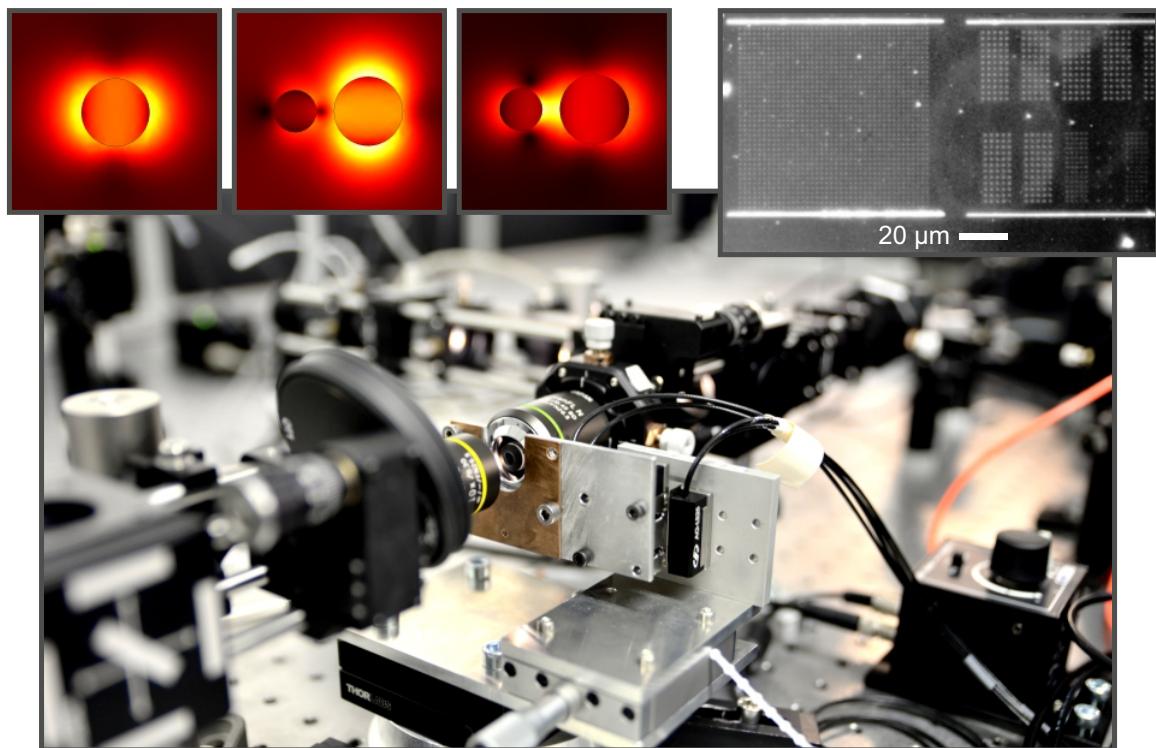

Nanoplasmonik

- Hybridisierung von Partikelplasmonen -

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

22. April 2015



Inhaltsverzeichnis

1 Vorwort und Motivation	5
2 Grundlagen	7
2.1 Dielektrische Eigenschaften von Metallen	7
2.2 Plasmonen	9
2.2.1 Partikelplasmonen	10
2.2.2 Mie-Streueung	10
2.3 Plasmon-Hybridisierung	11
2.3.1 Komplexe Geometrien und Antennen	12
2.4 Experiment: Spektroskopie an Nanostrukturen	13
2.4.1 Dunkelfeldmikroskopie	14
2.4.2 Transmissions-Mikroskopie und -Spektroskopie	14
2.5 Fragen zur Vorbereitung	16
2.5.1 Theoretischer Hintergrund	16
2.5.2 Experimenteller Hintergrund	16
3 Versuchsdurchführung	17
3.1 Dunkelfeldspektroskopie	17
3.1.1 Aufbau des Dunkelfeldmikroskops	17
3.1.2 Probenherstellung	17
3.1.3 Charakterisierung einzelner Silber-Nanopartikel	18
3.1.4 Auswertung - Zusammenfassung	18
3.2 Plasmon-Hybridisierung	19
3.2.1 Die Probe	19
3.2.2 Versuchsdurchführung	20
3.2.3 Auswertung	20
3.3 Anhang	21
3.3.1 CMOS Kamera - Relative Sensitivität	21
3.3.2 LED - Lampenspektrum	21

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 Leitungsbandedlektronen 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, aber vor allem auch die Eigenschaft, dass verschiedene plasmonische Strukturen über ihre elektromagnetischen Felder gekoppelt werden können. Das resultierende Hybridsystem bekommt dadurch völlig neue optische Eigenschaften, die sich von denen der einzelnen Systeme unterscheiden. In Analogie zur Moleküllphysik, wo über die Linearkombination verschiedener Atomorbitale so genannten Hybridorbitale mit neuen Eigenenergien entstehen, wird dieses Phänomen 'Plasmonhybridisierung' genannt.

Der Versuch umfasst zum einen die Herstellung einer eigenen Probe aus kolloidalen Silber- und Gold-Nanopartikeln. Einzelne dieser Partikel können im Versuch mit Hilfe eines selbst aufgebauten Dunkelfeldmikroskops untersucht werden. Ziel ist es, die Technik der Dunkelfeld-Mikroskopie und -Spektroskopie zu verstehen und anzuwenden. Des Weiteren soll der Aufbau erweitert, und mittels Transmissionsspektroskopie verschiedene durch Elektronenstrahlolithografie hergestellte Hybridsysteme untersucht werden. Ziel hierbei ist es ein Gefühl für die Kopplung plasmonischer Strukturen zu erhalten und das Kopplungsverhalten mit einem einfachen Modell zu analysieren.

