessers von nur 40 nm und ihres hohen Aspektverhältnisses von 375. Allerdings beeinflussen der schmale Durchmesser und die große Länge der Poren den Diffusionsprozess drastisch und zwar in dem Sinne, dass nur eine quasi eindimensionale Diffusion durch das Templat möglich ist. Dieser Diffusionsstrom wiederum wird von den großen Goldkristallen beeinflusst, die sich spontan in der Lösung oberhalb des Templates bilden. Diese Kristalle beginnen zu wachsen, da oberhalb des Templates ein Überschuss von Goldionen in der Lösung existiert [118] – dort werden die Ionen durch Lichtabsorption ja gebildet. In Abb. 5.12 b auf S. 60 wird die typische Oberflächenbedeckung der AAO-Oberseite gezeigt, bevor das Templat aufgelöst wird. Diese makroskopischen Kristalle wirken dann selbst als Senke für AuCl_2^- -Ionen, was dazu führt, dass die Menge an Goldionen, welche für eine Abscheidung in der Pore zur Verfügung steht, lateral stark variiert. Die Poren füllen sich demzufolge mit variierenden Abscheideraten. Sobald sich während der Abscheidung die aktuellen Füllungen unterscheiden, wird sich diese Instabilität selbst verstärken. Da die durch Diffusion zu überwindende Strecke bei einem höheren Befüllungslevel kürzer ist, wird das sich in dieser Pore befindliche Nanostäbchen schneller wachsen als jene, die in Poren mit niedrigerem Befüllungslevel vorliegen.

Insgesamt führt dies zu einer breiten Längensverteilung, welche in jenen Regionen besonders ausgeprägt ist, in denen durch große Goldkristalle eine hohe Diffusionsinhomogenität entsteht. Dagegen sind in anderen Regionen der Probe, die nicht durch diese Kristalle beeinflusst werden, auch recht homogene Partikelfelder erkennbar (s. Abb. 5.11 auf S. 59). Es war allerdings nicht möglich, die Bildung dieser Kristalle durch Verändern der experimentellen Parameter (Goldsalzkonzentration, Drehen des Templates

um 180° und damit Beleuchtung von unten) zu unterbinden. Das Vermögen, mittels der hier vorgestellten Technik Gold-Nanostäbchen mit einer homogenen Längenverteilung zu synthetisieren, ist demzufolge eingeschränkt.

5.4.3 Fazit

Es konnte in diesen Experimenten gezeigt werden, dass ein photochemischer Metallabscheidungsprozess angewendet werden kann, um die wenige zehn Nanometer schmale Poren eines Templates, die überdies ein großes Aspektverhältnis haben, zu füllen. Die Metallabscheidung wurde durch Beleuchtung einer Metallsalzlösung induziert und durch Ionendiffusion angetrieben. Um das Gold gezielt von den Porenöffnungen aus abzuscheiden, wurden dort deponierte Metallkeimpartikel genutzt. Als Resultat wurde die Kurzachsen-Plasmonresonanz der so synthetisierten Nanostäbchen und eine Blauverschiebung dieser Resonanz bei steigendem Aspektverhältnis der Partikel beobachtet. Die eher breite Längenverteilung der Partikel wird auf Inhomogenitäten der Abscheiderate, induziert durch örtlich variierende Diffusionsströme, zurückgeführt. Die hier vorgestellte templatbasierte Methode ist geeignet, Nanostäbchen mit gleichmäßigem Durchmesser herzustellen, jedoch nur beschränkt anwendbar für eine enge Verteilung des Aspektverhältnisses und damit eine einheitliche longitudinale Plasmonresonanz der Partikel.

Mögliche Anwendungen liegen somit etwa in der Herstellung von Substraten für SERS, bei der die Existenz einer Vielzahl von „hot spots“ wichtig ist, die genaue spektrale Position der Plasmonresonanz aber eine nachgeordnete Rolle spielt. Für das IR-spektroskopische Pendant, die SEIRA, ist eine andere Herangehensweise erforderlich – hier muss die Plasmonresonanz der Nanostrukturen auf die Frequenzen der zu detektierenden Molekülschwingungen abgestimmt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, aber dennoch bei der einfachen und kostengünstigen, templatbasierten Methode zu bleiben, wird im nächsten Abschnitt die elektrochemische Metallabscheidung in AAO-Template untersucht, um Infrarotantennen zu synthetisieren.

5.5 Elektrochemisch präparierte Goldantennen

Die elektrochemische Abscheidung von Materialien in poröse Template wie AAO wird bereits viele Jahre erfolgreich bei der Herstellung von Nanostrukturen mit hohem Aspektverhältnis [119, 120] angewandt. Sie vereint die Vorteile der templatbasierten Methoden, nämlich eine hohe Ausbeute an Partikeln und gute Skalierbarkeit des Verfahrens sowie eine hohe Strukturgenauigkeit, mit den Vorzügen der Elektrochemie. Als letztere gelten eine sehr gute Kontrolle des Prozesses und damit der Partikeldimensionen sowie der Morphologie und Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials [121, 122]. Weiterhin können verschiedene Materialien nacheinander als unterscheidbare Segmente in dasselbe Templat abgeschieden werden, um die charakteristischen Materialeigenschaften in jeder einzelnen Nanostruktur zu kombinieren. Dafür können verschiedene Elektrolyte nacheinander verwendet werden [123] oder ein Elektrolyt mit verschiedenen Metallionen, deren Reduktionspotentiale sich deutlich unterscheiden [124].

Das breite Forschungs- und Anwendungsspektrum von elektrochemisch in Templaten synthetisierten Materialien umfasst beispielsweise SERS-Substrate [125, 126], Kompositmaterialien für die Aufbau- und Verbindungstechnik [127], Nano-Barcodes [123] oder Nanoelektroden für die Erforschung des elektrischen Verhaltens nanoskaliger Elemente [63]. In der letztgenannten Referenz wird eine als „*on-wire lithography*“ bezeichnete Technik verwendet, bei welcher segmentierte Metall-Nanostäbe in AAO-Poren abgeschieden werden. Diese Methode scheint geeignet, die für die vorliegende Arbeit gewünschten IR-Dimerantennen mit schmaler Lücke herzustellen. Bestimmte Segmente aus einem Opfermaterial werden (nachdem die Stäbe aus dem Templat herausgelöst und auf einem Substrat abgelegt wurden) dabei selektiv geätzt, sodass eine Lücke zurückbleibt. Vor dem Ätzschritt jedoch wird eine dünne Schicht aus SiO_2 auf das Substrat und die Stäbe aufgetragen, um sie nach dem Ätzschritt zu stabilisieren. In dieser Arbeit soll

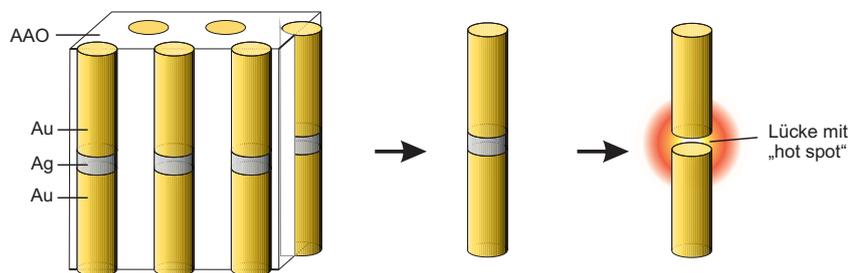


Abb. 5.14: Prinzip der templatbasierten Herstellung von IR-Dimerantennen

die Methode dahingehend modifiziert werden, dass anstatt von kommerziellen cyanidhaltigen Metallelektrolyten umweltfreundlichere Elektrolyte auf Thiosulfat-Sulfit-Basis verwendet werden und außerdem auf den aufwendigen Schritt der SiO_2 -Abscheidung verzichtet wird. Die prinzipielle Methodik wird in Abb. 5.14 illustriert. Ziel ist es, die so synthetisierten IR-Antennen mit schmaler Lücke im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie (SEIRA) zu untersuchen.

Dieses Teilkapitel widmet sich zunächst der Antennenherstellung mittels elektrochemischer Abscheidung in die Poren von AAO und anschließend der Antennencharakterisierung mithilfe der Elektronenmikroskopie und IR-Spektroskopie.

5.5.1 Herstellung

Charakterisierung der Metallelektrolyte

Für die elektrochemische Abscheidung von Metallen ist zunächst eine Charakterisierung der Elektrolyte wichtig, um optimale experimentelle Bedingungen gewährleisten zu können. Die Methode der Wahl hierfür ist die Cyclovoltammetrie (CV); es handelt sich dabei um ein analytisches Verfahren, mit welchem Elektrodenprozesse untersucht werden können [128]. An die Arbeitselektrode¹¹, die sich in einer Lösung (hier: dem Elektrolyt) befindet, wird eine sägezahnförmige Spannung mit ansteigenden und abfallendem Potential angelegt. Da gleichzeitig der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom I aufgezeichnet und über dem Potential E aufgetragen wird, offenbaren sich im Cyclovoltammogramm die an der Arbeitselektrode ablaufenden Oxidationsprozesse (bei positiven Strömen) und Reduktionsprozesse (bei negativen Strömen) als Peaks im Diagramm.

In Abb. 5.15 sind Cyclovoltammogramme der in dieser Arbeit verwendeten Edelmetallelektrolyte (s. Tab. 4.2 auf S. 33) mit den Metallsalzen HAuCl_4 (0,05 mol/l), AgNO_3 und Ag_2SO_4 (je 0,1 mol/l) dargestellt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Steuergerät ein Iviumstat, und die Scanrate, also der zeitliche Anstieg der Spannung, betrug 500 bzw. 250 mV/s. Beginnend bei 0 V und in Richtung negativer Potentiale fließt zunächst bei allen Elektrolyten nur ein geringer negativer Strom. Sein betragsmäßiger Anstieg kennzeichnet die einsetzende Reduktion der Gold- bzw. Silberionen. Um die Metallabscheidung gut kontrollieren zu können, wird sie in dieser Arbeit bei einem konstanten Potential durchgeführt (potentiostatische Abscheidung). Im Gegensatz

¹¹Es wird mit einer Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode gearbeitet wie in Abschnitt 4.3 beschrieben.

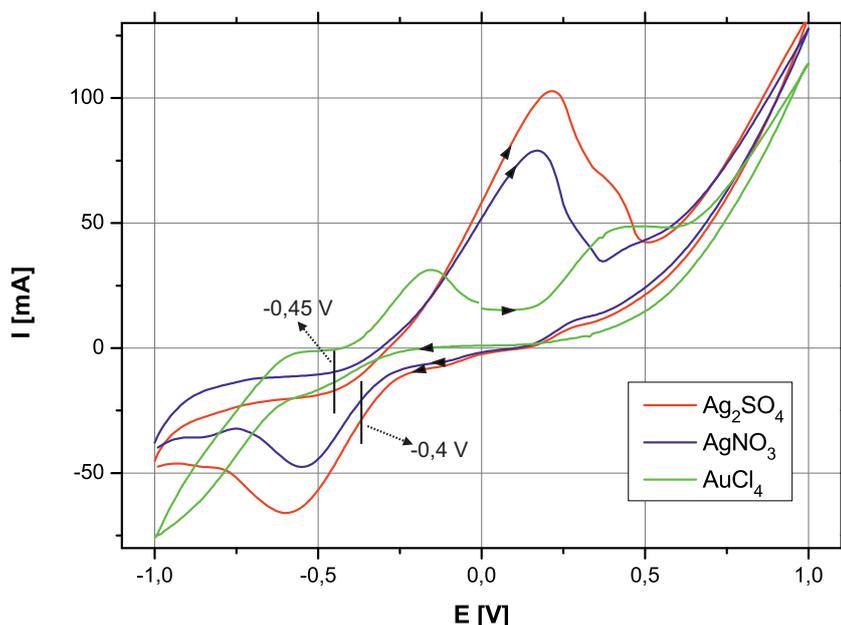


Abb. 5.15: Zyklische Voltammetrie an Edelmetallelektrolyten bei Scanraten von 500 mV/s (Au) bzw. 250 mV/s (Ag). Die jeweils benutzten Potentiale zur Metallabscheidung (Au: $-0,45$ V, Ag: $-0,4$ V) sind im Diagramm markiert.

dazu würde bei einer amperostatischen Abscheidung das Potential stets so eingestellt, dass ein konstanter Strom resultiert. Dabei bestünde jedoch die Gefahr, dass das Potential zeitweise Werte annimmt, bei denen andere elektrochemische Reaktionen als die gewünschte Reduktion des Metalles¹² stattfinden [129].

Für den Goldelektrolyt wurde eine Abscheidenspannung von $-0,45$ V gewählt, bei der ein noch relativ geringer Strom fließt – bei dieser Spannung ist gewährleistet, dass keine unerwünschten Nebenreaktionen wie eine Zersetzung des Elektrolyten oder des Templates stattfinden und die Metalldeposition bei einer geringen Abscheiderate gut kontrolliert werden kann [130]. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Goldelektrolyten auf Thiosulfat-Sulfit-Basis wie hier eingesetzt die elektrochemisch reduzierte Spezies ein Gold-Thiosulfat-Komplex ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$) ist, in welchem das Goldion einfach positiv geladen ist [89]. Analog gilt dies für die beiden Silberelektrolyten – hier hat sich ein Abscheidpotential von $-0,4$ V als günstig erwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Metallabscheidungen bei den hier genannten Potentialen durchgeführt.

¹²wie beispielsweise die elektrolytische Zersetzung von Wasser zu $\text{H}_2(\text{g})$ und OH^-

Vorbereitung der Template

Um die AAO-Template für die Metallabscheidung innerhalb der Poren vorzubereiten, wird zunächst eine etwa 150 nm dicke Silberschicht per Vakuumbedampfen aufgebracht. Diese wird anschließend kontaktiert und per elektrochemischer Metallabscheidung mit Silber verstärkt (Abscheidendauer: 240 s), sodass eine stabile, dichte Silberelektrode (Kathode) für die Metallabscheidung in den Poren zur Verfügung steht. Bei diesem Prozess wird Silber hauptsächlich auf der Templatrückseite, aber zu einem geringeren Teil auch in die Poren abgeschieden. Für die eigentliche Porenbefüllung mit Gold bzw. Gold-Silber-Gold wird die Probe dann verpackt wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, sodass der Elektrolyt die Elektrode auf dem AAO nur noch durch die Poren erreichen kann.

Um für das Wachstum der Gold-Nanoantennen an den Porenböden eine ebene Ausgangsfläche zu schaffen (durch das Bedampfen dringt Silber bis zu mehreren hundert Nanometern in die Poren ein und bildet eine dünne, poröse Schicht an den Porenwänden), wird zunächst Silber als Sockelsegment in die Poren abgeschieden. Die Abscheidendauer beträgt dabei 240 s und resultiert in Sockellängen von etwa 1 μm .

