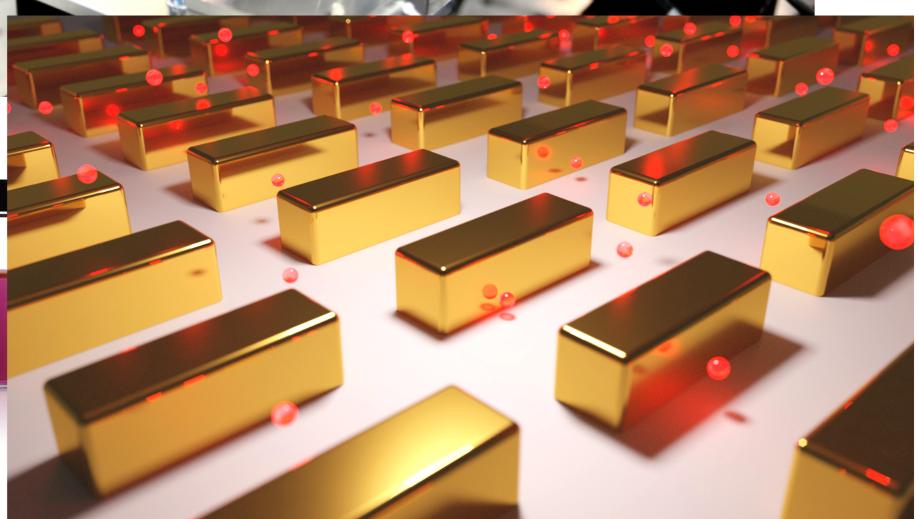
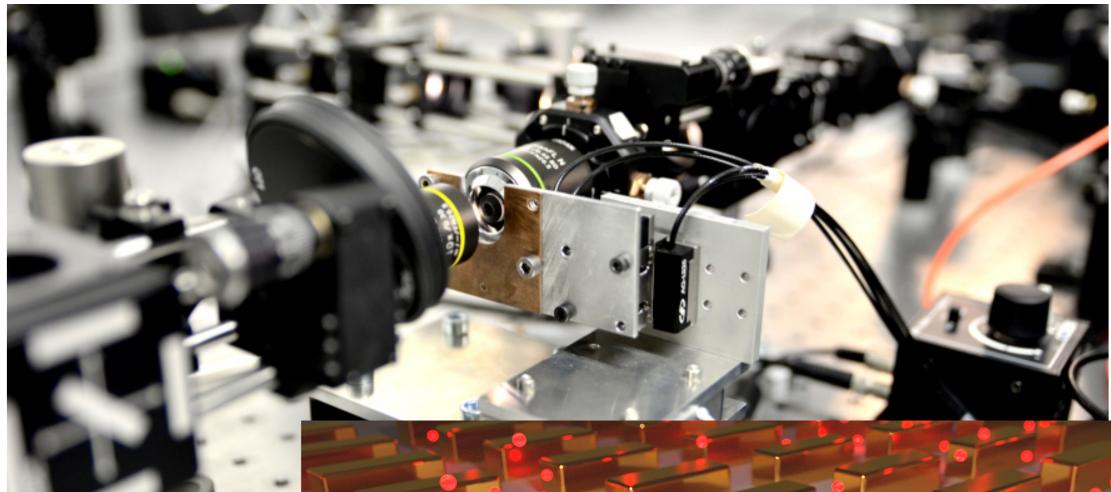

Versuch Nanoplasmonik

Dunkelfeldspektroskopie von plasmonischen Nanorods

**Physikalisches Praktikum
für Fortgeschrittene**

Lehrstuhl Experimentalphysik III



Inhaltsverzeichnis

1 Vorwort und Motivation	5
2 Grundlagen	7
2.1 Dielektrische Eigenschaften von Metallen	7
2.2 Plasmonen	9
2.2.1 Partikelplasmonen	9
2.2.2 Resonanzen in plasmonischen Nanorods	10
2.2.3 Mie-Streuung	13
2.2.4 Komplexe Geometrien und Antennen	14
2.3 Experiment: Spektroskopie an Nanostrukturen	15
2.3.1 Dunkelfeldmikroskopie	16
2.4 Fragen zur Vorbereitung	17
3 Versuchsdurchführung	19
3.1 Dunkelfeldmikroskopie	19
3.1.1 Aufbau des Dunkelfeldmikroskops	19
3.1.2 Versuchsauswertung	20
3.2 Dunkelfeldspektroskopie einer Nanorodprobe	20
3.2.1 Die Probe	20
3.2.2 Versuchsdurchführung	20
3.2.3 Auswertung	22

1 Vorwort und Motivation

Nanoobjekte welche aus einigen hundert bis einigen hunderttausend Atomen bestehen, bilden die Brücke zwischen rein atomarem und makroskopischem Verhalten. Es verwundert nicht, dass Nanosysteme auf dieser mesoskopischen Größenskala außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen, die sie zu fundamentalen Objekten in Grundlagenforschung und neuen, richtungsweisenden Technologien macht. Ein Beispiel solcher Eigenschaften findet sich in Halbleiter-Quantenpunkten, über deren Größe die Elektronen-Wellenfunktion räumlich eingeschränkt und somit die energetische Lage der Zustände nahezu beliebig eingestellt werden kann. Aber auch Graphen, eine Monolage aus Kohlenstoffatomen, zeigt einzigartiges Verhalten bei den mechanischen Eigenschaften oder auch beim Ladungsträgertransport. Auch Kohlenstoffnanoröhren haben beispielsweise je nach atomarer Struktur metallischen oder halbleitenden Charakter.

Der Versuch *Nanoplasmonik* bietet eine Einführung in ein weiteres, in der Optik angesiedeltes, Phänomen. Plasmonen, wie die kohärente Oszillation der Leitungsbandelektronen in metallischen Strukturen genannt wird, ermöglichen eine kontrollierte Licht-Materie Wechselwirkung durch künstlich hergestellten optischen Strukturen und Materialien. Prominente Beispiele sind so genannte Metamaterialien, mit deren Hilfe Objekte sogar unsichtbar gemacht werden können, indem das Licht um das Objekt herum geleitet wird, ohne dabei im klassischen Sinne gestreut oder absorbiert zu werden. Erste Anwendungen sind neuartige Filter und Polarisatoren, aber auch die Solarindustrie ist ein vielversprechender Forschungsschwerpunkt in der Plasmonik. Der Grund für dieses breite Spektrum an Möglichkeiten und Einsatzgebieten sind zum einen die Langlebigkeit metallischer Nanostrukturen, ebenso die hochpräzise Fabrikation mittels Elektronenstrahlolithographie. Um die Funktionsweise eines Metamaterials zu verstehen, muss zunächst das Verhalten seiner Bestandteile, also einzelner plasmonischer Partikel verstanden werden.

Der Versuch umfasst den Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops, den Vergleich dieser Methode mit der Hellfeldtechnik, und anschliessend die Verwendung des Mikroskops zur Spektroskopie von Silber-Nanopartikeln. Die plasmonischen Moden, die auf diesen Metallpartikeln entstehen, können als Fabry-Perot Oszillatormoden verstanden werden. Ziel des Versuchs ist es, ein Verständnis für den Aufbau und die Funktionsweise eines Dunkelfeldmikroskops zu entwickeln und die dabei aufgenommenen Daten richtig auszuwerten und zu interpretieren.