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 Wassewellen 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). In Abschnitt 2.3 wird grundlegend auf die Hybridisierung von Partikelplasmonen und deren Konsequenzen eingegangen. 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. Des Weiteren zeigt der Artikel [2] die Untersuchung gekoppelter Gold-Nanorods, besonders die Energieaufspaltung und Art der Hybridmoden.

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 Oszillator genähert werden kann. Die Lösung der Differentialgleichung liefert für die relative Permitivität ϵ_r die Funktion

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

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_L

2 Grundlagen

geben dabei die Eigenfrequenz und Dämpfung der Polarisierbarkeit an. Wie vom harmonischen Oszillatator 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

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

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 dielektrischer Funktion

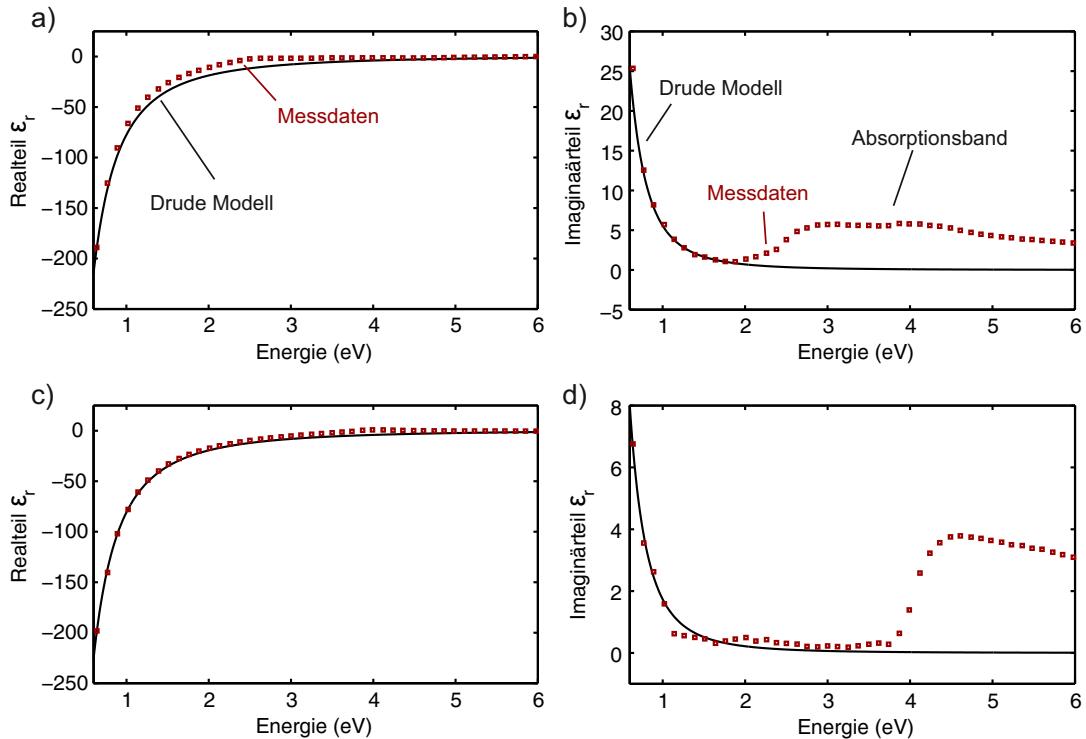


Abbildung 2.1: Materialspezifische dielektrische Funktion ϵ_r für Gold und Silber. In den oberen Graphen sind der Real- (a) und Imaginarteil (b) von Gold als Funktion der Photonenergie aufgetragen. Dabei sind die roten Quadrate gemessene Daten von Johnson und Christy, die schwarzen Kurven zeigen den 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.

(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 Photonenergien 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

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 2.2.2 die berechneten Extinktionsspektren unterschiedlich großer Partikel gezeigt und diskutiert. Als Ausblick und Motivation wird kurz auf optische Antennen und deren Anwendung eingegangen.

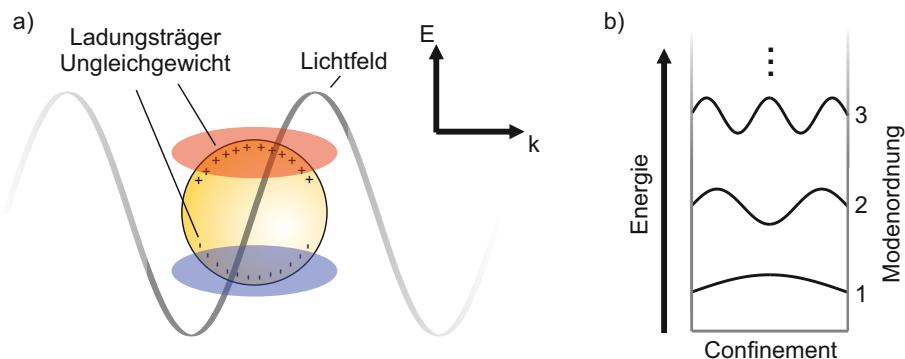


Abbildung 2.2: Vereinfachte Vorstellung eines Partikelplasmons. Eine ebene Welle propagiert von links nach rechts und wechselwirkt mit einem Gold-Nanopartikel (a). Angeregt durch das Erregerfeld oszillieren die Leitungsbandelektronen kohärent mit dem Lichtfeld. Abhängig von der betrachteten Phase befinden 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 Photonenergie können so auch höhere Ordnungen bzw. Plasmonmoden angeregt werden, wie in (b) veranschaulicht.