Metallabscheidung in AAO-Poren

Bei der Synthese der IR-Antennen für diese Arbeit wurden die Parameter der elektrochemischen Goldabscheidung (Zusammensetzung des Elektrolyten, Abscheidepotential, Temperatur (Raumtemperatur)) stets konstant gehalten. In Abb. 5.16 sind typische zeitliche Stromverläufe bei der Abscheidung von Gold in Whatman-AAO-Template¹³ dargestellt. Anhand der Stromkurven lassen sich die während der Abscheidung stattfindenden Prozesse gut erklären. Sofort nach Anlegen des Potentials fließt ein starker negativer Strom (Elektronen werden an der Grenzfläche von Arbeitselektrode und Elektrolyt verbraucht) – die elektrochemische Doppelschicht an der Elektrode wird gebildet und die Metallionen nahe der Elektrode werden reduziert. Dabei verarmt der Elektrolyt lokal an Metallionen, und da sie durch Diffusion nicht ausreichend schnell nachgeliefert werden, wächst dieser auch Diffusionsschicht genannte Bereich von der Elektrode ausgehend zunehmend in den Elektrolyt hinein. Dies führt zu einem Absinken des Stromes (Bereich I). Ist die Diffusionsschicht einmal ausgebildet, bleibt der Strom während des Wachstums der Metallnanostäbe nahezu konstant (Bereich II). Wären einzelne Poren bis zur Oberseite des Templates mit Metall gefüllt, würden anschließend Kappen auf dem Templat beginnen zu wachsen. Dadurch vergrößerte sich die Oberfläche und der

¹³Eigenschaften der Whatman-Template s. Tabelle 4.1 auf S. 26

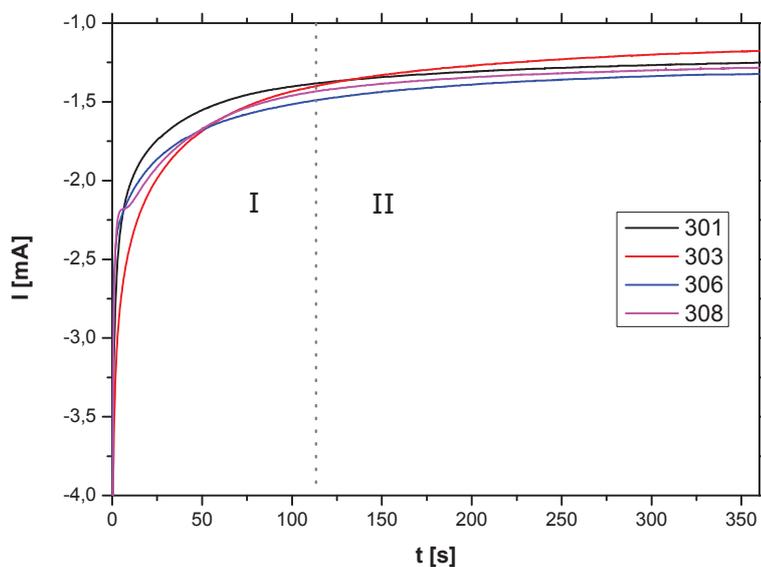


Abb. 5.16: Zeitlicher Stromverlauf beim Abscheiden von Gold in Whatman-AAO-Template (200 nm Porendurchmesser, vier verschiedene Proben), eingeteilt in zwei Bereiche: (I) Ausbildung einer Verarmungs- bzw. Diffusionsschicht und (II) gleichmäßiges Wachstum der Nanostäbe in den Poren.

Strom stiege (im Betrag) wieder an. [131, 132] Dieser Prozess war jedoch hier nicht erwünscht und wurde auch nicht beobachtet.

Zusammenfassend ist die Wachstumsrate der Metallnanostäbe in dieser Arbeit kontrolliert durch Diffusion bzw. Massentransport [133]. Die Metallionenkomplexe sind im wässrigen Elektrolyt solvatisiert und damit nach außen elektrisch neutral; die Diffusion ist somit gegenüber der Konvektion oder der Ionenmigration durch das elektrische Feld der dominante Transportmechanismus.

Die Stromdichte, die im fast-stationären zeitlichen Bereich II bezogen auf die reine Elektrodenfläche anliegt, beträgt etwa 2 mA/cm^2 . Diesem Wert wurde eine aktive Fläche der Whatman-Membran von $2,15 \text{ cm}^2$ und eine Porosität von 30 % zugrunde gelegt.

Synthese segmentierter Stäbchen und Ätzen des Opfersegmentes

Ziel dieser Versuche ist es, IR-Antennen herzustellen, die aus zwei durch eine schmale Lücke getrennten Gold-Antennenarmen bestehen. Eine solche, in Abb. 5.14 auf S. 65

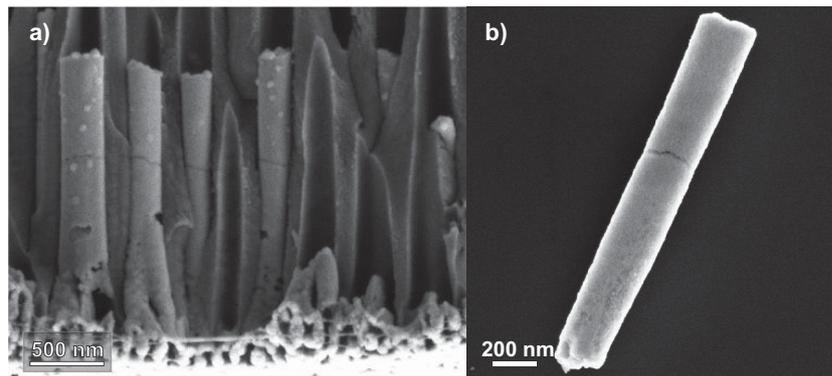
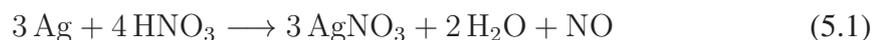


Abb. 5.17: REM-Aufnahmen von segmentierten Stäbchen (in Whatman-AAO synthetisiert) mit entferntem Opfersegment: a) Nach Ätzen eines AAO-Bruchstückes, b) nach Ätzen der auf einem Substrat (Silizium) abgelegten Metallstäbchen.

dargestellte Geometrie mit Lücke ist besonders vorteilhaft für die Signalverstärkung bei SEIRA, wie in Abschnitt 2.5 motiviert und in Abschnitt 5.3 experimentell verifiziert wurde.

Experimentell wird nach Vorbereitung der AAO-Template erst Gold in die Poren abgeschieden (1. Antennenarm), dann ein schmales Silbersegment (Opfersegment) und schließlich wieder Gold (2. Antennenarm). Da verschiedene Metalle nacheinander abgeschieden werden, wird nach jedem Segment der Elektrolyt gewechselt und das Template für ca. 10 min in Reinstwasser gelagert. Für die Elektrodeposition von Silber wird der Elektrolyt durch Zugabe von Wasser auf eine Silbersalzkonzentration von 0,01 - 0,02 mol/l verdünnt, um die Abscheiderate zu verringern [134].

Anschließend wird das Silbersegment durch ein mindestens 2 min dauerndes Bad in 25 %-iger Salpetersäure (HNO_3) gemäß der Reaktion



entfernt. Für diesen Ätzprozess gibt es, je nachdem, welche Untersuchungen anschließend durchgeführt werden sollen, zwei Möglichkeiten:

- Ein Stück des befüllten Templates wird herausgebrochen und mit HNO_3 behandelt. Es werden nur die Stäbchen geätzt, die an der Bruchkante freiliegen. Diese können anschließend rasterelektronenmikroskopisch dargestellt werden, wie in Abb. 5.17 a zu sehen ist.
- Die Stäbchen werden aus dem Templat herausgelöst, dispergiert, und dann per Auftropfen der Dispersion auf ein Substrat aufgetragen. Das Substrat mit den

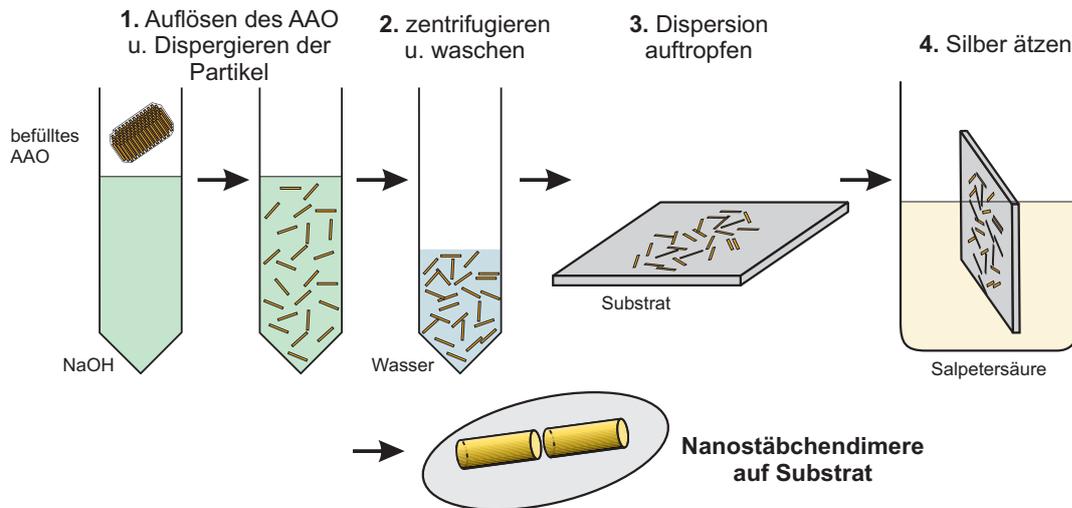


Abb. 5.18: Vereinzelung von Nanostäbchen und Übertragung auf ein planares Substrat

Stäbchen wird mit HNO₃ behandelt. Dieser Prozess wird in Abb. 5.18 illustriert und im Anhang A.2 genau erklärt. Somit können einzelne Stäbchen bzw. Antennen z.B. per REM (siehe Abb. 5.17 b), TEM oder mikroskopischer Infrarotspektroskopie untersucht werden.

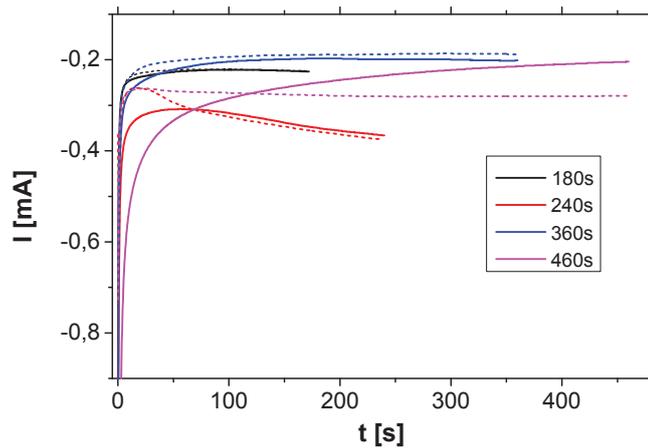
5.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Kontrolle der Segmentlänge

Für die Anwendung der hier synthetisierten Metallstäbchen als IR-Antennen ist eine gute Kontrolle der Segmentlängen wichtig. Einerseits kann somit die Plasmonresonanzfrequenz der Antennen gezielt auf eine oder mehrere bestimmte Molekülschwingungen, die per SEIRA verstärkt werden sollen, abgestimmt werden. Dafür spielt die Antennenlänge (also v.a. die Länge der Goldsegmente) eine tragende Rolle, aber aufgrund der plasmonischen Kopplung und ihres Einflusses auf die Resonanzposition auch die Lückengröße (siehe S. 14 f.). Andererseits sollte die Länge des Opfersegmentes und damit die Lückenbreite kontrolliert möglichst klein gehalten werden, um von der mit kleiner werdenden Lücken wachsenden SEIRA-Signalverstärkung zu profitieren. Außerdem muss das Opfersegment reproduzierbar so abgeschieden werden, dass nach dem Ätzschritt zwei tatsächlich elektrisch getrennte Gold-Antennenarme vorliegen.

Die Länge der einzelnen Metallsegmente, aus denen die Metallnanostäbchen aufgebaut sind, ergibt sich aus den jeweiligen Abscheidparametern und sollte im Idealfall nur von der Abscheidedauer abhängen, wenn die anderen Bedingungen (Abscheidpotential, Templatgeometrie, Temperatur, Elektrolytzusammensetzung usw.) unverändert bleiben.

Abb. 5.19: Stromkurven beim Abscheiden verschiedenen langer Au-Segmente in Synkera-Templete. Die durchgezogenen Linien repräsentieren jeweils das erste Au-Segment, die gestrichelten Linie das zweite.



Zur Untersuchung der Abscheiderate und der erzielten Längenhomogenität wurden segmentierte Stäbchen hergestellt (Au – Ag – Au in Synkera-AAO-Templat), bei denen die Abscheidedauer der Goldsegmente zwischen 180 und 480 s variiert wurde. Die Ag-Segmente wurden jeweils für 40 s abgeschieden. Bevor wir uns der Längenverteilung widmen, wird kurz die Metallabscheidung in Synkera-Templete (Porendurchmesser: 100 nm) im Vergleich mit der Abscheidung in Whatman-Templete (Porendurchmesser 200 nm, S. 68) diskutiert.

Der zeitliche Stromverlauf bei den Goldabscheidungen in Synkera-Templete ist in Abb. 5.19 dargestellt. Der Kurvenverlauf ähnelt dem der Goldabscheidung in Whatman-Templete (s. Abb. 5.16), jedoch stellt sich der quasi-stationäre Strom wesentlich schneller ein, nämlich bereits nach etwa 20 bis 50 s und nicht erst nach etwa 100 s. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich im Geometrieunterschied zwischen den Templaten: Die Synkera-Templete haben einen geringeren Porendurchmesser und eine geringere Porendichte.

Aus dem mittleren quasi-stationären Strom von 0,25 mA, der aktiven Fläche des Templates von 0,72 cm² und seiner Porosität von 15,7 % ergibt sich eine Stromdichte, bezogen auf die reine Elektrodenfläche, von ca. 2,2 mA/cm². Diese Stromdichte ist fast

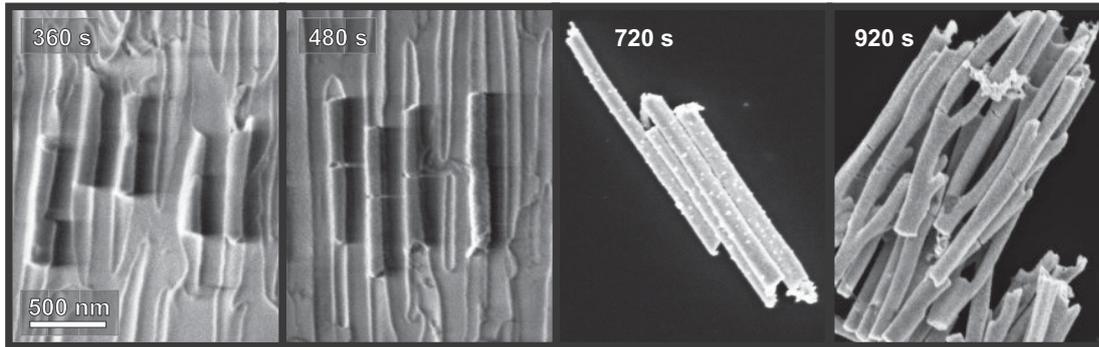


Abb. 5.20: REM-Aufnahmen verschieden langer IR-Antennen im Templat-Querschnitt (linke Seite) bzw. auf Silizium-Substrat (rechte Seite); die jeweils genutzte Gesamtabscheidendauer für die beiden Goldsegmente ist angegeben. Der Maßstabsbalken gilt für alle Teilbilder.

gleich der Stromdichte bei den Whatman-Templaten mit ihrem wesentlich größeren Porendurchmesser, was dazu führt, dass in beiden Templaten sehr ähnliche Abscheideraten bei sonst gleichen Bedingungen resultieren (Daten nicht gezeigt).

Um die wie oben beschrieben hergestellten IR-Antennen rasterelektronenmikroskopisch zu vermessen, wurden die segmentierten Stäbchen nach dem in Anhang A.2 beschriebenen Verfahren in eine Dispersion überführt und auf Substrate aus Silizium aufgetragen. Von zwei der Proben wurden REM-Aufnahmen des Templatquerschnittes für die Längenauswertung herangezogen. Entsprechende REM-Bilder werden in Abb. 5.20 präsentiert. Von jeder Probe wurden mindestens 70 Stäbchen vermessen. Im Diagramm 5.21 a werden die durchschnittlichen Antennenlängen mit der Abscheidendauer und der dabei geflossenen Ladung korreliert¹⁴. Eine lineare Anpassung ergibt eine Gold-Abscheiderate in Synkera-Membranen von 1,8 nm/s. Die bei der Abscheidung geflossene Ladung wächst nicht proportional zur Dauer. In den Experimenten wurde insgesamt beobachtet, dass die Korrelation der Längen zur Abscheidendauer gut ist, die zur Ladung schlecht. Dies ist auf den Präparationsprozess zurückzuführen, bei dem manchmal Undichtigkeiten und somit auch eine Metallabscheidung auf der Templatrückseite (da der Elektrolyt dorthin gelangen kann) stattfindet. Dies beeinträchtigt, in dem Rahmen, wie es im Zuge der Experimente unvermeidbar war, die Abscheidung *in* die Template aber nicht.

¹⁴Die mittlere Länge der für 40 s abgeschiedenen Silbersegmente, ca. 14 nm (s. Tab. 5.1 auf S. 79), wurde dabei abgezogen.