2 Grundlagen

Die Bandstruktur von Metallen zeichnet sich dadurch aus, dass über dem Valenzband ein teilweise gefülltes Leitungsband liegt. Diese Teilbesetzung des Bandes bietet den darin befindlichen Elektronen viele unbesetzte Zustände. Als Folge dessen können die Leitungsbandelektronen beliebig schwach angeregt werden und so im vereinfachten Bild als Elektronengas beschrieben werden. Ähnlich wie Schall in einer Atmosphäre können sich Elektronendichtewellen in einem metallischen Körper ausbreiten. Je nach System unterscheidet man hier Volumen-, Oberflächen- und Partikelplasmonen. Wie die Namen schon vermuten lassen, treten Volumenplasmonen in einem ausgedehnten Körper, Oberflächenplasmonen an einer Grenzschicht auf. Einen Sonderfall bilden die Partikelplasmonen. Während ein Oberflächenplasmon sich entlang der Grenzschicht zum Teil über mehrere zehn Mikrometer ausbreiten können (ähnlich wie Wasserwellen auf einer Wasseroberfläche), sind Partikel lateral stark begrenzt. Als Konsequenz wird die Plasmawelle lokal durch ihre Umgebung eingesperrt. In Analogie zum Potentialkastenmodell in der Quantenmechanik führt diese Einschränkung zu diskreten Energieniveaus mit unterschiedlicher Wellenfunktion bzw. Ladungsdichteverteilung. Jedoch sind Partikelplasmonen kein Quantenphänomen, sondern auch klassisch innerhalb gewisser Grenzen beschreibbar. Des weiteren können Plasmonen elektromagnetisch miteinander wechselwirken was nahezu grenzenlose Möglichkeiten in der Licht-Materie Wechselwirkung auf Sub-Wellenlängen-Skala bietet.

Im Folgenden wird eine kurze Einführung in dieses Gebiet gegeben. Dabei werden die Grenzen des einfachen Elektronengasmodells aufgezeigt (Abschnitt 2.1) und erklärt, wie sich dies auf die spektralen Eigenschaften von Partikelplasmonen auswirkt (Abschnitt 2.2). Um sich noch weiter mit der Materie zu befassen, bietet der Review Artikel [1] ab Abschnitt 2.2 einen schönen Überblick über die experimentellen Techniken zur Untersuchung einzelner Nanopartikel.

2.1 Dielektrische Eigenschaften von Metallen

Das Drude-Lorentz Modell ermöglicht es die dielektrische Funktion einer Vielzahl von Materialien zu beschreiben. Es basiert auf der Annahme, dass die Polarisierbarkeit eines Materials auf der Induktion eines Dipolmoments beruht und vereinfacht mit einem harmonischen Oszillatoren genähert werden kann. Die Lösung der Differentialgleichung liefert für die relative Permitivität ϵ_r die Funktion

$$\epsilon_{r,L} = 1 + \frac{n_e}{\epsilon_0} \frac{e^2/m_e}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma_L} \quad (2.1)$$

2 Grundlagen

mit der Elektronendichte n_e des Materials, der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , Elementarladung e , Elektronenmasse m_e und der Frequenz des Lichtfeldes ω . Die Parameter ω_0 und γ_D geben dabei die Eigenfrequenz und Dämpfung der Polarisierbarkeit an. Wie vom harmonischen Oszillator bekannt, ist ω_0 abhängig von der Rückstellkraft bzw. vom Potential. Geht man also von einem freien Elektronengas ohne Rückstellkraft aus, kann der Parameter $\omega_0 = 0$ gesetzt werden. Somit vereinfacht sich das Drude-Lorentz-Modell zum Drude-Modell und man erhält folgende Ausdrücke für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon_{r,D} = \epsilon'_{r,D} + i\epsilon''_{r,D}$

$$\epsilon'_{r,D} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_D^2}; \quad \epsilon''_{r,D} = \frac{\omega_p^2 \gamma_D}{\omega^3 + \omega \gamma_D^2} \quad (2.2)$$

mit der hier eingeführten Plasmafrequenz

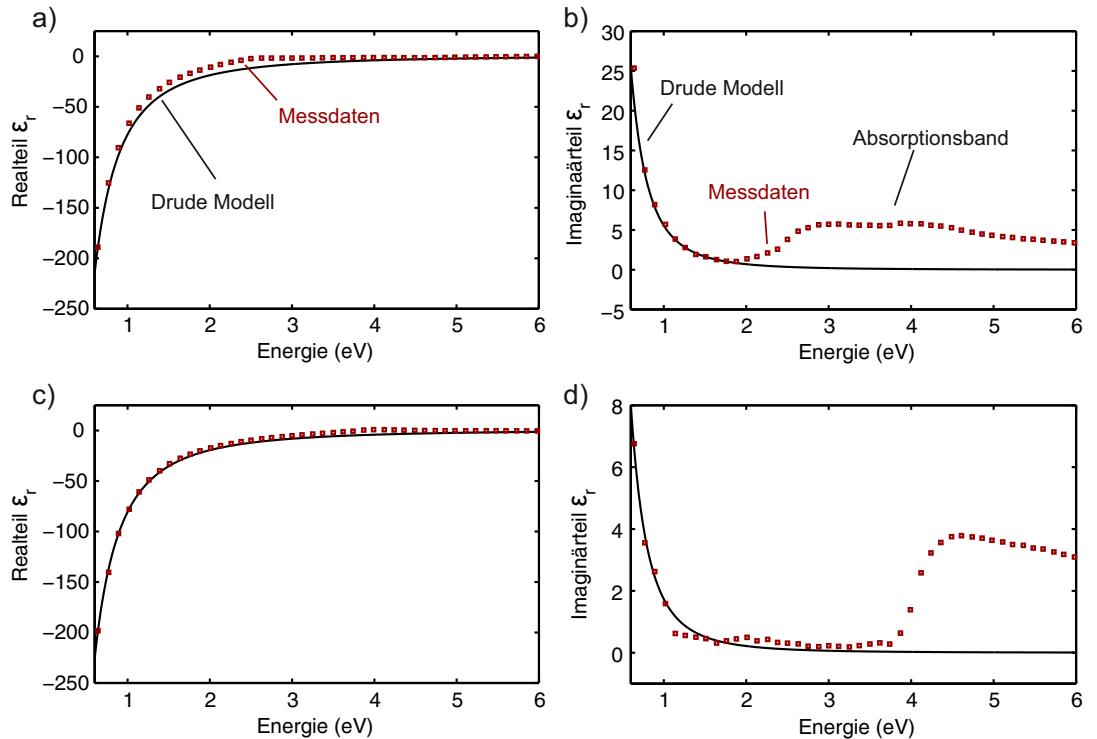


Abbildung 2.1: Materialspezifische dielektrische Funktion ϵ_r für Gold und Silber. In den oberen Graphen sind der Real- (a) und Imaginarteil (b) von Gold als Funktion der Photonenergie aufgetragen. Dabei sind die roten Quadrate gemessene Daten von Johnson und Christy, die schwarzen Kurven zeigen den Modellverlauf nach Drude. In Analogie hierzu zeigen die unteren Graphen (c,d) die dielektrische Funktion von Silber, ebenfalls gemessen von Johnson und Christy. Ab bestimmten Energien sind bei beiden Metallen Abweichungen von den gemessenen Werten zu erkennen. Diese sind durch Elektronenübergänge (Absorptionsbanden) verursacht, die nicht im Modell berücksichtigt werden.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} . \quad (2.3)$$

Dabei wurde γ_L durch γ_D ersetzt, welches die intrinsische Dämpfung der Ladungsträger im Metall angibt. Beide Parameter, ω_p und γ_D , sind metallspezifische Größen und können als Fitparameter im Modell verwendet werden.

