

Untersuchungen zu Oberflächenplasmonen

Bachelorarbeit



Humboldt-Universität zu Berlin
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I
Institut für Physik

eingereicht von: Thomas Kiesner
geboren am: 03.07.1990, Berlin

Gutachter:
Prof. Dr. Oliver Benson und PD Dr. Stefan Kirstein

eingereicht am: 24.06.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	Plasmonen emittierende Diode (PED)	2
1.1.1	Prinzip der PED	2
1.1.2	Geplante Versuchsdurchführung des PED-Experiments	4
1.1.3	Ziele der Bachelorarbeit	4
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Optische Eigenschaften von Metallen	6
2.2	Oberflächenplasmonen	7
2.3	Anregung von Oberflächenplasmonen über Nahfelder	8
2.3.1	Nahfeld der Totalreflexion	8
2.3.2	Dipolnahfeld	10
2.4	Streuung an metallischen Nanopartikeln	11
3	Lokale Aufbringung von Silber-Nanodrähten	13
3.1	Spincoating	13
3.2	Aufbau für eine gezielte Auftragung	13
3.2.1	Auftragung mit einer Glasfaserspitze	14
3.2.2	Auftragung mit einem Metallröhrchen	14
4	Plasmonenanregung an Diskontinuitäten	16
4.1	Aufbau und Experiment	16
4.2	Abschätzung der Anregungseffizienz η_{PL}	17
5	Vermessung von Nanodrähten mit einem Rasterkraftmikroskop	19
5.1	Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops	19
5.2	Details der AFM-Messungen	20
5.3	Auswertung der AFM-Messung	21
6	Numerische Simulation von Plasmonmoden in Nanodrähten	23
6.1	Grundlagen der Simulation	23
6.2	Simulation Ag-Nanodraht umgeben von Dielektrikum	24
6.3	Simulation Ag-Nanodraht auf einem Dielektrikum	26
7	Zusammenfassung	29

1 Einleitung

Die Nanooptik ist ein breit gefächertes Forschungsgebiet der modernen Physik. Als Teilgebiet der Optik behandelt sie die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie auf nanoskopischer Ebene. Die Nanooptik untersucht somit Licht-Materie-Wechselwirkungen unterhalb des Beugungslimits ($\approx \lambda/2$). Der heutige Bedarf nach hohen Integrationsdichten und immer effizienteren technischen Produkten bietet dafür genügend Motivation. Aber gerade auch in der Grundlagenforschung steckt ein großes Potential. Beispielsweise ermöglichen immer höher auflösende Techniken der Mikroskopie und Detektion die experimentelle Untersuchung quantentheoretischer Phänomene. Sogenannte Plasmonen sind an Ladungsschwingungen gekoppelte elektromagnetische Wellen und finden schon um 1900 ihre erste Erwähnung [1]. Heute ist die Plasmonik ein schnell wachsender Teilbereich der Nanooptik [2]. Sie beschäftigt sich insbesondere mit Oberflächenplasmonen. Diese in Grenzschichten geführten Plasmonen können durch die Geometrie der Materialien auf Bruchteile ihrer Wellenlänge lokalisiert werden. Genau diese Eigenschaft weckt das Interesse an den Oberflächenplasmonen. So könnten langfristig mit kleinsten Plasmonwellenleitern hoch integrierte Schaltungen auf der Basis elektromagnetischer Wellen realisiert werden, die die heutige Rechengeschwindigkeit elektrischer Rechenchips übersteigen. Solche Anwendungen sind heute noch nicht möglich, insbesondere sind Experimente erforderlich, die das Problem der Verlustkompensation plasmonischer Bauteile untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden neben einer Einführung Effekte der Leitung und Anregung von Oberflächenplasmonen untersucht.

1.1 Plasmonen emittierende Diode (PED)

Alle plasmonischen Experimente erfordern die effiziente Anregung von Oberflächenplasmonen. Die klassische Methode ist die Anregung von Plasmonen an der Grenzschicht zwischen Metall und Dielektrikum mit einem Laser (Abschnitt 2.3.1). Diese Methode benötigt langfristig gesehen, insbesondere für hochintegrierte Schaltungen und Bauteile, zu viel Platz und ist mit dem Wunsch nach kompakten on-Chip-Systemen unvereinbar. Eine Plasmonen emittierende Diode (PED) ist eine Alternative. Sie stellt eine elektrisch steuerbare Plasmonenquelle für integrierte Schaltungen dar [4]. Im Folgenden wird die prinzipielle Funktionsweise und eine mögliche Umsetzung für eine PED beschrieben.

1.1.1 Prinzip der PED

Elektromagnetische Punktquellen in der Nähe einer Metalloberfläche, wie die Fluoreszenz von einzelnen Molekülen, eignen sich durch ihr Nahfeld zur Anregung von Oberflächenplasmonen (Abschnitt 2.3.2). Eine Photodiode mit einer Metallprobe auf der Oberfläche bietet eine ähnliche Konfiguration. Die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares kann als Punktquelle (schwingender Dipol) im Inneren der Photodiode beschrieben werden. Findet die Rekombination nahe genug an der Grenzfläche statt, wird ein Teil der elektromagnetischen Strahlung in die Grenzschicht zwischen dem Dielektrikum und dem darauf liegenden Metall emittiert.

Um direkt in räumlich geleitete Plasmonmoden zu emittieren, bietet sich zum Beispiel ein Silber-Nanodraht auf der Diodenoberfläche an. Dieser wirkt dann wie eine Antenne (Empfänger) für die Abstrahlung und der Dipol (Sender) emittiert einen Teil seiner Energie in die Plasmonmode [5]. Die Stärke dieser Kopplung hängt von der Feldstärke der Plasmonmode an der Stelle des Emitters [8] und damit vom Abstand des Dipols zur Drahtoberfläche ab.

Für eine hohe Effizienz sollte sich das Rekombinationsgebiet der Photodiode also auf ein kleines Volumen (Abmessungen in der Größenordnung des Drahtdurchmessers), welches sich möglichst nah an der Oberfläche befindet, beschränken.

Genau diese Eigenschaft wird von speziell aufgebauten Dioden erfüllt, die im Rahmen eines

Projekts der AG Nanooptik untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit dienen als Voruntersuchung für die anstehenden Experimente. Die Halbleiterstruktur besteht aus verschiedenen dotierten Schichten, die gegeneinander abgestuft positioniert und mit einer undotierten Schicht getrennt sind (Abbildung 1, rechts). Durch die spezielle Geometrie wird eine stark lokalisierte Rekombinationszone realisiert. Die Elektronen und Löcher rekombinieren in der Leitungsschicht im Bereich der Stufe. Die elektromagnetische Strahlung wird so entlang der Kante dicht unter der Oberfläche emittiert. Zusätzlich kann das elektrische Potential entlang der dotierten Schichten durch jeweils zwei Kontakte kontrolliert werden (Abbildung 1, links). Dadurch lassen sich die „Ladungsträgerströme“ in der leitenden Schicht auf dem Weg zu Stufenkante lenken. Durch eine orthogonale Anordnung beider Steuerbereiche lässt sich die Position der Rekombinationszone in der Ebene der Oberfläche steuern. Genauere Erläuterungen zu einer konkreten Diode sind in [6] zu finden und würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

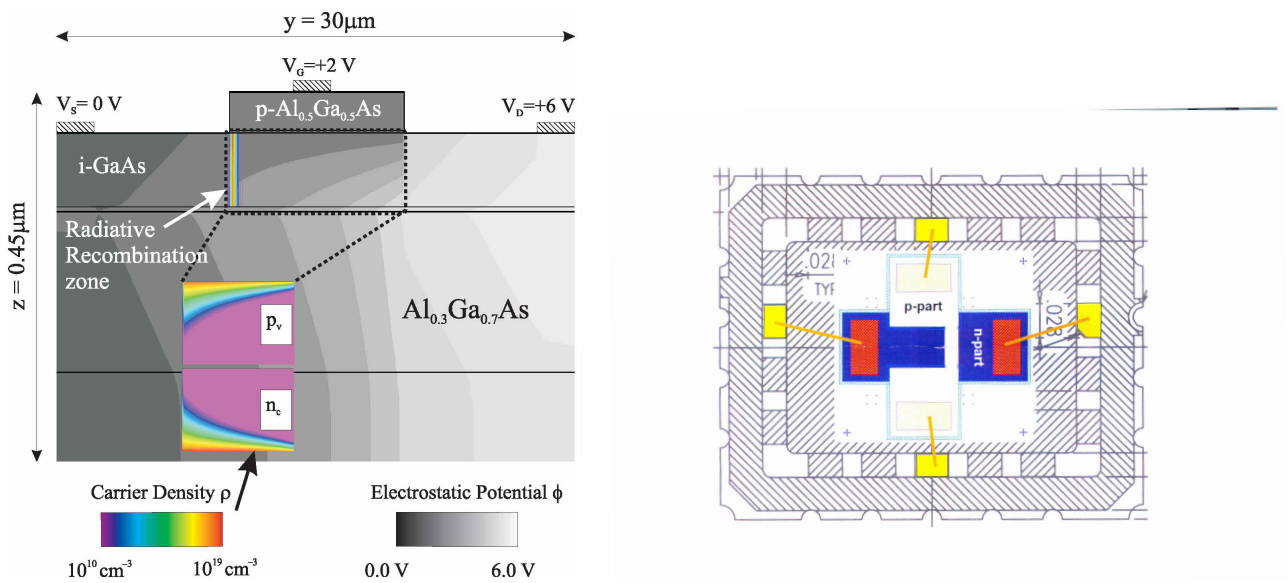


Abbildung 1: Schematische Darstellung der PED. Links: Die Grafik zeigt eine 2-dimensionale numerische Simulation einer Photodiode mit gezielter Rekombinationszone (Entnommen aus [6]). Die $i\text{-GaAs}$ -Schicht ist 90nm stark und dient nur der Leitung der Elektronen und Löcher. Diese rekombinieren im Bereich unter der Stufe zur p-dotierten Schicht. Die eingesetzte Grafik zeigt die Dichteverteilung der an der Rekombination beteiligten Ladungsträger; Rechts: Technische Zeichnung (Aufsicht) einer in einen Chiphalter eingelöteten Photodiode mit steuerbarer Rekombinationszone. Hier findet die Emission an der kurzen Stufenkante zwischen p- und n-Schicht statt.

1.1.2 Geplante Versuchsdurchführung des PED-Experiments

Die Photodiode funktioniert nur bei Temperaturen $\lesssim 70K$. Sie wird darum für alle Untersuchungen in einem Kryostat mit Helium auf etwa $4K$ gekühlt. Zunächst findet eine Charakterisierung dieser Kenngrößen bei der vorliegenden Photodiode statt. Dabei werden zum Beispiel charakteristische Strom-Spannungs Kennlinien aufgenommen. Außerdem wird die Grenzspannung (V_G) zur Lichtaussendung ermittelt. Durch ein Objektiv (x100) kann im emittierenden Zustand der Diode die Rekombinationszone als leuchtende Fläche beobachtet werden. Die vorliegende Diode basiert auf dem Halbleiterverbund Gallium-Arsenid (GaAs, Bandlücke: $1,5eV$). Sie emittiert also etwa Licht der Wellenlänge $870nm$. Durch Variation des elektrischen Potentials entlang der dotierten Schichten wird dann die Rekombinationszone in der Ebene positioniert.

