

Plasmonisch aktive Schichten und Nanostrukturen für die Material- und Sensorentwicklung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von Diplom-Physikerin Gabriele Schmidl

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. S. Krischok
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J.M. Köhler
3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Albrecht

Tag der Einreichung: 17.07.2018

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.01.2019

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

SPP	Surface Plasmon Polariton
SPR	Surface Plasmon Resonanz
LSP	Localized surface plasmon
LSPR	Localized surface plasmon resonance
MNP	Metall-Nano-Partikel
FSR	Freier spektraler Bereich
LOD	Limit of Detection
LPCVD	Low Pressure chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
RIU	Refractive index unit
MR	Mikro-Resonator
NP	Nanopartikel
PLD	Pulsed Laser Deposition
ALD	Atomic Layer Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
FIB	Focused Ion Beam
PVD	Physical Vapor Deposition
fcc	kubisch flächenzentriert
XRD	x-ray diffractometry
AFM	Rasterkraftmikroskopie, Atomic force Microscopy
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
BSE	Rückgestreute Elektronen, Back scattered electrons
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
TERS	Tip Enhanced Raman Spectroscopy
FWHM	Halbwertsbreite (full width of half maximum)
cw	Continuous wave (Dauerstrich-)
RMS	Root mean square (quadratischer Mittelwert)

Physikalische Größen

\tilde{n}	- Elektronendichte
ω	- Kreisfrequenz
E_i	- Elektrische Feldstärke
H_i	- Magnetische Feldstärke
ϵ_i	- Permittivität, komplexe dielektrische Funktion
k, k_x	- Wellenvektor, Wellenvektor in x-Richtung
δ_z	- Eindringtiefe z-Richtung
δ_{SPP}	- Propagationslänge

Q	- Güte
ν	- Frequenz
n', n, n_{eff}	- komplexe Brechzahl, Realteil Brechzahl, effektiver Brechungsindex
κ	- Imaginärteil Brechzahl
R_p, R_s	- Reflektivität (parallele und senkrechte Polarisation)
$C_{sca}, C_{abs}, C_{ext}$	- Wirkungsquerschnitte von Streuung, Absorption, Extinktion
Δ, Ψ	- Ellipsometrische Winkel
p, p_{xy}	- Druck, Arbeitsdruck des Prozessgases Xy
P	- Sputterleistung
T, R, ρ, c	- Temperatur, Widerstand, spezifischer Widerstand, Konzentration
D	- Diffusionskoeffizient
N_0	- Dichte Keimbildungspunkte
Ω	- Atomvolumen
I	- Intensität
τ	- Abklingzeit
t, t_p, t_U	- Zeit, Pulsdauer, Umlaufzeit
g_i	- Stabilitätsparameter
N	- Fresnel-Zahl
λ_R	- Resonanzwellenlänge
γ_x	- Oberflächen und Grenzflächenenergien
E_g	- Energielücke

Naturkonstanten

$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$	- Bohrscher Radius
$e = 1.6021764874 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	- Elementarladung
$m_e = 9.1093821545 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	- Ruhemasse des freien Elektrons
$c = 2.98 \cdot 10^8 \text{ m/s}^2$	- Lichtgeschwindigkeit Vakuum
$h = 2\pi \cdot \hbar = 6.6260689633 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	- Plancksches Wirkungsquantum
$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	- Boltzmann-Konstante

Notationsweise

(hkl)	- Spezifische Netzebene des Kristalls
$\{hkl\}$	- Alle symmetrisch äquivalenten Netzebenen
$[hkl]$	- Alle symmetrisch äquivalenten Vektoren
a, b, c	- Gitterkonstanten Material