Abbildung 2.1 zeigt den Vergleich zwischen experimentell ermittelter dielektrischen Funktion (rote Quadrate) und einem passenden Fit des Drude-Modells (schwarze Kurve). Die oberen beiden Graphen zeigen den Verlauf von (a) Real- und (b) Imaginärteil für Gold. Die unteren Graphen (c,d) die Verläufe von Silber. Während der Realteil für beide Metalle eine gute Übereinstimmung aufzeigt, weicht das Modell ab gewissen Photonenenergien erheblich von den Messwerten ab. Grund dafür sind Absorptionsbanden im Metall die von der Vorstellung eines freien Elektronengases abweichen. So beginnt zum Beispiel bei Gold ab ca. 2.1 eV der Interbandübergang des d-Bandes. Demnach ist das Modell des freien Elektronengases bei Gold nur überhalb von etwa 590 nm Wellenlänge gültig, was im übrigen auch die rot-goldene Färbung von Gold erklärt. In Kontrast dazu reflektiert Silber praktisch das gesamte sichtbare Spektrum und die Leitungsbandelektronen können bis nahezu 4 eV als quasi frei betrachtet werden.

2.2 Plasmonen

2.2.1 Partikelplasmonen

Wie bereits erwähnt können Partikelplasmonen als Sonderfälle der Oberflächenplasmonen gesehen werden. In der Literatur findet man daher auch häufig die Bezeichnung 'Localized Surface Plasmon'. Zur anschaulichen Erklärung wird in Abschnitt 2.2.1 die Analogie zum Potentialkastenmodell herangezogen. Des Weiteren existiert eine analytische Lösung für das Streuproblem einer ebenen Welle an einem sphärischen Partikel, hergeleitet von Gustav Mie und veröffentlicht 1908. Unter Verwendung der gemessenen dielektrischen Funktion von Gold und Silber werden in Abschnitt 2.2.3 die berechneten Extinktionsspektren unterschiedlich großer Partikel gezeigt und diskutiert. Als Ausblick und Motivation wird kurz auf optische Antennen und deren Anwendung eingegangen.

In Abbildung 2.2(a) ist die Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und metallischem Nanopartikel skizziert. Dabei ist zu beachten, dass die Wellenlänge des Lichts typischerweise deutlich größer als das Partikel ist und somit als örtlich konstant angenommen werden kann. Angeregt durch das elektromagnetische Wechselfeld, oszillieren die Leitungsbandelektronen kohärent mit der Erregerwelle. Bedingt durch die räumliche Einschränkung wird die Plasmawelle an den Enden der Struktur reflektiert. Als Konsequenz bilden sich Resonatoren auf der Nanoskala, welche über die Partikelgröße, Geometrie oder auch das Material oder die Umgebung verändert werden können. Wie bei einem Laser oder Fabry-Perot Interferometer können sich so verschiedene Moden mit unterschiedlichen Energien ausbilden, wie in Abbildung 2.2 skizziert. Für real existierende Partikel und Geometrien sind die Moden natürlich sehr viel komplexer und hängen auch stark von der

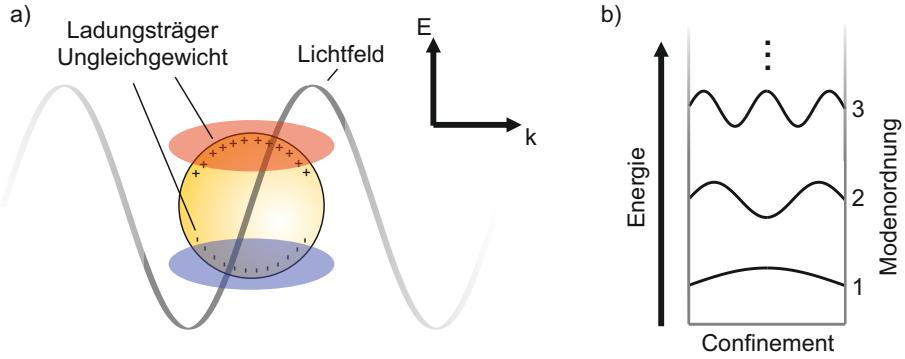


Abbildung 2.2: Vereinfachte Vorstellung eines Partikelplasmons. Eine ebene Welle propagiert von links nach rechts und wechselwirkt mit einem Gold-Nanopartikel (a). Angeregt durch das Erregerfeld oszillieren die Leitungsbandelektronen kohärent mit dem Lichtfeld. Abhängig von der betrachteten Phase befinden sich die ausgelenkten, negativ geladenen Leitungsbandelektronen bevorzugt auf einer Seite des Partikels. Dementsprechend befinden sich die positiv geladenen Atomrümpfe auf der entgegengesetzten Seite, was ein effektives Feld und Modenprofil zur Folge hat. Je nach Photonenenergie können so auch höhere Ordnungen bzw. Plasmonmoden angeregt werden, wie in (b) veranschaulicht.

Anregung ab. Durch die Verschiebung der negativ geladenen Elektronen relativ zu den Atomrümpfen findet eine lokale Ladungstrennung statt. Durch diese Oszillation werden elektromagnetische Felder erzeugt, welche wiederum mit anderen plasmonischen Nanopartikeln wechselwirken können.

2.2.2 Resonanzen in plasmonischen Nanorods

In diesem Versuch werden keine sphärischen Metallpartikel verwendet, sondern "Nanorods" (von engl. *rod* = Stab, Stange), also längliche Stäbe mit Längen im Nanometerbereich. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, oszillieren auch hier die freien Elektronen bei Anregung mit elektrischen Feldern. Da die Partikel jetzt nicht mehr isotrop sind, ändert sich das Streuverhalten der Partikel, je nach Polarisationrichtung der Erregerwelle.

Abb. 2.3 und 2.4 zeigen den Unterschied zwischen LSP Resonanzen in Kugeln und Nanorods. Die singuläre Resonanz spaltet sich in zwei Resonanzen auf, die als longitudinal (Polarisation parallel zur langen Achse) und transversal (Polarisation senkrecht zur langen Achse) bezeichnet werden. Die beiden Resonanzen sind bei Anregung mit unpolarisiertem Licht, oder unter einer Polarisation von 45° beide sichtbar, können jedoch durch die Wahl der Polarisationsrichtung auch separat angeregt werden. Wie in Abb. 2.4 (b) zu sehen ist, zeigt die longitudinale Resonanz eine deutlich höhere Absorption der eingestrahlten Energie. Dies lässt sich intuitiv verstehen, wenn man den Nanorod als Antenne ansieht, die bei der longitudinalen Mode günstiger im Feld ausgerichtet ist.

