

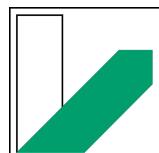
SS2023

PPD

Nanoplasmonik

Manuel Lippert - Paul Schwanitz

Gruppe 1



Informationen

Versuchstag	03.07.2023
Versuchsplatz	BGI 3.0.08
Betreuer	Simon Durst
Gruppen Nr.	1
Teilnehmer	Manuel Lippert (Manuel.Lippert@uni-bayreuth.de) Paul Schwanitz (Paul.Schwanitz@uni-bayreuth.de)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4
2 Fragen zur Vorbereitung	5
2.1 Plasmon-Moden	5
2.2 Beispiel für technische Anwendung der Plasmonik	5
2.3 Dunkelfeldmikroskop in Transmission	6
2.3.1 Aufbau und Funktionsweise	6
2.3.2 Messung von plasmonischen Eigenschaften	7
2.3.3 Hintergrundkorrigiertes Dunkelfeldspektrum	7
2.4 Vor- und Nachteile der verwendeten Messtechniken	7
3 Auswertung und Diskussion	8
3.1 Justage Dunkelfeldmikroskop	8
3.2 Vergleich Hell-/Dunkelfeldaufnahmen	8
3.3 Einfluss der Polarisation	10
3.4 Dunkelfeldspektroskopie einer Nanorodprobe	11
4 Fazit	16
Literaturverzeichnis	17

1 Einleitung

Nanoobjekte, welche aus einigen hundert bis einigen hunderttausend Atomen bestehen, bilden die Brücke zwischen rein atomarem und makroskopischem Verhalten. Nanosysteme weisen hierbei auf mesoskopischen Größenskala außergewöhnliche Eigenschaften auf, die sie zu fundamentalen Objekten in Grundlagenforschung und neuen, richtungsweisenden Technologien macht.

Plasmonen wiederum sind die kohärente Oszillation der Leitungsbandelektronen in metallischen Strukturen und ermöglichen eine kontrollierte Licht-Materie Wechselwirkung durch künstlich hergestellten optischen Strukturen und Materialien. Ein Beispiel davon sind sogenannte 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.

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.³

2 Fragen zur Vorbereitung

2.1 Plasmon-Moden

Oberflächenplasmonen (OP) lassen sich in der Regel nicht durch Licht anregen, da die Phasengeschwindigkeit nicht übereinstimmt und es sich bei OP um evanescente Wellen handelt. Folglich stimmt der Wellenvektor nicht überein und es kommt keine Anregung zustande. Dies kann durch Verwendung von Prismeneinkopplung umgangen werden, hier wird unter Verwendung von Totalreflexion und der daraus resultierenden evaneszenten Welle, in Verbindung mit unterschiedlichen Lichtgeschwindigkeiten in zwei Dielektrika eine Einkopplung erreicht.

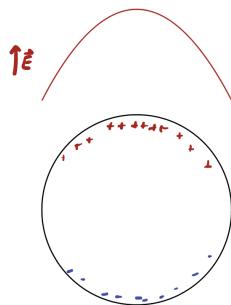


Abbildung 2.1: Grundmode

2.2 Beispiel für technische Anwendung der Plasmonik

Die Plasmonik wird zum Beispiel im Bereich der elektrooptischen Modulatoren in der Kommunikationstechnik verwendet. Hierbei wird ein Phasenmodulator verwendet, um ein Laserlicht ein- und auszuschalten, womit elektronische Informationen von Einsen und Nullen auf ein optisches Signal encodiert werden können. Dies wird bewerkstelligt, indem ein elektrisches Feld an das Material im Phasenmodulator angelegt wird, was zur Folge hat, dass sich der Berechnungsindex des Materials ändert. Die Berechnungsindexänderung wiederum ändert die Phase des Lichts. Zusätzlich lässt sich mit einem interferometrischen Aufbau mit konstruktiver und destruktiver Interferenz eine Amplituden- bzw. Intensitätsmodulation des Lichts erzeugen. Zusammen lässt sich so das Laserlicht mithilfe der Plasmonik encodieren.¹