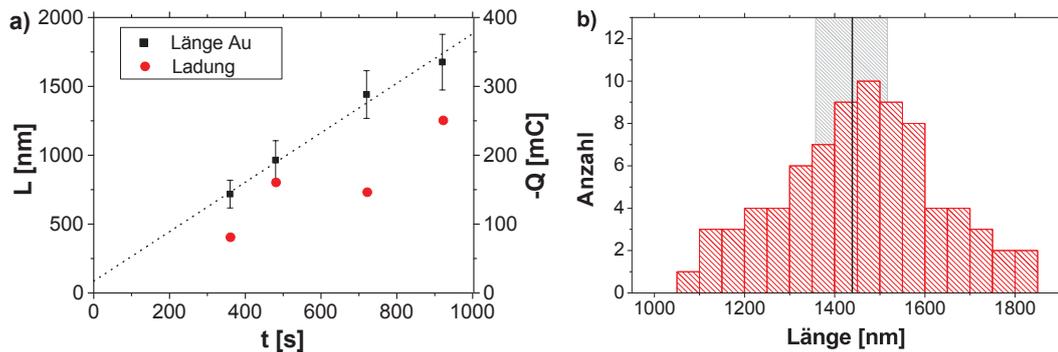


Abb. 5.21: Länge und Längenhomogenität der IR-Antennen: a) Gemessene Stäbchenlänge und geflossene Ladung über der Abscheidedauer für die Goldsegmente aufgetragen, b) Histogramm der Gesamtlänge bei segmentierten Stäbchen (Au (360 s) – Ag (80 s) – Au (360 s)). Die schwarze Linie markiert den Mittelwert ($1,44 \mu\text{m}$) und der grau schattierte Bereich die Standardabweichung ($0,17 \mu\text{m}$), welche 12 % der Gesamtlänge entspricht.

Die Fehlerbalken in Abb. 5.21 a und das Längenhistogramm in Abb. 5.21 b lassen erkennen, dass die Antennenlängen recht inhomogen verteilt sind – bei einer Abscheidung von zweimal 360 s Gold beträgt die Standardabweichung beispielsweise etwa 170 nm und damit ca. 12 % der Gold-Gesamtlänge. In ähnlichen Arbeiten wurden – allerdings mit cyanidhaltigen Edelmetallelektrolyten – Abweichungen von 5 – 10 % [129] und von 10 – 15 % [124] erreicht. Im Vergleich scheint die hier erreichte Längenverteilung deshalb plausibel. Die Längeninhomogenität bei der Metallabscheidung in poröse Template wird vor allem durch diffusive Effekte verursacht – Inhomogenitäten der Porengeometrien beeinflussen auch den Nachschub an Metallionen, da diese vor allem durch Diffusion zur Elektrode gelangen [127].

Die breite Segmentlängenverteilung wirkt sich natürlich auch auf das Längenverhältnis zwischen den beiden Gold-Antennenarmen bei der Synthese segmentierter Stäbchen aus. Die Antennenarme sind somit in der Regel nicht gleich lang, was zu Asymmetrie bei der Antennengeometrie führt und sich letztendlich auch auf die plasmonischen (IR-optischen) Eigenschaften auswirkt. Der Einfluss dieser Asymmetrie auf die Feldverteilung in der Lücke muss in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Die Abscheiderate von Silber für die Opfersegmente wurde anhand von Proben untersucht, die mit zweimal 360 s Gold und 20 bis 80 s Silber dazwischen befüllt wurden. Der Stromverlauf während der elektrochemischen Abscheidung ist in Abb. 5.22 a dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Strom sich bereits nach ca. 10 s quasi-stationär verhält.

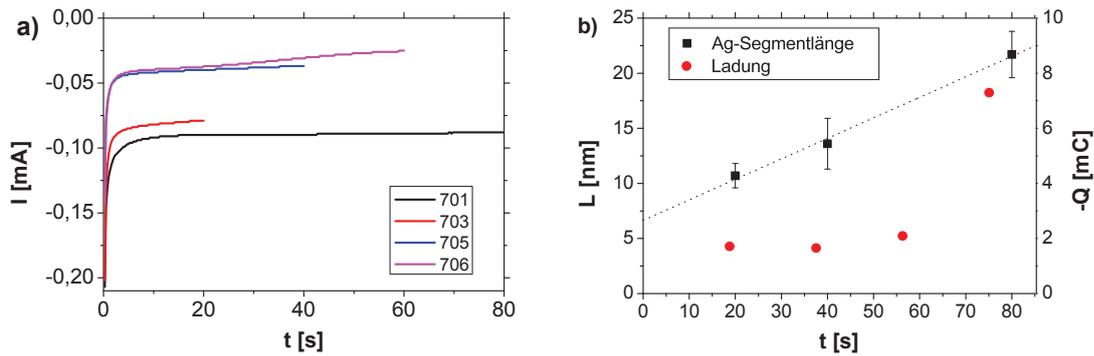


Abb. 5.22: a) Zeitlicher Stromverlauf beim Abscheiden verschieden langer Silbersegmente in AAO, b) Segmentlänge L und geflossene Ladung Q bei verschieden langen Abscheidedauern.

Dies ist auf die geringere Konzentration des Silberelektrolyten (0,02 mol/l) im Vergleich zum Goldelektrolyt (0,05 mol/l) zu erklären – die Diffusionsschicht bildet sich schneller aus und führt zum Absinken des Strombetrages. Auch hier steigt die umgesetzte Ladung (aufgrund möglicher Undichtigkeiten bei der Probenpräparation) nicht linear mit der Zeit. Abb. 5.22 b präsentiert die anhand von TEM-Messungen abgeschätzten Segmentlängen (s. Tab. 5.1 auf S. 79). Eine lineare Regression ergibt eine Abscheiderate von 0,186 nm/s ($\pm 0,014$ nm/s). Dass die Regressionsgerade $L(t)$ die Zeitachse nicht bei 0 nm schneidet, lässt sich mit der Diffusionsschichtbildung zu Beginn der Abscheidung erklären. In dieser Zeit werden die sich in der Nähe der Elektrode befindlichen Metallionen schnell reduziert, während anschließend die diffusive Nachlieferung langsamer vonstatten geht.

Analyse einzelner Antennen

Die in einem AAO-Templat hergestellten IR-Antennen sollen nun hinsichtlich ihrer strukturellen und IR-optischen Eigenschaften einzeln analysiert werden. Hierfür wird zuerst nach dem im Anhang A.2 beschriebenen Vorgehen eine Dispersion der Antennen hergestellt. Von dieser Dispersion werden je 5 μ l auf TEM-Membranen aus Si_3N_4 (Fenstergröße: 0,75 x 0,75 mm², Plano GmbH) aufgetragen. Nach 10 min wird die Flüssigkeit vorsichtig mit einem Labor-Zellstofftuch abgesaugt. Im Lichtmikroskop wird bei Dunkelfeldbeleuchtung kontrolliert, ob sich genügend Antennen auf der Membran befinden – die über 1 μ m langen Metallstäbchen wirken als starke Lichtstreuer. Vor den weiteren Untersuchungen kann der Silberätzschritt durchgeführt werden.

Für die Einzelantennenanalyse, bei welcher strukturelle mit optischen Eigenschaften korreliert werden, müssen die zu untersuchenden Antennen im Vorhinein ausgewählt werden. Dies wird im Lichtmikroskop bei 100-facher Vergrößerung (NA 0.75) und Dunkelfeldbeleuchtung nach folgenden Kriterien durchgeführt: Die jeweilige IR-Antenne sollte eine einzelne Antenne sein (zwei oder mehr direkt nebeneinander liegende Antennen können im Lichtmikroskop nicht aufgelöst werden, erscheinen allerdings bei Dunkelfeldbeleuchtung wesentlich heller als eine einzeln liegende), und zudem sollte sich in einem Umkreis von etwa $5\ \mu\text{m}$ kein weiteres Partikel befinden.

Anschließend wurden die Antennen per mikroskopischer IR-Spektroskopie optisch charakterisiert. Dabei war der ausgeleuchtete Bereich auf der Probe durch eine Blende auf einen Durchmesser von $8,33\ \mu\text{m}$ eingeschränkt. Die einfallende IR-Strahlung wurde mittels Polarisator stets parallel zur Längsachse der Antennen eingestellt. Die Messstelle, an der das Extinktionssignal der Antenne maximal ist, muss vor der eigentlichen Messung durch ein sogenanntes *mapping* bestimmt werden: Dabei werden mehrere Spektren bei geringer Auflösung innerhalb des vermutlich interessanten Bereiches mit einem Rasterabstand von 1 bis $2\ \mu\text{m}$ aufgenommen. Ein hochauflösendes Spektrum (Auflösung mind. $16\ \text{cm}^{-1}$, mehr als 10 000 Scans) wurde dann an jener Stelle gemessen, an welcher beim *mapping* die Absorptionsbande der Antenne am stärksten ausgeprägt war.

Nach der optischen Analyse wurden die spektroskopierten IR-Antennen im Transmissionselektronenmikroskop lokalisiert und charakterisiert.

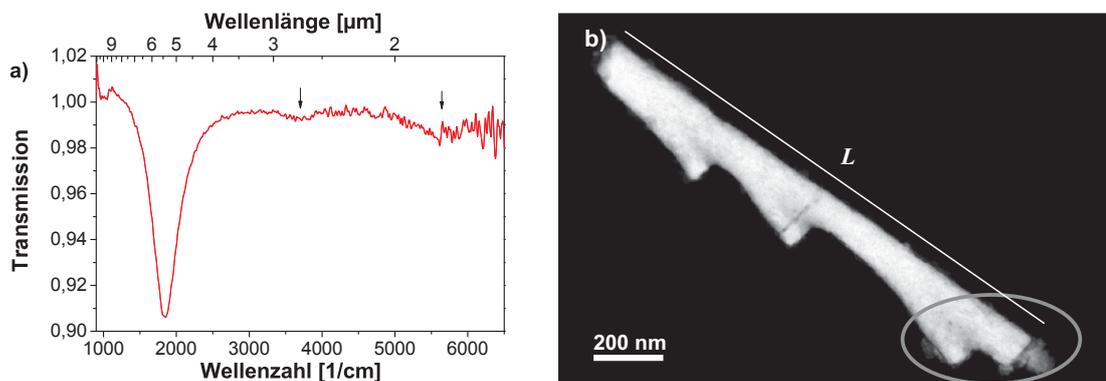


Abb. 5.23: a) IR-Spektrum und b) STEM-Aufnahme einer IR-Antenne. Am eingekreisten Antennenende ist schaumartiges Material zu erkennen, auf das im Text näher eingegangen wird.

Ergebnisse an ungetemperten IR-Antennen

In Abb. 5.23 sind exemplarisch das IR-Transmissionsspektrum (a) und eine STEM-Aufnahme (b) derselben IR-Antenne gezeigt. Bei ihrer Herstellung wurden die beiden Goldsegmente für jeweils 360 s und das Silbersegment zwischen ihnen für 20 s abgeschieden. Das Silber wurde für 2 min in HNO_3 geätzt. Die Länge L der Antenne beträgt $1,5 \mu\text{m}$. Bei Betrachtung der TEM-Aufnahme ist etwa in der Mitte der Antenne das entfernte Silbersegment als Lücke deutlich erkennbar. Unklar bleibt indes, ob die Goldsegmente tatsächlich voneinander getrennt sind. Weiterhin fällt ein schaumiges Material vor allem an den spitzen Enden der Antenne auf – da dieses Material in der EDX-Analyse aber keinen Metallgehalt zeigt, handelt es sich wahrscheinlich um Rückstände aus der Antennendispersion, die bei der Bestimmung der Antennenlänge L deswegen nicht berücksichtigt werden. Der nicht einheitliche Durchmesser des Metallstäbchens reflektiert die spezielle Form der Pore, in der es gewachsen ist.

Im zugehörigen IR-Transmissionsspektrum (Abb. 5.23 a) ist die Fundamentalresonanz der Antenne bei 1856 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Schwächere Extinktionsbanden befinden sich bei 3725 cm^{-1} und bei ca. 5640 cm^{-1} . Da diese Frequenzen dem Doppelten bzw. Dreifachen der Fundamentalresonanz entsprechen, handelt es sich um die Moden 2. und 3. Ordnung ($l=2$ und $l=3$). Aufgrund der asymmetrischen Ladungsverteilung und des bei idealer Struktur nicht vorhandenen Dipolmomentes ist die $l=2$ -Mode eine dunkle Mode, die hier nur aufgrund der Asymmetrie der Nanoantenne angeregt werden kann. Dass die Resonanzfrequenzen der drei beobachteten Moden nahezu im idealen Verhältnis 1:2:3 stehen, lässt darauf schließen, dass entweder eine sehr kleine Lücke vorliegt (kleiner als etwa 4 nm) oder die beiden Antennenarme nicht voneinander getrennt sind (siehe Abb. 5.7 auf S. 52).

Abb. 5.24 präsentiert weitere IR-Spektren, die von Antennen mit verschiedenen Opfersegmentbreiten (40 bzw. 80 s) aufgenommen wurden. Manche Antennen lassen ebenfalls höhere Moden erkennen. Die Fundamentalresonanzen liegen aber für beide Proben im gleichen Spektralbereich, was ähnliche plasmonische und damit strukturelle Eigenschaften vermuten lässt.

In Abb. 5.25 werden die aus den IR-Spektren bestimmten Resonanzwellenlängen λ_{res} mit den anhand von TEM-Messungen bestimmten Antennenlängen L korreliert. Auch hier offenbart sich die breite Längenverteilung der Antennen. Antennen kürzer als $1,4 \mu\text{m}$, wie sie in den Proben ergewiesenermaßen auch vorkommen, wurden wahr-

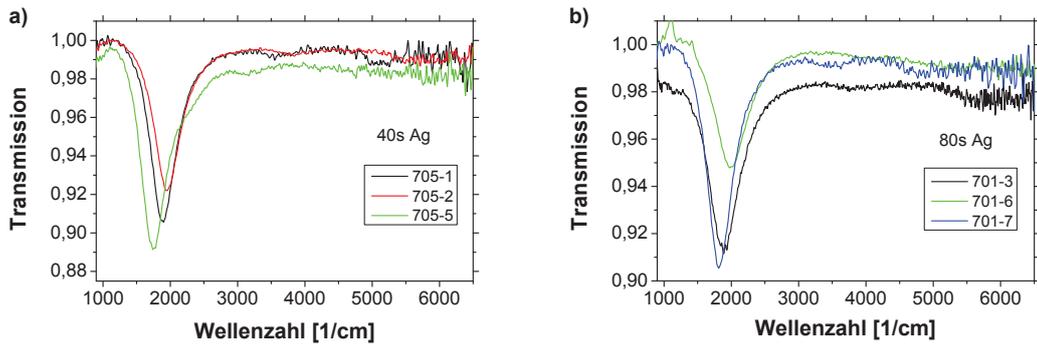
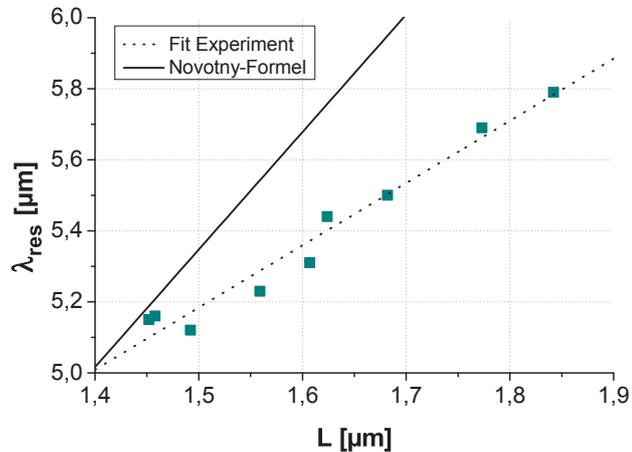


Abb. 5.24: Transmissionsspektren von IR-Antennen, bei denen des Silbersegment für a) 40 s bzw. b) 80 s abgeschieden wurde.