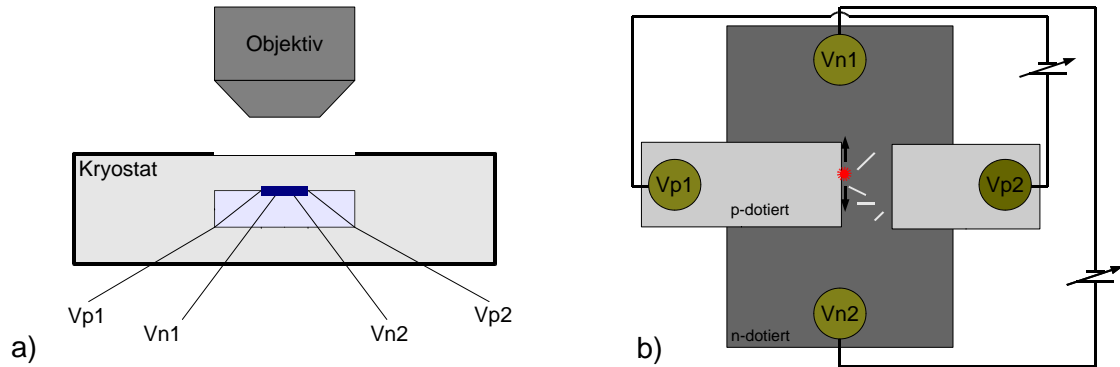


Abbildung 2: Versuchsaufbau des PED-Experiments. a) Schematischer Aufbau des Versuchs. Der evakuierte Kryostat ist von oben einsehbar. Das Objektiv bildet auf eine CCD-Kamera ab. Mit einer Computersoftware wird das Bild während des Versuchs dargestellt. Die elektrischen Potentiale der vier skizzierten Kontakte werden kontrolliert eingestellt, dabei bezeichnet V_p das Potential der positiv dotierten und V_n der negativ dotierten Schicht; b) Skizzierte Sicht auf die emittierende Diode mit aufgebrachten Nanodrähten.

Beispielsweise die Konfiguration: $V_{p1} = V_{p2} = V_G$, $V_{n1} = 0V$, V_{n2} floating, stellt einen einfachen Diodenbetrieb dar. Nach der Vorcharakterisierung der Diode werden Silbernanodrähte bei Raumtemperatur auf die Oberfläche gebracht mit dem Ziel, dass vereinzelt liegende Drähte mit einem Ende im steuerbaren Rekombinationsbereich liegen (Abbildung 2 b). In einer erneuten Messung mit der drahtbesetzten Diode sollen Drähte sowie Rekombinationszone zu erkennen sein. Der Rekombinationsbereich wird an das Nanodrahtende gesteuert. Bei einer erfolgreichen Anregung von Oberflächenplasmonen koppeln diese am anderen Ende des Nanodrahts wieder aus und werden als Leuchten sichtbar [7]. Aus der Intensität des Austrittsandes und möglichen Änderungen der Strom-Spannungs Kennlinien soll eine Plasmonen-Anregungsrate abgeschätzt werden.

1.1.3 Ziele der Bachelorarbeit

Im Rahmen der Bachelorarbeit sollen vorbereitende Untersuchungen zum in Abschnitt 1.1.2 genannten Versuchsaufbau durchgeführt werden. Die folgenden Themen werden bearbeitet:

- Untersuchung zur gezielten Aufbringung von Nanodrähten. Dabei soll für die Maße der Photodiode eine ausreichende Präzision erreicht werden. (Abschnitt 3)
- Anregung von Oberflächenplasmonen mit einem Laser. Eine Abschätzung der Anregungseffizienz dient als Vergleich zur PED. (Abschnitt 4)

- Vermessung des Radius von Nanodrähten mit einem Rasterkraftmikroskop. Mit dieser Messung wird die Streuung der Drahtdurchmesser der vorliegenden Nanodrahtproben eingeschätzt. (Abschnitt 5)
- Numerische Simulation der vom Silberdraht geführten Plasmonmoden in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser. Dabei wird insbesondere die Dämpfung der Oberflächenplasmonen entlang des Drahtes untersucht. Weiter wird die Eindringtiefe des elektrischen Felds eines Oberflächenplasmons zwischen Draht und planem Dielektrikum numerisch berechnet. Damit sollen mögliche Eignungsunterschiede verschiedener Drahtradien bestimmt werden. (Abschnitt 6)

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Optische Eigenschaften von Metallen

Die Wechselwirkung zwischen Materialien und elektromagnetischen Wechselfeldern wird durch eine komplexwertige, materialabhängige Dielektrizitätsfunktion ε beschrieben. Sie ist für homogene Materialien nur von der Frequenz des elektrischen Feldes abhängig und hat die Form:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (1)$$

Der komplexwertige Brechungsindex eines Mediums $n(\omega)$ wird über den Zusammenhang

$$n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (2)$$

definiert [1].

Der Realteil des Brechungsindex beschreibt die Dispersion des elektromagnetischen Feldes im Medium. Der Imaginärteil des Brechungsindex bestimmt die Stärke der Absorption der elektromagnetischen Welle im Medium [1].

Die Dielektrizitätsfunktion von Festkörpern ist überwiegend durch das Verhalten ihrer Ladungsträger bestimmt. Bei Metallen wird sie im sichtbaren Wellenlängenbereich von drei Effekten bestimmt.

Der erste ist die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den freien Ladungsträgern im Metall (Drude-Modell). Ein äußeres elektrisches Wechselfeld lenkt die Elektronen analog zum harmonischen Oszillator aus. Die Resonanzfrequenz ist die Plasmafrequenz ω_p . Sie hängt von der Dichte und der Masse der Ladungsträger ab.

Der zweite Effekt ist die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit gebundenen Ladungsträgern. Die Elektronen werden vom äußeren Feld zur Schwingung um ihr Ruhepotential angeregt [1]. Die Resonanzfrequenz wird von der Stärke der Bindung bestimmt.

Der dritte Effekt ist der Übergang der Elektronen zwischen den verschiedenen Energiebändern des Metalls (sogenannte Interbandübergänge). Das geschieht ähnlich wie bei Halbleitern nur für ausreichend hohe Anregungsenergien und führt zu erhöhter Absorption und Abweichung vom Drude-Modell (Abbildung 3).

Im sichtbaren Wellenlängenbereich dominiert der Effekt der freien Elektronen. Insbesondere Gold und Silber haben negative Realteile und unter den Metallen die niedrigsten Verluste. Das macht sie zu den typischerweise verwendeten Metallen in der Plasmonik. Dielektrika weisen gegenüber Metallen eine meist schwächere Wechselwirkung zwischen den Ladungen und elektromagnetischen Wellen auf. Über das sichtbare Spektrum sind die Realteile stets positiv und die Imaginärteile oft zu vernachlässigen.

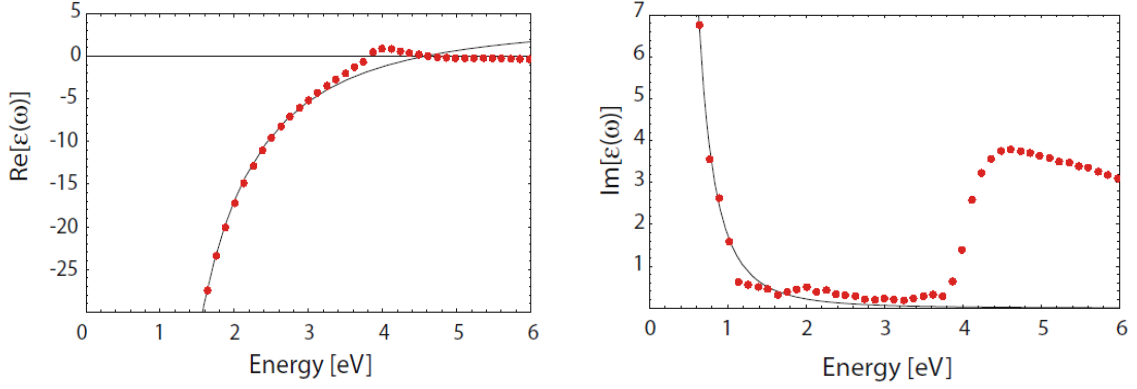


Abbildung 3: Dielektrizitätsfunktion von Silber. Die Abbildung zeigt experimentell bestimmte Werte (rote Punkte) und theoretisch bestimmte Werte (durchgezogene Linie) der Dielektrizitätsfunktion von Silber. Für Wellenlängen im ultravioletten Bereich werden Effekte durch Interbandübergänge sichtbar. Diese sind in der theoretischen Beschreibung nicht einbezogen. (Entnommen aus [1])

2.2 Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen sind entlang der Grenzfläche zweier Medien lokalisierte elektromagnetische Schwingungsmoden. Diese sind direkt an die Schwingungen der Ladungen der beteiligten Materialien gekoppelt.

Zur theoretischen Beschreibung der Oberflächenplasmonen wird das Textbuchbeispiel einer planaren Grenzfläche (x-y-Ebene) zwischen den Medien 1 und 2 betrachtet. Ihre optischen Eigenschaften seien durch die Dielektrizitätsfunktionen $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ beschrieben. Die Imaginärteile der beiden Funktionen werden im Folgenden als vernachlässigbar klein angenommen.

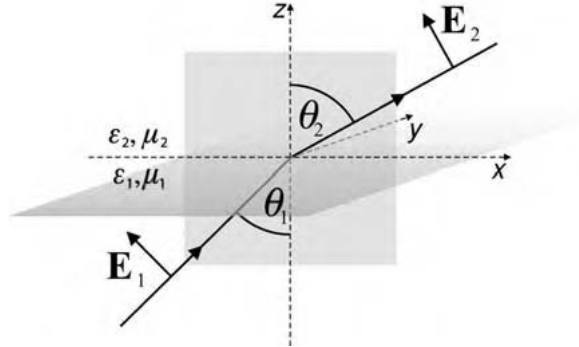


Abbildung 4: Übergang einer elektromagnetischen Welle zwischen zwei Medien. Die einfallende Welle ist parallel zur Einfallsebene polarisiert. Für senkrecht polarisierte Wellen existiert keine Plasmonmode. (Entnommen aus [3])

Die gesuchten Lösungen sind homogene Lösungen der Maxwell-Gleichungen für die beschriebene Umgebung (Abbildung 4). Sie werden durch die Helmholtzgleichung beschrieben [3].

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_j(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad , j = 1, 2 \quad (3)$$

Die Lösungen ergeben sich aus dem Ansatz [3]:

$$\vec{E}_j = (E_{j,x}, 0, E_{j,z}) \cdot e^{ik_x x - i\omega t} \cdot e^{ik_{j,z} z} \quad , j = 1, 2 \quad (4)$$

Wegen der Erhaltung der x-Komponente des Wellenvektors, Transversalität des elektrischen Felds, der Erhaltung der x-Komponente der elektrischen Feldstärke und der Erhaltung der z-Komponente der elektrischen Flussdichte ergibt sich für den Wellenvektor [3]:

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot k^2 \quad (5)$$

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot k^2 \quad , j = 1, 2 \quad (6)$$

λ_0 ist die Wellenlänge im Vakuum und $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$.

Da eine in der Grenzfläche lokalisierte Eigenmode gesucht ist, soll die Feldstärke in beide Medien exponentiell abfallen. Das heißt $k_{1,z}$ und $k_{2,z}$ sind imaginäre Größen. Mit Gleichung (6) folgt:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0 \quad (7)$$

Für eine Ausbreitung entlang der Grenzfläche muss $k_x^2 > 0$ sein. Mit Gleichungen (5) und (7) folgt:

$$\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 < 0 \quad (8)$$

Die Gleichungen (7) und (8) beschreiben die möglichen Materialpaarungen, zwischen denen Plasmonmoden existieren. Mit einem Metall und einem Dielektrikum wird die Voraussetzung für ein breites Wellenlängenspektrum erfüllt.

Im allgemeinen ist die parallele Impulskomponente (k_x) komplexwertig. Der Imaginärteil beschreibt die exponentielle Dämpfung der Feldstärke des Oberflächenplasmons (Gleichung (4)). Als Ausbreitungslänge (L) eines Oberflächenplasmons wird der Weg definiert, auf dem die Intensität bis auf $1/e$ der Ausgangsintensität abgefallen ist.

$$L = \frac{1}{2k_x''} \quad (9)$$

Für ein Oberflächenplasmon in einer planen Grenzsicht zwischen zwei Medien mit den Dielektrizitätsfunktionen $\varepsilon_1' + i\varepsilon_1''$ und ε_2 gilt für k_x'' [3]:

$$k_x'' \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}} \cdot \frac{\varepsilon_1'' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' (\varepsilon_1' + \varepsilon_2)} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (10)$$

2.3 Anregung von Oberflächenplasmonen über Nahfelder

Im Folgenden werden Plasmonmoden zwischen einem Metall und einem Dielektrikum betrachtet. Mit Gleichung (5) wird deutlich, dass die Wellenvektorkomponente parallel zur Grenzfläche einer Plasmonmode stets größer ist als der Betrag des Wellenvektors im Dielektrikum. Der Impuls eines Oberflächenplasmons übersteigt damit stets den Impuls ($\hbar k$) eines Photons gleicher Energie im Dielektrikum. Somit ist ein Oberflächenplasmon mit einem Photon aus dem beteiligten Dielektrikum nicht direkt anregbar (Abbildung 5). Sogenannte evaneszente (nicht ausbreitungsfähige) Nahfelder enthalten Impulskomponenten, die den Impuls eines entsprechenden Photons gleicher Energie übersteigen. Sie eignen sich somit für die Anregung von Plasmonen.