2.3 Dunkelfeldmikroskop in Transmission

2.3.1 Aufbau und Funktionsweise

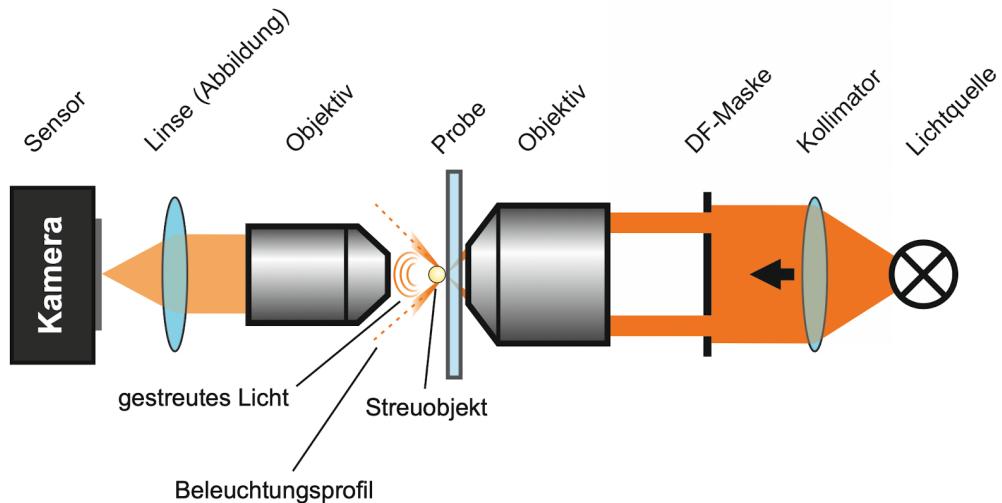


Abbildung 2.2: Einfacher Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops in Transmission. Eine breitbandige Lichtquelle wird mittels einer Optik kollimiert. Eine Maske (DF-Maske) schneidet einen Ring in das Strahlprofil. Der so geformte Strahl wird mittels Objektiv auf die Probe fokussiert. Ein weiteres Objektiv sammelt das von der Probenoberfläche bzw. dem Objekt gestreute Licht auf, wodurch kein direktes Licht der Beleuchtung eingesammelt wird. Das gestreute Licht wird über eine Linse auf den Kamera-Sensor abgebildet.³

Die Dunkelfeldmikroskopie ist eine hintergrundfreie Methode, was bedeutet, dass kein Hintergrundsignal detektiert wird, sondern nur Informationen von dem untersuchten Objekten. In Abb. 2.2 ist der schematische Aufbau des Dunkelfeldmikroskops in Transmission abgebildet. Auf der rechten Seite steht die Lichtquelle, die mittels einer Linse kollimiert wird. Dahinter befindet sich eine inverse Lochblende (DF-Maske), die lediglich die Ränder des Lichtkegels transmittiert. Mit einem Objektiv relativ hoher numerischer Apertur wird die Probe beleuchtet, wobei auf der anderen Seite der Probe befindet sich ein Objektiv mit geringerer numerischer Apertur. Durch diese besondere Beleuchtung kann kein direktes Erregerlicht in dieses Objektiv fallen, wodurch die Abbildung der Probenoberfläche auf der Kamera dunkel erscheint. Befindet sich jedoch ein Streukörper, zum Beispiel ein Nanopartikel, auf der Probenoberfläche so wird das Erregerlicht daran gestreut, was wiederum vom Objektiv aufgesammelt und detektiert werden kann.³

2.3.2 Messung von plasmonischen Eigenschaften

Das Prinzip der Dunkelfeldmikroskopie beruht darauf, dass Objekte Licht nicht nur absorbieren, sondern auch immer einen Teil des Lichtstrahls ablenken. Die Stärke eines Signals ist bei der Dunkelfeldmikroskopie nicht von der Größe einer Struktur abhängig, sondern davon wie stark das Licht von ihr abgelenkt wird. Eine der Ablenkungsursachen ist die als Tyndall-Effekt bezeichnete Streuung von Licht an kleinen Teilchen, welche beispielsweise auch zu beobachten ist, wenn Licht in einen dunklen Raum fällt und der Staub innerhalb des Lichtstrahls deutlich sichtbar wird. Daher können auch Partikel oder Strukturen nachgewiesen werden, die kleiner sind als die Auflösungsgrenze des jeweiligen Mikroskops.⁴

2.3.3 Hintergrundkorrigiertes Dunkelfeldspektrum

In diesem Versuch wird zusätzlich zum hintergrundfreien Streuspektrum der Partikel auch noch das Lampenspektrum der Beleuchtungseinheit, sowie ein Spektrum ohne Beleuchtung aufgenommen. Um ein hintergrundkorrigiertes Dunkelfeldspektrum zu erhalten, wird im folgenden vom Lampenspektrum das Spektrum ohne Beleuchtung abgezogen, was im weiteren als effektives Lampenspektrum bezeichnet wird. Das effektive Lampenspektrum wird wiederum vom Streuspektrum des Partikels abgezogen, wobei hier auch das Spektrum ohne Beleuchtung abgezogen wurde. Nach dieser Argumentation wird klar, dass beide Spektren (Lampenspektrum und Streuspektrum) den gleichen Hintergrund Offset (Spektrum ohne Beleuchtung) teilen. Weshalb vorgeschlagen wird die Korrektur, um den Offset zu vernachlässigen und nur um das Lampenspektrum zu korrigieren.