Abb. 5.25: Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge λ_{res} von der Antennenlänge L und Vergleich mit der analytischen Näherung nach Novotny.



scheinlich¹⁵ bei der lichtmikroskopischen Antennenlokalisation nicht berücksichtigt und deshalb hier nicht untersucht. Im Diagramm erkennt man einen linearen Zusammenhang zwischen λ_{res} und L wie in den Grundlagen der IR-Antennen vorhergesagt (s. Kap. 2.3). Die lineare Regression ergibt

$$\lambda_{\text{res}} = (2,556 \pm 0,204)\mu\text{m} + (1,752 \pm 0,127)L. \quad (5.2)$$

Im Diagramm werden die experimentellen Werte mit der analytischen Näherung nach Novotny [25] (siehe S. 13) verglichen. Dabei wurde für den Antennenradius $D = 50$ nm, für die effektive Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\text{eff}} = 2,5$ ¹⁶, und für die Plasmawellenlänge des Goldes $\lambda_p = 138$ nm [93] verwendet. Die Näherung weicht deutlich von den

¹⁵aufgrund ihres geringeren Lichtstreuvermögens

¹⁶ $\epsilon_1 \approx 4$ bei 2500 cm^{-1} für Si_3N_4 [135]

Messwerten ab – dies muss in einer Abweichung der für die Näherung verwendeten Parameter von den realen Werten begründet sein. Der Antennenradius hat in diesem Größenbereich nur einen sehr geringen Einfluss auf die Resonanzpositionen¹⁷, deswegen werden Abweichungen der dielektrischen Eigenschaften des Substrates und/oder des Metalles dafür verantwortlich sein. Auf eine Anpassung der analytischen Näherung an die Messwerte wird aufgrund zweier möglicher Parameter verzichtet und stattdessen auf die Diskussion der Eigenschaften getemperter Antennen auf S. 83 verwiesen.

Tabelle 5.1: Länge von Ag-Segmenten und geflossene Ladungen für verschiedene Abscheidedauern

Probe	Ag-Segmentbreite [nm]	Ag-Abscheidedauer [s]	Ladung Q [mC]	mC/min
701	$21,7 \pm 2,1$	80 s	-7,29	-5,47 mC/min
706	k.A.	60 s	-2,09	-2,09 mC/min
705	$13,6 \pm 2,3$	40 s	-1,65	-2,48 mC/min
703	$10,7 \pm 1,1$	20 s	-1,71	-5,13 mC/min

Zur Untersuchung der Lücken, die die geätzten Silber-Opfersegmente zurücklassen, wurden STEM-Bilder und EDX-Linienscans aufgenommen. Anhand von Detailaufnahmen der Lückenregion, wie exemplarisch in Abb. 5.26 a zu sehen, wurde die Lückenbreite abgeschätzt. Da im Allgemeinen das Opfersegment nicht parallel zur Wachstumsrichtung der Stäbchen liegt¹⁸ und man bei der Transmissionselektronenmikroskopie eine ebene Projektion des Objektes sieht, ist eine genaue Messung schwierig. Am genauesten ist eine Messung am Stäbchenrand, wo das durchstrahlte Volumen gering ist. Für jedes Stäbchen wurden so zehn Messwerte genommen und gemittelt. Je Probe lagen auswertbare Bilder von 4 bis 18 Stäbchen vor. Es resultieren die in Tab. 5.1 angegebenen Werte für die Lückenbreiten.

Bei dem breitesten Opfersegment (80 s Ag-Abscheidung, Abb. 5.26 a) ist die Lücke deutlich erkennbar, jedoch sieht man auch Verbindungen zwischen den beiden Goldsegmenten. Um zu klären, ob es sich dabei um Rückstände des Silbers handelt, wurden EDX-Linienscans aufgenommen. In Abb. 5.27 sind zunächst EDX-Spektren¹⁹ aus der

¹⁷Die Skin-Tiefe, also die Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung in das Gold ist deutlich kleiner als der Antennenradius.

¹⁸Die Wachstumsfront bei der ECM in Poren ist meist gekrümmt, z.B. aufgrund bevorzugter Wachstumsrichtungen sich bildender Kristallite.

¹⁹auf den Si-Peak normiert

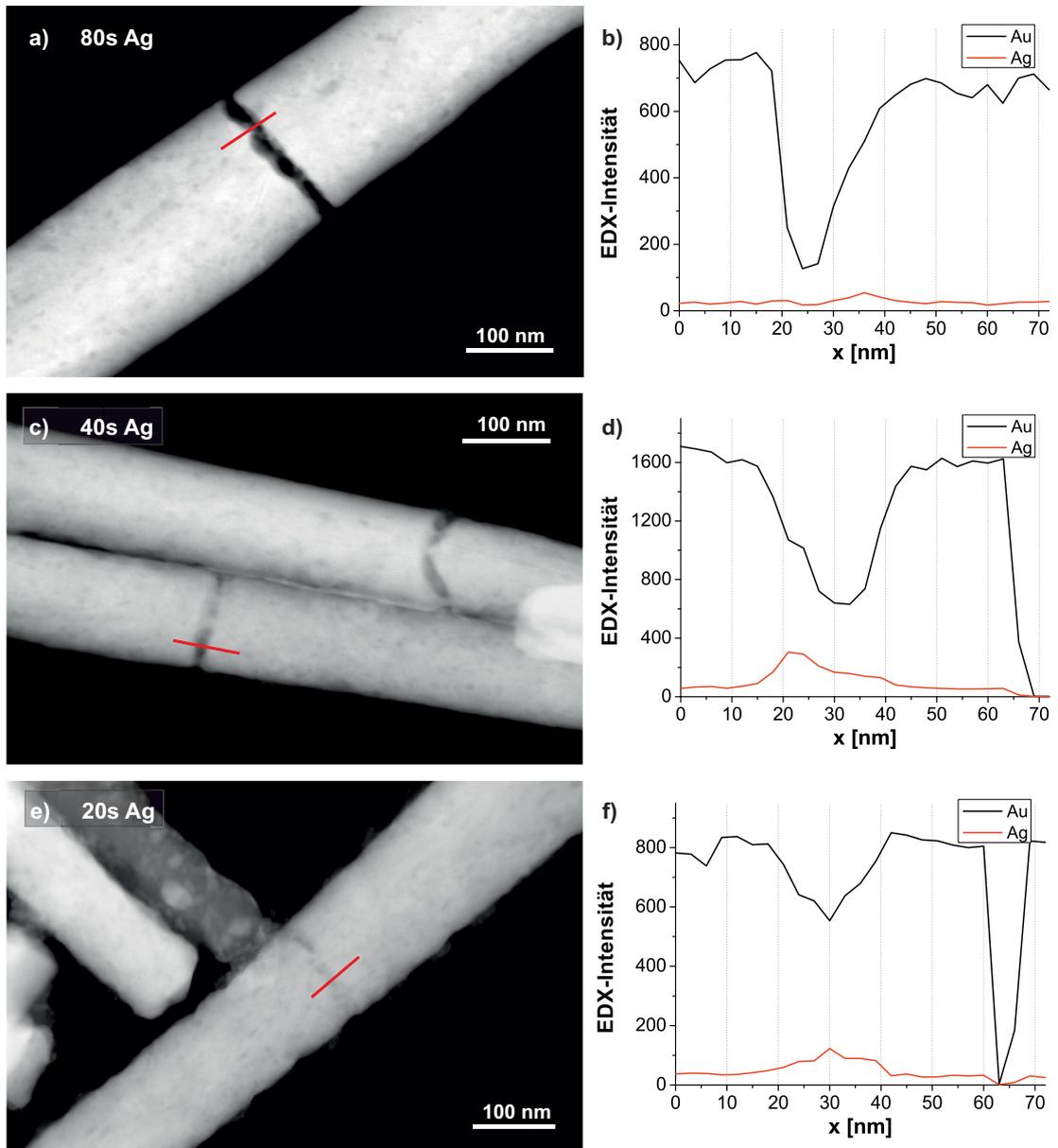


Abb. 5.26: TEM-Aufnahmen und Elementprofile aus EDX-Scans entlang der Lücken für verschiedene Ag-Abscheidedauern: 80 s Ag (a und b), 40 s Ag (c und d), 20 s Ag (e und f).

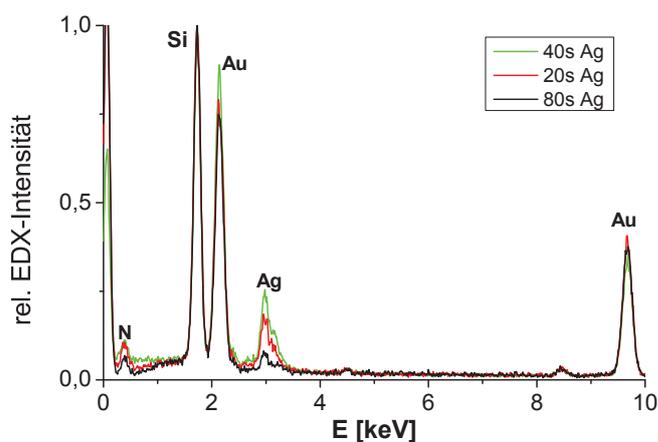


Abb. 5.27: EDX-Spektren (auf den Si-Peak normiert) in der Lücke zwischen den beiden Antennenarmen bei Antennen mit verschiedenen breiten Ag-Segmenten

Lücke bei verschiedenen Opfersegmentbreiten zu sehen. Der Peak für Silber ist eindeutig zu erkennen, wobei die beiden Stäbchen mit der geringeren Silbersegmentbreite einen höheren Silbergehalt zeigen. Dies bedeutet, dass das Silber während der Ätzeit aus den schmaleren Lücken schlechter entfernt wurde. Die für die Linienscans untersuchten Lücken bei verschiedenen Opfersegmentbreiten und die Elementprofile von Au und Ag²⁰ entlang der Scanlinien sind in Abb. 5.26 dargestellt. Die Spektren wurden in einem Abstand von 3 nm entlang der Linien aufgenommen. Bei der Driftkorrektur, die nach je drei Spektren durchgeführt wurde, kamen Korrekturen um bis zu 12 nm vor, weswegen eine Lückenbreitenbestimmung aus den Elementprofilen sehr ungenau wäre. Die Halbwertsbreiten der Bereiche reduzierten Goldgehaltes betragen bei den untersuchten Lücken 12 bis 18 nm und korrelieren nicht mit der Ag-Abscheidedauer.

Aus dieser Analyse folgt, dass aufgrund unzureichender Entfernung des Opfersegmentes und gekrümmter Wachstumsfronten bei der elektrochemischen Abscheidung in die Poren keine Trennung der beiden Goldsegmente vorliegt.

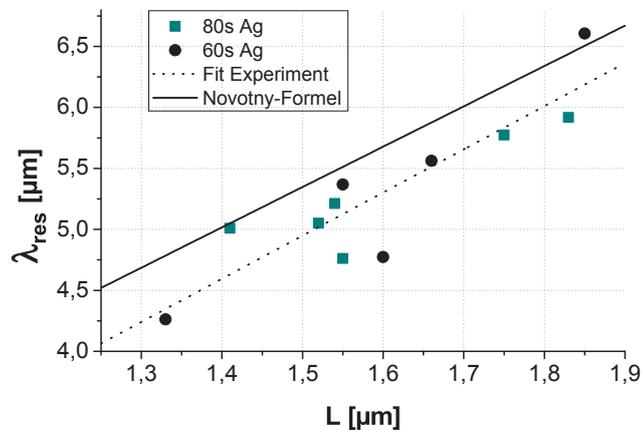
Ergebnisse an getemperten IR-Antennen

Da zunächst die Formierung von durchgängigen Lücken zwischen den beiden Goldsegmenten nicht erfolgreich war, wurde im nächsten Schritt die Silber-Ätzeit auf ca. 12 h verlängert, um das Opfersegment zuverlässig zu entfernen. Weiterhin wurde nach dem Ätzen eine Temperaturbehandlung durchgeführt. In [124] konnte bereits gezeigt werden, dass ein Ausheizen bei 300 °C für 30 min zur Formation einer Lücke führt. In

²⁰aus der Fläche unter den EDX-Peaks bei 2,138 keV (Au) bzw. 2,98 keV (Au)

dieser Arbeit wurden segmentierte Stäbchen aus Silber-Gold-Legierungen hergestellt, genauer ein Silber-reiches Segment zwischen zwei Gold-reichen Segmenten abgeschieden. Nach der HNO_3 -Behandlung zum Ätzen des Silbers *und* dem Ausheizen waren die Gold-reichen Segmente vollständig voneinander getrennt, schmale Metallbrücken zwischen ihnen nicht mehr vorhanden und die Segmentenden abgerundet. Dies wird von der Autorin auf eine – schon bei Temperaturen deutlich unter dem Schmelzpunkt – erhöhten Oberflächendiffusion der Metallatome zurückgeführt (z.B. [136]). Die Temperatur, bei der eine morphologische Veränderung einsetzt, ist umso geringer, je kleiner der Durchmesser der ausgeheizten Metalldrähte ist [137].

Abb. 5.28: Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge von der Antennenlänge bei getemperten IR-Antennen aus zwei verschiedenen Proben (Ag-Abscheidedauer: 60 bzw. 80 s); Vergleich mit der analytischen Näherung nach Novotny.



In dieser Arbeit wurde eine Temperaturbehandlung der mit IR-Antennen beschichteten Si_3N_4 -TEM-Membranen (nach dem Ätzschritt) bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min durchgeführt. Die Antennen für diese Analyse stammen aus denselben Proben wie jene für die vorhergehende Untersuchung. Die Heizrate betrug $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Von ausgewählten Antennen wurden IR-Transmissionsspektren am BESSY II in Berlin²¹ und STEM-Bilder aufgenommen. In Abb. 5.28 sind die aus den Spektren gewonnenen fundamentalen Resonanzwellenlängen λ_{res} über den anhand der TEM-Aufnahmen bestimmten Antennenlängen L aufgetragen. Eine lineare Anpassung ergibt den Zusammenhang:

$$\lambda_{\text{res}} = (-0,358 \pm 0,962)\mu\text{m} + (3,538 \pm 0,6)L. \quad (5.3)$$

²¹ Als Quelle für das Infrarotlicht dient hier die sehr breitbandige und intensive Synchrotronstrahlung, durch die sich die Messzeit im Vergleich zu einem Aufbau mit Global-Lichtquelle um ein Vielfaches reduzieren lässt. So reichen bereits 100 bis 500 Scans je Antennenspektrum aus.

Im Vergleich mit der analytischen Näherung nach Novotny²² (es wurden die gleichen Parameter wie bei den ungetemperten Antennen verwendet) ist im Rahmen der Streuung der Messwerte eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Durch die Temperaturbehandlung der Antennen haben sich deren Resonanzeigenschaften also deutlich verändert. Da eine Änderung der dielektrischen Eigenschaften des Siliziumnitrid-Substrates durch das Ausheilen bei recht niedrigen Temperaturen unwahrscheinlich ist, müssen sich die dielektrischen Eigenschaften des Metalles geändert haben. In [138] wurde schon die Veränderung der IR-optischen Eigenschaften von IR-Antennen durch eine thermische Ausheilung²³ untersucht und eine Blauverschiebung sowie Intensivierung der Resonanz gefunden. Dieses lässt sich nicht allein durch eine Verbesserung der kristallinen Qualität, bei der sich die Kollisionsfrequenz γ der Elektronen verringert (entsprechend einer geringeren Streuung an Korngrenzen), erklären. Vielmehr muss auch eine Veränderung der Plasmafrequenz ω_p des Goldes eintreten – eine solche kann beispielsweise durch während der Herstellung entstandene dielektrische Einschlüsse im Metall verursacht werden, die durch das Ausheilen verschwinden. Die dabei steigende Plasmafrequenz führt zur beobachteten Blauverschiebung und Resonanzintensivierung. [138] Möglicherweise sind es in der vorliegenden Arbeit Gaseinschlüsse in den elektrochemisch hergestellten Metallstäbchen, die zu einem ähnlichen Verhalten führen.

Abb. 5.29 zeigt einige STEM-Aufnahmen der IR-Antennen in unterschiedlichen Vergrößerungen. In Abb. 5.29 a, welche Antennen mit einem für 80 s abgeschiedenen Silbersegment zeigt, ist deutlich zu erkennen, dass die Antennen trotz der vergleichsweise niedrigen Ausheiztemperatur bereits zusammengeschmolzen sind. Im Gegensatz zu den ungetemperten Antennen derselben Probe, von denen eine in Abb. 5.26 zu sehen ist, ist keine Lücke erkennbar. Die bei höherer Vergrößerung aufgenommenen Bilder 5.29 b und c bestätigen das Verschwinden der Lücke. Vor allem in 5.29 c kann man Kristallite erkennen, die mehrere zehn nm groß sind – im Vergleich mit ungetemperten Antennen hat somit die Korngröße deutlich zugenommen.