2 Grundlagen

2.2.1 Partikelplasmonen

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 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. Dieses Phänomen wird als Plasmon-Hybridisierung bezeichnet und wird in Abschnitt 2.3 genauer erläutert [3].

2.2.2 Mie-Streuung

Abbildung 2.3 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 Wasserfall-

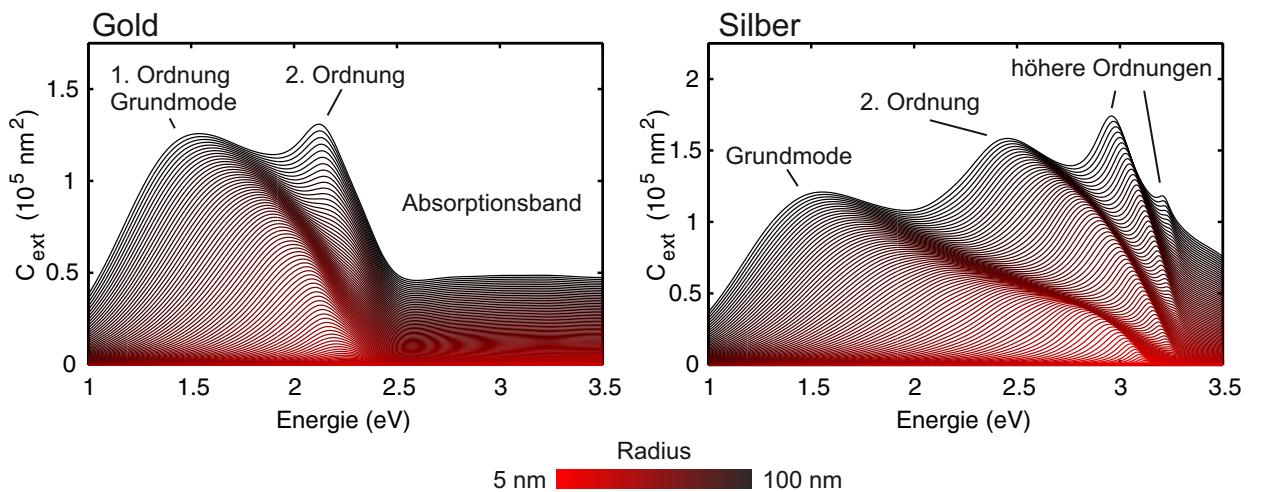


Abbildung 2.3: Mie-Theorie: Simulation des Extinktionsquerschnitts unterschiedlich großer (a) Gold- und (b) Silber-Nanopartikel. Der Partikelradius ist in beiden Graphen farbkodiert und geht von rot (5 nm Radius) über in schwarz (100 nm Radius).

2.3 Plasmon-Hybridisierung

diagramm 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 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.

2.3 Plasmon-Hybridisierung

Das Konzept der Orbitalhybridisierung ist aus der Molekülphysik bekannt. Dabei werden die Hybridorbitale mittels einer Linearkombination von anderen Orbitalen gebildet. Sie haben neben ihrer neuen Form auch andere Energieniveaus als die Zustände, aus denen sie entwickelt wurden. Dies führt zu den bekannten bindenden und antibindenden Zuständen. In Analogie zu diesem Modell existiert auch eine Plasmonhybridisierung. Diese beschreibt das Phänomen, wenn zwei plasmonische Nanostrukturen über ihr elektromagnetisches Wechselfeld miteinan-

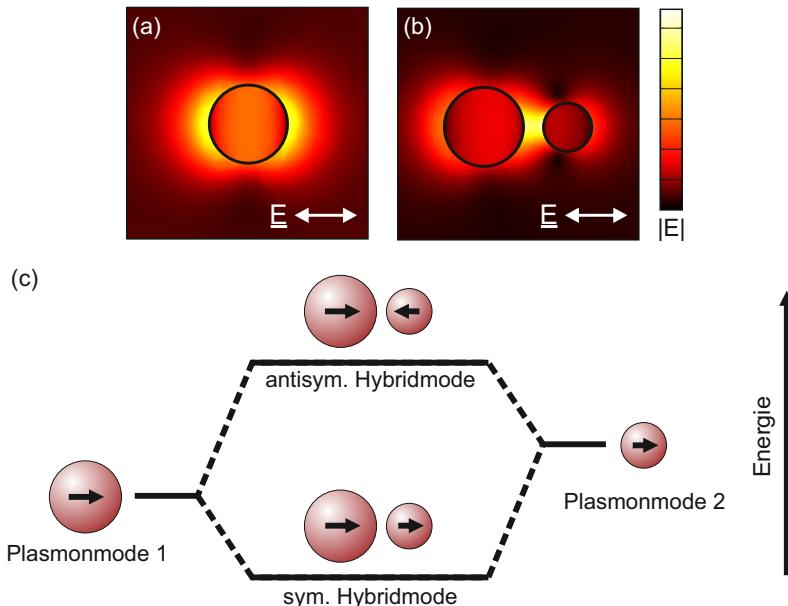


Abbildung 2.4: Die simulierte Feldverteilung $|E|$ der Plasmon-Grundmode einer einzelnen Nano-Scheibe mit Durchmesser 70 nm (a). Wechselwirkt das Nahfeld mit dem Plasmon eines weiteren Partikels, bilden sich so genannte Hybridmoden aus, wie beispielsweise in (b) gezeigt. In Analogie zu Hybridorbitalen und deren neuer Energien in der Molekülphysik gibt es dieses Verhalten auch in der Plasmon Hybridisierung. In (c) wird die aus der Molekülphysik bekannten Energieaufspaltung mit 'bindendem' und 'antibindendem' Zustand gezeigt.