2.4 Vor- und Nachteile der verwendeten Messtechniken

Dunkelfeldmikroskopie ist im Vergleich zu Hellfeldmikroskopie hintergrundfrei, dass heißt es gelangt nur Streulicht der Probe auf den Detektor, und kein direktes Erregerlicht. Somit werden nur Signale von den untersuchten Objekt vom Detektor erfasst. Dies sorgt für geringere Störsignale bei der Messung.

Bei Ensemblemessungen ist der Vorteil, dass man einen Mittelwert misst, der aussagekräftigere Daten liefert.

3 Auswertung und Diskussion

3.1 Justage Dunkelfeldmikroskop

Zu Beginn des Versuches musste das Dunkelfeldmikroskop justiert werden. Begonnen wurde mit der Justage der ersten Linse, hierfür wurde ein Beamsplitter mit Kamera vor der ersten Linse eingesetzt. Die Linse wurde so eingestellt, dass das Bild der Kamera möglichst scharf ist. Danach wurde die zweite Linse auf ähnliche Weise eingestellt. Die Kamera befand sich zu diesem Zeitpunkt wieder auf der Ausgangsposition. Abschließend wurden noch zwei Spiegel benutzt, um den Lichtstrahl in das Spektrometer zu leiten.

3.2 Vergleich Hell-/Dunkelfeldaufnahmen

Im folgendem soll ein Vergleich zwischen Hell- bzw. Dunkelfeldmodus gezogen werden. Abbildung 3.1 zeigt eine Hellfeldaufnahme der Probe, der Marker ist als dunkles Kreuz zu erkennen, während der Hintergrund hell ist. Daneben sind die Verunreinigungen als schwarze Flecken zu erkennen. Die Felder der Probe sind dagegen nur schwer zu erkennen.

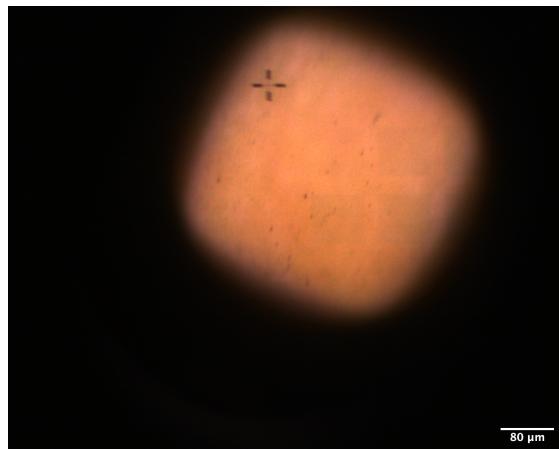


Abbildung 3.1: Hellfeldaufnahme einer Probe. Der Marker ist als Schatten zu sehen, die Felder sind als rechteckige Schatten kaum zu erkennen. Außerdem fallen weitere dunkle Stellen auf welche wahrscheinlich durch Verunreinigungen verursacht wurden.

Anders verhält sich dies in Abbildung 3.2, hier handelt es sich um eine Dunkelfelaufnahme der gleichen Probe. Wie zu erwarten war ist der Hintergrund nun dunkel, wohingegen die auf der Probe aufgebrachten Substanzen durch Streuung als Hell hervortreten. Der Marker ist hierbei am deutlichsten zu erkennen, gefolgt von hellen Flecken, die wahrscheinlich durch Verunreinigungen auf der Probe verursacht werden. Die Felder der Probe treten auch hier nicht sonderlich hervor, sind aber jedoch besser zu erkennen als im Hellfeldmodus.