2.3.1 Nahfeld der Totalreflexion

Die Totalreflexion ist ein einfaches Prinzip zur gezielten Erzeugung evaneszenter Nahfelder.

Betrachtet wird eine elektromagnetischen Welle beim Übergang von einem Medium mit Brechungsindex n_2 in ein Medium mit Brechungsindex $n_1 < n_2$. Die Grenzfläche sei eine plane Ebene.

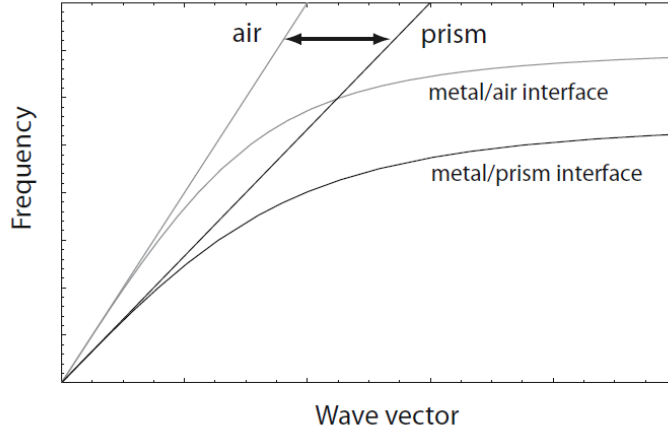


Abbildung 5: Dispersionsrelation von Licht und Oberflächenplasmonen. Die Beträge der Wellenvektoren im Dielektrikum sind immer kleiner als die der dazugehörigen Plasmonmode. (Entnommen aus [1])

Die Wellenvektoren der einfallenden und der transmittierten Welle (k_e und k_t) werden im Folgenden in ihre Komponenten senkrecht und parallel zur Grenzfläche zerlegt. Für ihre Beträge gilt:

$$|k_e| = \frac{n_2}{n_1} |k_t| \quad (11)$$

Die Wellenvektorkomponente der einfallenden Welle parallel zur Grenzfläche ($k_{e,\parallel}$) hängt bei fester Frequenz und festem Brechungsindex nur vom Einfallswinkel (θ) ab.

$$k_{e,\parallel} = \sin(\theta) |k_e| \quad (12)$$

Die Größe $k_{e,\parallel}$ bleibt beim Übergang in das optisch dünnere Medium erhalten [3]. Mit den Gleichungen (11) und (12) gilt für die transmittierte Welle:

$$|k_t| = \frac{k_{e,\parallel} n_1}{\sin(\theta) n_2} \quad (13)$$

Aus $k_{t,\perp} = \sqrt{k_t^2 - k_{e,\parallel}^2}$ folgt für $\theta \geq \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right)$ eine rein imaginäre senkrechte Impulskomponente der transmittierten Welle. Ihre Intensität fällt somit exponentiell in das optisch dünnere Medium ab. Die parallele Impulskomponente der evaneszenten Welle übersteigt insbesondere den Impuls eines Photons gleicher Frequenz in diesem Medium. Erreicht die evaneszente Welle der Totalreflexion eine metallische Grenzschicht, kann sie Plasmonen anregen (Abbildung 6).

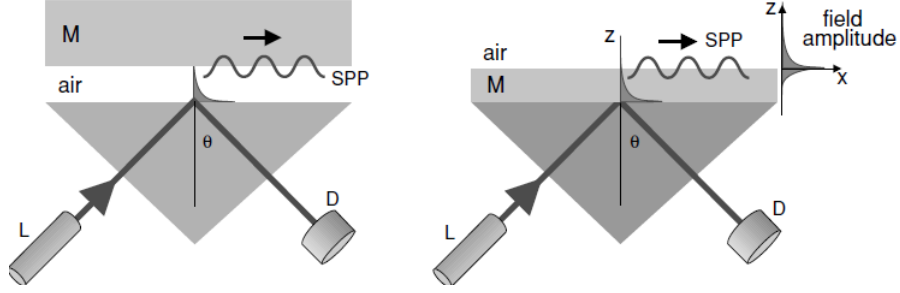


Abbildung 6: Plasmonenanregung durch Totalreflexion. In den dargestellten Konfigurationen werden Plasmonen durch das evaneszente Nahfeld einer Totalreflexion angeregt. Links: Otto-Konfiguration; Rechts: Kretschmann-Konfiguration. Die entscheidende Impulskomponente des anregenden Feldes wird über den Einfallswinkel des Lasers bestimmt. (Entnommen aus [3])

2.3.2 Dipolnahfeld

Der für die Plasmonenanregung benötigte erhöhte Impuls ist auch im evaneszenten Nahfeld eines Dipols (zum Beispiel fluoreszierende Moleküle) zu finden [1]. Für die Felder $E = (E_r, E_\theta, E_\phi)$ und $H = (H_r, H_\theta, H_\phi)$ eines Dipols gilt:

$$E_r \propto \frac{e^{ikr} k^2}{r} \left(\frac{2}{k^2 r^2} - \frac{2i}{kr} \right) \quad (14)$$

$$E_\theta \propto \frac{e^{ikr} k^2}{r} \left(\frac{1}{k^2 r^2} - \frac{i}{kr} - 1 \right) \quad (15)$$

$$H_\phi \propto \frac{e^{ikr} k^2}{r} \left(-\frac{i}{kr} - 1 \right) \quad (16)$$

$$E_\phi = 0, H_r = 0, H_\theta = 0 \quad (17)$$

Im Fernfeld ($\propto \frac{1}{r}$) dominieren die transversalen Komponenten E_θ und H_ϕ . Die Intensität nah am Emittor wird vom nicht abstrahlenden Nahfeld dominiert [3].

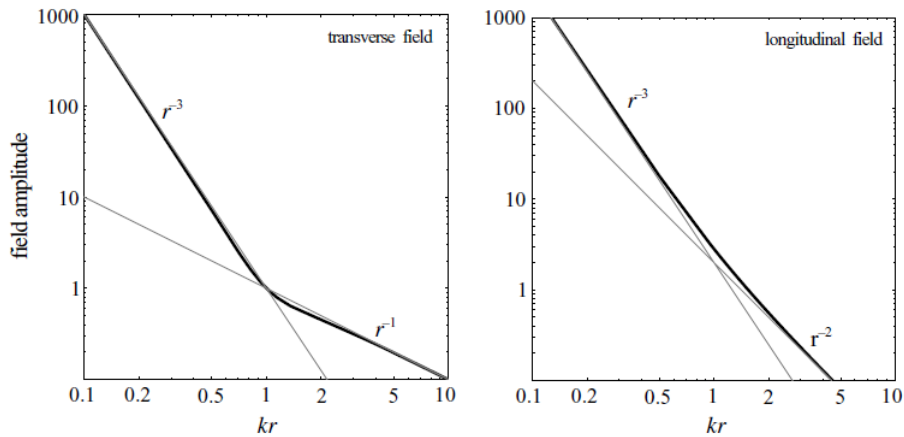


Abbildung 7: Elektrische Feldstärken im Nah- und Fernfeld eines Dipols. Die Abbildungen zeigen die elektrische Feldamplitude (Links: transversal; Rechts: longitudinal) gegen kr . Für Abstände größer als $r \approx \lambda/6$ dominiert das Fernfeld. Die longitudinale Feldkomponente verschwindet im Fernfeldbereich. (Entnommen aus [3])

Für den Betrag des Wellenvektors des Dipolfeldes mit einer Kreisfrequenz ω gilt:

$$|k| = \sqrt{k_r^2 + k_\phi^2 + k_\theta^2} = \frac{\omega}{c}, \quad c \text{ ist die Lichtgeschwindigkeit im Medium} \quad (18)$$

Das evaneszente Nahfeld kann sich im Medium nicht ausbreiten und trägt somit nicht zur Energieabstrahlung bei. Damit ist die Impulskomponente entlang r imaginär.

Mit $k_r = \sqrt{k^2 - (k_\phi^2 + k_\theta^2)}$ folgt:

$$|k| < \sqrt{k_\phi^2 + k_\theta^2} \quad (19)$$

Der Betrag der Wellenvektorkomponente senkrecht zu r übersteigt den Impuls eines Photons im Medium mit gleicher Energie. Somit können mit dem Dipolnahfeld Oberflächenplasmonen zwischen einem Metall und dem Medium des Dipols angeregt werden. Die Abbildungen 7 und 8 zeigen die Feldstärken bzw. die Intensitäten des Nah- und Fernfeldes eines Dipols.

Aus Abbildung 7 lässt sich entnehmen, dass bis zu einem Abstand $r \approx \lambda/3$ ($kr \approx 2$) zur Metallprobe die Kopplung des Nahfelds mit der Oberflächenplasmon-Mode besonders effizient ist. Nach Abbildung 8 ist eine besonders gute Kopplung zur Plasmonenmode in senkrechter Ausrichtung des Dipols zur Metalloberfläche zu erwarten.

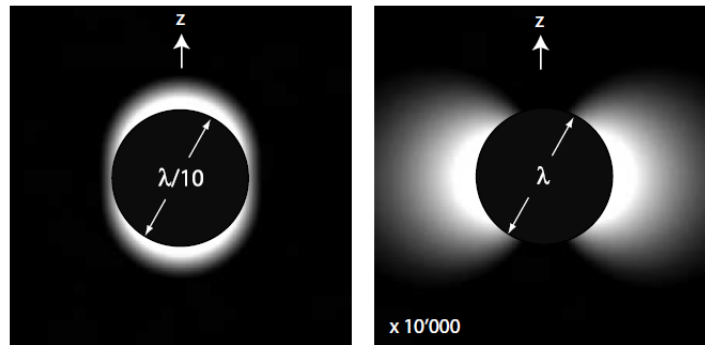


Abbildung 8: Intensitäten des Nah- und Fernfeldes eines Dipols. Die Abbildung zeigt die Intensitäten des elektrischen Feldes eines Dipols im Nahfeld (links) und im Fernfeld (rechts). Das Nahfeld hat eine besonders hohe Intensität in Dipolrichtung. (Entnommen aus [3])

2.4 Streuung an metallischen Nanopartikeln

Ein elektromagnetisches Wechselfeld induziert in metallischen Kugeln (mit einem Durchmesser deutlich kleiner als die Wellenlänge) ein Dipolmoment. Im Resonanzfall spricht man auch von lokalisierten Plasmonen. Das resultierende Feld ist die Superposition der anregenden Welle und des Dipolfeldes [1]. Das gestreute Feld enthält somit insbesondere auch die intensiven Nahfelder eines Dipols (Abschnitt 2.3.2).

Aufgrund der kleinen Durchmesser wird für die Streuung einer elektromagnetischen Welle an der Endkante eines metallischen Nanodrahts ein ähnlicher Effekt erwartet. Auch an anderen Diskontinuitäten des Drahts können Dipole induziert werden. Das evaneszenten Streuungs-Nahfeld wird teilweise in eine Plasmonmode abgestrahlt. Insbesondere werden so Oberflächenplasmonen in der Grenzschicht zwischen Metall und dem Medium der anregenden Welle angeregt.

Anhand der Zeitumkehrinvarianz der Elektrodynamik wird deutlich, dass Oberflächenplasmonen genau an den genannten Diskontinuitäten der Grenzfläche streuen, und wieder in das umgebende Medium auskoppeln können. Oberflächenplasmonen entlang eines Nanodrahts koppeln somit teilweise am Drahtende in die Umgebung aus und werden teilweise an diesem reflektiert. Für eine

Drahtlänge $l = n \cdot \lambda_{pl}/2$, $n \in \mathbb{N}$, resultiert eine stehende Welle. Man spricht von „resonator modes“ [7]. Auch die Plasmonenanregung der Otto- und Kretschmann-Konfigurationen (Abbildung 6) können umgekehrt ablaufen. Dabei erreicht das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons wieder das optisch dichtere Glas und strahlt in dieses ab (Abbildung 9). Derart abstrahlende Plasmonmoden werden auch „leaky modes“ genannt.