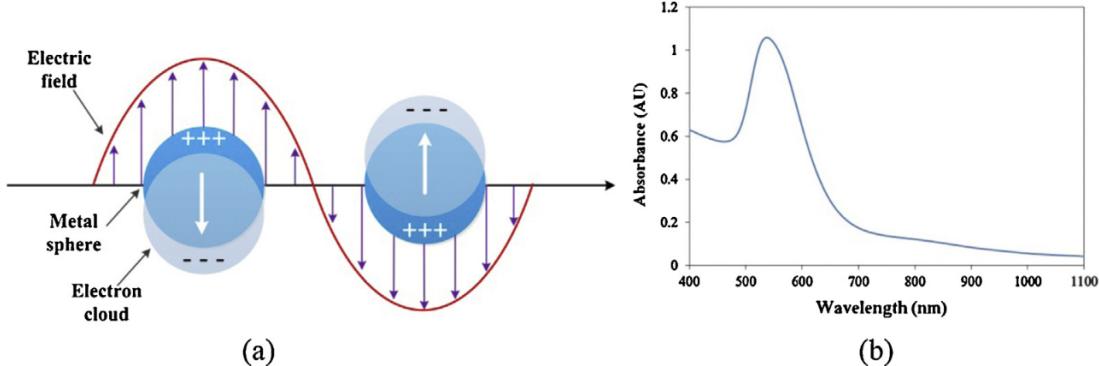


Abbildung 2.3: (a) Entstehung einer LSP-Resonanz in einem kugelförmigen Partikel. Die freien Elektronen werden durch das zeitlich veränderliche Erregerfeld ausgelenkt, was ein Dipolmoment im Partikel erzeugt. (b) Absorptionsquerschnitt dieser Resonanz. Die energetische Position der Resonanz ist vor allem durch die Größe und das Material definiert. Abbildung entnommen aus [2].

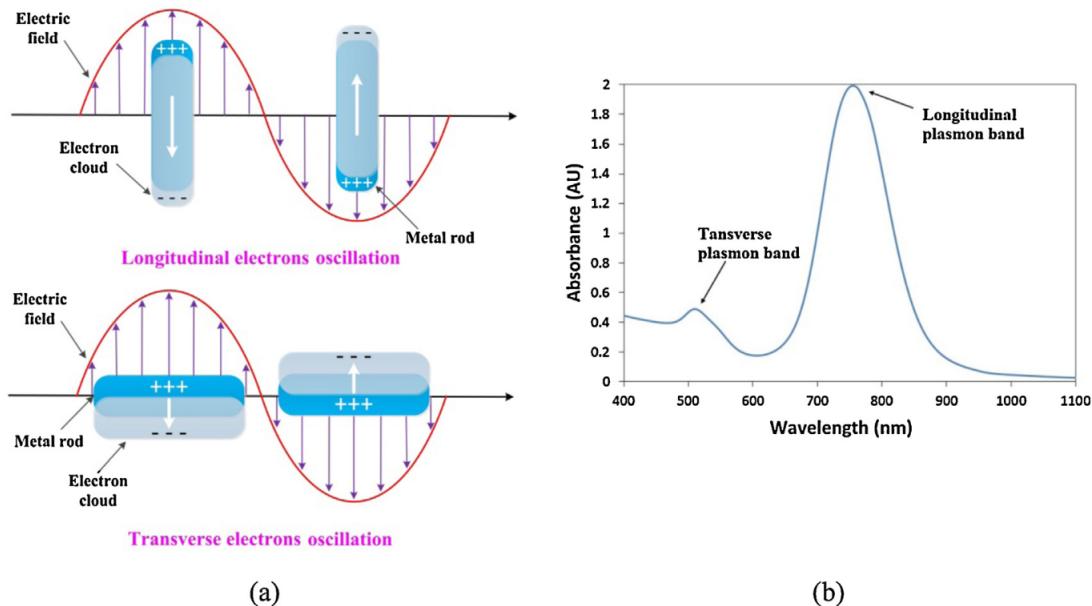


Abbildung 2.4: (a) Entstehung einer LSP-Resonanz in einem stabförmigen Partikel. Die Orientierung des Partikels im Feld, bzw. die Polarisation des Felds haben nun einen starken Einfluss auf den Charakter der Oszillation. Man unterscheidet zwischen der longitudinalen und transversalen Mode (b) Absorptionsquerschnitt dieser Resonanzen. Die Resonanz eines sphärischen plasmonischen Partikels spaltet sich mit zunehmender Rodlänge in die transversale und longitudinale Resonanz auf. Abbildung entnommen aus [2].

Von den beiden Moden zeigt nur die longitudinale Mode eine Abhängigkeit von der Länge des Nanorods, wie in Abb. 2.5 (a) zu sehen ist. Gleichzeitig ist die Resonanzpo-

2 Grundlagen

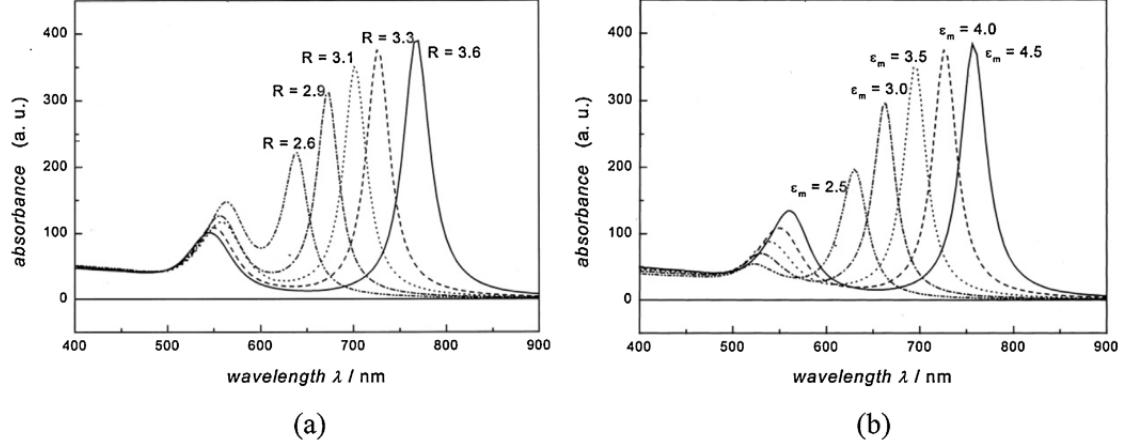


Abbildung 2.5: (a) Absorptionsspektren Nanorods variabler Längen. Das Seitenverhältnis R ist definiert als Verhältnis der langen Rodseite zur kurzen. Mit zunehmender Länge des Rods schiebt die longitudinale Resonanz zu längeren Wellenlängen. (b) Absorptionsspektren eines Nanorods in unterschiedlichen Brechungsindexumgebungen. Bei zunehmender dielektrischen Funktion der Umgebung ϵ_m wandern beide Resonanzen zu höheren Wellenlängen. Abbildung entnommen aus [3].

sition stark von der Brechungsindexumgebung des Nanorods abhängig (Abb. 2.5 (b)). Dies macht plasmonische Nanorods zu interessanten Objekten für Sensoren in der Biologie (Biosensing). Durch die Fabrikation von Nanorods in bestimmten Längen kann die Resonanz in den Bereich verschoben werden, in denen das eigene Setup sensibel ist. Dann werden die Partikel mit biologischen Rezeptoren versehen, an denen nur die gewünschten Proteine andocken können. Docket nun ein Protein an einen der Rezeptoren an, so verändert es den lokalen Brechungsindex um den Nanorod, und seine Resonanz verschiebt sich. Durch dieses Prinzip lässt sich selbst das Andocken von einzelnen Molekülen messen.