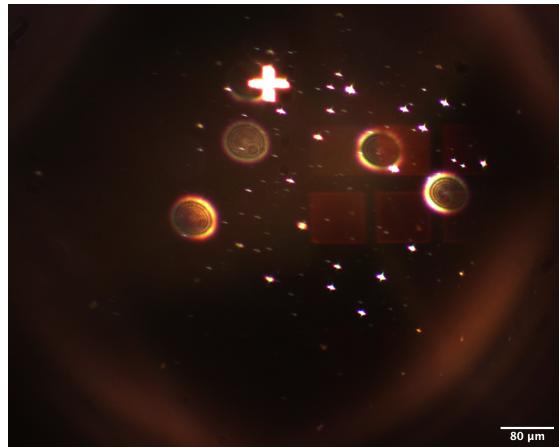


Abbildung 3.2: Dunkelfeldaufnahme einer Probe. Der Marker hebt sich durch eine hohe Helligkeit vom dunklen Hintergrund ab. Die Felder sind als hellere Quadrate zu erkennen. Daneben fallen weitere helle Flecken auf, welche wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

3.3 Einfluss der Polarisation

Beim Betrachten der Aufnahmen der Proben unter Verwendung von polarisierten Licht fällt auf, dass die Streuung für eine Polarisation von 0 Grad geringer ist als für 90 Grad. Im Allgemeinen sind die Proben mit eingesetztem Polfilter etwas dunkler.

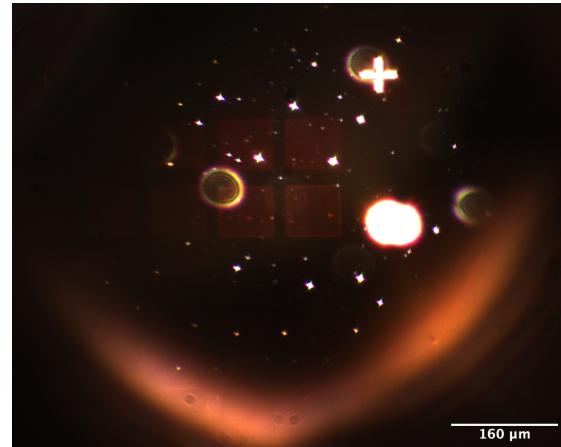


Abbildung 3.3: Dunkelfeldaufnahme bei 0 Grad Polarisation.

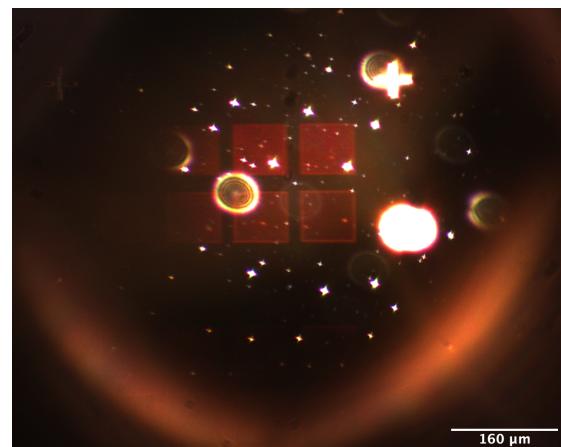


Abbildung 3.4: Dunkelfeldaufnahme bei 90 Grad Polarisation.