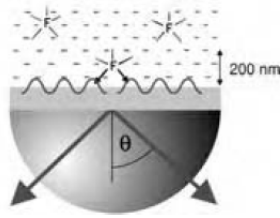


Abbildung 9: Anregung von Oberflächenplasmonen durch das Nahfeld fluoreszierender Moleküle. In diesem Aufbau erreicht das evaneszente Feld des Plasmons die Glashalbkugel und strahlt in diese ab. Die Verluststrahlung der „leaky modes“ wird hier zur Detektion verwendet. (Entnommen aus [3])

3 Lokale Aufbringung von Silber-Nanodrähten

Im folgenden Abschnitt wird die Aufbringung von Nanodrähten untersucht. Dabei wird nach einer Möglichkeit gesucht, die Drähte für das PED-Experiment definiert abzulegen (Abschnitt 1.1.2). Die Nanodrähte sollen in einem möglichst kleinen Bereich abgelegt werden und zusätzlich vereinzelt liegen.

Die Silbernanodrähte werden lithografisch oder in Selbstorganisation chemisch hergestellt. Die im Rahmen der Bachelorarbeit verwendeten Drähte stammen von PlasmaChem GmbH und sind selbstorganisiert gewachsen. Sie besitzen gegenüber den lithografisch hergestellten Drähten eine einkristalline Struktur und eine besonders glatte Oberfläche. Sie sind damit besser für Experimente mit Oberflächenplasmonen geeignet [9].

Die Nanodrähte liegen zunächst ungelöst als ein gräuliches Pulver vor. Für die Aufbringung werden etwa 10 *mg* der Drähte in 400 μl destilliertes Wasser gegeben und circa 3 *min* in einem Ultraschallbad gelöst. Die hergestellten Lösungen dienen für die folgenden Austragungsversuche als Grundlage. Um der Oxidation vorzubeugen werden sie kühl gelagert. Die Nanodrähte fallen bei ruhiger Aufbewahrung deutlich aus der Lösung aus. Unmittelbar vor der Auftragung werden die Drahtansammlungen etwa 2 *min* im Ultraschallbad gelöst.

3.1 Spincoating

Das Spincoating ist ein Verfahren, gelöste Partikel auf eine Probenoberfläche aufzutragen. Die zu benetzende Probe wird mit Unterdruck auf einem Sockel befestigt. Dieser wird in Rotation versetzt. Nun wird die Lösung mittig auf die Oberfläche aufgetragen. Die Rotation drängt die Lösung radial von der Oberfläche. Es bleiben einige gelöste Partikel auf der Oberfläche zurück. Die Winkelgeschwindigkeit des Sockels bestimmt dabei maßgeblich die Menge und damit die Dichte der zurückbleibenden Partikel.

Es werden 20 μl einer Silberdrahtlösung im Spincoating-Verfahren bei einer Drehgeschwindigkeit zwischen 800 und 1800 *u/min* auf ein gereinigtes Deckglas aufgebracht.

Die Untersuchung der benetzten Deckgläser unter dem Mikroskop zeigt für hohe Drehgeschwindigkeiten (>1500 *u/min*) eine gleichmäßige Verteilung der Nanodrähte über die gesamte Deckglasoberfläche. Sie liegen zu großen Teilen vereinzelt (Abbildung 12, links). Bei Drehgeschwindigkeiten unter 1500 *u/min* lassen sich Schlieren erkennen, an deren Rändern sich Drähte anhäufen.

Für großflächige Auftragungen bietet das Spincoating eine gut reproduzierbare gleichmäßige Verteilung der Drähte. Es ist allerdings für ein gezieltes Platzieren, insbesondere bei unebenen Oberflächen wie bei der Diode im PED-Experiment, ungeeignet.

3.2 Aufbau für eine gezielte Auftragung

Der folgende Aufbau soll eine gezieltere Ablage der Nanodrähte möglich machen. Eine an einer Spitze befindliche Menge der Nanodrahtlösung soll gezielt an einer bestimmten Position auf der Probe abgesetzt werden.

Über ein Mikroskop und eine CCD-Kamera wird die Position der Spitze bestimmt. Das durch das Objektiv vergrößerte Bild der CCD-Kamera zeigt auf einem Monitor den Abstand zwischen der Nadel und der Oberfläche. Durch das Mikroskop wird die Nadelposition in der Ebene parallel zur Probenoberfläche betrachtet (Abbildung 10).

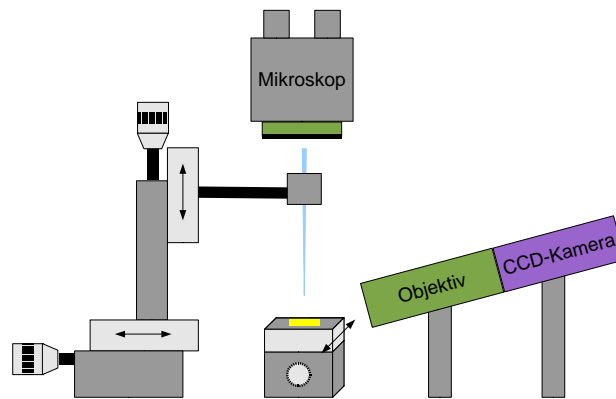


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Auftragsapparatur mit eingespannter Glasfaser Spitze (hellblau) und Probe (gelb). Die relative Position der Spitze zur Probe kann in den drei Raumrichtungen mit Stellschrauben verfahren werden.

3.2.1 Auftragung mit einer Glasfaser Spitze

Zunächst muss eine geringe Menge der Drahtlösung an der Glasfaser Spitze anhaften. Ein Tröpfchen der Lösung wird neben der Probe abgelegt. Nun wird die Nadelspitze darin eingetaucht. Wieder herausgefahren, ist die Spitze dünn benetzt. Innerhalb weniger Sekunden verdunstet jedoch diese dünne Schicht. Zwischen der Benetzung und der Auftragung an der gewünschten Position vergehen mindestens 60sek. Die Aufbringung einer so geringen Flüssigkeitsmenge ist somit mit einer einfachen Spitze nicht möglich.

3.2.2 Auftragung mit einem Metallröhrchen

Anstelle der Glasfaser Spitze wird ein metallenes dünnes Röhrchen eingespannt. Analog zu 3.2.1 wird das Röhrchen in die Lösung getaucht. Dabei füllt es sich durch die Kapillarwirkung mit der Flüssigkeit. Nach dem Herausziehen verdunstet die außen anhaftende Nanodraht-Lösung. An der Öffnung der Röhrchens verhindert die Grenzflächenspannung von Wasser zu Luft das Auslaufen der Lösung.

Nun wird der Abstand zwischen der Probenoberfläche und der Öffnung über der gewünschten Stelle verringert. Steht die Lösung mit der Oberfläche in Kontakt, bricht die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Luft zusammen und die Lösung läuft heraus. Um nicht zu viel Material abzusetzen, wird das Röhrchen wieder hochgefahren und der Kontakt getrennt. Es bleibt ein kleiner Tropfen auf der Probe zurück.

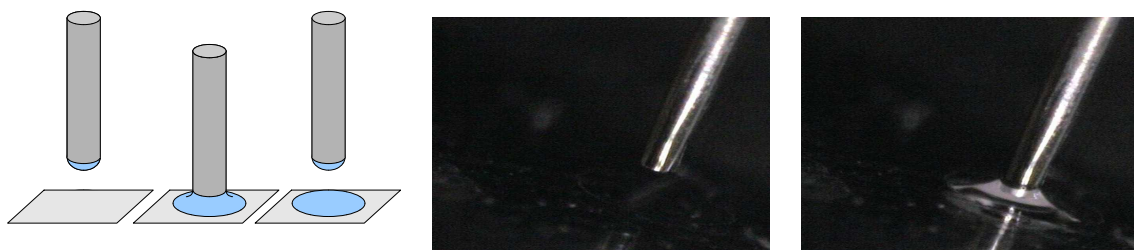


Abbildung 11: Aufbringung mit einem Metallröhrchen. Links: Schematische Darstellung des Absetzens. Mitte: mit Lösung gefülltes Metallröhrchen über einer Glasoberfläche; Rechts: Das Röhrchen ist herabgesetzt, sodass Lösung hinausfließt.

Der kritische Punkt dieser Aufbringungsmethode ist die Kontaktdauer beim Absetzen der Lösung. Bei zu langem Kontakt fließt zu viel von der Lösung auf die Probe (Abbildung 11, rechts). Wie in Abbildung 12 zu sehen, ist die Drahtdichte insbesondere am Rand der gezielten Absetzung zu hoch. Die Drahtdichte in der Lösung muss angepasst werden. Das verwendete Röhrchen weist eine unebene Schnittfläche auf (Abbildung 12, rechts). Teile des Randes überragen die Grenzschicht zwischen Luft und Lösung. Die präzise Handhabung wird so erschwert.

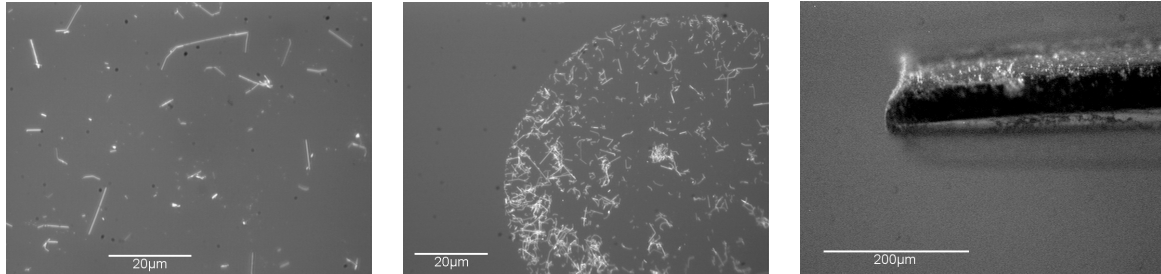


Abbildung 12: Ergebnisse der Auftragung. Links: Silbernanodrähte auf einer Glasoberfläche (100-fach vergrößert), per Spin-Coating aufgetragen; Mitte: Silbernanodrähte auf einer Glasoberfläche (50-fach vergrößert), wie in 3.2.2 aufgetragen; Rechts: verwendetes Röhrchen (20-fach vergrößert), ein unebener Öffnungsschnitt ist zu erkennen.

Das Problem der schnellen Verdunstung kleiner Mengen der Lösung wird mit einem Metallröhrchen gut gelöst. Mit einem optimierten Röhrchen (senkrechter Öffnungsschnitt) scheint eine gezielte Ablage einer ausreichend dünnen Drahtlösung realisierbar.

4 Plasmonenanregung an Diskontinuitäten

Im Folgenden sollen Oberflächenplasmonen auf Silbernanodrähten mit einem Laser angeregt werden. Der Laser wird dafür auf ein Drahtende fokussiert. Mit den hohen Impulsen im Nahfeld der Streuung werden Oberflächenplasmonen entlang des Drahts angeregt (Abschnitt 2.4). Am anderen Drahtende wird die Intensität der auskoppelnden Plasmonen beobachtet. So soll die Effizienz dieser Anregung abgeschätzt werden und als Vergleich zur Anregung mit der PED dienen. Der Aufbau ist gleichzeitig eine einfache Alternative zur Otto- oder Kretschmann-Konfiguration (Abschnitt 4).

4.1 Aufbau und Experiment

Die Nanodrähte sind per Spin-Coating auf einem Deckglas (mit Brechungsindex $n_1 = 1,5$) aufgebracht. Die Probe kann in der Ebene über Stellschrauben und ein Piezo-System (zur Feinjustierung) bewegt werden. Die ganze Beobachtung findet bei diffusem Streulicht statt. Über ein Ölimmersionsobjektiv (numerische Apertur $NA = 1,4$; Brechungsindex Öl: $n_{oe} = 1,5$) wird das Licht von der Unterseite des Deckglases gesammelt und mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Über einen Strahlteiler (transmittiert 90%) wird ein Laser ($\lambda_0 = 540nm$) in den Strahlengang eingekoppelt (Abbildung 13). Dieser trifft mittig das Objektiv und wird auf die Ebene der Deckglasoberfläche fokussiert.