2 Grundlagen

der wechselwirken und zu einem neuen Hybridsystem quasi verschmelzen. Abbildung 2.4(a) zeigt die Feldverteilung der plasmonischen Grundmode um ein Gold-Nanopartikel. Wird ein zweites Partikel, in unserem Fall ein wenig kleiner als das erste, in das Nahfeld gebracht, formen sich je nach Polarisierung neue Moden. Erfolgt die Anregung entlang der langen Achse der Struktur wie in Abbildung 2.4(b) zu sehen, erkennt man ein deutlich verändertes Modenprofil, welches von der einfachen Superposition der beiden ungekoppelten Plasmonen abweicht. Es ist die symmetrische Hybridmode, was dem bindenden Fall in der Molekülphysik entspricht. Die Energieaufspaltung der beiden Moden ist in 2.4(c) schematisch dargestellt und ebenfalls aus der Molekülphysik bekannt.

2.3.1 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 2.5 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 2.5(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

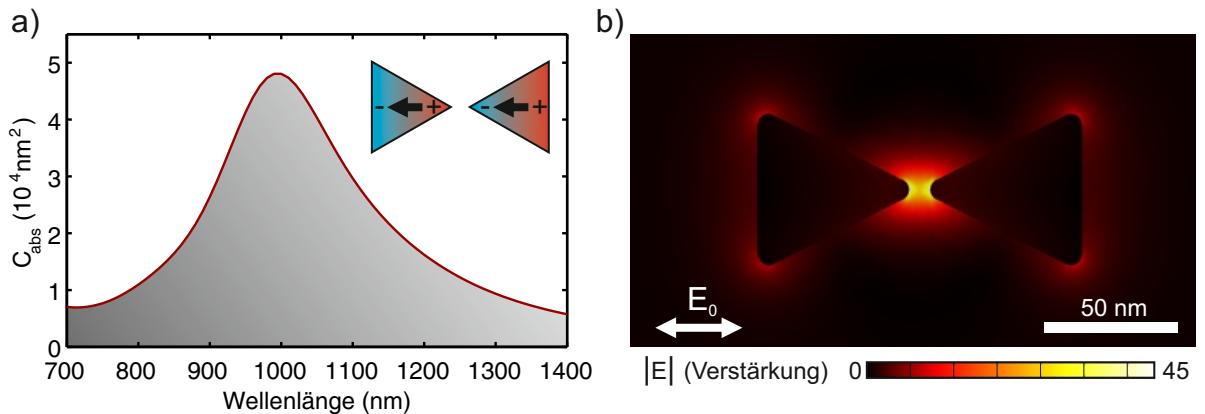


Abbildung 2.5: Finite-Element-Simulation: Die bowtie Struktur ist ein viel zitiertes Beispiel einer optischen Nanoantenne. Über ihre geometrische Größe und das Material lässt sich ihre Grundmode vor allem im nahinfraroten Spektralbereich finden (a). Die Ladungsverteilung der Mode ist ebenfalls skizziert. Wird die Antenne resonant z.B. durch einen Laser getrieben, können lokale Intensitätsverstärkungen um bis das 2000-fache erreicht werden (b).



Abbildung 2.6: Mit Hilfe numerischer Methoden und Simulationssoftware lassen sich nahezu beliebige plasmonische Strukturen bzw. Nahfelder je nach Bedarf mit verschiedenen spektralen Eigenschaften entwickeln.

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 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 Subwellenlängenbereich (Abb. 2.6) und somit die optische Kopplung an kleinste Systeme.

2.4 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 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 Grundlagen

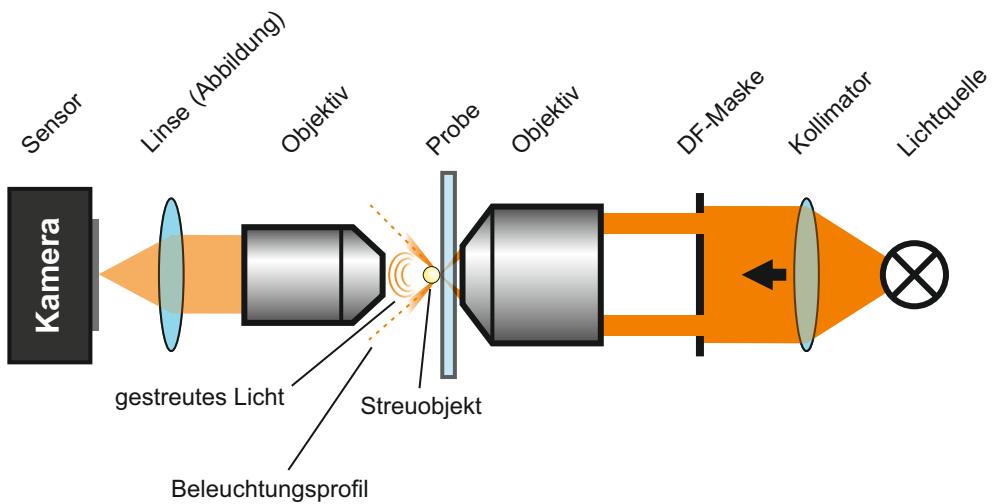


Abbildung 2.7: Einfacher Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops in Transmission. Eine breitbandige Lichtquelle wird mittels einer Optik kollimiert. Eine Maske (DF-Maske) schneidet einen Ring in das Strahlprofil. Der so geformte Strahl wird mittels Objektiv auf die Probe fokussiert. Ein weiteres Objektiv sammelt 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 Kameratasensor abgebildet.