3.4 Dunkelfeldspektroskopie einer Nanorodprobe

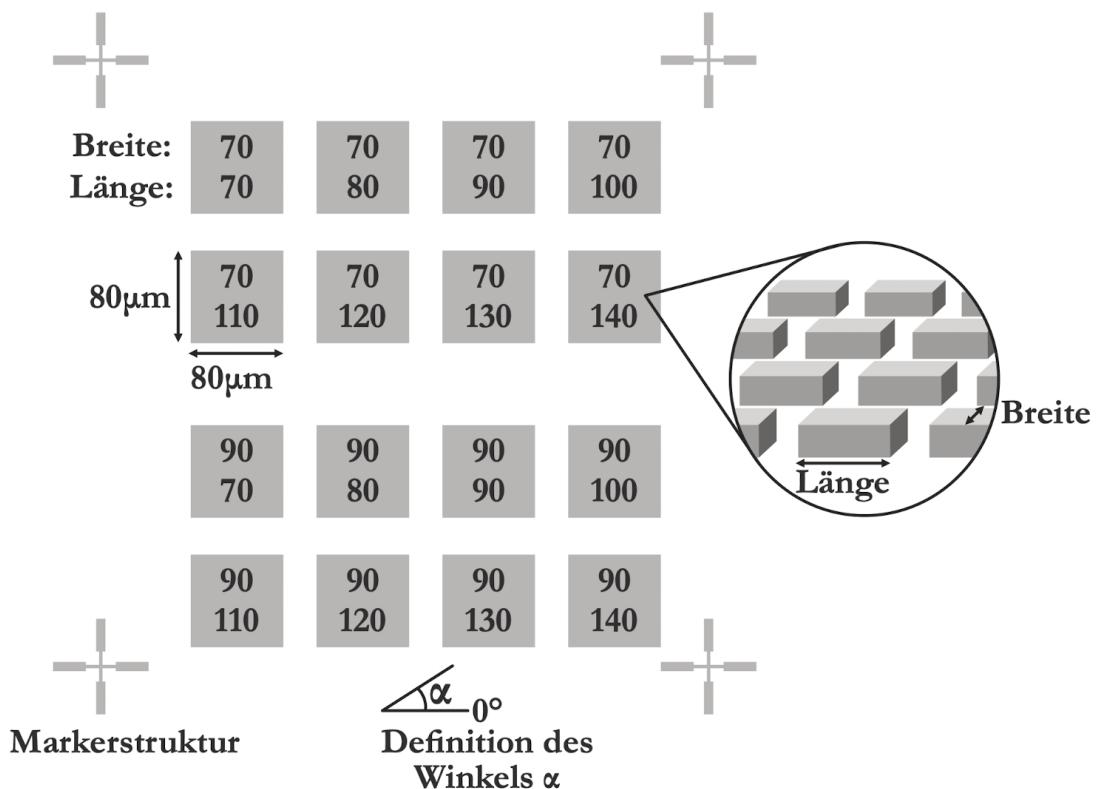


Abbildung 3.5: Übersichtsplan der verwendeten Probe. Die gesamte Probenstruktur befindet sich mehrmals auf einem Glassubstrat. Die Struktur selbst besteht aus Markern und 16 Feldern, die jeweils tausende Nanorod gleicher Dimensionen enthalten. Die Breite und Länge der Partikel in Nanometern sind auf 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

In diesem Versuchsteil wurden mehrere Strukturen mit unterschiedlicher Nanorods (bestehend aus Silber) mit einer Breite B von 70 nm und 90 nm und variabler Länge L untersucht. Abbildung 3.5 zeigt hierbei den Übersichtsplan der Probe, mit dem Parameter der Rods in den einzelnen Felder. Jedes Feld hat eine Größe von $80 \times 80 \mu\text{m}$ und beinhaltet tausende identische Nanorods, womit das Streuspektrum aller Rods auf einem Feld gemessen werden kann. Der Winkel α gibt folgenden die Richtung der Polarisation an, wobei $\alpha = 0^\circ$ die Länge der Rods anregt und $\alpha = 90^\circ$ die Breite der Rods.³

Es wurden einerseits die Spektren der Nanorods mit Intensität I_N als auch ein Dunkelspektrum I_D und ein Referenzspektrum I_R am Anfang und am Ende der Messung aufgenommen. Da in beiden Messungen das Dunkelspektrum mitgemessen wurde, wird dieses in der weiteren Rechnung nicht mehr beachtet (siehe auch Kapitel 2.3.3). Um ein korrigiertes Dunkelfeldspektrum I_C zu erhalten wird folgende Formel angewendet

$$I_C = \frac{I_N}{\langle I_R \rangle} , \quad (3.1)$$

wobei $\langle I_R \rangle$ der Mittelwert zwischen dem Referenzspektrum am Anfang und am Ende der Messung ist. Das korrigierte Dunkelfeldspektrum I_C (Einheit a.u. = arb. units) wurde in Abb. 3.7 in Abhängigkeit der Wellenlänge λ (Einheit nm) dargestellt. Dabei lässt sich für unpolarisiertes und polarisiertes Licht ($\alpha = 0^\circ$) erkennen, dass für zunehmende Rodlänge die Intensität I_C abnimmt. Für $\alpha = 90^\circ$ Polarisation ist dieser Effekt nur bei einer Rodbreite von 70 nm zu erkennen, wobei hier zwei Maxima beobachtet werden können, welche selbst konstant sind für gewisse Rodlängen. Für eine Rodbreite von 90 nm ist die Intensität unabhängig von der Rodlänge. Da erwartet wurde, dass sich die Intensität für eine Polarisation von $\alpha = 90^\circ$ nicht ändern sollte, lässt sich vermuten, dass bei der Messung von der Rodbreite 70 nm ein Messfehler entstanden ist. Wieterhin lässt sich erkennen dass die Polarisation einen Einfluss auf die Position der Maxima hat, da für $\alpha = 90^\circ$ Polarisation die Maxima alle untereinander liegen und für $\alpha = 0^\circ$ Polarisation die Maxima verschoben sind für unterschiedliche Rodlängen L . Dieses Verhalten deckt sich auch mit der Literatur 3 und der Erklärung für das Verhalten der transversalen Moden ($\alpha = 90^\circ$) und longitudinalen Mode ($\alpha = 0^\circ$). Das unpolarisierte Spektrum zeigt dafür Charakteristiken der transversalen und longitudinalen Mode, was deutlich zu sehen ist an den lokalen Maxima des unpolarisierten Spektrums.