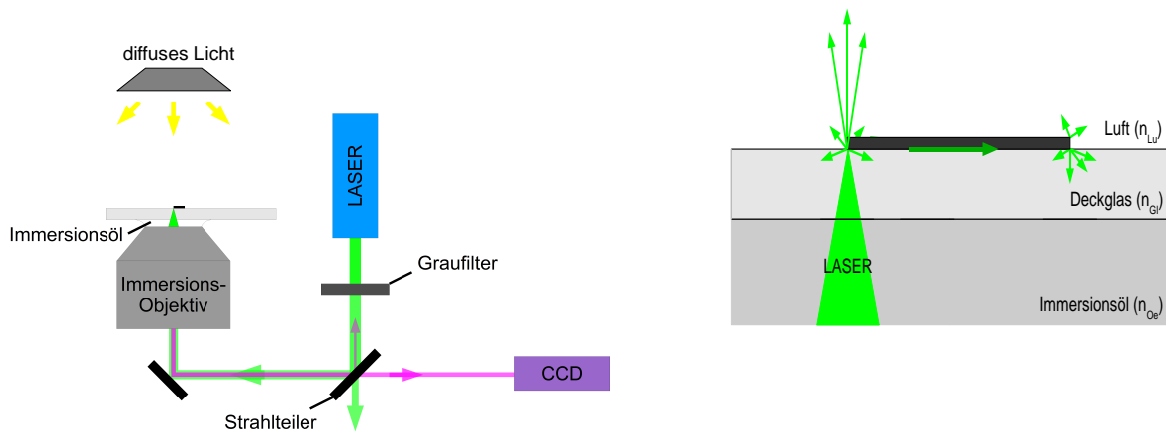


Abbildung 13: Plasmonenanregung durch ein Streuungsnahfeld. Links: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Das von der Probe reflektierte Signal ist nur zur besseren Übersicht rot dargestellt.; Rechts: Schematischer Querschnitt durch die beteiligten Medien.

Im Bild der CCD-Kamera sind die Drähte und der Laserpunkt gut zu erkennen (Abbildung 14). Das Ende eines Drahtes wird über die Stellschrauben in den Laserfokus gesteuert. Bei einer erfolgreichen Anregung beginnt das andere Drahtende aufzuleuchten. Mit der Feinsteuerung durch Piezoelemente wird die Helligkeit des Austrittsendes optimiert.

Es wird das Signal der Kamera zu einem Zeitpunkt aufgezeichnet. Daraufhin wird der Laser aus dem Strahlengang entfernt und direkt ein Referenz-Signal gespeichert. Dieser Vorgang wird für weitere Drähte verschiedener Proben durchgeführt.

Eine Plasmonenanregung ist auf diese Weise nur bei einem kleinen Anteil der Drähte jeder Probe sichtbar. Geeignete Drähte zeigen oft ein bevorzugtes Anregungsende. Beides kann auf die individuelle Geometrie der Drähte zurückgeführt werden. Vermutlich genügen dünnere Drähte besser der Näherung für die Streuung an sphärischen Nanopartikeln. Genauso kann eine individuelle

Form des Drahtendes die erwünschten Beugungseffekte begünstigen.

4.2 Abschätzung der Anregungseffizienz η_{PL}

Es wird angenommen, dass die gemessene Intensität der Reflexion des Anregungslasers $I_{L,r}$ von der Reflexion an der Grenzschicht Glas-Luft dominiert wird. Die Reflexion am Draht kann dann vernachlässigt werden. Weiter ist, da das Objektiv nicht komplett ausgeleuchtet wird, der maximale Einfallswinkel des Lasers trotz der hohen NA klein. Der Einfall kann so als senkrecht angenähert werden. Unter diesen Annahmen und der Fresnel'schen Gleichung für den senkrechten Lichteinfall auf die Grenzschicht zwischen Deckglas ($n_{Gl} = 1,5$) und Luft ($n_{Lu} \approx 1$) kann aus der Intensität der Reflexion $I_{L,r}$ die Gesamtintensität des eingestrahnten Lasers I_L bestimmt werden:

$$I_L = I_{L,r} \cdot \left(\frac{n_{Gl} + n_{Lu}}{n_{Gl} - n_{Lu}} \right)^2 \quad (20)$$

Die Oberflächenplasmonen strahlen am Austrittsende mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit in das Medium mit dem höheren Brechungsindex ab. Der Anteil der aufgesammelten Intensität am Austrittsende wird daher auf 2/3 geschätzt.

Der Imaginärteil des Impulskomponente eines Oberflächenplasmons entlang des Drahts ($k_{||}''$) wird mit Gleichung (10) abgeschätzt. Für den Dämpfungskoeffizienten der Intensität α_I entlang des Drahts gilt:

$$\alpha_I = 2 \cdot k_{||}'' \quad (21)$$

l sei die Länge des untersuchten Drahts. Damit gilt für die Gesamtintensität der geleiteten Plasmonen:

$$I_P = \frac{3}{2} \cdot I_{P,r} \cdot e^{-\alpha \cdot l} \quad (22)$$

$I_{P,r}$ ist die detektierte Intensität am Austrittsende. Mit den Werten ($\lambda_0 = 540nm$), $\varepsilon_{Ag}(\lambda_0) = -10 + 0,8i$ und $\varepsilon_{Die} = 2,25$ ergibt sich:

$$e^{-\alpha \cdot 1\mu m} \approx 0,63 \quad (23)$$

Nach $1\mu m$ bleibt eine Intensität von etwa 63%.

Die Daten der Bilder werden mit der Software „ImageJ“ [14] ausgewertet. Jeder Bildpunkt enthält die Information über die Anzahl der in der Belichtungszeit detektierten Photonen. Im Gebiet des Lasers und im Austrittsbereich werden die Intensitäten aufsummiert (Abbildung 14) und die Größen W_1 (Leistung Anregungsende) und W_2 (Leistung Austrittsende) bestimmt. Zur Erfassung der Leistung des Hintergrundstreulichts $W_{i,bg}$ (Hintergrundstrahlung am Ende (i)) werden analog die Intensitäten der entsprechenden Bereiche auf Referenzbildern (ohne Laser) aufsummiert. Für die detektierte Leistung des Lasers und der austretenden Plasmonen gilt:

$$W_{L,r} = W_1 - W_{1,bg} \quad (24)$$

$$W_{P,r} = W_2 - W_{2,bg} \quad (25)$$

Die Integrale der Gleichungen (20) und (22) beschreiben die Gesamtleistung des Lasers (W_L) und der geführten Oberflächenplasmonen (W_P).

$$W_L = \int I_L = W_{L,r} \cdot \left(\frac{n_{Gl} + n_{Lu}}{n_{Gl} - n_{Lu}} \right)^2 \quad (26)$$

$$W_P = \int I_P = \frac{3}{2} \cdot W_{P,r} \cdot e^{-\alpha \cdot l} \quad (27)$$

Die Länge der Nanodrähte wird mithilfe eines Vergleichsbildes einer bekannten Länge eingeschätzt. Die Drahtlängen variieren nur wenig und betragen im Mittel $6\mu m$.

Für die Anregungseffizienz gilt:

$$\eta_{PL} = \frac{W_P}{W_L} \quad (28)$$

Das arithmetische Mittel über die Messungen ergibt:

$$\tilde{\eta}_{PL} \approx 0,3\%$$

Aufgrund der in der Auswertung getroffenen Annahmen ist das Ergebnis nur eine Abschätzung der Anregungseffizienz. Sie hängt wegen der starken Dämpfung besonders von der Einschätzung der Drahtlänge ab. Die Anregung mit einem langwelligeren Laser könnte zu einer geringeren Dämpfung der Oberflächenplasmonen und damit zu besseren Resultaten führen (Gleichung (10)).

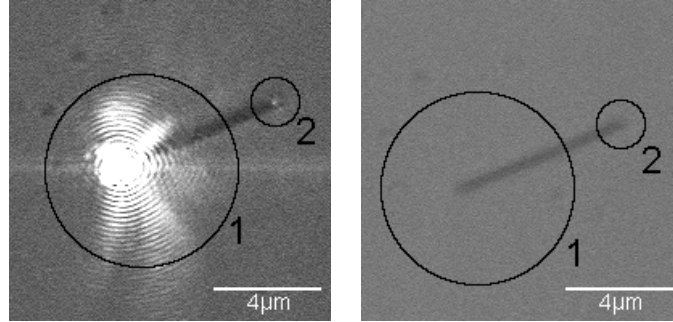


Abbildung 14: Auswertung des Bildmaterials. Die Abbildung zeigt ein Beispiel der aufgenommenen Daten. Links: Integrationsbereiche: Im Bereich 1 befindet sich die Reflexion der eingehenden Leistung, im Bereich 2 strahlen die Oberflächenplasmonen in das Dielektrikum aus; Rechts: Integrationsbereiche zur Hintergrundstrahlung.

5 Vermessung von Nanodrähten mit einem Rasterkraftmikroskop

Es liegen Nanodrähte mit verschiedenen Durchmesserangaben (50nm , 100nm , 200nm) vor. Für jede Art wird eine Lösung hergestellt. In der folgenden Messung sollen die Drahtdurchmesser einer Stichprobe jeder Lösung mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) bestimmt werden.

5.1 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Methode der „Scanning Probe Microscopy“ und dient der Untersuchung des Höhenprofils einer Oberfläche. Die Messung beruht grundsätzlich auf der Wechselwirkung einer Messspitze mit der Oberfläche. Es gibt verschiedene Arten des AFM-Betriebs. Im Folgenden wird nur der kontaktlose Betrieb erläutert. Dabei wird eine Messspitze aus Silizium (sogenannter Cantilever) mit einer bestimmten Betriebsfrequenz mechanisch angeregt. Aufgrund seines Resonanzverhaltens schwingt dieser, analog zu harmonischen Oszillator, mit einer bestimmten Amplitude. Über eine Laserreflexion am Cantilever auf ein viergeteiltes Diodenfeld wird die Schwingungsfrequenz und die Amplitude des Cantilevers gemessen (Abbildung 15). Das Resonanzverhalten des Cantilevers ist von der Wechselwirkung mit der Oberfläche (z.B. van der Waals-Kräfte) abhängig. Bei der konstanten Anregerfrequenz ändert sich je nach Abstand der Messspitze zur Oberfläche die Schwingungsamplitude des Cantilevers. Diese Änderung ist die Eingangsgröße für das Regelungssystem. Mit Piezokristallen wird die Höhe der Messspitze derart korrigiert, dass eine bestimmte Schwingungsamplitude wiederhergestellt ist. Diese Höhenänderung wird aufgezeichnet und einem Punkt im Raster zugeordnet. So entsteht ein Höhenprofil der Oberfläche. Dieses ist grundsätzlich die Faltung von der Spitzenform und dem tatsächlichen Profil [11]. Die gemessene Höhe eines Objekts ist somit präziser als seine Ausdehnung in der Ebene. Die Abbildung 18 zeigt ein Beispiel für den Einfluss einer doppelten Messspitze.

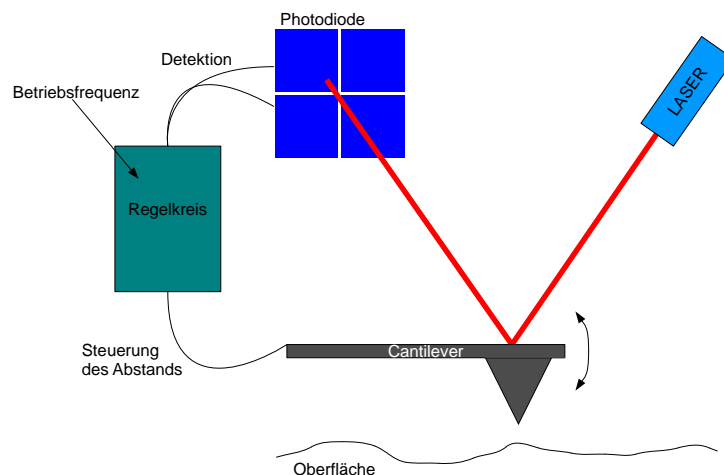


Abbildung 15: Prinzip eines Rasterkraftmikroskops (AFM). Die Abbildung zeigt schematisch die Funktionsweise des AFM im kontaktlosen Modus.