2.4.1 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 2.7 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.

2.4.2 Transmissions-Mikroskopie und -Spektroskopie

Der schematische Aufbau des im Versuch aufzubauenden Mikroskops ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Es besteht im wesentlichen aus zwei Mikroskopen, die von unterschiedlicher Seite auf die Probe blicken. Dabei bietet der rechte Mikroskopteil die Option zur Dunkelfeldbeleuchtung. Um Spektroskopie mit diesem Aufbau betreiben zu können wird ein Weißlichtstrahl von links, wie skizziert, durch das Transmissionmikroskop geschickt. Dies bietet den Vorteil, dass mit dem Dunkelfeldaufbau die Strukturen wie auch der Weißlichtspot und dessen Position auf der Probenoberfläche gleichzeitig sehr genau eingestellt werden können. Der transmit-

2.4 Experiment: Spektroskopie an Nanostrukturen

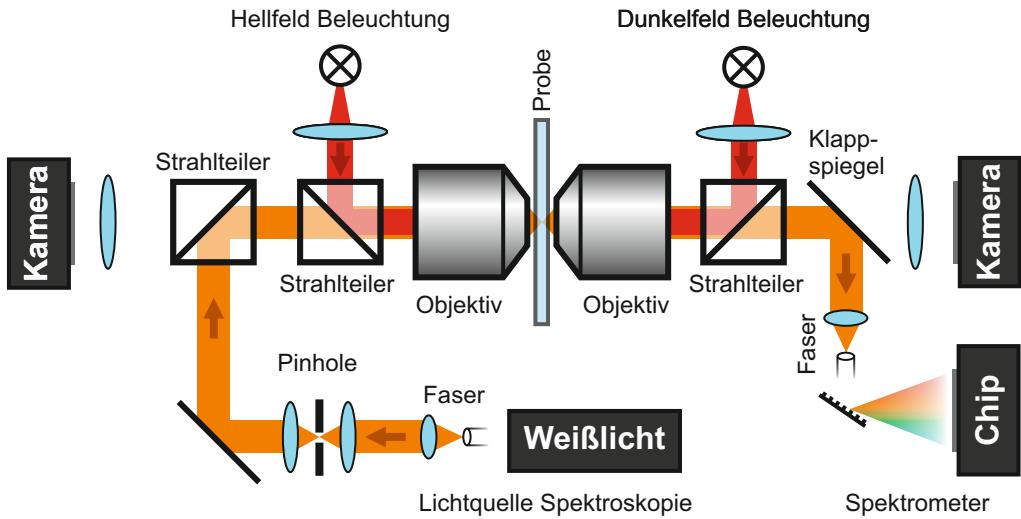


Abbildung 2.8: Aufbau des Praktikumsversuchs: Herzstück des Experiments ist das Mikroskop. Durch herausnehmbare Strahlteiler kann der Aufbau einfach modifiziert und als Hellfeld- oder Dunkelfeldmikroskop in Transmission oder Reflexion verwendet werden. Hinzu kommt die Möglichkeit der Transmissionsspektroskopie, indem eine fasergekoppelte Weißlichtquelle sowie ein fasergekoppeltes Spektrometer in den Aufbau eingefügt werden.

tierter Lichtstrahl wird in ein fasergekoppeltes Spektrometer geleitet und spektral aufgelöst. Details zum Aufbau werden zuvor mit dem Assistenten besprochen.

2 Grundlagen

2.5 Fragen zur Vorbereitung

2.5.1 Theoretischer Hintergrund

1. 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?
2. Wie ist der Zusammenhang zwischen der Lebenszeit eines angeregten Zustandes (zum Beispiel eines Partikelplasmons), und dessen natürlicher spektraler Linienbreite? Aus der Atomphysik kennt man desweiteren eine Dopplerverbreiterung. Gibt es eine Analogie in der Plasmonik bzw. in diesem Versuch?
3. Schreiben Sie die Gleichung für die natürliche Linienbreite aus Aufgabe 2. nieder. Argumentieren Sie, wovon die Parameter im Falle eines plasmonischen Nanopartikels abhängen. Welche beiden wesentlichen Beiträge gibt es zur Zerfallsrate/Dephasierung.
4. Im Abschnitt 2.3 wurde eine kurze Einführung in die Plasmonhybridisierung, am Beispiel zweier unterschiedliche großer Gold-Partikel gegeben. Erweitern Sie das Energieschema um die Hybridmoden der orthogonalen Anregung (Polarisation). Skizzieren Sie grob die gekoppelten Spektren beider Polarisationen (im selben Graph) und diskutieren Sie ihre Annahmen für die spektralen Lagen und Amplitudenverhältnisse.