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlegende Betrachtungen zur Oberflächen- und Nanopartikel- plasmonik	4
	2.1 Der Effekt der Oberflächenplasmonik	4
	2.1.1 Beschreibung von Oberflächenplasmonen	4
	2.1.2 Optische Eigenschaften plasmonisch aktiver Materialien und Schichten	7
	2.2 Beschreibung lokalisierter Oberflächenplasmonen	9
	2.2.1 Darstellung des Effektes.....	9
	2.2.2 Einfluss von Material, Geometrie und Umgebungsmedium auf die Resonanzen von separierten Nano-Partikeln und - Strukturen.....	10
	2.2.3 Wechselwirkung von Clusterstrukturen	13
3	Optische Nachweis- und Charakterisierungsmethoden	15
	3.1 Ellipsometrische Charakterisierung von plasmonisch aktiven dünnen Schichten	15
	3.2 Anregungs- und Nachweiskonfigurationen von Oberflächen- plasmonen	17
	3.3 Anregungs- und Nachweismethode für Nanopartikelplasmonen	18
4	Beschichtungsverfahren und strukturelle Charakterisierungs- methoden für Metall- und dielektrische Matrix-Schichten	21
	4.1 Beschichtungsverfahren	21
	4.1.1 Physikalische Verfahren zur Schichtabscheidung	21
	4.1.2 Chemische Verfahren zur Schichtabscheidung	24
	4.2 Modelle zur Keim- und Schichtbildung	24
	4.3 Festkörperphysikalische Eigenschaften der Materialien	27
	4.4 Methoden zur strukturellen Materialcharakterisierung	29
	4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie	29
	4.4.2 Rasterkraftmikroskopie	30

4.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie	31
4.4.4	Röntgendiffraktometrie	32
4.4.5	Elektrische Messtechnik	35
5	Bottom-up und Top-down Technologien zur Herstellung von plasmonischen Strukturen	37
5.1	Dewetting Prozesse.....	37
5.1.1	Temperatur-induzierte Dewetting Prozesse	38
5.1.2	Laser-induzierte Dewetting Prozesse	40
5.2	Maskenbasierte Strukturierungstechnologien.....	41
5.2.1	Optische Lithographie	42
5.2.2	E-beam Lithographie.....	44
5.2.3	Nanopartikellithographie	44
5.3	Direktschreibende Strukturierungsverfahren (FIB)	45
5.4	Template-Stripping Prozess	46
6	Experimentelle Realisierung plasmonisch aktiver Oberflächen und Strukturen.....	48
6.1	Gesputterte Goldschichten mit speziellen Eigenschaften für die Anregung von Oberflächenplasmonenresonanzen	48
6.1.1	Strukturelle Eigenschaften der untersuchten plasmonisch aktiven Schichten	48
6.1.2	Messungen optischer Eigenschaften und Berechnung der plasmonischen Response von Goldschichten	53
6.2	Pyramidal strukturierte Goldoberflächen mittels Template Stripping	56
6.2.1	Template- und Oberflächenherstellung	56
6.2.2	Optische Eigenschaften der pyramidal strukturierten Au-Oberflächen	59
6.3	Temperatur-induzierte Clusterung von Au- und Ag-NP für die Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen	61
6.3.1	Herstellung und Charakterisierung von Gold-NP	61
6.3.2	Herstellung und Charakterisierung von Silber-NP.....	64
6.4	Laser-induzierte Herstellung von Au-NP für die Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen	66

6.5 Nanopartikel in Festkörper-Matrizen	75
6.5.1 Au-NP in kristallinen Matrizen (SrTiO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}).....	75
6.5.2 Ag-NP in amorphen und kristallinen Matrizen (SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , ZnO)	81
7 Entwicklung von sensitiven Resonator-basierten Nachweisverfahren für die Bioanalytik unter Nutzung der NP-Plasmonik	85
7.1 Nanopartikel basierte Biosensorik in Kombination mit Cavity-Ring down Spektroskopie und Mikrofluidik	86
7.1.1 Physikalische Grundlagen des Verfahrens	87
7.1.2 Die Komponenten des Systems Resonator/Mikrofluidikchip	88
7.1.3 Ultra sensitiver Nachweis in der Bioanalytik	90
7.2 Single-Mode-Mikro-Resonatoren in Kombination mit plasmonisch aktiven Nanopartikeln für ein hochsensitives bioanalytisches Nachweisverfahren	91
7.2.1 Nachweisprinzip	92
7.2.2 Herstellung der Mikro-Ring/Stadien-Resonatoren	94
7.2.3 Einfluss von Substanzen auf die Resonator-Response.....	97
7.2.4 Erhöhung der Sensitivität durch NP-Kopplung	99
8 Zusammenfassung und Ausblick	102
Literaturverzeichnis	105
A. Abbildungsverzeichnis	
B. Tabellenverzeichnis	