Temperversuche mit reduzierten Temperaturen und Haltezeiten (REM-Aufnahmen und kurze Diskussion s. Anhang A.3) führten ebenfalls zu einem „Zusammenschmelzen“ statt zu einer Segmenttrennung. Es handelt sich allerdings nicht um einen echten

²²Die Geradengleichung lautet $\lambda_{\text{res}} = 0,386\mu\text{m} + 3,31L$.

²³Temperaturen von 200 bis 300 °C, bei denen noch keine Zerteilung der Antennen durch Rayleigh-Instabilitäten auftrat. Eine Rayleigh-Instabilität bedeutet bei einem Metallnanodraht, dass kleinste Variationen des Drahtdurchmessers sich verstärken, wenn Massentransport durch Oberflächendiffusion stattfindet [136]. Dies kann letztendlich zu einer Zerteilung des Drahtes in eine Perlenkette aus Metallkugeln führen.

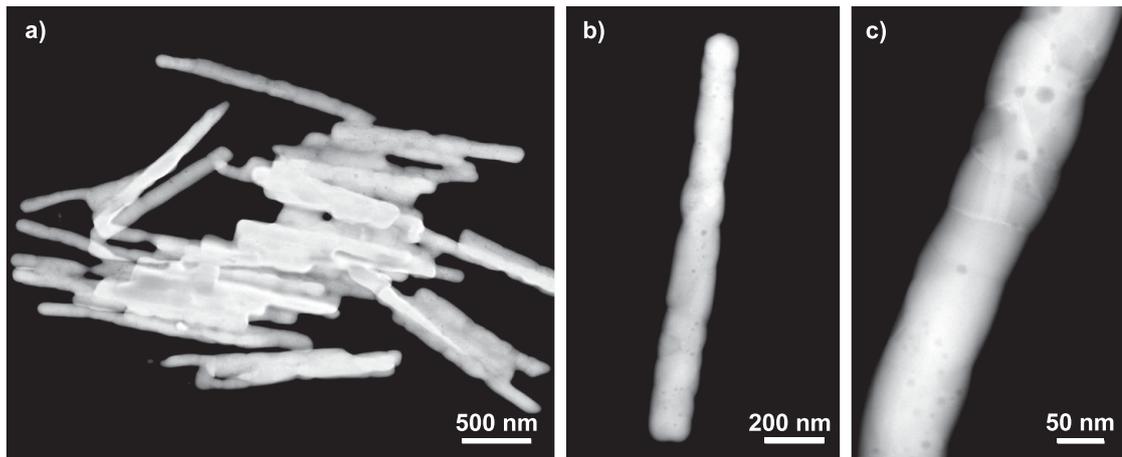


Abb. 5.29: TEM-Aufnahmen von getemperten IR-Antennen. Das entfernte Silbersegment wurde für 80 s (a) bzw. 60 s (b und c) abgeschieden.

Schmelzprozess, da die Schmelztemperatur von beispielsweise 10 nm kleinen Goldpartikeln bereits bei über 900 °C liegt [139]. Warum zwei durch Lücken von etwa 20 nm fast voneinander getrennte Goldsegmente schon bei 215 °C scheinbar zusammenschmelzen, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

5.5.3 Fazit

In diesem Teilkapitel wurden erfolgreich IR-Antennen durch elektrochemische Metallabscheidung in AAO-Template hergestellt. In einem einzigen Substrat konnten so über eine Milliarde Antennen parallel synthetisiert werden, wobei diese Zahl durch eine Skalierung des Templates einfach vervielfacht werden kann.

Die elektrochemisch präparierten IR-Antennen wurden einzeln und charakterisiert, nämlich durch IR-Mikrospektroskopie im Hinblick auf die plasmonischen Eigenschaften und durch TEM-Messungen hinsichtlich ihres strukturellen Charakters. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lieferten wertvolle Hinweise auf nötige Verbesserungen der Herstellung. Zudem wurde durch Korrelation von Resonanzwellenlänge und Antennenlänge eine deutliche Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des elektrochemisch abgeschiedenen Metalles gefunden.

Die Herstellung von IR-Dimerantennen mit schmaler Lücke konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erreicht werden. Nichtsdestotrotz ist das große Potential der Methode erkennbar. Eine Optimierung des Herstellungsprozesses ist auf verschiedene Weisen

möglich. Beispielsweise kann der Zusatz von Polyethylenimin (PEI) zum Elektrolyt die Wachstumsfront während der Metallabscheidung in die Poren einebnen und so zu ebenen Grenzflächen zwischen den Metallsegmenten führen [129]. Denkbar ist auch eine Modifikation der Abscheidebedingungen oder gar die Verwendung anderer Metallelektrolyte oder eines anderen Opfermetalles wie z.B. Nickel. Auch der Ausheizprozess sollte optimiert und seine Auswirkungen auf die Strukturen genau untersucht werden. Solche Veränderungen der Herstellung versprechen eine erfolgreiche Präparation der gewünschten Strukturen mit sehr schmalen Lücken. In Zukunft wären eine Korrelation der Lückengröße mit spektralen Eigenschaften sowie SEIRA-Messungen an so hergestellten Antennen sehr interessant.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit widmete sich der effizienten Herstellung von Substraten für die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie (SEIRS). Im Fokus stand insbesondere die Fabrikation und Charakterisierung von IR-Dimerantennen mit schmalen Lücken, die sich durch eine sehr hohe Nahfeldverstärkung auszeichnen. Zu diesem Zweck wurden zwei Herstellungsmethoden untersucht: Die photochemische Metallabscheidung und die templatgestützte elektrochemische Synthese von Metallstäbchen.

Etablierte Herstellungsmethoden weisen, wenn es um die Fabrikation von μm -großen Strukturen mit wenigen nm großen Lücken geht, Limitationen auf – mit der vielseitigen Elektronenstrahlolithographie (EBL) ist es beispielsweise sehr schwierig, Lücken kleiner als 20 nm zu strukturieren. Andererseits war bekannt, dass sich mit der Technik der photochemischen Metallabscheidung (PCM) vorhandene Metallnanostrukturen gezielt manipulieren lassen [6, 81]. In dieser Arbeit wurde Folgendes gezeigt:

- Bei der photochemischen Manipulation von EBL-Antennenfeldern konnten Lückengrößen gezielt verringert werden, sodass sie das Auflösungslimit der EBL deutlich unterschreiten. Die Resonanzfrequenz des Antennenensembles verschob sich während des Wachstums aufgrund zunehmender plasmonischer Kopplung zwischen den Antennenarmen ins Rote. Diese Resonanzverschiebung war linear mit der Belichtungszeit während der PCM. Inhomogenes Wachstum innerhalb des Antennenensembles motivierte jedoch zu weiteren Untersuchungen, die im Folgenden Punkt kurz erläutert werden:
- Mit der photochemischen Manipulation und IR-spektroskopischen Charakterisierung *einzelner* Dimerantennen wurde die Technik weiter verfeinert. Die Beobachtung der Resonanzverschiebung ermöglicht eine Abschätzung der Lückengröße – durch einen Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren wurde gezeigt, dass Lücken im Bereich von 4 nm generiert wurden. Zudem wurden an den manipulierten Dimerantennen höhere Moden, darunter auch dunkle Moden, beobachtet, analysiert und in ihrem Ursprung geklärt. Die hier gewonnenen Erkenntnisse tragen deshalb zu einem besseren Verständnis der IR-Antenneneigenschaften bei. Die experimentelle Realisierung sehr kleiner Lücken stellt außerdem einen

wichtigen Beitrag für die Forschung an Substraten für die sehr sensitive optische (Bio-)Sensorik dar.

- Die so hergestellten Antennen wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, Vibrationsbanden aufgedampfter Moleküle zu verstärken. Dabei zeigte sich, dass eine Verkleinerung der Dimerlücke von 50 nm auf ca. 4 nm zu einer Vergrößerung des SEIRA-Verstärkungsfaktors um mehr als eine Größenordnung führt.

Zur günstigen und skalierbaren Herstellung von SEIRS-Substraten wird eine Methode benötigt, die ohne die aufwendige, serielle EBL-Strukturierung auskommt. Deswegen wurde die Herstellung von IR-Antennen mittels templatbasierter Methoden untersucht:

- Das Aufbringen einer Metallkeimschicht auf poröse Template aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) ermöglichte eine gezielte Befüllung der Poren mittels photochemischer Goldabscheidung. Erstmals wurden auf diese Weise massive Gold-Nanostäbe mit definiertem Durchmesser hergestellt. Das diffusionsabhängige Wachstum wurde diskutiert und die Schlussfolgerung gezogen, dass diese Methode aufgrund der Längeninhomogenitäten für die Herstellung von IR-Antennen mit definierter Resonanz ungeeignet ist.
- In Abschnitt 5.5 wurden die Poren des AAO deswegen elektrochemisch mit der Segmentfolge Au – Ag – Au befüllt. Dabei kamen umweltfreundliche cyanidfreie Metallelektrolyte zum Einsatz. Das selektive Ätzen des Silbersegmentes führte zur Generierung einer Lücke und somit zu einer Goldantenne mit zwei Antennenarmen. Die schmalsten Silbersegmente maßen etwa 10 nm. Die so hergestellten IR-Antennen wurden nach Herauslösen aus dem Templat erfolgreich einzeln charakterisiert – sowohl in ihren IR-optischen als auch in ihren strukturellen Eigenschaften. Dabei zeigte sich jedoch, dass für durchgehende, die Goldsegmente vollständig trennende Lücken weitere Arbeiten notwendig sind.

Ausblick

Die Kontrollierbarkeit der photochemischen Einzelantennenmanipulation sollte verbessert werden. Problematisch war bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit, dass Goldionen auch zu nicht adressierten Antennen diffundierten und sich dort anlagerten. Dieses unerwünschte Wachstum könnte sich dadurch verringern lassen, dass um die einzelnen Antennen herum „Opferstrukturen“ aus Metall aufgebracht werden, die einen

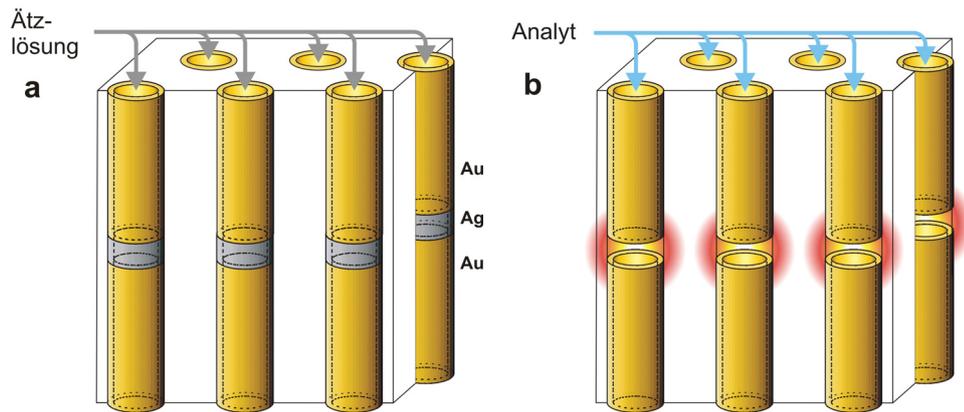


Abb. 6.1: Konzept eines SEIRS-Substrates aus röhrenförmigen Antennen in AAO: a) Es werden Nanoröhren mit der Segmentfolge Au – Ag – Au elektrochemisch in AAO abgeschieden und das Ag-Segment durch chemisches Ätzen entfernt, um eine schmale Lücke zu generieren. b) Die Hohlröhren können nun mit dem Analyten befüllt werden – IR-Signale von Molekülen im Lückenbereich werden durch SEIRA verstärkt.

großen Teil der photochemisch erzeugten Goldionen aufnehmen. Eine Modellierung der Vorgänge hinsichtlich Ionengeneration, Diffusion, Erwärmung und Metallabscheidung wäre hilfreich für die Optimierung der Ausgangsstruktur.

Bei der elektrochemischen Herstellung von IR-Dimerantennen ist eine Optimierung des Prozesses nötig, um durchgehende Lücken zwischen den Antennenarmen zu erreichen. Der Einsatz von Elektrolytzusätzen, eine Modifikation der Abscheidungsbedingungen oder alternative Metallelektrolyte sollten untersucht werden. Beispielsweise können bei einer gepulsten Abscheidung bessere Homogenitäten erreicht werden [127]. In Zukunft sind eine Korrelation der Lückengröße mit spektralen Eigenschaften sowie SEIRA-Messungen an so hergestellten Antennen sehr interessant. Bei ausreichend hoher Antennendichte auf einem planaren Substrat wären SEIRA-Messungen mit laborüblichen IR-Spektrometern ein wichtiger Schritt in Richtung Anwendung.

In dieser Arbeit kam AAO als Templat für die Antennenherstellung zum Einsatz. Es ist jedoch denkbar, dass es als zusätzliche Funktion auch die Integration der IR-Antennen in ein makroskopisches Substrat übernimmt. Aufbauend auf dieser Idee wurde ein neues Konzept entwickelt [140]: In AAO dicht gepackte IR-Antennen mit Lücke, ausgeführt als Röhren [141, 142], verstärken IR-Signale und können von Analyten durchflossen werden. Die Röhrengometrie ermöglicht dabei das für die Lückengenerierung wichtige Entfernen des Opfersegmentes, ohne dass die Antennen aus dem Templat

herausgelöst werden müssen (Abb. 6.1 a). Sollen von einem flüssigen Analyten IR-Spektren mit verstärkten Signalen aufgenommen werden, wird das poröse Substrat mit dem Analyten befüllt. Dieser gelangt in die Metallröhren und damit direkt an die „*hot spots*“ (Abb. 6.1 b), wo das stark erhöhte elektrische Nahfeld für eine Verstärkung der molekularen IR-Absorptionsbanden sorgt. Die Messungen am befüllten Substrat werden in der einfachen Transmissionsgeometrie durchgeführt¹. Dieses Konzept ermöglicht eine Verbesserung der labelfreien Spurenanalytik von wässrigen Lösungen.

¹ Dies ist möglich, da AAO über einen weiten Spektralbereich im Infraroten transparent ist.

A Anhang

A.1 Bestimmung des SEIRA-Verstärkungsfaktors

Die folgende Argumentation folgt den Ausführungen in Publikation [109].

Für die Bestimmung des SEIRA-Verstärkungsfaktors F wird an dem gemessenen Spektrum (IR-Antenne und Moleküle) zunächst eine Basislinienkorrektur durchgeführt, um die Amplituden I_{SEIRA} der Vibrationsbanden zu ermitteln. Die Stärke der Vibrationsbanden ist dabei abhängig vom Abstimmverhältnis $\beta = \omega_{\text{res}}/\omega_{\text{vib}}$, also der spektralen Übereinstimmung zwischen Vibrationsfrequenz ω_{vib} und Plasmonresonanzfrequenz ω_{res} . Die größte Verstärkung wird erzielt, wenn bei ω_{vib} die Nahfeldintensität maximal ist. Das Maximum des Nahfeldes wird allerdings nicht bei der im Fernfeld gemessenen Plasmonresonanzfrequenz erreicht, sondern bei leicht geringeren Frequenzen [143, 144], weswegen die beste Verstärkung bei β -Werten von etwas größer als eins erreicht wird.

Um den Einfluss der Lückengröße auf die SEIRA-Verstärkung explizit zu bestimmen, muss die Wirkung der Lückengröße von jener des Abstimmverhältnisses getrennt werden. Hierfür wurde eine Referenzprobe mit Einzelantennen (keine Dimere), deren Länge L zwischen 1300 und 2550 nm variiert wurde, mit der gleichen Menge CBP wie die Dimerprobe bedampft und die einzelnen Antennen IR-spektroskopisch vermessen. Die Schwingungssignale des CBP wurden in Abhängigkeit des Abstimmverhältnisses β ausgewertet und so die Funktion $C_{\text{detuning}}(\beta)$ ermittelt. Deren Funktionswert beträgt eins für die beste Abstimmung β und wird bei schlechteren β größer.