Diese Funktionalisierung von Gold-Nanopartikeln kommt auch bei Covid-19 Schnelltests zum Einsatz. Die purpurfarbenen Teststriche von Schnelltests sind kolloidale Gold- oder Silbernanopartikel, die sich nach Bindungen mit Virusantigenen an den Teststrichen ansammeln und deren Plasmonresonanzen wir mit dem Auge wahrnehmen.

Die Longitudinalmode eines Nanorods kann wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben als Fabry-Perot-Mode, mit dem Nanorod als eindimensionaler Resonator für Oberflächenplasmonen verstanden werden. Diese Oberflächenplasmonen (SPPs) laufen an der Oberfläche des Partikels entlang, werden an dessen Enden reflektiert und bilden so stehende Wellen. Für die Wellenlänge der m -ten Resonanz eines perfekten Resonators der Länge L gilt

$$\lambda \cdot m = n_{\text{eff}} \cdot 2L(m) \quad (2.4)$$

Dabei ist n_{eff} der effektive Brechungsindex des Plasmons. Die Verschiebung zu größeren Wellenlängen bei Verlängerung des Rods stammt daher einfach aus einer Vergrößerung der Resonatorlänge, wodurch die Grundmode ($m = 1$) eine längere Wellenlänge an-

nimmt. Bei einem Nanorod reicht das Feld des Resonator über die Grenzen des Partikels hinweg, siehe Abb. 2.7 und 2.8. Daraus ergibt sich ein leicht verlängerter Resonator, mit einer Verlängerung ΔL und einer Resonanzwellenlänge von

$$\lambda \cdot m = n_{eff} \cdot 2(L(m) + \Delta L) \quad (2.5)$$

Die Berechnung von n_{eff} und ΔL sind auch Teil dieses Versuchs.

2.2.3 Mie-Streuung

Abbildung 2.6 zeigt die mittels Mie-Streuung analytisch berechneten Spektren von (a) Gold- und (b) Silber-Nanopartikeln unterschiedlicher Radien. Die Partikel befinden in einem homogenen Medium mit Brechungsindex $n_{eff} = 1.4$. Dieser effektive Brechungsindex kann näherungsweise für ein Partikel an einer Luft ($n \approx 1$)/Glas ($n \approx 1.5$) Grenzschicht verwendet werden.

In beiden Graphen sind die Extinktionsquerschnitte für jeweils 95 Partikelradien dargestellt, beginnend bei 5 nm bis 100 nm in 1 nm Schritten. Durch das so entstehende Wasserfalldiagramm kann sehr gut die Verschiebung der Moden als Funktion der Partikelgröße verfolgt werden. Auffällig ist bei den Gold-Partikeln das Verschwinden der Moden bei Energien über ≈ 2.5 eV. Das ist der Bereich wo die Leitungsbandelektronen aufgrund des Absorptionsbandes nicht mehr als freies Elektronengas betrachtet werden können (vgl. Abschnitt 2.1). Dementsprechend sind beim Silber auch höhere Plasmonmoden zu finden. An Energieabstände, Resonanzbreiten und relativen Amplituden ist gut zu erkennen dass das Streuproblem weit komplexer ist, als durch das Kastenmodell beschrieben. Grund dafür ist zum Teil die Abhängigkeit der dielektrischen Funktion von

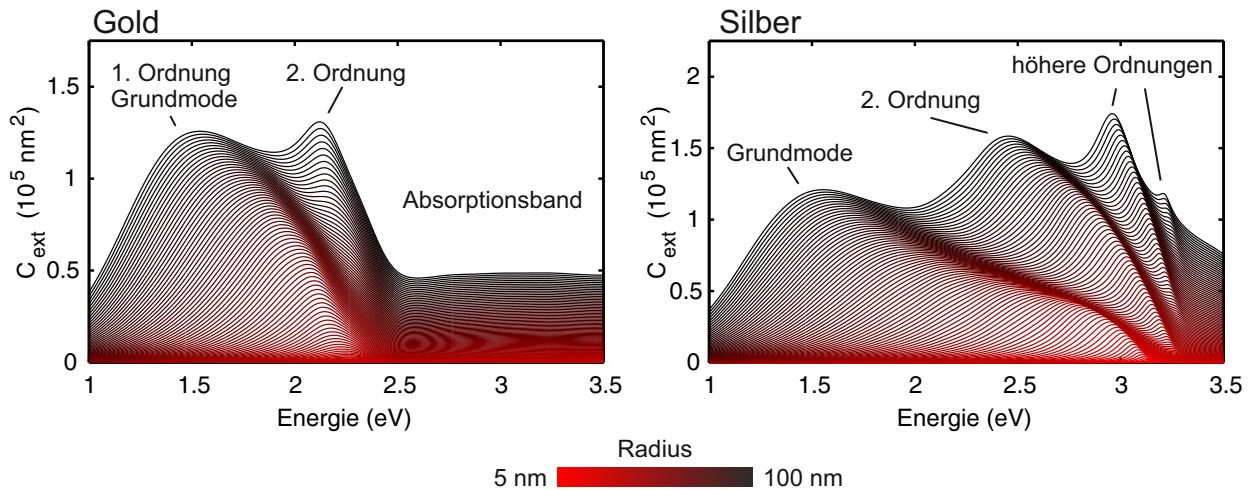


Abbildung 2.6: Mie-Theorie: Simulation des Extinktionsquerschnitts unterschiedlich großer (a) Gold- und (b) Silber-Nanopartikel. Der Partikelradius ist in beiden Graphen farbkodierte und geht von rot (5 nm Radius) über in schwarz (100 nm Radius).

2 Grundlagen

der Photonenenergie. So verändern sich beispielsweise die Materialparameter je nach Mode und Partikelgröße. Würde man die Partikelgröße noch weiter erhöhen verbreitern sich die Moden und gehen ineinander über, was letztendlich zu einem Spiegel führt.