5.2 Details der AFM-Messungen

Zunächst wird ein Silizium-Cantilever in die Halterung eingesetzt. Anschließend wird über zwei Stellschrauben der Messlaser auf die Spitze eingestellt. Diese sensible Einstellung zeigt sich an einer hohen Intensität des reflektierten Lichts. Es folgt die Justierung der Detektordiode. Die Betriebssoftware zeigt die Spannungsdifferenzen zwischen den Diodenfeldern gegenüber der horizontalen und gegenüber der vertikalen Achse. Anhand der gemessenen Spannungswerte wird die Position des Lasers auf der Cantilever-Spitze optimiert. Dabei zeigt ein Spannungspike eines Diodenfelds die maximale Reflexion an der Messspitze an. Dann wird die Diode so ausgerichtet, dass der reflektierte Laserstrahl mittig auf das Diodenfeld auftrifft (Potentialdifferenzen sind minimal).

Der Abstand zwischen Oberfläche und Spitze beträgt noch einige μm . Nun wird der Cantilever zur Bestimmung seines Resonanzverhaltens zum Schwingen angeregt. Der Anreger durchläuft automatisch einen Frequenzbereich. Dieser wird schrittweise um den Bereich der Resonanz verkleinert. Die Resonanzfrequenz des vorliegenden Cantilevers liegt etwa bei 105 kHz . An der steilen, annähernd linearen Flanke der charakteristischen Resonanzkurve (Amplitude gegen Frequenz) wird eine Betriebsfrequenz mit einer entsprechenden Amplitude ausgewählt. Dadurch haben kleine Verschiebungen der Resonanzkurve die stärksten Auswirkungen auf die Amplitude und sind gut auflösbar. Ist die Betriebsfrequenz festgelegt, wird die Messspitze langsam bis zu ersten Wechselwirkungen mit der Oberfläche abgesenkt. Über die Betriebssoftware wird der Bereich bestimmt, der mit einer eingestellten Auflösung gemessen werden soll. Aufgrund der begrenzten Reaktionszeit des Steuersystems wird die Geschwindigkeit des Cantilevers bei etwa $9\text{ }\mu m/s$ gehalten. Somit werden Beschädigungen der Spitze durch Kontakt mit der Oberfläche vermieden.

Die Lösungen mit den verschiedenen Nanodrähten werden jeweils per Spin-Coating auf ein gereinigtes Deckglas aufgebracht. Von jedem Draht eines zufällig gewählten Bereichs des Deckglases ($100\text{ }\mu m \times 100\text{ }\mu m$) wird mindestens ein Teilabschnitt hochauflösend ausgemessen und zur Bestimmung des Durchmessers verwendet.

5.3 Auswertung der AFM-Messung

Die Messergebnisse liegen, durch die Betriebssoftware bedingt, im JPK-Format vor. Mit der Software „WsxM5“ [13] werden die Daten in ein STP-Format umgewandelt. Anschließend werden die Messwerte mit der Software „Gwyddion“ [15] wie folgt ausgewertet.

Es wird eine zylindrische Form der vermessenen Nanodrähte angenommen. Allein aus der gemessenen Höhe des Drahtes wird so auf seinen Radius geschlossen. Die Breitenmessung der Drähte ist wegen der Faltung mit der Messspitzenform gegenüber der Höhe stark fehlerbehaftet und wird nicht mit einbezogen.

Zunächst wird das Höhenprofil eines zum Draht orthogonalen Schnitts betrachtet. Dieser weist für alle Messungen einen linearen Anstieg auf. Die Ursache dafür ist eine schiefe Lage des Deckglases. Durch die nachträgliche Nivellierung der Ebene um den Drahtabschnitt auf die Höhe 0 wird der lineare Anteil subtrahiert (Abbildung 16).

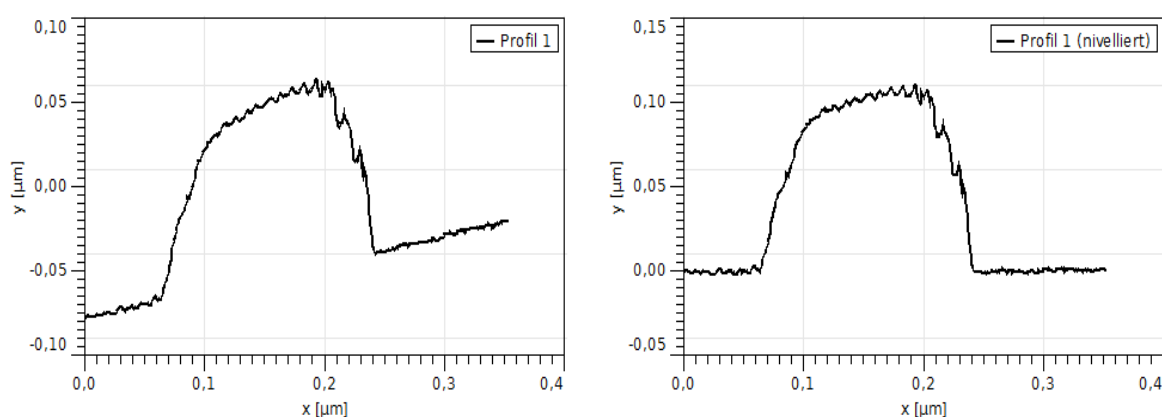


Abbildung 16: Nivellierung der AFM-Messdaten. Die Abbildungen zeigen das Höhenprofil einer zum Draht orthogonalen Linie. Der Draht stammt aus der 100nm-Lösung. Links: unbearbeitet; Rechts: mit auf 0 nivellierter Auflageebene.

Bedingt durch die Messunsicherheit zeigen die Profile ein rauhes Plateau im Bereich des erwarteten Maximums. Die Höhe des Drahtes wird über das arithmetische Mittel der Messwerte im Plateau-Bereich entlang des gesamten Drahtabschnitts bestimmt. Angelagerte Partikel oder große durch Erschütterung verursachte Schwankungen werden aus der Fläche ausgeschlossen. Eine kleine Änderung der Wahl des Gebiets wirkt sich gegen die Standardabweichung der einzelnen Messung ($\pm 6nm$) verschwindend auf den Mittelwert aus.

Sollwert	50nm	100nm	200nm
untersuchte Drähte	8	10	10
Mittel (in <i>nm</i>)	153	118	173
St.Abw.(in <i>nm</i>)	70	38	94

Abbildung 17: Messergebnisse. Die erste Zeile bezeichnet den erwarteten Durchmesser der untersuchten Probe.

Die Auswertung zeigt für jede Lösung eine große Streuung der Drahtdurchmesser. Auch im PED-Experiment muss darum mit stark schwankenden Durchmessern gerechnet werden. Möglicherweise ist eine Vorsortierung der Drähte erforderlich.

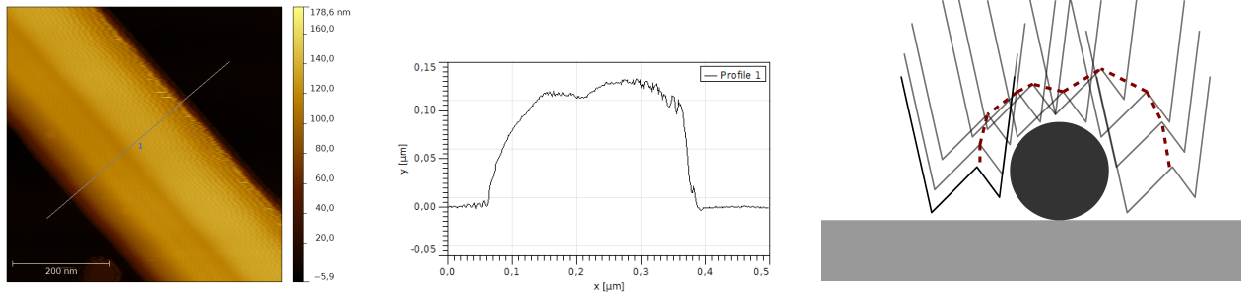


Abbildung 18: Beispiel für den Einfluss der Messspitzenform. Die Messung stammt vermutlich von einer Messspitze mit zwei Maxima. Links: nivellierter Abschnitt eines Drahts (aus 200nm -Probe) mit Streckenauswahl; Mitte: Höhenprofil der ausgewählten Strecke, zwei lokale Maxima sind deutlich zu erkennen; Rechts: Skizze der möglichen Spitzenform

6 Numerische Simulation von Plasmonmoden in Nanodrähten

Im PED-Experiment soll ein Teil des emittierten Lichts in die Plasmonmode zwischen Diodenoberfläche und einem darauf liegenden Draht strahlen (Abschnitt 1.1.2). Für eine effiziente Plasmonenanregung soll die vom Draht geführte Mode möglichst tief in das Substrat eindringen. Weiter verspricht eine geringe Dämpfung der Mode entlang des Drahtes eine höhere Intensität der am anderen Ende auskoppelnden geleiteten Plasmonen. Genau diese beiden Kriterien werden in der folgenden Simulation untersucht. Zur allgemeinen Charakterisierung der geführten Oberflächenplasmonen werden zunächst die Eigenmoden für einen von Dielektrikum umgebenden Silberdraht numerisch berechnet. In einer zweiten Simulation liegt der Draht auf dem Dielektrikum auf. Mit dieser Rechnung wird die Dämpfung des Plasmons entlang des Drahts sowie die relative Eindringtiefe des elektrischen Feldes in das darunterliegende Dielektrikum in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser untersucht. Anhand der Daten soll festgestellt werden, welche der vorliegenden Drahtdurchmesser sich gut für das PED-Experiment eignen.

6.1 Grundlagen der Simulation

Die numerische Berechnung wird mit der Software „JCMwave“ [18] durchgeführt. Sie ist speziell für die Lösung elektrodynamischer Probleme konzipiert und löst die Maxwell-Gleichungen für die jeweils programmierten Probleme mit der „Finite Element Method“ (FEM). Die FEM ist eine Methode zur numerischen Lösung von Differenzialgleichungen. Der zunächst unendlich dimensionale Funktionenraum möglicher Lösungen wird dabei auf eine endliche Dimension reduziert. Dafür wird das Rechengebiet, auf dem die Differenzialgleichung zu lösen ist, in mehrere kleine Teilgebiete (Maschen) unterteilt. Diese Maschen bestehen für eindimensionale Probleme aus Intervallen, für zwei Dimensionen aus Dreiecken und für drei Dimensionen aus Tetraedern. Über dem gesamten Rechengebiet werden Ansatzfunktionen gebildet. Sie sind innerhalb der Maschen Polynome n -ten Grades (meist $n \leq 3$) und im Allgemeinen auf den Grenzen der Teilgebiete nicht differenzierbar. Die Ansatzfunktionen bilden einen endlichdimensionalen, linearen Funktionenraum. In diesem wird die Differenzialgleichung näherungsweise gelöst. Dafür ist ein Gleichungssystem endlicher Größe zu lösen [12]. Mit der Verfeinerung der Maschen wird die Größe des Gleichungssystems erhöht. Damit steigt der Rechenaufwand, aber auch die Genauigkeit der Lösung. Besonders effizient ist die gezielte Verfeinerung des Rechengitters in interessanten Bereichen. Der Rechenaufwand hält sich durch die sonst grobe Auflösung in Grenzen. Die verwendete Software verkleinert die Maschen automatisch in Bereichen von Materialgrenzen mit stark verschiedenen Eigenschaften (Abbildung 22).

Die Lösungen der Maxwell-Gleichungen werden in den folgenden Simulationen auf die zeitharmonischen Lösungen eingeschränkt. Damit ist der Ansatz für die beiden Felder [16]:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_{th}(x, y, z) \cdot e^{-i\omega t} \quad (29)$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}_{th}(x, y, z) \cdot e^{-i\omega t} \quad (30)$$

Die Eingangsfelder sind dann auch zeitharmonisch.