2.5.2 Experimenteller Hintergrund

1. Erläutern Sie den experimentellen Aufbau und die Funktionsweise eines Dunkelfeldmikroskops in Reflexion. Fertigen Sie dazu eine Skizze mit dem Strahlengang an.
2. 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.
3. Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile von Dunkelfeld-/Absorptionsspektroskopie sowie Einzel-/Ensemblemessungen.

3 Versuchsdurchführung

Der Versuch lässt sich grob in zwei Abschnitte unterteilen. Zunächst liegt der Fokus auf der Untersuchung einzelner Nanopartikel mit Hilfe eines selbst gebauten Dunkelfeldmikroskops. Im zweiten Teil wird der experimentelle Aufbau erweitert und mittels Transmissionsspektroskopie die Hybridisierung von Partikelplasmonen behandelt. Des Weiteren erfolgt eine entsprechende Auswertung und Analyse der Daten aus beiden Teilversuchen.

3.1 Dunkelfeldspektroskopie

Herzstück des ersten Versuchsabschnitts ist ein zum Teil selbst aufgebautes Dunkelfeldmikroskop. Abweichend von dem in Abschnitt 2.4.1 diskutierten Dunkelfeldmikroskop in Transmission, arbeitet dieses wie durch die Fragen abgeklärt in Reflexion. 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). Nach erfolgreichem Aufbau und Test des Dunkelfeldmikroskops soll eine Probe mit Silber-Nanopartikeln (Sphären) hergestellt (3.1.2) und vermessen (3.1.3) werden.

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. Die Probenherstellung erfordert sauberes Arbeiten und zeigt ein einfaches Verfahren, um dünne Schichten herzustellen, oder wie hier zur statistischen Verteilung einzelner Nanoobjekte auf einem Substrat. Danach wird die Probe unter dem Dunkelfeldaufbau untersucht und die Partikel auf ihre Plasmonresonanz bzw. Größe analysiert (3.1.4).

3.1.1 Aufbau des Dunkelfeldmikroskops

Das Dunkelfeldmikroskop wird über das von der Firma Thorlabs angebotene 'Cage-System' aufgebaut. 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 (Einzelne Gold-Nanopartikel) justiert und getestet werden. Dabei ist es möglich, direkt zwischen Dunkelfeld und Hellfeldbeleuchtung zu wechseln. Als Aufgabe vergleichen Sie beide Beleuchtungstechniken an einer markanten Stelle auf der Testprobe und diskutieren Sie was aus den Aufnahmen entnommen werden kann, indem entsprechende Bilder mit der integrierten CMOS-Kamera gemacht werden.

3.1.2 Probenherstellung

Zusammen mit dem Assistenten werden zwei Proben mit gleich großen Silber- bzw. Gold-Nanopartikeln (Durchmesser in etwa 80 nm) auf je einem Glas-Substrat hergestellt. Hierzu

3 Versuchsdurchführung

erhalten Sie die Partikel in einer wässrigen Lösung wo sie bereits in einer angepassten Konzentration vorliegen. Um das Lösungsmittel möglichst schnell zu verdampfen, wird das Substrat auf einer 'Hot-Plate' auf 140°C erhitzt. Diese Lösung wird in geringer Menge (15 µl) mittig auf das Glassubstrat aufgetragen und mit Hilfe der Pipette möglichst homogen auf der Probenoberfläche verteilt. Um Verunreinigungen die ebenfalls aus der Lösung stammen zu beseitigen, wird die eben präparierte Probe zunächst mit Aceton und anschließend mit Isopropanol abgespült. Während der gesamten Herstellung sind Handschuhe und eine Schutzbrille zu tragen! Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bilden die Partikel eine statistische Verteilung auf der Substratoberfläche, die gleich unter dem Mikroskop betrachtet wird. Merken Sie sich unbedingt die Seite auf der die Partikel liegen, bzw. machen Sie sich eine Markierung!

3.1.3 Charakterisierung einzelner Silber-Nanopartikel

Die eben hergestellte Silber-Probe soll nun unter dem Dunkelfeldmikroskop untersucht werden. Hierzu werden mehrere unterschiedliche Stellen auf der Probe mit der Dunkelfeldbeleuchtung aufgenommen. Wählen Sie die Probenpositionen so, dass möglichst einzelne Partikel zu sehen sind, und nicht auf großen Haufen zusammenliegen. Achten Sie bei den Dunkelfeldaufnahmen auf eine gute Unterdrückung des Hintergrundlichts und eine genügend lange Belichtungszeit, ohne dabei die Kamera zu sättigen (bei keinem der drei Farbkanäle. Tip: Histogramm zuschalten). Zusätzlich werden die selben Bereiche in drei unterschiedlichen Polarisationen (0°, 45° und 90°) aufgenommen. Was fällt Ihnen bei den unterschiedlichen Polarisationen auf? Welche Schlüsse können Sie daraus ziehen? Überlegen Sie sich ein Auswertungsverfahren für die aufgenommenen Bilder, um die Korrelation zwischen Streuresonanz/maximum und Streuintensität unterschiedlich farbig streuernder Objekte zu untersuchen (Hinweis: Im Anhang 3.3 finden Sie das Lampenspektrum, als auch die Sensitivität der unterschiedlichen Farbkanäle der Kamera). Um die Verteilungen der beiden ermittelten Werte darzustellen eignen sich 'Histogramme'. Für die Visualisierung von Korrelationen lassen sich so genannte 'Streudiagramme' verwenden. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse anhand der erstellen Diagramme. Wie passt das mit den polarisationsaufgelösten Aufnahmen zusammen?