1 Einleitung

Die Nanotechnologie hat seit Mitte des 20. Jahrhunderts an fundamentaler Bedeutung in unserer Gesellschaft gewonnen. Die Entwicklung in diesem Bereich schließt nicht nur die Herstellung und Nutzung von Nanostrukturen ein, sondern auch die modernen Untersuchungsmethoden zur Strukturcharakterisierung. Als Beispiele für eine anfängliche Nutzung von Nanopartikeln (NP) werden immer wieder die Herstellung von gefärbten Gläsern oder Kirchenfenstern schon im römischen Reich bzw. im Mittelalter angeführt. Heutzutage gibt es auch im täglichen Leben die vielfältigsten Anwendungen dieser nanoskaligen Materialien z.B. in Sonnencremes, Abgaskatalysatoren, Imprägniersprays oder in Filtern für die Fotografie. Metallische Nanostrukturen oder einzelne Nanopartikel haben auf Grund ihrer speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften insbesondere durch ihr hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und den damit verbundenen Quanteneffekten Einzug in verschiedenste Forschungsgebiete der Nano-Photonik und Nano-Medizin gehalten und somit unterschiedliche Wissenschaftsdisziplinen zusammengeführt. Dabei kommen unstrukturierte metallische, plasmonisch aktive dünne Schichten z.B. in der Surface Plasmon Resonanz (SPR) – Spektroskopie zum Einsatz, um kleinste Änderungen durch ein Medium in der lokalen Umgebung der Oberfläche optisch nachzuweisen. Aber auch nano-strukturierte Oberflächen bzw. die Nanopartikelplasmonik (Localized Surface Plasmon Resonance – LSPR) werden in einem großen Feld von Forschungsbereichen wie der Umweltdiagnostik oder der Biomedizin z.B. in der Fotokatalyse, als SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) - Substrate oder generell als plasmonische Biosensoren [Zeun014, Lied983, Jain007, Fan011, Petr011, Haes2002] eingesetzt. Hierbei wird u.a. die feldverstärkende Wirkung im Nahfeld der Struktur ausgenutzt. Die physikalischen Effekte bei Wechselwirkung von Nanostrukturen mit Licht können ebenfalls für die Effizienzerhöhung von Dünnschichtsolarzellen [Beck009, Atwa010, Schm013, Schm015_2, Diuk011] herangezogen werden.

In diesem Zusammenhang, insbesondere in Hinblick auf einen molekularen Nachweis, sollte das Ziel dieser Dissertation sein, neue Materialkombinationen zu finden und kostengünstige Technologien für die Realisierung spezieller optischer und festkörperphysikalischer Eigenschaften von Oberflächen und Strukturen zu entwickeln. Darauf aufbauend war es möglich, hybride Sensorplattformen zu konzipieren, herzustellen und zu untersuchen.

Der Begriff des „Plasmons“, um den es in den einzelnen Kapiteln gehen soll, ist geprägt durch eine Dichteschwankung von freien Ladungsträgern in metallischen Festkörpern unter Wechselwirkung von Licht und Materie. Einige wesentliche Grundlagen zur Oberflächen- und Partikelplasmonik selbst und zu deren Nachweis- und Charakterisierungsmethoden, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind, werden im **Kapitel 2** und **Kapitel 3** erläutert. Hierbei wird sich aber nur auf grundlegende Aspekte konzentriert. Da das Wachstumsverhalten der genutzten Metallschichten und der dielektrischen und isolierenden Einbettungsschichten

maßgeblich für die späteren Materialeigenschaften und deren Interpretation ist, wird im darauf folgenden **Kapitel 4** kurz auf die genutzten Schichtabscheidemethoden, die verwendeten Materialien und auf die verwendeten strukturellen Schichtcharakterisierungsmethoden eingegangen. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf dem Herausarbeiten des Zusammenhangs zwischen Materialstruktur und optischen Eigenschaften. Auf Grund der Komplexität der Aufgaben und der Vielfältigkeit der Materialien wurde eng mit dem Institut für Festkörperphysik (Arbeitsgruppe Tieftemperaturphysik) der FSU Jena, der Arbeitsgruppen Instrumentelle Analytik sowie Mikro- und Nanotechnologie am IPHT zusammengearbeitet.