Außerdem ist es wichtig, den Anteil der CBP-Moleküle abzuschätzen, der zur Verstärkung des Signals beiträgt. Hierfür werden zunächst nur die Moleküle innerhalb der Lücke betrachtet – dort ist, wie in Abb. A.1 b zu sehen, das Nahfeld am größten. Die Fläche A_{CBP} , die diese Moleküle bedecken, setzt sich aus den beiden der Lücke zugewandten Stirnflächen der Antennenarme und der Substratfläche zwischen diesen zusammen¹. Nichtsdestotrotz liefern auch Moleküle außerhalb dieses „hot spots“ einen Beitrag zur Signalverstärkung, z.B. jene an den peripheren Antennenenden. Um deren Beitrag von dem der Moleküle innerhalb der Lücke abzutrennen, wurden zusätzliche FDTD-Simulationen durchgeführt, bei denen sich nur in der Lücke Moleküle befanden. Aus der so erhaltenen relativen Transmission wurde die Vibrationssignalstärke $I_{\text{SEIRA,gap}}$ ermittelt und das Verhältnis $C_{\text{gap}} = I_{\text{SEIRA,gap}}/I_{\text{SEIRA}}$ errechnet. Dieses gibt den Anteil des innerhalb der Lücke generierten SEIRA-Signals in Bezug auf jenes an, das von der

¹Das CBP wurde zwar senkrecht zur Substratfläche aufgedampft, dennoch werden durch Diffusion bei Raumtemperatur auch die Seitenflächen der Antennen bedeckt sein.

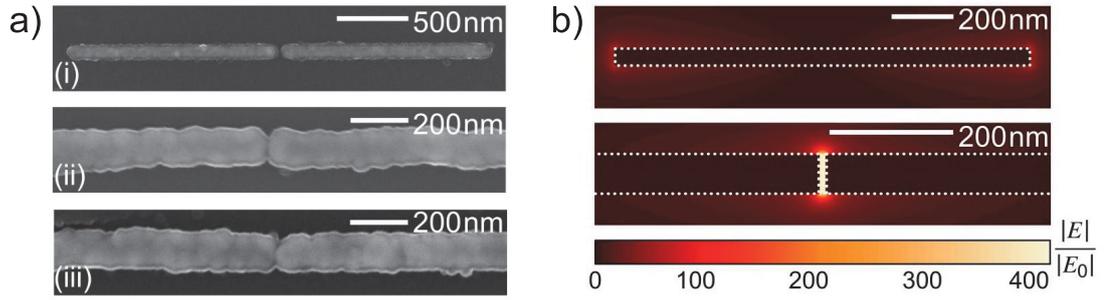


Abb. A.1: a) REM-Bilder von Dimerantennen mit photochemisch verkleinerten Lücken. b) Mit FDTD simulierte Intensitätsverteilung im Nahfeld einer einzelnen Antenne (mit dem Faktor 20 multipliziert) und einer Dimerantenne (Lückengröße 10 nm). Mit Genehmigung von ACS übernommen aus [109].

gesamten CBP-Schicht herrührt. C_{gap} beträgt etwa 0,8 für Lücken kleiner als 10 nm und ist für 50 nm breite Lücken bereits auf 0,25 abgefallen.

Nun kann der Verstärkungsfaktor F für die Lückenregion, „normiert“ auf das beste Abstimmverhältnis, zu

$$F = \frac{I_{\text{SEIRA}} C_{\text{gap}}}{I_{\text{ref}}} \frac{A_0}{A_{\text{CBP}}} C_{\text{detuning}} \quad (\text{A.1})$$

berechnet werden. Hierbei ist I_{SEIRA} die Signalstärke aus den basislinienkorrigierten, gemessenen Spektren, I_{ref} das Referenzsignal aus einer großflächigen Transmissionsmessung von 5 nm CBP auf CaF_2^2 und A_0 die in den IR-Messungen an einzelnen Dimerantennen beleuchtete Fläche (durch die Apertur des IR-Mikroskopes von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ gegeben). Für diese Rechnung wurde jeweils die stärkste Schwingung des CBP betrachtet, die bei 1450 cm^{-1} (C-H-Deformationsschwingung) zu finden ist.

²Hierbei spielen die IR-Antennen aufgrund des verschwindend geringen Flächenanteils, den sie einnehmen, keine Rolle.

A.2 Dispergieren von in AAO synthetisierten Metallstäbchen

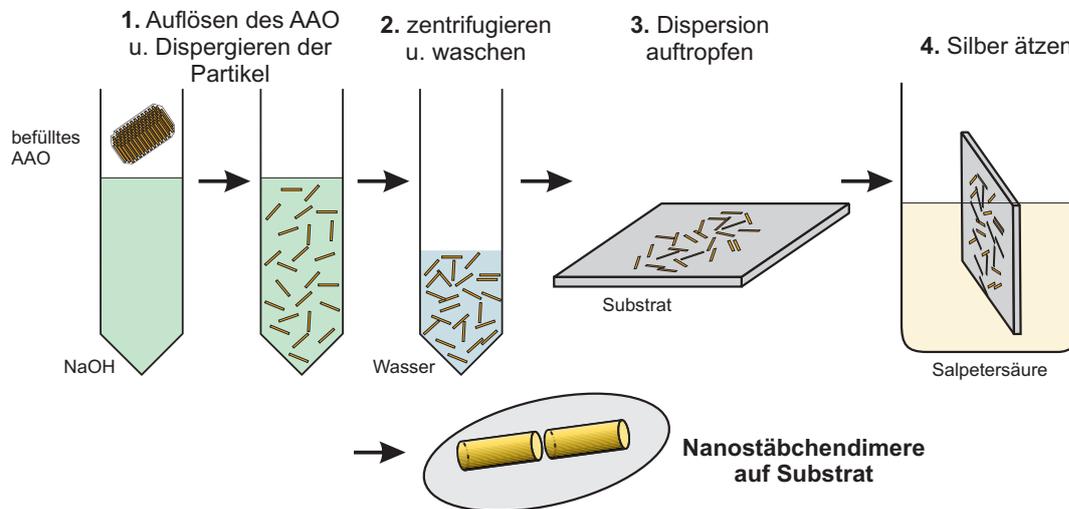


Abb. A.2: Herstellung einer Nanostäbchen-Dispersion und Aufbringen der Stäbchen auf ein Substrat. Das Vorgehen wird im Text näher erläutert.

Zur Herstellung einer Metallstäbchen-Dispersion ist es zuerst notwendig, die Rückseitenelektrode aus Silber und die Silbersockel in den Poren zu entfernen. Hierfür wird das gesamte Templat in 30 %-ige HNO_3 getaucht. Es hat sich gezeigt, dass während etwa 20 s Ätzzeit das Rückseitensilber vollständig entfernt wird, das Opfersegment in den segmentierten Stäbchen aber nicht angegriffen wird. Anschließend wird das Templat oder ein Stück davon für mindestens 45 min in 20 ml 3 M NaOH-Lösung aufgelöst. Folgende Reaktion findet formal statt:



Zur Homogenisierung wird die NaOH-Lösung noch kurz im Ultraschallbad oder im Vortexer behandelt.

Um die Metallstäbchen zu waschen, wird die Lösung bei 5000 U/min für 10 min zentrifugiert und dann der Überstand auf 5 ml abgehoben. Die Lösung wird anschließend mit deionisiertem Wasser auf 20 ml aufgefüllt. Dieser Prozess wird fünfmal wiederholt, bis der pH-Wert der Lösung neutral ist. Die letzte Zentrifugation wird bei einem Füllstand von 5 ml durchgeführt und der Überstand bis auf 2 ml abgehoben. Dies stellt die Stammdispersion dar. Vor der Beschichtung eines Substrates mit Metallstäbchen (mit

dem Ziel, möglichst viele einzeln liegende Stäbchen zu erhalten), sollte stets eine Ultraschallbehandlung der Dispersion durchgeführt werden.

Zur Beschichtung eines Substrates werden 20 µl der Dispersion auf die gereinigte Oberfläche aufgetragen und nach 5 min durch starken Luftstrom von der Oberfläche entfernt. Vor der Herstellung von Nanostäbchenproben auf Silizium oder TEM-Membranen wurden stets Probebeschichtungen auf Deckgläser durchgeführt und im Mikroskop (Dunkelfeldbeleuchtung) untersucht, um eine ausreichende Partikeldichte sicherzustellen.

A.3 Temperversuche an IR-Antennen

Für diesen Versuch wurden in AAO synthetisierte Nanostäbchen verwendet, bei denen die zwei Goldsegmente für jeweils 360 s und das dazwischenliegende Silbersegment für 80 s abgeschieden wurden. Die Breite des Silbersegmentes betrug gemäß Tab. 5.1 auf S. 79 ca. 22 nm. Es wurde vor der Temperaturbehandlung durch Ätzen in HNO_3 entfernt, wie in Abb. A.3 d deutlich zu sehen ist.

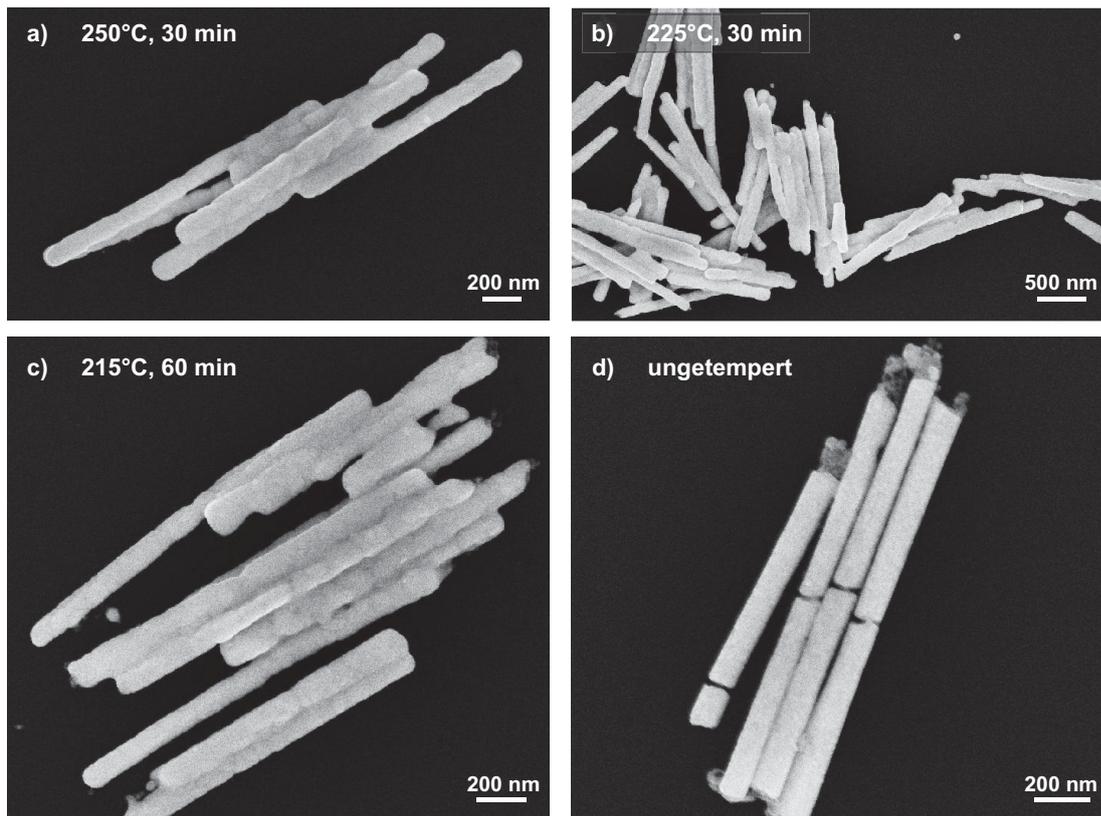


Abb. A.3: REM-Aufnahmen von verschieden getemperten IR-Antennen auf Siliziumsubstrat.

Durch die Temperaturbehandlung verschwindet nicht nur die Lücke zwischen den beiden Goldsegmenten eines jeden Stäbchens, sondern auch neben- und übereinanderliegende Stäbchen schmelzen scheinbar zusammen. Zudem ist eine deutlich strukturierte Oberflächenmorphologie erkennbar, während die ungetemperten Goldstäbchen recht glatt erscheinen. Dies mag bereits auf das Auftreten von Rayleigh-Instabilitäten zurückzuführen sein, welche in der Fußnote 23 auf S. 83 kurz erklärt wurden.

Jedoch konnten Karim et al. [137] bei 50 nm dicken (ebenfalls durch elektrochemische Synthese in einem porösen Templat hergestellten) Goldnanodrähten keine morphologische Veränderung feststellen, wenn die Drähte für 30 min bei 500 °C getempert wurden. Bei 100 nm dicken Golddrähten traten lokale Veränderungen des Durchmessers erst nach 70 h bei ebendieser Temperatur ein.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Hartstein, J. Kirtley, und J. Tsang: *Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers*. Physical Review Letters **45**, 201, 1980.
- [2] A. Pucci, F. Neubrech, J. Aizpurua, T. Cornelius, und M. Lamy de la Chapelle: *One-Dimensional Nanostructures*, Band 3 von *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*. Springer, 2008.
- [3] D. Enders, T. Nagao, A. Pucci, T. Nakayama, und M. Aono: *Surface-enhanced ATR-IR spectroscopy with interface-grown plasmonic gold-island films near the percolation threshold*. Physical Chemistry Chemical Physics **13**, 4935, 2011.
- [4] F. Neubrech: *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen*. Dissertation, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg, 2008.
- [5] A. Pucci, F. Neubrech, D. Weber, S. Hong, T. Toury, und M. De La Chapelle: *Surface enhanced infrared spectroscopy using gold nanoantennas*. physica status solidi (b) **247**, 2071, 2010.
- [6] T. Härtling, Y. Alaverdyan, A. Hille, M. Wenzel, M. Käll, und L. Eng: *Optically controlled interparticle distance tuning and welding of single gold nanoparticle pairs by photochemical metal deposition*. Optics Express **16**, 12362, 2008.
- [7] J. D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 3. Auflage, 2002.
- [8] S. Kawata: *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, Band 81 von *Topics in Applied Physics*. Springer, Heidelberg, 2001.
- [9] S. A. Maier: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [10] L. Novotny und B. Hecht: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2012.
- [11] U. Kreibig und M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin; Heidelberg, 2010.
- [12] A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, und M. L. de La Chapelle: *Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinc-*

- tion spectra with a finite-difference time-domain method.* Physical Review B **71**, 085416, 2005.
- [13] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik.* Oldenbourg, 15. Auflage, 2013.
- [14] M. Ordal, L. Long, R. Bell, S. Bell, R. Bell, R. Alexander Jr, und C. Ward: *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared.* Applied Optics **22**, 1099, 1983.
- [15] P. B. Johnson und R.-W. Christy: *Optical constants of the noble metals.* Physical Review B **6**, 4370, 1972.
- [16] B. Liedberg, C. Nylander, und I. Lunström: *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing.* Sensors and Actuators **4**, 299 , 1983.
- [17] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, und C. Higgitt: *The Lycurgus cup—a roman nanotechnology.* Gold Bulletin **40**, 270, 2007.
- [18] C. F. Bohren und D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [19] G. Mie: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen.* Annalen der Physik **330**, 377, 1908.
- [20] K. Crozier, A. Sundaramurthy, G. Kino, und C. Quate: *Optical antennas: Resonators for local field enhancement.* Journal of Applied Physics **94**, 4632, 2003.
- [21] L. Razzari, A. Toma, M. Shalaby, M. Clerici, R. P. Zaccaria, C. Liberale, S. Marras, I. A. Al-Naib, G. Das, F. De Angelis, M. Peccianti, A. Falqui, T. Ozaki, R. Morandotti, und E. Di Fabrizio: *Extremely large extinction efficiency and field enhancement in terahertz resonant dipole nanoantennas.* Optics Express **19**, 26088, 2011.
- [22] P. Biagioni, J. Huang, und B. Hecht: *Nanoantennas for visible and infrared radiation.* Reports on Progress in Physics **75**, 024402, 2012.
- [23] T. A. Milligan: *Modern Antenna Design.* Wiley, Hoboken, New Jersey, 2. Auflage, 2005.
- [24] E. D. Palik: *Handbook of optical constants of solids.* Academic Press, 1998.
- [25] L. Novotny: *Effective wavelength scaling for optical antennas.* Physical Review Letters **98**, 266802, 2007.
- [26] P. Bharadwaj, B. Deutsch, und L. Novotny: *Optical antennas.* Advances in Optics and Photonics **1**, 438, 2009.