Im nächsten Schritt wird durch einen Gauss-Fit die Wellenlänge der Maxima der Dunkelfeldspektren $\tilde{\lambda}$ bestimmt. Die berechneten Werte können in Tabelle 3.1 gefunden werden und zeigen numerisch die Abhängigkeit der Position der Maxima in Bezug auf die Polarisationsrichtung. Die bestimmten Wellenlängen werden dann dafür benutzt, um die effektive Längenänderung ΔL der Rods und den effektiven Berechnungsindex der Fabry-Perot Moden in den Pratikel n_{eff} zu bestimmen. Dafür wird eine linearer Fit durch die Messwerte der $\alpha = 0^\circ$ Polarisation durchgeführt. Es wird folgende lineare Korrelation erwartet

$$m\lambda = 2(L(m) + \Delta L)n_{\text{eff}} , \quad (3.2)$$

mit der Resonatorlänge $L(m) + \Delta L$.³ Beachtet man nur die Grundmode mit $m = 1$ erhält man

$$\lambda(L) = 2(L + \Delta L)n_{\text{eff}} . \quad (3.3)$$

Der lineare Fit wurde in Abb. 3.6 dargestellt, wobei die Messwerte für $L = 70, 80, 130$ und 140 nm für $B = 70$ nm und $L = 130$ und 140 nm für $B = 90$ nm ausgeschlossen wurden, weil sie nicht den Erwartungen entsprechen.

Der Fit hat hierbei folgende Form

$$\tilde{\lambda}^{\alpha=0^\circ} = M \cdot L + \tilde{\lambda}_0^{\alpha=0^\circ}, \quad (3.4)$$

wobei M die Steigung der Gerade ist und $\tilde{\lambda}_0^{\alpha=0^\circ}$ der Achsenabschnitt. In Abb. 3.6 ist gut zu sehen, dass beide Fits in etwa die gleiche Gerade sind, was erwartet war, da n_{eff} und ΔL nicht von der Rodlänge L abhängen sollte. Mittelung über die ermittelten Werte für unterschiedliche Rodbreiten B ergibt

$$M = 2,2 \pm 0,2 \quad \text{und} \quad \tilde{\lambda}_0^{\alpha=0^\circ} = (478 \pm 23) \text{ nm}.$$

Vergleicht man nun Gleichung (3.3) und (3.4) miteinander, findet man

$$n_{\text{eff}} = \frac{M}{2} \quad \text{und} \quad \Delta L = \frac{\tilde{\lambda}_0^{\alpha=0^\circ}}{M}, \quad (3.5)$$

was folgende Werte berechnen lässt

$$n_{\text{eff}} = 1,1 \pm 0,1 \quad \Delta L = (218 \pm 22) \text{ nm}.$$

Der Wert n_{eff} liegt in der Erwartung, wenn man berücksichtigt, dass $n_{\text{eff}} = 1,4$ eine vernünftige Wahl für Partikel mit Wasser/Luft Grenzschicht ist³. Das Ergebnis für die effektive Längenänderung ΔL liegen auch in den Erwartung der Literatur 2, da das plasmonische elektrische Feld außerhalb eines Plasmons nicht die 100 nm überschreitet, was in etwa in unserem Fall in etwa $\Delta L/2$ entsprechen würde.