2.2.4 Komplexe Geometrien und Antennen

Bisher haben wir uns primär auf die spektralen Eigenschaften der Plasmonen beschränkt. Jedoch soll an dieser Stelle ein kurzer Bezug zur aktuellen Forschung genommen werden. Plasmonen sind die kohärenten Elektronenoszillationen mit dem Lichtfeld der Frequenz ω . Wie bereits diskutiert wird dadurch selbst ein Feld mit der Frequenz ω erzeugt. Bedingt durch die Größe der Nanostrukturen können so sehr starke, räumlich lokalisierte Felder erzeugt werden. Ein prominentes Beispiel ist die so genannte 'bowtie' Geometrie, wie in Abbildung 2.7 gezeigt. Mittels moderner Elektronenstrahlolithografie können solche relativ komplexe Strukturen hergestellt werden, deren fundamentale Plasmon-Resonanz noch im Sichtbaren bzw. Nahinfraroten liegen. Die simulierte Struktur hat ihre Resonanz bei 1000 nm Wellenlänge. Betrachtet man zu dieser Wellenlänge die Nahfeldverteilung in Abbildung 2.7(b), so sieht man eine Feldverstärkung um den Faktor ≈ 45 relativ zur eingestrahlten ebenen Welle (siehe hierzu auch skizzierte Ladungsverteilung in (a)). Rechnet man das in eine Intensität um, so kann zum Beispiel ein Quantenemitter zwischen den beiden Antennenhälften um einen Faktor 2000 verstärkt angeregt werden. Durch die Polarisationsabhängigkeit der Plasmonmode kann so zum Beispiel eine Anregung geschaltet werden. Auch der inverse Prozess wird durch das Plasmon beeinflusst. So kann lokal emittiertes Licht verstärkt zu einem Detektor gerichtet werden. Diese gekoppelten Systeme sind im Allgemeinen sehr viel komplexer als hier beschrieben und

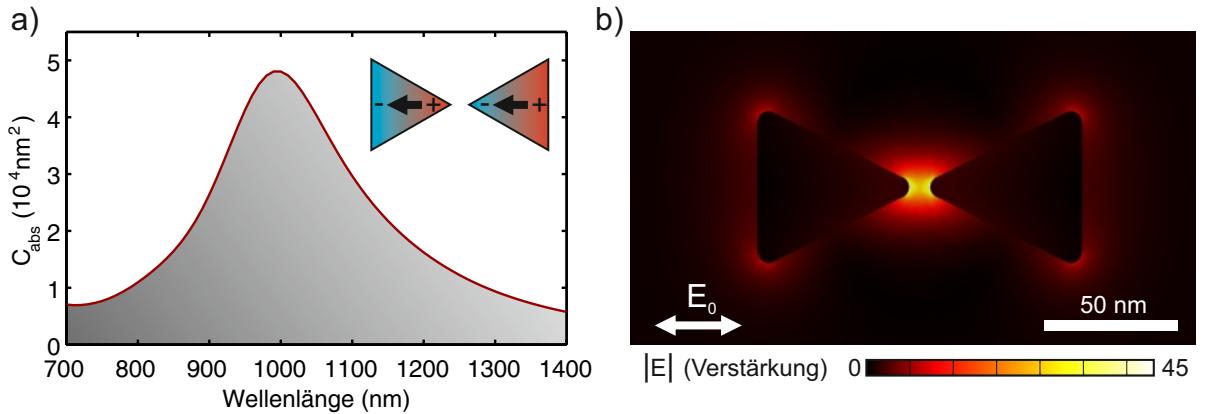


Abbildung 2.7: Finite-Element-Simulation: Die bowtie Struktur ist ein viel zitiertes Beispiel einer optischen Nanoantenne. Über ihre geometrische Größe und das Material lässt sich ihre Grundmode vor allem im nahinfraroten Spektralbereich finden (a). Die Ladungsverteilung der Mode ist ebenfalls skizziert. Wird die Antenne resonant z.B. durch einen Laser getrieben, können lokale Intensitätsverstärkungen um bis das 2000-fache erreicht werden (b).



Abbildung 2.8: Mit Hilfe numerischer Methoden und Simulationssoftware lassen sich nahezu beliebige plasmonische Strukturen bzw. Nahfelder je nach Bedarf mit verschiedenen spektralen Eigenschaften entwickeln.

aktueller Teil der Grundlagen- als auch angewandten Forschung.

Darüber hinaus bieten die plasmonischen Nahfelder lokale Eigenschaften, wie sie über ein Mikroskopobjektiv niemals hergestellt werden könnten. So unterscheiden sich auch die Auswahlregeln von Quantenübergängen im komplexen Nahfeld von denen gewöhnlicher Dipolstrahlung. Durch unterschiedliche Verfahren können komplexe, zum Teil dreidimensionale, Nanostrukturen numerisch entwickelt, berechnet und auch hergestellt werden. Dies bietet praktisch unendlich viele Möglichkeiten zum Design von elektromagnetischen Feldern im Sub-Wellenlängenbereich (Abb. 2.8) und somit die optische Kopplung an kleinste Systeme.

2.3 Experiment: Spektroskopie an Nanostrukturen

Wie oben bereits diskutiert, ist die Wechselwirkung zwischen einem einfallenden Lichtfeld, zum Beispiel von einem Laser, und einer einzelnen Nanostruktur im Allgemeinen sehr gering. Dies macht es extrem schwierig, optische Eigenschaften des Nanosystems zu messen und zu interpretieren. Als Beispiel betrachten wir die zuvor berechneten Extinktionsquerschnitte einzelner Gold-Nanosphären. Eine Kugel mit 25 nm Radius, also schon ein größeres Partikel, hat einen maximalen Extinktionsquerschnitt von ca. $1 \times 10^4 \text{ nm}^2$. Unter optimistisch betrachteten Bedingungen und einer beugungslimitierten Optik entspricht dies einer maximalen Transmissionänderung von etwa 10 % auf der Resonanz. Zum Vergleich, ein Partikel mit 10 nm Radius bewirkt unter 0.5 % Transmissionänderung.

Im Folgenden wird die Dunkelfeldmikroskopie vorgestellt, mit deren Hilfe das Streuspektrum eines einzelnen Plasmons sichtbar gemacht werden kann. Um relativ einfach

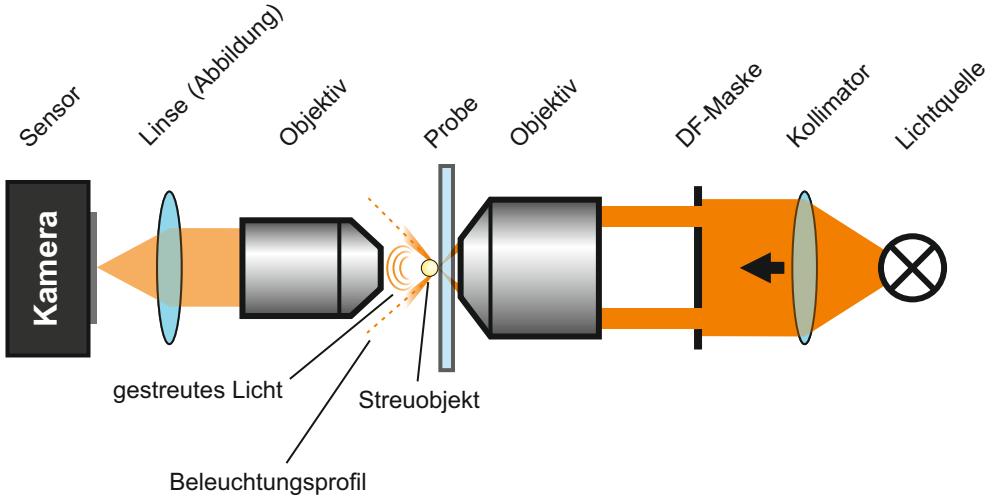


Abbildung 2.9: Einfacher Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops in Transmission. Eine breitbandige Lichtquelle wird mittels einer Optik kollimiert. Eine Maske (DF-Maske) schneidet einen Ring in das Strahlprofil. Der so geformte Strahl wird mittels Objektiv auf die Probe fokussiert. Ein weiteres Objektiv sammelt das von der Probenoberfläche bzw. dem Objekt gestreute Licht auf. Die besondere Art der Beleuchtung und Detektion sorgt dafür, dass kein direktes Licht der Beleuchtung eingesammelt wird. Das gestreute Licht wird über eine Linse auf den Kamerasensor abgebildet.

mit einem konventionellen Transmissionsaufbau das Extinktionsspektrum plasmonischer Strukturen zu bestimmen, können Selbstverständlich auch Ensemblemessungen durchgeführt werden, jedoch nur innerhalb diverser Grenzen. Im Versuch werden beide Methoden angewandt.