Die Herstellung von nanostrukturierten Metall-Dünnschichtoberflächen bzw. von Nanopartikel modifizierten Oberflächen oder gar Hybrid-Schichtstrukturen ist sowohl unter Nutzung von Bottom-up als auch Top-down Technologien möglich. Weitverbreitet ist die chemische Synthese von plasmonisch aktiven Gold- oder Silber-NP (Bottom-up Verfahren), die in diesem Fall in Lösung prozessiert werden [Jain008_1, Csak011]. In dieser Arbeit werden insbesondere Top-down Technologien betrachtet, welche mit einer FIB-Strukturierung oder verschiedener Lithographie-Methoden verbunden sind bzw. durch Temperatur-, Laser- oder Matrix-induzierte Selbstorganisation einhergehen [Schm015, Schm015_1, Bern015, Lind012, Hult995]. Technologiebezogen sind Fragestellungen wie das kostengünstige/effiziente Produzieren diverser plasmonisch aktiver Oberflächenstrukturen z.B. durch die Nanopartikel-Lithographie (NPL) oder durch das Template-Stripping von besonderem Interesse. Diese Herstellungsmethoden wurden durch die Ergebnisse in der Arbeitsgruppe neu etabliert und sind potentielle funktionale Oberflächen für den Biomolekülnachweis. Die Grundlagen zu den genannten und verwendeten Herstellungstechnologien werden dem Leser in **Kapitel 5** nähergebracht, so dass dieser die Resultate und die Interpretationen der Gegenüberstellung der einzelnen Partikelbildungsprozesse und Schichteigenschaften in **Kapitel 6** verständlich nachvollziehen kann. Die plasmonischen Eigenschaften der NP selbst werden nicht nur durch ihre Größe, Form, Material sondern auch durch das umgebende Medium bestimmt. Bettet man diese NP in amorphe oder kristalline Festkörpermatrizen ein, wird nicht nur das umgebende Medium durch ein spezielles selbstorganisiertes Partikelwachstum in seinen Eigenschaften beeinflusst, sondern es wirkt sich auch auf die plasmonische Partikelresponse aus und erfüllt insbesondere bei Silberpartikeln zusätzlich eine Schutzfunktion [Katz011, Katz012, Bern015, Nauj015, Schm015_2, Hill007]. Nicht nur die Art des Matrixmaterials sondern auch das Abscheidungsverfahren spielt eine entscheidende Rolle für die sich ausbildenden plasmonischen Eigenschaften der eingebetteten NP. Diese Einflussfaktoren von kristallinen und amorphen Matrizen wie Al_2O_3 , Si_3N_4 , ZnO , SiO_2 , SrTiO_3 und $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf die speziellen Eigenschaften der NP und umgekehrt, sowie die zu Grunde liegenden physikalischen Prozesse, werden in **Kapitel 6** näher betrachtet.

Der Einsatz der hergestellten Strukturen erlaubt beispielsweise die Entwicklung neuer ultrasensitiver und/oder robuster Bio-Assays für die Anwendung in den Lebenswissenschaften. Ausgehend von den grundlegenden Betrachtungen und den material-basierten Ergebnissen werden im **Kapitel 7** zwei neuartige, innovative hybride Sensorplattformen für den Einsatz in

der Biophotonik vorgestellt, welche eine Synthese zwischen nano-, mikro- und makroskali- gen Komponenten darstellen. Die Implementierung von Nanopartikeln in diese sensitiven optischen Resonator-Konfigurationen [Schm009, Schm014_1, Zeun014, Chem016] wird bezüglich der Applikation mit dazugehörigen Vor- und Nachteilen und der Wechselwirkungs- mechanismen diskutiert.

2 Grundlegende Betrachtungen zur Oberflächen- und Nanopartikelplasmonik

Das große Gebiet der Plasmonik hat in den letzten Jahrzehnten insbesondere durch die Entwicklung der Metall-Nanopartikel-Plasmonik und/oder durch die Nutzung von Nanostrukturen unter Licht-Materie-Wechselwirkung in den verschiedensten Applikationsbereichen stark an Bedeutung gewonnen. Hierbei spielt u.a. die Entwicklung von Sensormethoden auf der Basis von plasmonischen Effekten insbesondere für die Analytik von Biomolekülen eine große Rolle [Lind012, Lied983, Maie007, Haes004, Will007, Jain007, Zaya005]. Die Entwicklung von Sensorbauelementen für diese Zwecke umfasst einen großen Bereich der Spektroskopie, der auf dem Nachweis von Oberflächenplasmonresonanzen (SPR - surface plasmon resonance) und Lokalisierten Oberflächenplasmonresonanzen (LSPR - localized surface plasmon resonance) basiert. Die Ausbildung von Oberflächen Plasmon-Polaritonen (SPP - surface plasmon polariton) oder die Anregung von Nanopartikel Plasmonen (LSP - localized surface plasmon) sind weitestgehend mit der Interaktion von Valenzelektronen in Metallen unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung verbunden und können ähnlich den Ladungsdichteschwankungen eines freien Elektronengases [Raet980, Raet988] beschrieben werden. Eigenschaften des Materials selbst, die Umgebung und/oder strukturelle Besonderheiten wie Geometrie oder Morphologie beeinflussen diese Oszillationen. In den folgenden Kapiteln soll auf die Beschreibung von SPP und LSP sowie auf die Eigenschaften der Materialien, in denen diese Effekte erzeugt werden können, näher eingegangen werden.