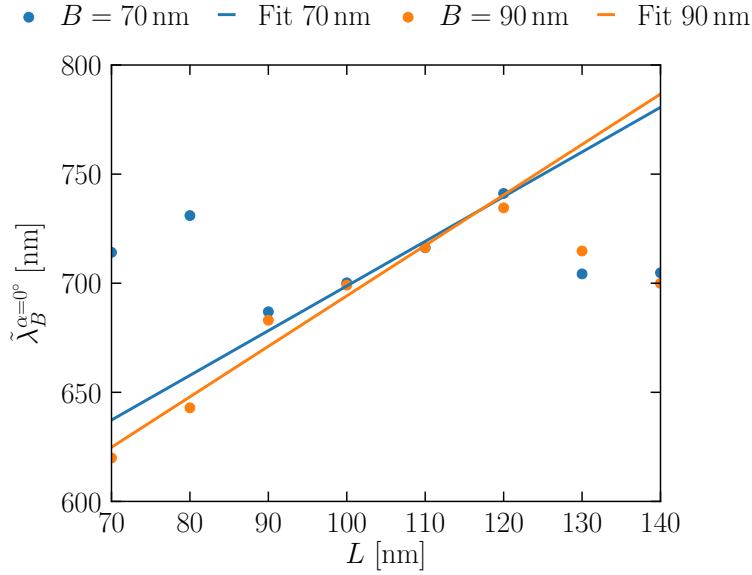


Abbildung 3.6: Linearer Fit der Wellenlängen der Maxima im Dunkelfeldspektrum $\tilde{\lambda}$ für die Polarisierung $\alpha = 0^\circ$ in abhängig der Rodlänge L und Rodbreite B .

L /nm	$\tilde{\lambda}_{70}^{\text{unpol}}$ /nm	$\tilde{\lambda}_{70}^{\alpha=0^\circ}$ /nm	$\tilde{\lambda}_{70}^{\alpha=90^\circ}$ /nm
70	$704,97 \pm 0,30$	$714,14 \pm 0,25$	$664,06 \pm 0,09$
80	$711,90 \pm 0,45$	$731,00 \pm 0,35$	$659,14 \pm 0,10$
90	$670,03 \pm 0,24$	$686,91 \pm 0,28$	$651,89 \pm 0,07$
100	$696,28 \pm 0,15$	$700,19 \pm 0,12$	$668,09 \pm 0,06$
110	$711,12 \pm 0,22$	$716,24 \pm 0,15$	$668,05 \pm 0,09$
120	$722,66 \pm 0,47$	$741,14 \pm 0,26$	$661,00 \pm 0,11$
130	$669,37 \pm 0,46$	$704,26 \pm 0,34$	$653,20 \pm 0,06$
140	$664,93 \pm 0,26$	$704,78 \pm 0,17$	$649,43 \pm 0,05$

L /nm	$\tilde{\lambda}_{90}^{\text{unpol}}$ /nm	$\tilde{\lambda}_{90}^{\alpha=0^\circ}$ /nm	$\tilde{\lambda}_{90}^{\alpha=90^\circ}$ /nm
70	$610,84 \pm 1,64$	$619,92 \pm 0,12$	$686,79 \pm 0,29$
80	$653,88 \pm 0,31$	$642,89 \pm 0,09$	$678,25 \pm 0,14$
90	$688,00 \pm 0,06$	$683,02 \pm 0,04$	$684,50 \pm 0,06$
100	$703,85 \pm 0,08$	$699,08 \pm 0,07$	$690,43 \pm 0,10$
110	$718,89 \pm 0,13$	$716,34 \pm 0,10$	$691,28 \pm 0,09$
120	$735,59 \pm 0,24$	$734,54 \pm 0,15$	$687,75 \pm 0,10$
130	$705,59 \pm 0,14$	$714,76 \pm 0,15$	$668,04 \pm 0,09$
140	$689,79 \pm 0,10$	$699,93 \pm 0,15$	$664,27 \pm 0,08$

Tabelle 3.1: Wellenlänge der Maxima des Dunkelfeldspektrum $\tilde{\lambda}$ für unpolarisiertes und polarisiertes ($\alpha = 0^\circ$; 90°) Licht für unterschiedliche Rodlängen L und Rodbreiten B .