2.3.1 Dunkelfeldmikroskopie

Dunkelfeldmikroskopie ist eine hintergrundfreie Methode. Das bedeutet, dass praktisch kein Hintergrundsignal detektiert wird, sondern lediglich Informationen von den untersuchten Objekten auf den Detektor gelangt. Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau eines einfachen Dunkelfeldmikroskops in Transmission. Auf der rechten Seite befindet sich die Lichtquelle die mittels einer Linse kollimiert wird. Dahinter befindet sich eine inverse Lochblende (DF-Maske), die lediglich die Ränder des Lichtkegels transmittieren lässt. Mit einem Objektiv relativ hoher numerischer Apertur (NA) wird die Probe beleuchtet. Auf der anderen Seite der Probe befindet sich ein Objektiv mit geringerer NA. Durch diese besondere Beleuchtung kann kein direktes Erregerlicht in dieses Objektiv fallen. Demnach erscheint die Abbildung der Probenoberfläche auf der Kamera dunkel. Befindet sich jedoch ein Streukörper, zum Beispiel ein Nanopartikel, auf der Probenoberfläche so wird das Erregerlicht daran gestreut. Dieses gestreute Licht kann vom Objektiv aufgesammelt und detektiert werden.

2.4 Fragen zur Vorbereitung

1. Recherchieren und erläutern sie kurz eine mögliche technische Anwendung der Plasmonik.
2. Wie sehen die Feld- und Ladungsträgerverteilung der plasmonischen Grundmode aus? Beschreiben Sie, warum es Plasmon-Moden gibt, die unter einem Mikroskop mit Laserlicht nicht angeregt werden können. Skizzieren Sie auch hier die Feld- und Ladungsträgerverteilung einer solche Mode. Wie kann man solch eine Mode dennoch anregen?
3. Erläutern Sie den experimentellen Aufbau und die Funktionsweise eines Dunkelfeldmikroskops in Transmission. Fertigen Sie dazu eine Skizze mit dem Strahlengang an. Wo muss die DF-Maske genau platziert werden?
4. Warum ist es möglich mit Hilfe eines Dunkelfeldmikroskops die Größe bzw. die plasmonischen Eigenschaften eines Partikels zu untersuchen, obwohl die Strukturgröße weit unterhalb des Beugungs/Abbildungslimits liegt?
5. Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile von Dunkelfeld-/Absorptionsspektroskopie sowie Einzel-/Ensemblemessungen.
6. Im Versuch wird zusätzlich zum hintergrundfreien Streuspektrum der Partikel auch noch das Lampenspektrum der Beleuchtungseinheit, sowie ein Spektrum ohne Beleuchtung aufgenommen. Wie müssen diese drei Spektren miteinander verrechnet werden, um ein hintergrundkorrigiertes Dunkelfeldspektrum zu erhalten?

3 Versuchsdurchführung

Der Versuch lässt sich grob in zwei Abschnitte unterteilen. Zunächst liegt der Fokus auf der Konstruktion eines Dunkelfeldmikroskops und qualitativen Beobachtungen, die damit gemacht werden. Der Unterschied zwischen Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung, sowie das polarisationsabhängige Verhalten der Probe wird in Weitfeldaufnahmen dokumentiert.

Im zweiten Teil wird das selbstgebaute Dunkelfeldmikroskop um ein Spektrometer erweitert, sodass hintergrundfreie Spektren der Probenfelder aufgenommen werden können. Die Wellenlängenachse des Spektrometers wird im Laufe des Versuchs durch eine Deuterium-Dampflampe kalibriert.

3.1 Dunkelfeldmikroskopie

Herzstück des ersten Versuchsabschnitts ist ein selbst justiertes Dunkelfeldmikroskop. Wie in Abb. 2.9 dargestellt, arbeitet dieses Mikroskop in Transmission. Das Licht der Beleuchtungseinheit muss also durch zwei Objektive geführt werden, die im richtigen Abstand zur Probenebene stehen und keine horizontale Verschiebung aufweisen. Um den Aufbau zu erleichtern, sind einige Elemente wie zum Beispiel die kollimierte Beleuchtungseinheit, die Abbildung auf den Kamerachip, der Probenhalter und diverse andere Teile bereits fertig zusammengefügt und müssen lediglich eingebaut werden (Aufgabe 3.1.1).

Ziel des Versuchs ist es, die Funktionsweise und experimentelle Umsetzung eines einfach aufgebauten Dunkelfeldmikroskops zu verstehen, aber auch selbst am Aufbau und der Justage/Optimierung der Optik beteiligt zu sein.

3.1.1 Aufbau des Dunkelfeldmikroskops

Um einen Überblick der Bauteile zu bekommen, werden die vorgefertigten Elemente und der angestrebte Aufbau mit dem Assistenten besprochen. Danach soll das Mikroskop mit einer Testprobe justiert und getestet werden. Dabei ist es möglich, direkt zwischen Dunkelfeld und Hellfeldbeleuchtung zu wechseln. Da das Justieren im Hellfeldmodus deutlich einfacher ist, wird zuerst ein Hellfeldmikroskop aufgebaut. Dieses kann dann flexibel durch das Hinzufügen einer Ringblende zu einem Dunkelfeldmikroskop umgerüstet werden. Nehmen sie Bilder mit der integrierten CMOS-Kamera auf, die gut den Unterschied zwischen der Hell- und Dunkelfeldmethode illustrieren. Machen sie dabei Aufnahmen sowohl bei 0° , als auch bei 90° Anregungspolarisation.

3 Versuchsdurchführung

3.1.2 Versuchsauswertung

- Beschreiben sie schrittweise ihr Vorgehen in der Justage des Dunkelfeldmikroskops.
- Zeigen sie vergleichend ihre Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeldmodus des Mikroskops. Fügen sie den Bilder einen Maßstabsbalken hinzu, indem sie eine bekannte Länge auf der Probe ausmessen und daraus einen Pixelmaßstab bestimmen.
- Vergleichen und diskutieren sie die beiden Beleuchtungsvarianten anhand dieser Aufnahmen.
- Diskutieren sie das polarisationsabhängige Streuverhalten der Probe.

3.2 Dunkelfeldspektroskopie einer Nanorodprobe

Nach Aufbau des Dunkelfeldmikroskops soll das Experiment entsprechend erweitert werden, um Transmissionsspektroskopie an Ensembles durchzuführen. Hierzu wird das Licht, dass durch beide Objektive geführt wurde, über Spiegel auf den Eintrittsspalt eines Spektrometers gelenkt. Ziel des Versuchs ist es, ein Transmissionsmikroskop mit der Möglichkeit zur Spektroskopie kleiner Strukturen/Probenbereiche aufzubauen. Die Kombination mit dem Dunkelfeldaufbau ermöglicht es, die sehr kleinen Strukturen zu lokalisieren, und sehr präzise auf den Eintrittsspalt des Spektrometers zu setzen, welcher den Messbereich auf der Probe festlegt.