Hinweis: Die Programmiersprache, Softwarepakete usw. die zur Analyse verwendet werden sind frei wählbar. Der Programmcode muss nicht abgegeben werden, jedoch sollte kurz beschrieben werden was gemacht wird. Hilfreiche Softwaretools für Pixel-Binning, Hintergrundabzug, erstellen von Graphen, etc. sind die kostenlosen Programme 'ImageJ' und "Gnuplot". Im wesentlichen genügen auch diese Programme für die Auswertung, nur ist diese Methode nicht sonderlich elegant.

3.1.4 Auswertung - Zusammenfassung

- Aufbau des Dunkelfeldmikroskops: Vergleich und Diskussion der beiden Beleuchtungsvarianten anhand der Aufnahmen. Was war notwendig um eine gute Unterdrückung des Hintergrundlichtes zu erreichen?
- Probenherstellung: Protokollierung der genauen Vorgehensweise.
- Charakterisierung:
 - Vergleich und Diskussion der polarisationsabhängigen Aufnahmen.
 - Statistische Auswertung der Aufnahmen und Diskussion über die erstellten Amplituden- und Emissionsverteilung, sowie deren Korrelation.

3.2 Plasmon-Hybridisierung

Nach Aufbau des Dunkelfeldmikroskops soll das Experiment entsprechend erweitert werden, um Transmissionsspektroskopie an Ensembles durchzuführen. Hierzu wird auf die andere Seite des Dunkelfeldaufbaus ein zweites Mikroskop, jedoch lediglich mit Hellfeldbeleuchtung aufgebaut (siehe Abschnitt 2.8). Zur Justage des Aufbaus wird wieder die Testprobe von Abschnitt 3.1.1 verwendet. Danach soll die Plasmon-Hybridisierung zweier Partikel untersucht werden. Da die Herstellung eine sehr präzise Positionierung der Nanostrukturen (auf wenige Nanometer genau) erfordert, wurde ein Glassubstrat mittels Elektronenstrahllithografie beschrieben und danach mit einer Aufdampfanlage eine 35 nm dicke, planare Struktur hergestellt (siehe Abschnitt 3.2.1). Es existieren mehrere Felder von Partikelpaaren, die sich in ihren Parametern unterscheiden und so die Hybridisierung beeinflussen. 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 einen Weißlichtstrahl zur Spektroskopie auf den Strukturen zu platzieren. Durch die unterschiedlichen Strukturparameter soll die Hybridisierung untersucht und verschiedene Eigenschaften analysiert werden.

3.2.1 Die Probe

Die Probe ist mittels Elektronenstrahllithografie und Aufdampfprozess hergestellt worden und befindet sich auf einem Deckglas (BK7) mit $\approx 150 \mu\text{m}$ Dicke. Die Höhe der Struktur beträgt 35 nm. Das Material ist Gold. Durch den Schreib- und Aufdampfprozess bedingt ist die Struktur planar und besteht aus Nanoscheiben mit 100 nm bzw. mit 70 nm Durchmesser. Abbildung 3.1(a) zeigt einen Übersichtsplan der einzelnen und gekoppelten Disks. Die Größen geben den Durchmesser (oben links 100 nm und 70 nm) der einzelnen Disks an, bzw. die Abstände bei den gekoppelten Disks (20 nm bis 60 nm). Um die Spektren verhältnismäßig

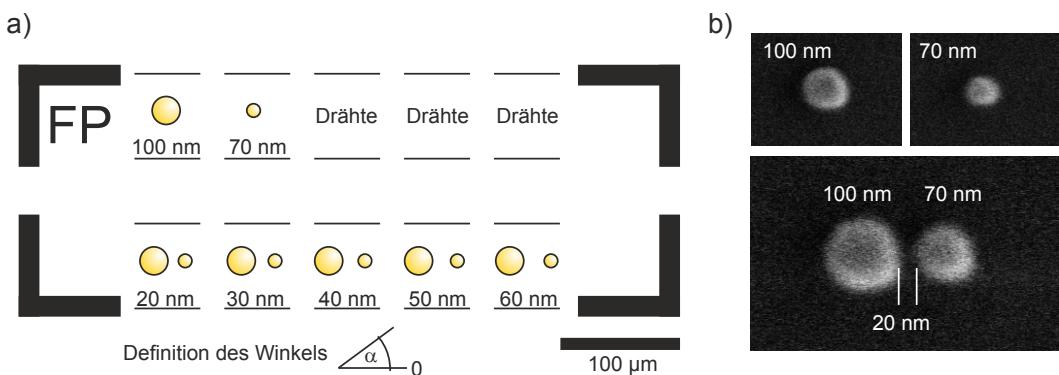


Abbildung 3.1: REM Aufnahmen und Übersichtsplan der mittels Elektronenstrahllithografie hergestellten Probe. Die gesamte Probenstruktur befindet sich mehrmals auf dem Glassubstrat. Die Struktur selbst besteht aus Markern und mehreren Feldern, die sich in ihren Parametern unterscheiden (a). Die Zahlen geben dabei die Partikeldurchmesser (100 nm, 70 nm), bzw. den Partikelabstand an. Innerhalb der Felder sind die Einzelstrukturen äquidistant angeordnet. Exemplarisch sind REM Aufnahmen von drei Einzelstrukturen abgebildet (b). Die oberen beiden Aufnahmen zeigen die Einzelstrukturen, die untere ein Partikelpaar aus dem Feld mit 20 nm Abstand.