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_{th}(x, y, z) \cdot e^{-i\omega t} \quad (31)$$

$$\vec{J}(x, y, z, t) = \vec{J}_{th}(x, y, z) \cdot e^{-i\omega t} \quad (32)$$

Mit den zeitharmonischen Ansätzen ergibt sich aus den Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \times \frac{1}{\mu} \cdot \nabla \times \vec{E}_{th} - \omega^2 \epsilon \vec{E}_{th} = -i\omega \vec{J}_{th} \quad (33)$$

$$\nabla \cdot \epsilon \vec{E}_{th} = 0 \quad (34)$$

Es wird nur die elektrische Feldkomponente berechnet. Für die magnetische Komponente gilt dann:

$$\vec{H}_{th} = \frac{1}{-i\omega \epsilon} \times \vec{E}_{th} \quad (35)$$

6.2 Simulation Ag-Nanodraht umgeben von Dielektrikum

Zunächst werden die geführten Eigenmoden eines Silbernanddrahtes berechnet. Dafür wird die Geometrie des Drahtes als unendlich lang und mit einem Radius r beschrieben. Für die anregende Wellenlänge wird $\lambda_0 = 870\text{nm}$ verwendet. Die Photodiode des PED-Experiments emittiert etwa in diesem Bereich (Bandlücke GaAs: $1,52\text{eV}$). Den Werten der Dielektrizitätsfunktion für Silber liegt eine Messreihe zugrunde [17]. Zunächst wird ein aus der Literatur bekanntes Beispiel als Test berechnet [5]. Der Draht ist vollständig umgeben von einem Dielektrikum mit dem konstanten Brechungsindex $n_{Die} = \sqrt{2}$. Die Berechnung wird für Drahtadien zwischen 20nm bis 1200nm (in 20nm -Schritten) durchgeführt. Zu jeder errechneten Eigenmode gehört ein effektiver Brechungsindex (n_{eff}). Dabei handelt es sich nur für $n_{eff} > n_{Die}$ um Plasmonmoden (Abschnitt 2.2). Die Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse der Rechnung.

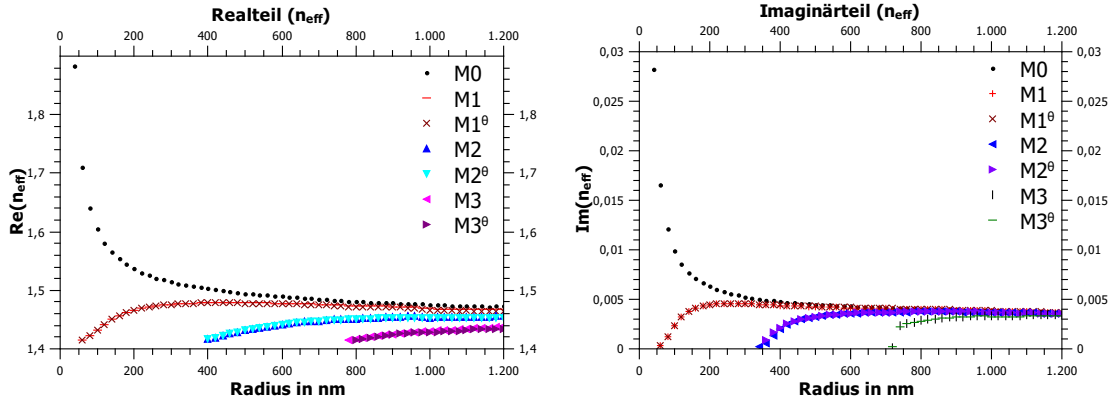


Abbildung 19: Effektive Brechungsindizes von Plasmonmoden. Die Abbildung zeigt den Realteil und den Imaginärteil der errechneten effektiven Brechungsindizes der Plasmonmoden in Abhängigkeit vom Radius des Ag-Nanodrahtes. Dieser ist umgeben von Dielektrikum ($n_{Die} = \sqrt{2}$). Die anregende Wellenlänge beträgt $\lambda_0 = 870\text{nm}$.

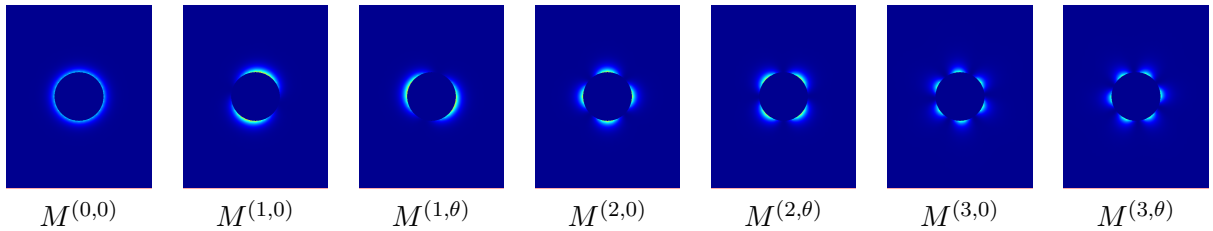


Abbildung 20: Plasmonmoden für einen zylindrischen Wellenleiter. Die Abbildung zeigt die Intensität des elektrischen Feldes der möglichen Eigenmoden eines Ag-Nanodrahtes umgeben von Dielektrikum ($n_{Die} = \sqrt{2}$), Radius: 800nm , $\lambda_0 = 870\text{nm}$. Modenbezeichnung analog zu [5]. (Berechnet und dargestellt mit „JCMwave“ [18])

Der errechnete effektive Brechungsindex ist proportional zum Impuls des Oberflächenplasmons. Für den Wellenvektor (k_{pl}) eines Oberflächenplasmons gilt der Zusammenhang:

$$k_{pl} = n_{eff} \cdot k_0 \quad , k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (36)$$

Die numerischen Resultate zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit der Literatur [5]. Für fast alle Moden gibt es einen Mindestdrahtdurchmesser, der für die Leitung von Plasmonen notwendig ist. Nur der Impuls der Grundmode ($M^{0,0}$) steigt mit abnehmendem Radius. Mit der stärkeren Lokalisation des Oberflächenplasmons nehmen jedoch auch der Imaginärteil des Brechungsindex

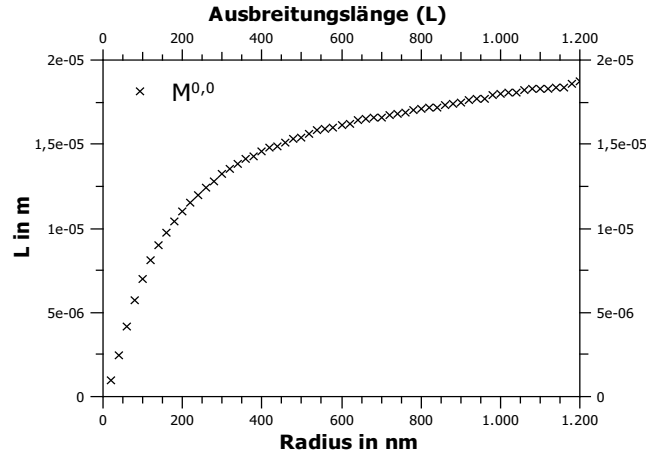


Abbildung 21: Ausbreitungslänge der Grundmode ($M^{0,0}$). Die Ausbreitungslänge sinkt mit dem Radius. Für 20nm beträgt sie etwa $1\text{ }\mu\text{m}$. Für große Radien konvergiert sie gegen die Ausbreitungslänge für plane Grenzflächen.

und damit die Verluste zu. Dieses Verhalten wird in [5] und [10] bestätigt.

Die Abbildung 21 zeigt die Ausbreitungslänge L (Abschnitt 2.2) in Abhängigkeit vom Drahtradius. Es ist anzunehmen, dass für größere Radien die Ausbreitungslänge für plane Grenzflächen (L_{plan}) der entsprechenden Medien im Grenzwert erreicht wird. Diese kann mit der Gleichung (10) und den Werten $\lambda_0 = 870\text{nm}$, $\varepsilon_{Ag}(\lambda_0) = -30 + 1,8i$ und $\varepsilon_{Die} = 2$ abgeschätzt werden:

$$L_{plan} = \frac{1}{2k''_{plan}} \approx 22\text{ }\mu\text{m} \quad (37)$$

Die Simulation zeigt eine Abhängigkeit zwischen möglichen Plasmon-Moden und dem Radius des Drahts. Dabei verhalten sich Real- und Imaginärteil proportional (Abbildung 19). Bis auf Entartung existieren im untersuchten Durchmesserbereich bis zu 5 verschiedene Plasmonmoden (Abbildung 20). Die Grundmode existiert gegenüber den anderen auch für sehr kleine Radien. Ihre Ausbreitungslänge sinkt jedoch entsprechend.

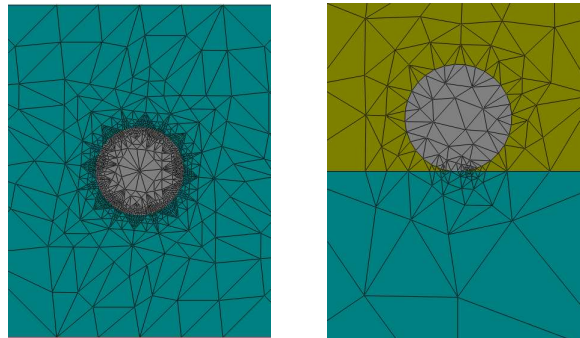


Abbildung 22: Geometrie der Simulationen. Die Abbildung zeigt die automatisch angepassten Maschen. Links: Drahtquerschnitt mit sehr hoher Verfeinerung umgeben von Dielektrikum (verwendet in Abschnitt 6.2); Rechts: Der Draht liegt auf dem Dielektrikum und ist sonst umgeben von Vakuum (verwendet in Abschnitt 6.3).

6.3 Simulation Ag-Nanodraht auf einem Dielektrikum

Anders als im Abschnitt 6.2 liegt nun der unendlich lange Ag-Nanodraht mit dem Radius r auf einem planen Dielektrikum ($n_{Die} = \sqrt{4}$) auf. Der Brechungsindex des Dielektrikums entspricht nun etwa dem vom Diodenmaterial (GaAs). Auch hier wird aufgrund der Bandlücke von GaAs eine anregende Wellenlänge von $\lambda_0 = 870nm$ verwendet. Mit der Simulation werden die elektrischen Felder und effektiven Brechungsindizes berechnet.

Im Gegensatz zum vorherigen Fall ändert sich die Situation durch den Symmetriebruch entscheidend. Echte Plasmonmoden existieren für die beschriebene Geometrie (Abbildung 22) erst für Radien $r \gtrsim 37nm$.

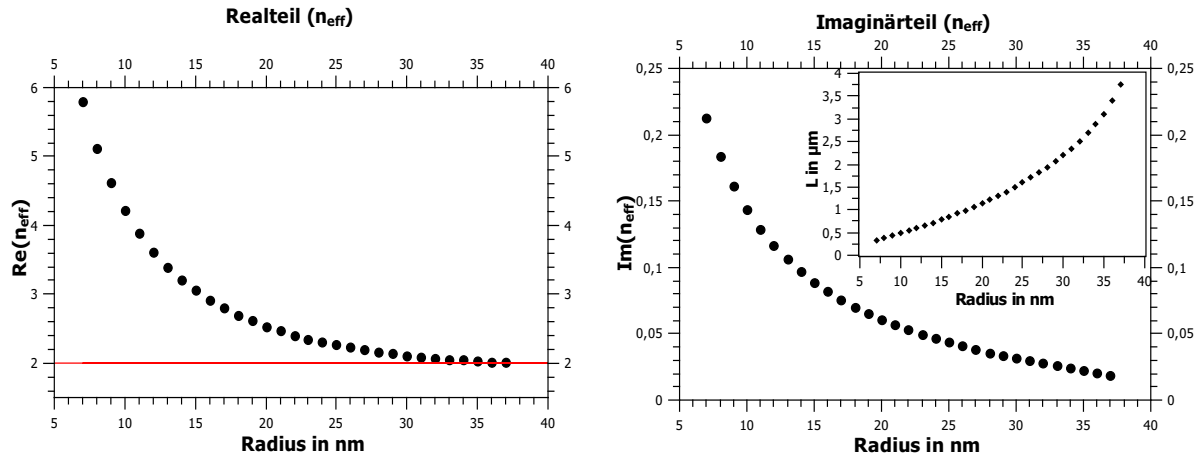


Abbildung 23: Plasmonmoden für einen Draht auf Dielektrikum. Die Abbildung zeigt den effektiven Brechungsindex der Grundmode eines Nanodrahts auf einem Substrat in Abhängigkeit vom Drahtradius. Links: Realteil des Brechungsindex der Plasmonmode. Die rote Linie markiert den Brechungsindex des Substrats; Rechts: Imaginärteil des Brechungsindex der Plasmonmode und die Ausbreitungslänge L (eingesetzt).