3.2.1 Die Probe

Die Probe ist mittels Elektronenstrahllithografie und Aufdampfprozess hergestellt worden und befindet sich auf einem Deckglas (BK7) mit $\approx 170 \mu\text{m}$ Dicke. Die Höhe der Struktur beträgt 35 nm. Das Material ist Silber. Durch den Schreib- und Aufdampfprozess bedingt ist die Struktur planar und besteht aus Nanorods mit einer Breite von 70 nm bzw. 90 nm und einer variable Länge L. Abbildung 3.1 zeigt einen Übersichtsplan der Probe, mit den Parametern der Rods in den einzelnen Feldern. Jedes Feld hat eine Größe von $80 \times 80 \mu\text{m}$ und beinhaltet tausende identische Nanorods. Auf diese Weise wird nicht das vernachlässigbare Streuspektrum eines einzelnen Partikels gemessen, sondern das aller Rods auf dem Feld.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Um den Transmissionsaufbau zu justieren wird wie zuvor erwähnt die Testprobe verwendet. Ziel ist es die beiden Mikroskopteile so zu platzieren, dass sie zentriert auf die selbe Stelle (lateral und Fokusposition) der Probe blicken. Erst dann ist es möglich den Weißlichtstrahl zur Spektrenmessung durch den Aufbau zu fädeln. Nach Passieren der beiden Objektive und der Probe wird der Strahl mit zwei Spiegeln in das Spektrometer geleitet.

3.2 Dunkelfeldspektroskopie einer Nanorodprobe

Zu messen sind die Transmissionsspektren der einzelnen Felder, als Funktion der Anregungspolarisation (0° und 90° zur Strukturachse, sowie unpolarisiert). Um diese einzustellen kann wieder der zuvor verwendete lineare Polarisator in den Strahlengang gebracht und rotiert werden. Bei der Messung der Spektren ist zu beachten, dass keine Sättigung des Spektrometers erfolgt. Des Weiteren soll eine geeignete Methode zur Messung des Spektrums ohne Silber-Struktur angewandt werden, um Extinktionspektren berechnen zu können.

Hinweis: Auch wenn die Spektrometersoftware durch Zwischenspeichern eines Hintergrund- und Lampenspektrums direkt Transmissionkurven berechnen und darstellen kann, sollen all diese zur Berechnung notwendigen Spektren selbst gemessen und separat abgespeichert werden! Zum Vergleich, nehmen Sie für jede Polarisation zu Beginn und am Ende

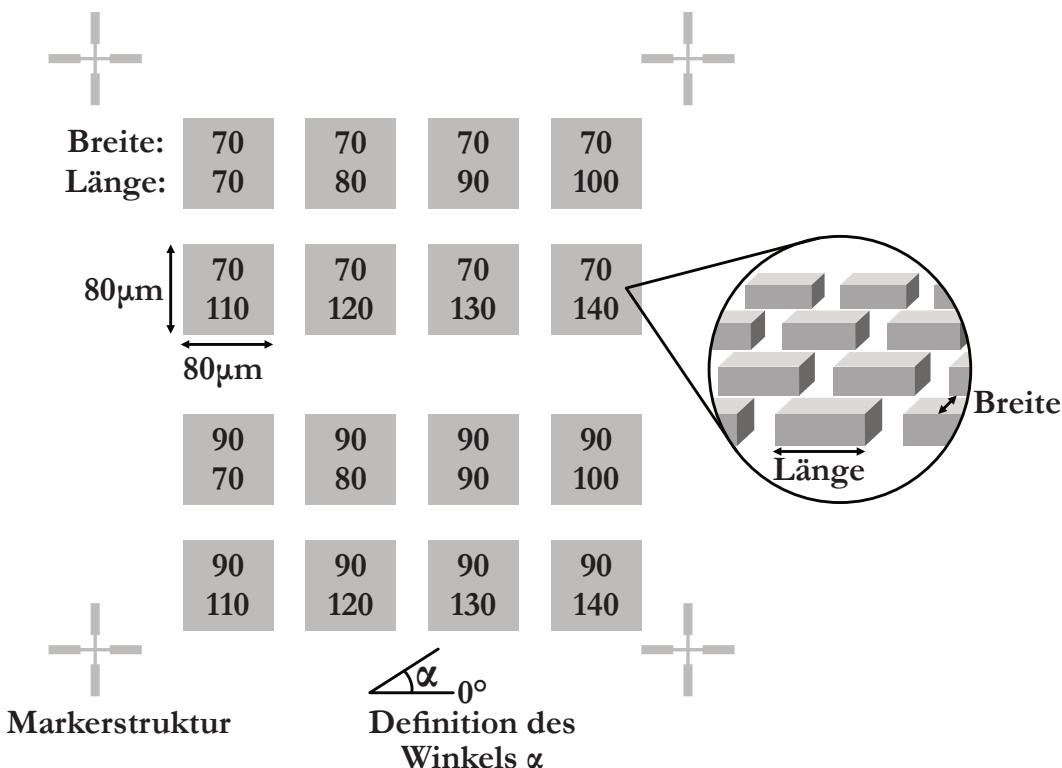


Abbildung 3.1: Übersichtsplan der mittels Elektronenstrahllithografie hergestellten Probe. Die gesamte Probenstruktur befindet sich mehrmals auf dem Glassubstrat. Die Struktur selbst besteht aus Markern und 16 Feldern, die jeweils tausende Nanorods gleicher Dimensionen enthalten. Die Breite und Länge der Partikel in Nanometern sind auf den Feldern eingetragen. Das Inset zeigt die Vergrößerung eines einzelnen Probenfelds, wodurch die Orientierung der langen Achse der Rods und die Definition von Breite und Länge erkennbar ist. Der Winkel α ist unter dem Übersichtsplan definiert. Eine Polarisation von $\alpha = 0^\circ$ führt damit zu einer Anregung entlang der langen Achse der Rods.

3 Versuchsdurchführung

der Messung ein Referenzspektrum. Das Dunkelspektrum muss lediglich einmal aufgenommen werden.

3.2.3 Auswertung

Aus den gemessenen Transmissions- und Referenzkurven lassen sich die Dunkelfeldspektren der einzelnen Probenfelder berechnen.

- Stellen sie alle Spektren für die Anregungspolarisation 0° und 90° , sowie die unpolarisierten Messungen in jeweils einem Plot dar. Diskutieren sie das Verhalten der Spektren bei variablen Rodlängen.
- Bestimmen sie über einen Gauss-Fit die Wellenlänge der Maxima der Dunkelfeldspektren. Stellen sie die Wellenlängenabhängigkeit der 0° Messungen in einem Graphen dar. Fitten sie eine Gerade durch diese Messpunkte und bestimmen sie daraus die effektive Längenänderung ΔL der Rods, sowie den effektiven Brechungsindex der Fabry-Perot Moden in den Partikeln (beides mit Fehlerangaben).

Literaturverzeichnis

- [1] A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallee, “Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 11, pp. 3921–3956, 2014.
- [2] J. Cao, T. Sun, and K. T. Grattan, “Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 195, pp. 332–351, 2014.
- [3] S. Link and M. A. El-Sayed, “Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 20, pp. 10531–10532, 2005.