-
- [27] F. Neubrech, T. Kolb, R. Lovrincic, G. Fahsold, A. Pucci, J. Aizpurua, T. Cornelius, M. Toimil-Molares, R. Neumann, und S. Karim: *Resonances of individual metal nanowires in the infrared*. Applied Physics Letters **89**, 253104, 2006.
- [28] H. Aouani, H. Šípová, M. Rahmani, M. Navarro-Cia, K. Hegnerová, J. Homola, M. Hong, und S. A. Maier: *Ultrasensitive broadband probing of molecular vibrational modes with multifrequency optical antennas*. ACS Nano **7**, 669, 2013.
- [29] P. F. Liao und A. Wokaun: *Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering*. The Journal of Chemical Physics **76**, 751, 1982.
- [30] N. Yu, E. Cubukcu, L. Diehl, M. A. Belkin, K. B. Crozier, F. Capasso, D. Bour, S. Corzine, und G. Hofler: *Plasmonic quantum cascade laser antenna*. Applied Physics Letters **91**, 173113, 2007.
- [31] M. Schnell, A. Garcia-Etxarri, J. Alkorta, J. Aizpurua, und R. Hillenbrand: *Phase-resolved mapping of the near-field vector and polarization state in nanoscale antenna gaps*. Nano Letters **10**, 3524, 2010.
- [32] P. Alonso-González, P. Albella, F. Golmar, L. Arzubiaga, F. Casanova, L. E. Hueso, J. Aizpurua, und R. Hillenbrand: *Visualizing the near-field coupling and interference of bonding and anti-bonding modes in infrared dimer nanoantennas*. Optics Express **21**, 1270, 2013.
- [33] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, und R. Quindant: *Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas*. Physical Review Letters **101**, 116805, 2008.
- [34] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, und H. A. Atwater: *Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy*. Physical Review B **65**, 193408, 2002.
- [35] D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, und A. Pucci: *Longitudinal and transverse coupling in infrared gold nanoantenna arrays: long range versus short range interaction regimes*. Optics Express **19**, 15047, 2011.
- [36] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, und M. Stockman: *Plasmon hybridization in nanoparticle dimers*. Nano Letters **4**, 899, 2004.
- [37] L. S. Slaughter, Y. Wu, B. A. Willingham, P. Nordlander, und S. Link: *Effects of symmetry breaking and conductive contact on the plasmon coupling in gold nanorod dimers*. ACS Nano **4**, 4657, 2010.

- [38] M.-W. Chu, V. Myroshnychenko, C. H. Chen, J.-P. Deng, C.-Y. Mou, und F. J. García de Abajo: *Probing bright and dark surface-plasmon modes in individual and coupled noble metal nanoparticles using an electron beam*. Nano Letters **9**, 399, 2008.
- [39] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. G. De Abajo, B. K. Kelley, und T. Malouk: *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy*. Physical Review B **71**, 235420, 2005.
- [40] P. Alonso-González, P. Albella, M. Schnell, J. Chen, F. Huth, A. García-Etxarri, F. Casanova, F. Golmar, L. Arzubia, L. Hueso, J. Aizpurua, und R. Hillenbrand: *Resolving the electromagnetic mechanism of surface-enhanced light scattering at single hot spots*. Nature communications **3**, 684, 2012.
- [41] L. Tang, S. E. Kocabas, S. Latif, A. K. Okyay, D.-S. Ly-Gagnon, K. C. Saraswat, und D. A. Miller: *Nanometre-scale germanium photodetector enhanced by a near-infrared dipole antenna*. Nature Photonics **2**, 226, 2008.
- [42] F. Neubrech, A. Pucci, T. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, und J. Aizpurua: *Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection*. Phys. Rev. Lett. **101**, 157403, 2008.
- [43] H. Günzler und H.-U. Gremlich: *IR spectroscopy / An Introduction*. Wiley-VCH, 2002.
- [44] B. Stuart: *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Analytical techniques in the sciences, Wiley, 2004.
- [45] M. Fleischmann, P. Hendra, und A. McQuillan: *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chemical Physics Letters **26**, 163, 1974.
- [46] S. Nie und S. R. Emory: *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*. Science **275**, 1102, 1997.
- [47] G. T. Merklin und P. R. Griffiths: *Influence of chemical interactions on the surface-enhanced infrared absorption spectrometry of nitrophenols on copper and silver films*. Langmuir **13**, 6159, 1997.
- [48] M. Osawa: *Surface-enhanced infrared absorption*. In *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, pp. 163–187, Springer, 2001.
- [49] B. Cord, J. Yang, H. Duan, D. C. Joy, J. Klingfus, und K. K. Berggren: *Limiting factors in sub-10nm scanning-electron-beam lithography*. Journal of Vacuum Science & Technology B **27**, 2616, 2009.

-
- [50] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois: *Electron beam lithography: resolution limits and applications*. Applied Surface Science **164**, 111, 2000.
- [51] T. Nagase, K. Gamo, T. Kubota, and S. Mashiko: *Maskless fabrication of nano-electrode structures with nanogaps by using Ga focused ion beams*. Microelectronic Engineering **78**, 253, 2005.
- [52] T. Blom, K. Welch, M. Strömme, E. Coronel, and K. Leifer: *Fabrication and characterization of highly reproducible, high resistance nanogaps made by focused ion beam milling*. Nanotechnology **18**, 285301, 2007.
- [53] G. Han, D. Weber, F. Neubrech, I. Yamada, M. Mitome, Y. Bando, A. Pucci, and T. Nagao: *Infrared spectroscopic and electron microscopic characterization of gold nanogap structure fabricated by focused ion beam*. Nanotechnology **22**, 275202, 2011.
- [54] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen: *Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration*. Applied Physics Letters **75**, 301, 1999.
- [55] C. Muller, J. Van Ruitenbeek, and L. De Jongh: *Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction*. Physica C: Superconductivity **191**, 485, 1992.
- [56] J.-H. Tian, B. Liu, X. Li, Z.-L. Yang, B. Ren, S.-T. Wu, N. Tao, and Z.-Q. Tian: *Study of molecular junctions with a combined surface-enhanced Raman and mechanically controllable break junction method*. Journal of the American Chemical Society **128**, 14748, 2006.
- [57] T. Kamata, A. Kato, J. Umemura, and T. Takenaka: *Intensity enhancement of infrared attenuated total reflection spectra of stearic acid Langmuir-Blodgett monolayers with evaporated silver island films*. Langmuir **3**, 1150, 1987.
- [58] A. Pucci: *IR spectroscopy of adsorbates on ultrathin metal films*. physica status solidi (b) **242**, 2704, 2005.
- [59] A. Priebe, M. Sinther, G. Fahsold, and A. Pucci: *The correlation between film thickness and adsorbate line shape in surface enhanced infrared absorption*. The Journal of Chemical Physics **119**, 4887, 2003.
- [60] F. Le, D. W. Brandl, Y. A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu, N. J. Halas, J. Aizpurua, and P. Nordlander: *Metallic nanoparticle arrays: a common substrate for*

- both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption*. ACS Nano **2**, 707, 2008.
- [61] J. Kundu, F. Le, P. Nordlander, und N. J. Halas: *Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy on nanoshell aggregate substrates*. Chemical Physics Letters **452**, 115, 2008.
- [62] T. Härtling: Persönliche Mitteilung.
- [63] L. Qin, S. Park, L. Huang, und C. A. Mirkin: *On-wire lithography*. Science **309**, 113, 2005.
- [64] S. Liu, J. B.-H. Tok, und Z. Bao: *Nanowire Lithography: Fabricating Controllable Electrode Gaps Using Au-Ag-Au Nanowires*. Nano Letters **5**, 1071, 2005.
- [65] R. M. Penner und C. R. Martin: *Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles*. Analytical Chemistry **59**, 2625, 1987.
- [66] D. Dobrev, J. Vetter, und N. Angert: *Electrochemical preparation of metal microstructures on large areas of etched ion track membranes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **149**, 207, 1999.
- [67] M. T. Molaes, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, und J. Vetter: *Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes*. Advanced Materials **13**, 62, 2001.
- [68] C. Martin: *Membrane-based synthesis of nanomaterials*. Chemistry of Materials **8**, 1739, 1996.
- [69] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, und U. Gösele: *Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays*. Journal of Applied Physics **91**, 3243, 2002.
- [70] Z. Liang, A. S. Susa, A. Yu, und F. Caruso: *Nanotubes Prepared by Layer-by-Layer Coating of Porous Membrane Templates*. Advanced Materials **15**, 1849, 2003.
- [71] G. Wood und J. O'Sullivan: *The anodizing of aluminium in sulphate solutions*. Electrochimica Acta **15**, 1865, 1970.
- [72] O. Jessensky, F. Müller, und U. Gösele: *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*. Applied Physics Letters **72**, 1173, 1998.

- [73] H. Masuda und M. Satoh: *Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask*. Japanese Journal of Applied Physics **35**, L126, 1996.
- [74] J. H. Schulze: *Joh. Heinr. Schulzens chemische Versuche*. Waysenhaus, Halle, 1745.
- [75] L. Vanino und P. Sachs: *Über die Einwirkung von Silbersalzen und kolloiden Metallen auf Luminophore*. Journal für Praktische Chemie **87**, 508, 1913.
- [76] K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, und K. Torigoe: *Preparation of gold colloids with UV irradiation using dendrimers as stabilizer*. Langmuir **14**, 3157, 1998.
- [77] C.-y. Wang, C.-y. Liu, X. Zheng, J. Chen, und T. Shen: *The surface chemistry of hybrid nanometer-sized particles I. Photochemical deposition of gold on ultra-fine TiO₂ particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **131**, 271, 1998.
- [78] K. Mallick, Z. Wang, und T. Pal: *Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished by UV irradiation: a photochemical approach for size-controlled synthesis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **140**, 75, 2001.
- [79] R. Reuter: *Die Grundlagen der wissenschaftlichen Photographie. 2. Lehrbrief für das Hochschulfernstudium*. VEB Verlag Technik Berlin, 1977.
- [80] K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, und J. H. Fendler: *Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions*. Journal of the American Chemical Society **105**, 2574, 1983.
- [81] T. Härtling, A. Seidenstücker, P. Olk, A. Plettl, P. Ziemann, und L. M. Eng: *Controlled photochemical particle growth in two-dimensional ordered metal nanoparticle arrays*. Nanotechnology **21**, 145309, 2010.
- [82] Z. Li, J. Wang, Y. Zhang, J. Wang, L. Jiang, und Y. Song: *Closed-air induced composite wetting on hydrophilic ordered nanoporous anodic alumina*. Applied Physics Letters **97**, 233107, 2010.
- [83] C. H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie*. 2005.
- [84] V. M. Schmidt: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. Wiley, 2009.
- [85] D. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, und Y. Tang: *Electrochemical preparation of CdSe nanowire arrays*. The Journal of Physical Chemistry B **104**, 5061, 2000.

- [86] S. Phok, S. Rajaputra, und V. P. Singh: *Copper indium diselenide nanowire arrays by electrodeposition in porous alumina templates*. Nanotechnology **18**, 475601, 2007.
- [87] V. Cepak und C. Martin: *Preparation of polymeric micro-and nanostructures using a template-based deposition method*. Chemistry of Materials **11**, 1363, 1999.
- [88] A. Murphy, J. McPhillips, W. Hendren, C. McClatchey, R. Atkinson, G. Wurtz, A. Zayats, und R. Pollard: *The controlled fabrication and geometry tunable optics of gold nanotube arrays*. Nanotechnology **22**, 045705, 2011.
- [89] T. Osaka, A. Kodera, T. Misato, T. Homma, Y. Okinaka, und O. Yoshioka: *Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications*. Journal of the Electrochemical Society **144**, 3462, 1997.
- [90] T. Green, M.-J. Liew, und S. Roy: *Electrodeposition of gold from a thiosulfate-sulfite bath for microelectronic applications*. Journal of the Electrochemical Society **150**, C104, 2003.
- [91] D. G. Foster, Y. Shapir, und J. Jorné: *Scaling of roughness in silver electrodeposition*. Journal of the Electrochemical Society **150**, C375, 2003.
- [92] J. Ackermann: *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA*. Carl Zeiss NTS GmbH, 2004.
- [93] D. Weber: *Nanogaps for Nanoantenna-Assisted Infrared Spectroscopy*. Dissertation, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg, 2011.
- [94] D. Weber, J. Katzmann, F. Neubrech, T. Härtling, und A. Pucci: *Spectral tuning of IR-resonant nanoantennas by nanogap engineering*. Optical Materials Express **1**, 1301, 2011.
- [95] F. Neubrech, D. Weber, D. Enders, T. Nagao, und A. Pucci: *Antenna Sensing of Surface Phonon Polaritons*. Journal of Physical Chemistry C **114**, 7299, 2010.
- [96] F. Neubrech, A. Garcia-Etxarri, D. Weber, J. Bochterle, H. Shen, M. L. De La Chapelle, G. Bryant, J. Aizpurua, und A. Pucci: *Defect-induced activation of symmetry forbidden infrared resonances in individual metallic nanorods*. Applied Physics Letters **96**, 213111, 2010.
- [97] F. Neubrech, D. Weber, J. Katzmann, C. Huck, A. Toma, E. Di Fabrizio, A. Pucci, und T. Härtling: *Infrared optical properties of nanoantenna dimers with photochemically narrowed gaps in the 5 nm regime*. ACS Nano **6**, 7326, 2012.

- [98] A. M. Kern und O. J. Martin: *Excitation and reemission of molecules near realistic plasmonic nanostructures*. Nano Letters **11**, 482, 2011.
- [99] G. W. Bryant, F. J. García de Abajo, und J. Aizpurua: *Mapping the plasmon resonances of metallic nanoantennas*. Nano Letters **8**, 631, 2008.
- [100] R. Adato, A. Yanik, J. Amsden, D. Kaplan, F. Omenetto, M. Hong, S. Erramilli, und H. Altug: *Ultra-sensitive vibrational spectroscopy of protein monolayers with plasmonic nanoantenna arrays*. Proceedings of the National Academy of Sciences **106**, 19227, 2009.
- [101] H. Wang und N. Halas: *Plasmonic nanoparticle heterodimers in a semiembedded geometry fabricated by stepwise upright assembly*. Nano Letters **6**, 2945, 2006.
- [102] S.-C. Yang, H. Kobori, C.-L. He, M.-H. Lin, H.-Y. Chen, C. Li, M. Kanehara, T. Teranishi, und S. Gwo: *Plasmon hybridization in individual gold nanocrystal dimers: direct observation of bright and dark modes*. Nano Letters **10**, 632, 2010.
- [103] A. Funston, C. Novo, T. Davis, und P. Mulvaney: *Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries*. Nano Letters **9**, 1651, 2009.
- [104] J. Huang, J. Kern, P. Geisler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, und B. Hecht: *Mode imaging and selection in strongly coupled nanoantennas*. Nano Letters **10**, 2105, 2010.
- [105] I. Romero, J. Aizpurua, G. W. Bryant, und F. J. García De Abajo: *Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers*. Optics Express **14**, 9988, 2006.
- [106] J. M. McMahon, S. K. Gray, und G. C. Schatz: *Optical properties of nanowire dimers with a spatially nonlocal dielectric function*. Nano Letters **10**, 3473, 2010.
- [107] R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander, und J. Aizpurua: *Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model*. Nature Communications **3**, 825, 2012.
- [108] D. Marinica, A. Kazansky, P. Nordlander, J. Aizpurua, und A. G. Borisov: *Quantum plasmonics: nonlinear effects in the field enhancement of a plasmonic nanoparticle dimer*. Nano Letters **12**, 1333, 2012.
- [109] C. Huck, F. Neubrech, J. Vogt, A. Toma, D. Gerbert, J. Katzmann, T. Härtling, und A. Pucci: *Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps*. ACS Nano **8**, 2014.