Die simulierten Eigenmoden für die Radien $> 37nm$ sind keine echten Plasmonmoden. Sie besitzen einen zu niedrigen effektiven Brechungsindex ($n_{eff} < n_{Die}$). Für diese Radien finden sich nur „leaky modes“ mit sehr hohen Verlusten.

Zur Charakterisierung des elektrischen Felds der echten Plasmonmoden wird der Abfall der Intensität ($|\vec{E}|^2$) auf einer Fläche A_{ges} um den Draht betrachtet. Die Daten werden auf die Gesamtleistung W_{ges} normiert. Um die Verteilung der Leistung der verschiedenen Drahtmoden vergleichbar zu machen, wird die kleinste Fläche $A_{e,ges}$ bestimmt, auf der sich der Großteil ($\frac{e-1}{e}$) der geführten Leistung W_{ges} befindet. Insbesondere befindet sich ein Teil dieser Fläche im Substrat ($A_{e,Sub}$). Die Abbildung 24 zeigt die so bestimmten Flächen in Abhängigkeit von den Radien.

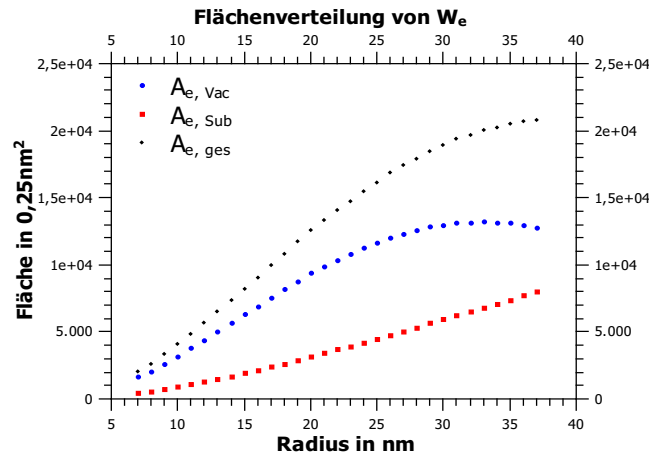


Abbildung 24: Verteilung der geführten Leistung für verschiedene Radien des Wellenleiters. Die Abbildung zeigt die Fläche A_e (schwarz) auf welcher sich $W_{e,ges} = (e-1)/e \cdot W_{ges}$ befindet in Abhängigkeit vom Drahtradius. $A_{e,ges}$ ist weiter in ihre Anteile im Substrat $A_{e,Sub}$ (rot) und im Vakuum $A_{e,Vac}$ (blau) zerlegt. Für größere Radien wird die Leistung auf einer größeren Fläche verteilt, die sich immer weiter in das Substrat verlagert.

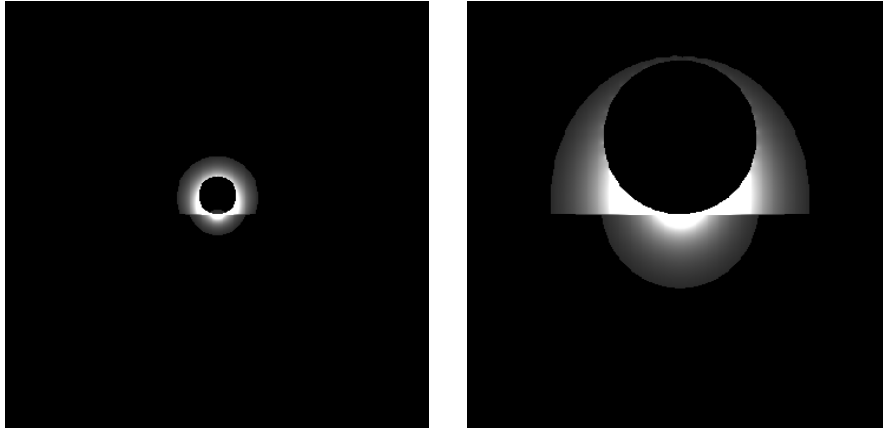


Abbildung 25: Leistungsverteilung der geleiteten Oberflächenplasmonen. Die Abbildung zeigt exemplarisch für zwei verschiedene Radien den kleinsten Bereich A_e , der die Leistung W_e enthält. Die gesamte dargestellte Fläche ist $A_{ges} = 100nm \times 100nm$. Links: Querschnitt eines Nanodrahts mit Radius $9nm$ auf Dielektrikum. Rechts: Querschnitt eines Nanodrahts mit Radius $36nm$ auf Dielektrikum. Die Intensitäten der beiden Bilder sind zur Darstellung unterschiedlich skaliert. Die Leistung $W_{e,ges}$ des Drahtes mit $36nm$ Radius ist gegenüber der des dünneren auf eine größere Fläche verteilt. Weiter wird im Vergleich die Verlagerung des Feldes in das Dielektrikum deutlich.

Aus der Abbildung 23 wird die Einschränkung auf kleine Radien ($\lesssim 37nm$) für das PED-Experiment deutlich. Für diese kleinen Radien ist die Intensität sehr nah an der Drahtoberfläche lokalisiert. Mit den Radien steigt auch der Eindringbereich der Plasmonmode in das Substrat (Abbildungen 24 und 25). Beide Simulationen zeigen eine Verminderung der Ausbreitungslänge für eine steigende Lokalisation der Plasmonmode. Um die Kopplung an „leaky modes“ zu vermeiden, sollte dennoch der Radius nicht zu nah an der oberen Grenze ($\approx 37nm$) liegen. Drahtradien um $30nm$ stellen sich demnach als am besten geeignet heraus.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige vorbereitende Untersuchungen zur experimentellen Umsetzung einer gezielten Anregung von Oberflächenplasmonen mit einer Photodiode durchgeführt werden.

Die gezielte Aufbringung der Nanodrähte ist ein notwendiger und nicht trivialer Arbeitsschritt für das Experiment. Durch die Erprobung verschiedener Aufbringungsmethoden konnte für die schwierige Handhabung der schnell verdunstenden geringen Flüssigkeitsmengen eine vielversprechende Lösung gefunden werden. Die beschriebene Verwendung eines Metallröhrchens ermöglicht einerseits einen verlustfreien Transport und andererseits das Absetzen von ausreichend kleinen Mengen der Lösung. Ein endgültig zufriedenstellendes Ergebnis wurde nicht ganz erreicht, es scheint jedoch mit kleinen Änderungen umsetzbar.

Die Anregung von Oberflächenplasmonen mit einem Laser konnte umgesetzt werden. Sie bietet dafür einen vergleichsweise einfachen Versuchsaufbau. Jedoch konnte nur bei wenigen Drähten die Anregung in gewünschter Stärke erfolgen. Die Effizienz wurde anhand der Messdaten auf 0,3% abgeschätzt.

Bei der Vermessung von Stichproben verschiedener Drahtlösungen wurden jedes Mal unerwartet hohe Streuungen beobachtet. Aus den untersuchten Nanodrahtlösungen können daher nicht gezielt Drähte mit den erwünschten Durchmessern aufgetragen werden. Dies gilt insbesondere für dünnere Drähte (Solldurchmesser 50nm). Ein zusätzlicher Sortierungsschritt scheint daher notwendig. Unter der Annahme, dass die schweren Drähte mit großen Durchmessern in einer sich beruhigenden Drahtlösung schneller zu Boden sinken, könnte eine Lösung mit dünneren Drähten in den oberen Schichten abgeschöpft werden.

In der numerischen Simulation stellte sich ein nennenswerter Unterschied zwischen den Plasmonmoden eines auf einem Dielektrikum liegenden Drahtes gegenüber dem symmetrischen Textbuchbeispiel des vollständig von Dielektrikum umgebenen Drahtes heraus. Als wesentliche Konsequenz ergibt sich, dass für das Experiment nur Drähte mit einem Radius $\leq 37nm$ geeignet sind. Für größere Drahtradien existieren keine echten Plasmonmoden mit entsprechend hohem Impuls. Weiter konnte die steigende Dämpfung der Intensität der Plasmonmode entlang des Drahts für kleinere Radien beobachtet werden. Die geführte Leistung wird für steigende Drahtradien auf eine größere Fläche verteilt und stärker in das Substrat verlagert. Drähte mit einem Radius im oberen Bereich der möglichen Durchmesser ($\approx 30nm$) stellen sich letztlich für das PED-Experiment als am geeignetsten heraus.

Vor der Durchführung des PED-Experiments könnte eine dreidimensionale Simulation durchgeführt werden, um die Anregungseffizienz der Plasmonanregung mit einer Photodiode abzuschätzen.

Literatur

- [1] Stefan A. Maier
„Plasmonics: Fundamentals and Applications“
2007 Springer Science+Business Media LLC
- [2] William L. Barnes, Alain Dereux and Thomas W. Ebbesen
„Surface plasmon subwavelength optics “
Nature Vol. 424, 14 August 2003
- [3] L. Novotny and B. Hecht
„Principles of Nano-Optics “
2006 Cambridge University Press
- [4] D. M. Koller, A. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F. Reil, F. R. Aussenegg, A. Leitner, E. J. W. List und J. R. Krenn
„Organic plasmon-emitting diode“
Nature Photonics, Vol. 2, September 2008
- [5] Yunitian Chen, Torben Roland Nielsen, Niels Gegersen, Peter Lodahl, und Jesper Mørk
„Finite-element modeling of spontaneous emission of a quantum emitter at nanoscale proximity to plasmonic waveguides“
Physical Review B Vol. 81, March 2010
- [6] B. Kaestner, J. Wunderlich und T. J. B. M. Janssen
„Low-dimensional light-emitting transistor with tunable recombination zone “
Journal of Modern Optics Vol. 54, February 2007
- [7] Harald Ditlbacher, Andreas Hohenau, Dieter Wagner, Uwe Kreibig, Michael Rogers, Ferdinand Hofe, Franz R. Aussenegg und Joachim R. Krenn
„Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators“
Physical Review Letters Vol. 95, December 2005
- [8] K. C. Vernon, D. E. Gomez, T. J. Davis und N. Tischler
„Simulations of the effect of waveguide cross-section on quantum dot-plasmon coupling“
Journal of Applied Physics Vol. 110, 2011
- [9] Dipl.-Physiker Dieter Wagner
„Eigenschaftzen von Silber-Nanodrähten“ Dissertation (2008)
- [10] C.-L. Zou,1 F.-W. Sun,1 Y.-F. Xiao, C.-H.Dong, X.-D. Chen, J.-M. Cui, Q. Gong, Z.-F. Han und G.-C. Guo
„Plasmon modes of silver nanowire on a silica substrate“
Applied Physics Letters Vol. 97, November 2010
- [11] „The NanoWizard User Manual Version 2.0.11 (07/2004)“
JPK Instruments AG
- [12] „Einführung in die Finite-Elemente-Methode“
Thomas Jenni, ETH Zürich April 2011
- [13] AFM-Bild-Software: WsxM5.0Develop6.3
<http://www.nanotec.es/products/wsxm/download.php>
- [14] Software zur Bildbearbeitung ImageJ 1.46r (Microsoft- Windows version)
<http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>

- [15] AFM-Bild-Software: Gwyddion 2.31 (Microsoft- Windows version)
<http://gwyddion.net/download.php>
- [16] EM-Tutorial zu JCMwave
<http://www.jcmwave.com/JCMSuite/doc/pdf/EMTutorial.pdf>
- [17] P. B. Johnson and R. W. Christ
„Optical constants of the noble metals “
Physical Review B Vol. 6, 1972
- [18] Günter Kewes, Andreas W. Schell, Rico Henze, Rolf Simon Schönfeld, Sven Burger, Kurt Busch, and Oliver Benson
„Design and numerical optimization of an easy-to-fabricate photon-to-plasmon coupler for quantum plasmonics “
Applied Physics Letters Vol. 102, 2013

Ich danke Prof. Dr. Oliver Benson für die freundliche und hilfsbereite Betreuung dieser Bachelorarbeit.

Weiter bedanke ich mich bei Dr. Stefan Kirstein für seine Bereitschaft zur Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Außerdem gilt mein Dank den immer hilfsbereiten Mitarbeitern der AG Nanooptik. Insbesondere möchte ich mich bei Günter Kewes für die hervorragende Begleitung und Unterstützung während meiner gesamten Arbeit bedanken.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, den 24.06.2013