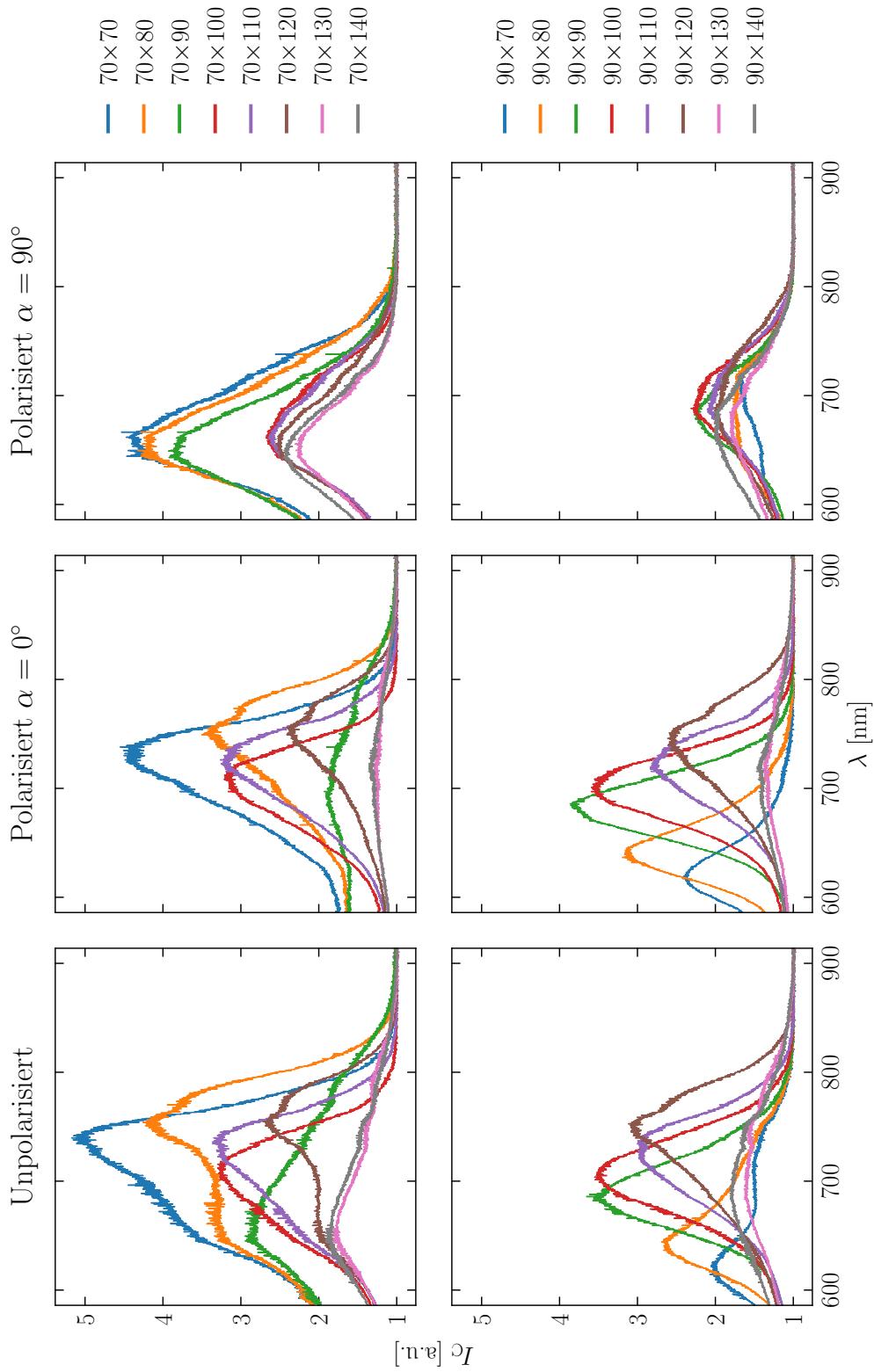


Abbildung 3.7: Korrigiertes Spektrum der Nanorodproben mit unpolarisierten und polarisierten ($\alpha = 0^\circ$; 90°) Lichtquelle.
Die Rodlänge L und die Rodbreite B in Nanometer wurde mit Nomenklatur $B \times L$ dargestellt

4 Fazit

Aufgrund der Durchführung dieses Versuches konnten wir Erfahrungen mit der Benutzung eines Dunkelfeldmikroskops sammeln. Außerdem konnten wir ein tieferes Verständnis für Plasmonen entwickeln.

Literaturverzeichnis

- [1] BENEDIKT, BÄUERLE 2021 Die Brücke zwischen Elektronik und Optik. *bulletin.ch*.
- [2] CHEN, H. ET AL. 2013 Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews* 42, 2679–2724.
- [3] EXPERIMENTALPHYSIK III 2023 Versuch Nanoplasmonik: Dunkelfeldspektroskopie von plasmonischen Nanorods.
- [4] WIKIPEDIA 2023 Dunkelfeldmikroskopie. URL <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Dunkelfeldmikroskopie&oldid=235292390> – Zugriffsdatum: 25.07.2023.