- [110] C. L. Haynes und R. P. Van Duyne: *Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics*. The Journal of Physical Chemistry B **105**, 5599, 2001.
- [111] H. Fredriksson, Y. Alaverdyan, A. Dmitriev, C. Langhammer, D. S. Sutherland, M. Zäch, und B. Kasemo: *Hole-mask colloidal lithography*. Advanced Materials **19**, 4297, 2007.
- [112] W.-B. Zhao, J.-J. Zhu, und H.-Y. Chen: *Photochemical synthesis of Au and Ag nanowires on a porous aluminum oxide template*. Journal of crystal growth **258**, 176, 2003.
- [113] T. Härtling, T. Uhlig, A. Seidenstücker, N. C. Bigall, P. Olk, U. Wiedwald, L. Han, A. Eychmüller, A. Plettl, P. Ziemann, und L. M. Eng: *Fabrication of two-dimensional Au@ FePt core-shell nanoparticle arrays by photochemical metal deposition*. Applied Physics Letters **96**, 183111, 2010.
- [114] A. Alexandrov, L. Smirnova, N. Yakimovich, N. Sapogova, L. Soustov, A. Kirsanov, und N. Bityurin: *UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix*. Applied Surface Science **248**, 181, 2005.
- [115] J. Katzmann und T. Härtling: *Nanorod Formation by Photochemical Metal Deposition in Nanoporous Aluminum Oxide Templates*. The Journal of Physical Chemistry C **116**, 23671, 2012.
- [116] G. L. Hornyak, C. J. Patrissi, und C. R. Martin: *Fabrication, characterization, and optical properties of gold nanoparticle/porous alumina composites: the nonscattering Maxwell-Garnett limit*. The Journal of Physical Chemistry B **101**, 1548, 1997.
- [117] A. Haußmann: *Ferroelektrische Lithografie auf magnesiumdotierten Lithiumniobat-Einkristallen*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2011.
- [118] S. Eustis und M. A. El-Sayed: *Molecular mechanism of the photochemical generation of gold nanoparticles in ethylene glycol: Support for the disproportionation mechanism*. The Journal of Physical Chemistry B **110**, 14014, 2006.
- [119] G. E. Possin: *A method for forming very small diameter wires*. Review of Scientific Instruments **41**, 772, 1970.
- [120] C. R. Martin: *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*. Science **266**, 1961, 1994.
- [121] G. Yi und W. Schwarzacher: *Single crystal superconductor nanowires by electrodeposition*. Applied Physics Letters **74**, 1746, 1999.

- [122] O. Picht, S. Müller, I. Alber, M. Rauber, J. Lensch-Falk, D. L. Medlin, R. Neumann, und M. E. Toimil-Molares: *Tuning the geometrical and crystallographic characteristics of Bi₂Te₃ nanowires by electrodeposition in ion-track membranes*. The Journal of Physical Chemistry C **116**, 5367, 2012.
- [123] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Peña, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, und M. J. Natan: *Submicrometer metallic barcodes*. Science **294**, 137, 2001.
- [124] I. Alber: *Synthesis and Plasmonic Properties of Metallic Nanowires and Nanowire Dimers*. Dissertation, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg, 2012.
- [125] S. J. Lee, A. R. Morrill, und M. Moskovits: *Hot spots in silver nanowire bundles for surface-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society **128**, 2200, 2006.
- [126] I. Lombardi, P. Cavallotti, C. Carraro, und R. Maboudian: *Template assisted deposition of Ag nanoparticle arrays for surface-enhanced Raman scattering applications*. Sensors and Actuators B: Chemical **125**, 353, 2007.
- [127] M. Graf: *Template-Assisted Electrodeposition of Metallic nanowires and their Application in Electronic Packaging*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2013.
- [128] J. Heinze: *Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*. Angewandte Chemie **96**, 823, 1984.
- [129] M. DaSilva: *Control of nanogap dimensions in selectively etched nanowire heterostructures*. Dissertation, Purdue University, 2008.
- [130] G. Scheunert: *Fabrication of Enhanced Plasmonic Nanorod Structures and Their Application*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2010.
- [131] C. Schönenberger, B. Van der Zande, L. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, und U. Staufer: *Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology*. The Journal of Physical Chemistry B **101**, 5497, 1997.
- [132] G. Riveros, H. Gomez, A. Cortes, R. Marotti, und E. Dalchiele: *Crystallographically-oriented single-crystalline copper nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates*. Applied Physics A **81**, 17, 2005.
- [133] L. Philippe, N. Kacem, und J. Michler: *Electrochemical deposition of metals inside high aspect ratio nanoelectrode array: Analytical current expression and*

- multidimensional kinetic model for cobalt nanostructure synthesis*. The Journal of Physical Chemistry C **111**, 5229, 2007.
- [134] L. Qin: *On-Wire Lithography*. Dissertation, Northwestern University, Evanston, Illinois, 2007.
- [135] M. Klanjšek Gunde und M. Maček: *Infrared optical constants and dielectric response functions of silicon nitride and oxynitride films*. Physica status solidi (a) **183**, 439, 2001.
- [136] M. T. Molares, A. Balogh, T. Cornelius, R. Neumann, und C. Trautmann: *Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability*. Applied Physics Letters **85**, 5337, 2004.
- [137] S. Karim, M. Toimil-Molares, A. Balogh, W. Ensinger, T. Cornelius, E. Khan, und R. Neumann: *Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability*. Nanotechnology **17**, 5954, 2006.
- [138] J. Vogt: *Präparation von Nanolücken zwischen Nanoantennen zur oberflächenverstärkten Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg, 2013.
- [139] P. Buffat und J. P. Borel: *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Physical Review A **13**, 2287, 1976.
- [140] J. Katzmann und T. Härtling: *Sensorsubstrat für die oberflächenverstärkte Spektroskopie*. Deutsches Patent DE 10 2012 004 582.
- [141] W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, und U. Gösele: *A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes*. Angewandte Chemie **117**, 6204, 2005.
- [142] W. Hendren, A. Murphy, P. Evans, D. O'Connor, G. Wurtz, A. Zayats, R. Atkinson, und R. Pollard: *Fabrication and optical properties of gold nanotube arrays*. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 362203, 2008.
- [143] J. Zuloaga und P. Nordlander: *On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems*. Nano Letters **11**, 1280, 2011.
- [144] P. Alonso-González, P. Albella, F. Neubrech, C. Huck, J. Chen, F. Golmar, F. Casanova, L. Hueso, A. Pucci, J. Aizpurua, und R. Hillenbrand: *Experimental verification of the spectral shift between near-and far-field peak intensities of plasmonic nanoantennas*. Phys. Rev. Lett. **110**, 203902, 2013.

Danksagung

Ich bin sehr dankbar für die Unterstützung, die ich während meiner Promotionsphase am Fraunhofer IKTS, Institutsteil Materialdiagnostik, von vielen Personen erhalten habe. Ohne diese wäre eine solche Arbeit nicht möglich gewesen.

Vor allem danke ich meinen Betreuern für ihre Unterstützung, für wissenschaftliche Diskussionen, aber auch für den Freiraum bei der Gestaltung der Arbeit: Dr. Thomas Härtling ermöglichte und begleitete meine Arbeit am Fraunhofer IKTS-MD und fand stets motivierende Worte. Prof. Dr. Lukas Eng von Institut für angewandte Photophysik betreute meine Promotion von Seiten der TU Dresden.

Ich möchte mich auch bei Prof. Dr. Thomas Klar von der JKU Linz bedanken, für die freundliche Bereitschaft, Zweitgutachter meiner Arbeit zu sein.

Auch dem Graduiertenkolleg „Nano- und Biotechniken für das Packaging elektronischer Systeme“, also den beteiligten Hochschullehrern, der Koordinatorin Frau Dr. Knöfel und den zahlreichen Mitgliedern gilt mein Dank: Für die Finanzierung, die angenehme interdisziplinäre Zusammenarbeit sowie die zahlreichen Seminare und Workshops (teilweise auf See) mit dem für wissenschaftliches Arbeiten so wichtigen und interessanten Blick über den Tellerrand. Matthias Graf danke ich für die Unterstützung und Zusammenarbeit auf den Gebieten AAO und Elektrochemie, Vera Hoffmann für die Silber-Bedampfungen und meine letzten REM-Aufnahmen.

Aus dem Fraunhofer IKTS-MD danke ich Yvonne Ritz, Sven Niese und Dr. Rüdiger Rosenkranz für REM-Aufnahmen, Dr. Christiane Schuster und Dr. Uwe Mühle für die Messungen und Erklärungen am TEM. Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe „Optische Prüfverfahren und Nanosensorik“ für die sehr angenehme und kollegiale Arbeitssphäre, hilfreiche Diskussionen und die gelegentlichen geselligen Runden auch außerhalb des Institutes. Außerdem gilt mein Dank den Studenten Ronny Klimke und Markus Piwko für ihre wichtige Unterstützung meiner experimentellen Arbeiten.

Ich danke den Kollegen vom Kirchhoff-Institut für Physik von der Universität Heidelberg für die sehr fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Infrarotantennen und die Möglichkeit, IR-mikroskopische Messungen durchführen zu lassen bzw. am BESSY II selbst durchzuführen. Dr. Frank Neubrech (jetzt Universität Stuttgart) habe ich als sehr kompetenten Wissenschaftler kennengelernt. Jochen Vogt hat mit mir am

Danksagung

BESSY II IR-Antennen vermessen. Auch Daniel Weber und Christian Huck sollen als Ansprechpartner in Sachen IR-Antennen nicht unerwähnt bleiben.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihren Glauben an mich. Dies gilt auch für Jan, der stets an meiner Seite ist und mich durch Höhen und Tiefen begleitet. Danke!

Eigene Veröffentlichungen

Referierte Publikationen zum Thema dieser Arbeit

- **J. Katzmann**, T. Härtling: “Nanorod formation by photochemical metal deposition in nanoporous aluminum oxide matrices”. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (44).
- D. Weber, **J. Katzmann**, F. Neubrech, T. Härtling, A. Pucci: “Spectral tuning of IR-resonant nanoantennas by nanogap engineering”. *Opt. Mater. Expr.* **2011**, 1 (7).
- F. Neubrech, D. Weber, **J. Katzmann**, C. Huck, A. Toma, E. Di Fabrizio, A. Pucci, T. Härtling: “Infrared Optical Properties of Nanoantenna Dimers with Photochemically Narrowed Gaps in the 5 nm Regime”, *ACS Nano* **2012**, 6 (8).
- C. Huck, F. Neubrech, J. Vogt, A. Toma, D. Gerbert, **J. Katzmann**, T. Härtling, A. Pucci: “Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps”, *ACS Nano* **2014**, 8 (5).

Andere referierte Publikationen

- R. Wollhofen, **J. Katzmann**, C. Hrlescu, J. Jacak, T.A. Klar: “120 nm Resolution and 55 nm Structure Size in STED-Lithography”, *Opt. Expr.* **2013**, 21 (9).
- M. Gebinoga, **J. Katzmann**, U. Fernekorn, J. Hampl, F. Weise, M. Klett, A. Läffert, T.A. Klar, A. Schober: “Multi-photon structuring of native polymers: A case study for structuring natural proteins”, *Eng. Life Sci.* **2013**, 13.

Patent

- **J. Katzmann**, T. Härtling: “Sensorsubstrat für die oberflächenverstärkte Spektroskopie“. Deutsche Patentanmeldung: DE 10 2012 004 582.4.

Vortrag

- **J. Katzmann**, F. Neubrech, D. Weber, C. Huck, A. Pucci, T. Härtling: “Photochemical manipulation of IR-resonant gold nanoantennas: Spectral analysis of the occurring plasmonic modes”. *International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T)*, Paris, Juli 2012

Poster

- **J. Katzmann**, T. Härtling: “Photochemical metal deposition in nanoporous aluminum oxide matrices”, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Berlin, März 2012
- **J. Katzmann**, T. Härtling: “Photochemical metal deposition in nanoporous aluminum oxide matrices”, *International conference on near-field optics (NFO)*, San Sebastian, September 2012
- **J. Katzmann**, M. Piwko, T. Härtling: “Template-assisted parallel fabrication of gold nanorod dimers with small gaps for SEIRS”, *International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP)*, Ottawa, Mai 2013

Abbildungsverzeichnis

2.1	Dielektrische Funktion von Gold im infraroten und sichtbaren Bereich . . .	7
2.2	Schematische Darstellung verschiedener plasmonischer Anregungen . . .	8
2.3	Kopplung von Plasmonen	15
2.4	Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers	17
4.1	REM-Aufnahmen verschiedener AAO-Template	27
4.2	Schema der Experimente zur photochemischen Goldabscheidung	30
4.3	Experimenteller Aufbau für die elektrochemische Metallabscheidung in AAO-Template	32
4.4	Aufbau für die optische Transmissionsspektroskopie	35
4.5	Optischer Lichtweg für die IR-Transmissionmessungen	36
5.1	Photochemisches Wachstum von Antennenfeldern	40
5.2	Spektrale und strukturelle Veränderungen durch das photochemische Wachstum des Antennenfeldes	41
5.3	Photochemisches Wachstum an Einzelantennen; Experiment und Auswirkungen auf Struktur und IR-Spektren	46
5.4	Fundamentale Resonanzfrequenzen von photochemisch manipulierten IR-Antennen	47
5.5	Extinktionsquerschnitte einzelner Dimerantennen geordnet nach Lückengröße	49
5.6	Extinktionsquerschnitt einer Dimerantenne, Vergleich senkrechter und schräger Lichteinfall	50
5.7	Experimentell aufgetretene Moden und Zuordnung ihrer spektralen Position zur Lückengröße	52
5.8	Transmissionsspektren von Dimerantennen mit CBP-Molekülschicht . . .	54
5.9	SEIRA-Signalverstärkung bei verschiedenen Lückengrößen (Exp. und Sim.)	55
5.10	Photochemische Metallabscheidung in AAO-Template	57
5.11	REM-Aufnahmen photochemisch befüllter AAO-Template	59
5.12	REM-Aufnahmen eines photochemisch befüllten AAO-Template	60
5.13	Optische Eigenschaften photochemisch befüllter AAO-Template	61

5.14	Prinzip der templatbasierten Herstellung von IR-Dimerantennen	65
5.15	Zyklische Voltammetrie an Edelmetallelektrolyten	67
5.16	Zeitlicher Stromverlauf beim Abscheiden von Gold in ein Whatman-AAO-Templat	69
5.17	REM-Aufnahmen von segmentierten Stäbchen mit entferntem Opfersegment	70
5.18	Vereinzelung von Nanostäbchen	71
5.19	Stromkurven und Ladung beim Abscheiden verschieden langer Au-Segmente	72
5.20	REM-Aufnahmen verschieden langer IR-Antennen	73
5.21	Länge und Längenhomogenität der IR-Antennen	74
5.22	Zeitlicher Stromverlauf beim Abscheiden von Silbersegmenten in AAO	75
5.23	IR-Spektrum und STEM-Aufnahme einer IR-Antenne	76
5.24	Transmissionsspektren von IR-Antennen	78
5.25	Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge λ_{res} von der Antennenlänge	78
5.26	TEM-Aufnahme und EDX-Scan entlang der Lücke	80
5.27	EDX-Spektren in der Lücke zwischen den beiden Antennenarmen	81
5.28	Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge von der Antennenlänge bei getemperten IR-Antennen	82
5.29	TEM-Aufnahmen von getemperten IR-Antennen	84
6.1	Konzept eines SEIRS-Substrates aus röhrenförmigen Antennen in AAO	88
A.1	REM-Bilder von photochemisch manipulierten Dimerantennen und simulierte Intensitätsverteilung im Nahfeld	92
A.2	Herstellung einer Nanostäbchen-Dispersion	93
A.3	REM-Aufnahmen von verschieden getemperten IR-Antennen	95

Tabellenverzeichnis

4.1	Eigenschaften verschiedener AAO-Template	26
4.2	Zusammensetzung der verwendeten Metallelektrolyte	33
5.1	Länge von Ag-Segmenten und geflossene Ladungen für verschiedene Abscheidedauern	79

Abkürzungsverzeichnis

AAO anodisiertes Aluminiumoxid

AFM atomic force microscopy (Atomkraftmikroskopie)

EBL electron beam lithography (Elektronenstrahlolithographie)

ECM Elektrochemische Metallisierung

EDX energy dispersive X-ray spectroscopy (energiedispersive Röntgenspektroskopie)

FDTD finite difference time domain

FIB focused ion beam (Fokussierter Ionenstrahl)

IR Infrarot

LSP Lokalisiertes Oberflächenplasmon

PCM Photochemische Metallisierung

REM Rasterelektronenmikroskopie

SEIRA surface enhanced infrared absorption (Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption)

SEIRS surface enhanced infrared spectroscopy (Oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie)

SERS surface enhanced Raman spectroscopy (Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie)

SNOM scanning near-field optical microscopy (Optische Rasternahfeldmikroskopie)

SPP Oberflächenplasmon

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

THz Terahertz

UV Ultraviolett

VP Volumenplasmon

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder Ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Fraunhofer Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren, Institutsteil Dresden (IZFP-D) unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. phil. II. habil. Lukas M. Eng (TU Dresden) angefertigt.

Es haben keine früheren Promotionsverfahren stattgefunden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden erkenne ich an.

Dresden, den . . . 2013