3 Versuchsdurchführung

einfach messen zu können, sind die Strukturen in Arrays äquidistant über mehrere Mikrometer verteilt angeordnet. Die benachbarten Einzelstrukturen befinden sich in einem Abstand von etwa 400 nm. In den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen 3.1(b) sind exemplarisch drei Einzelemente aus den Einzeldiskfeldern, bzw. aus dem Feld mit 20 nm Partikelabstand, zu sehen.

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. Ist das Mikroskop justiert, wird die Probe mit den Hybridpaaren eingespannt. Mit Hilfe des 10x Mikroskopobjektivs soll dann die sich auf dem Substrat befindende Struktur gefunden werden. Dann wird der Weißlichtaufbau zur Spektrenvermessung justiert und durch das Mikroskop geleitet. Nach passieren der beiden Objektive und der Probe wird der Strahl in das Faserspektrometer geleitet.

Zu messen sind die Transmissionsspektren der einzelnen Felder, als Funktion der Anregungspolarisation (0° und 90° zur Strukturachse). 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 Gold-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 der Messung ein Referenzspektrum. Das Dunkelspektrum muss lediglich einmal aufgenommen werden.

3.2.3 Auswertung

Aus den gemessenen Transmission- und Referenzkurven lassen sich leicht Extinktionsspektren berechnen.

- Ermitteln Sie über einen Fit die Lebenszeiten der beiden Einzelpartikelplasmonen, sowie der longitudinal gekoppelten Hybridmoden (Polarisation entlang der beiden gekoppelten Goldpartikel $\alpha = 0^\circ$). Diskutieren Sie die gefundenen Werte und ob Sie diese für sinnvoll erachten.
- Zeichnen Sie jeweils alle Spektren der gekoppelten Systeme für ($\alpha = 0^\circ$ und 90°) in einen Graphen. Diskutieren Sie das polarisationsabhängige Verhalten und gehen Sie auf die Änderungen der Moden ein. Wie unterscheiden sich die Messwerte von Ihren Erwartungen.

3.3 Anhang

3.3.1 CMOS Kamera - Relative Sensitivität

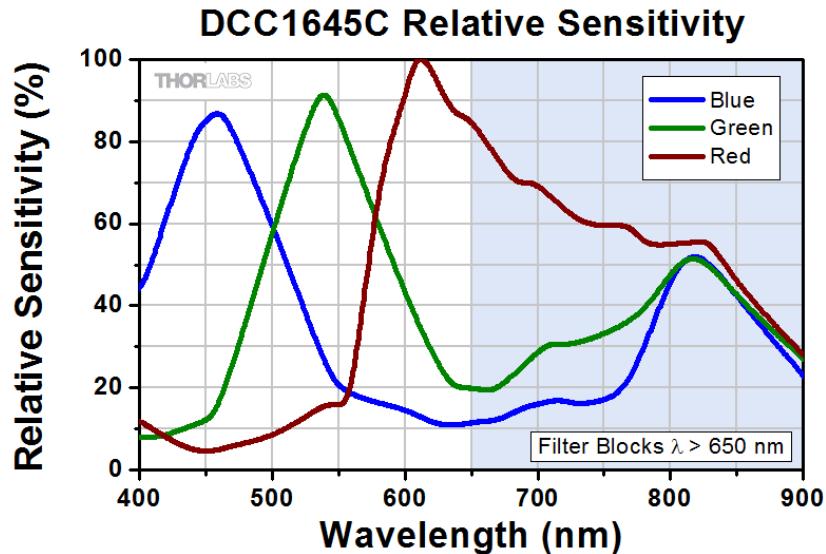
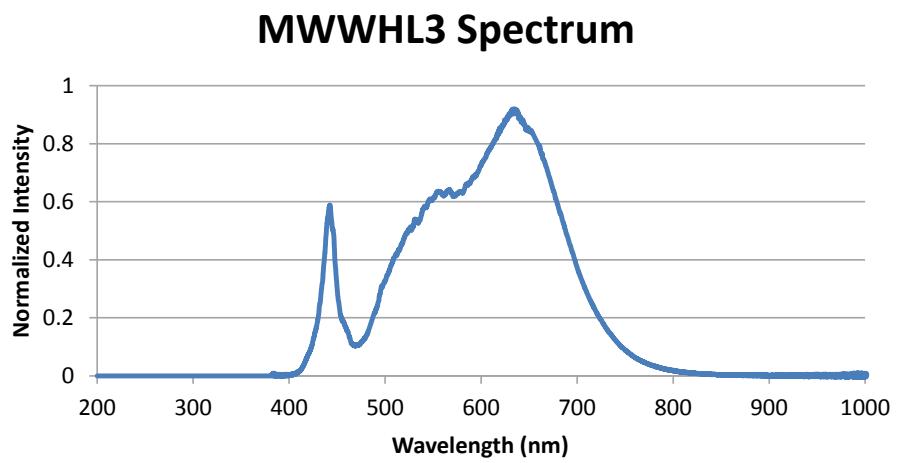


Abbildung 3.2: The shaded blue region above 650 nm represents wavelengths blocked by a built-in IR shortpass filter

3.3.2 LED - Lampenspektrum



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] A. M. Funston, C. Novo, T. J. Davis, and P. Mulvaney, “Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1651–1658, apr 2009.
- [3] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, “A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures,” *Science*, vol. 302, no. 5644, pp. 419–422, 2003.