2.1 Der Effekt der Oberflächenplasmonik

2.1.1 Beschreibung von Oberflächenplasmonen

Die optischen Eigenschaften von Metallen, welche durch die frequenzabhängige, komplexe dielektrische Funktion beschrieben werden können, werden bestimmt durch das Vorhandensein von freibeweglichen Ladungsträgern im Leitungsband und durch eine mögliche Anregung von Interbandübergängen bei Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung. Die kollektive Oszillation dieser freibeweglichen Ladungsträger, bzw. deren Dichteschwankung, wird als Plasmon bezeichnet. Oberflächen-Plasmonen (SP) beschreiben somit Elektrodichteschwankungen, hier in einem Metall an der Grenze zu einem Dielektrikum, die an ein äußeres evaneszentes elektromagnetisches Feld gekoppelt sind, unter bestimmten resonanten Voraussetzungen angeregt werden können und entlang der Grenzfläche der beiden Medien (Dielektrikum oder Luft und Metall) propagieren (Abbildung 1(a)) [Barn003, Pita007, Maie007]. Dem Oberflächenplasmon läßt sich als Quasiteilchen eine Energie und ein Impuls zuordnen und wird bei Kopplung eines Systems aus Schwingung und Lichtwelle als Oberflä-

chen-Plasmon-Polaritonen (SPP) bezeichnet. Diese Oberflächen- Plasmon-Polaritonen sind also propagierende evaneszente Wellen, die sich bei idealen Oberflächen als nichtstrahlende SPP ausbilden. Die Elektronendichte \tilde{n} wird definiert durch den Dichteparameter r_s mit:

$$r_s = \frac{\sqrt[3]{\frac{3}{4}\pi\tilde{n}}}{a_0} \quad (1)$$

mit $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ (Bohrscher Radius) [Pita007]. Der Dichteparameter liegt für Metalle zwischen 2 und 6 und somit die Plasmon-Energien $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\left(\frac{\tilde{n}e^2}{m_e\epsilon_0}\right)}$ im Bereich von 10 eV mit Frequenzen im sichtbaren Spektralbereich [Pita007, Hong012].

Ausgangspunkt für die Beschreibung der SPP-Bedingung, dementsprechend für die Propagation von SP entlang einer Grenzfläche, sind die Maxwellgleichungen [Pita007]:

$$\nabla \times H_i = \frac{\epsilon_i}{c} \frac{\partial}{\partial t} E_i \quad (2)$$

$$\nabla \times E_i = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} H_i \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon_i E_i) = 0 \quad (4)$$

$$\nabla \cdot H_i = 0. \quad (5)$$

Hierbei ist i der Index für die Medien, mit $i = 1$ (Metall) für das Medium $z < 0$ und $i = 2$ (Dielektrikum) für $z > 0$, wenn $z = 0$ die Grenzfläche zwischen den Medien ist (Abbildung 1(a)). Die x -Achse sei in den nachfolgenden Betrachtungen die Ausbreitungsrichtung der propagierenden Welle und die z -Achse die Richtung der Eindringtiefe in die Medien. Für das äußere Feld können die elektrische und magnetische Feldstärke wie folgt geschrieben werden:

$$E_i = (E_{ix}, 0, E_{iz}) e^{i(k_{ix}x \pm k_{iz}z - \omega t)} \quad (6)$$

$$H_i = (0, H_{iy}, 0) e^{i(k_{ix}x \pm k_{iz}z - \omega t)} \quad (7)$$

Mit den Gln. (2)-(7) erhält man die Bedingung für die Ausbildung von Oberflächen Plasmonen, gegeben durch den Wellenvektor:

$$k_x(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}, \quad (8)$$

mit ω -Frequenz des einfallenden Lichtes, ϵ_1 - komplexe Permittivität des Metalls ($\epsilon_1 = \epsilon_1' + i\epsilon_1''$), ϵ_2 - Permittivität des Dielektrikums, welche allgemein ebenfalls komplexwertig ausgedrückt wird. Wenn das umgebende Medium Luft ist, gilt $\epsilon_2 = 1$. Auf die gesamte Herleitung und Fallunterscheidungen kann hier nicht weiter eingegangen werden, sondern es wird an dieser Stelle auf die Literatur z.B. [Pita007] verwiesen. Im einfachsten zu be-

schreibenden Fall wird angenommen, dass das die Schicht umgebende isolierende Dielektrikum einen konstanten positiven Realteil von ε_2 besitzt und nicht absorbierend ist. Das Metall sollte einen negativen Realteil ($\varepsilon_1' < 0$) aufweisen. Dies ist für Frequenzen unterhalb der Plasmon-Frequenz ω_p des Bulk-Materials u.a. in dem im Weiteren betrachteten System Luft-

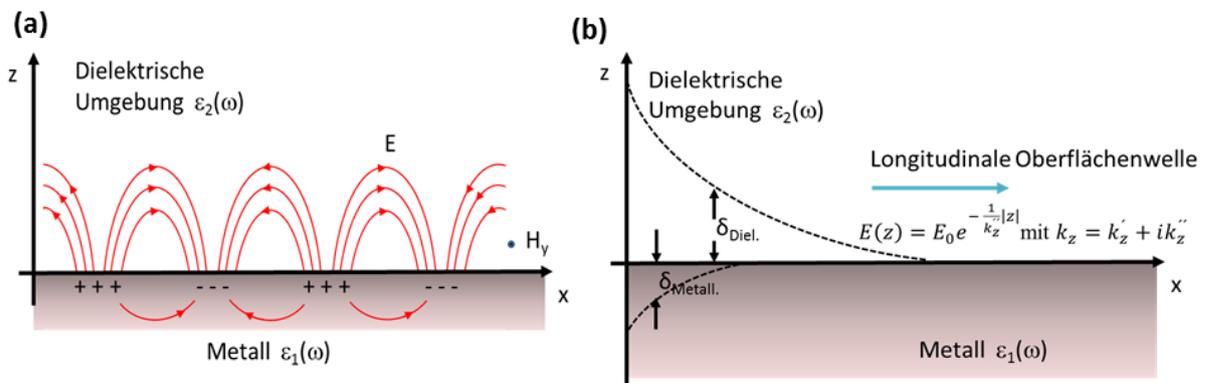


Abbildung 1: (a) Grafische Darstellung der elektromagnetischen Felder für SPs, die entlang einer Oberfläche propagieren; (b) Darstellung der Eindringtiefe und Propagationslänge. E_i fällt exponentiell in z -Richtung ab. + und – sind Bereiche mit höherer und geringerer Elektronendichte \tilde{n} .

Gold/Silber gegeben und stellt eine Bedingung für die Existenz von SPP dar.

Bei realen Oberflächen, die durch eine gewisse Rauheit, Korngrenzen oder durch eine Oberflächenstruktur geprägt sind, müssen Dämpfungsmechanismen beachtet werden, die zu einem Zerfall der propagierenden Welle (Abbildung 1(b)) führen. Hierbei unterscheidet man zwei Dämpfungsmechanismen, die nicht-strahlende und die strahlende Dämpfung, die für die Lebensdauer der Oberflächenplasmonen verantwortlich zeichnen. Ein Dämpfungsweg ist dabei z.B. ein inelastischer Elektronen-Elektronen-Streuprozess, der die Schwingungsenergie in Wärmeenergie überführt (Intra- oder Interbandübergänge). Ein eventuell gebildetes Elektronen-Loch Paar kann strahlend unter Abgabe eines Photons oder nicht-strahlend über Energieeintrag ins Gitter zerfallen. Der strahlende Dämpfungskanal, also das Abstrahlen von Photonen, spielt insbesondere bei strukturierten Oberflächen oder direkt bei der Partikelplasmonik eine Rolle. Weiterhin kann eine Anregung von SPP nur unter bestimmten Einfallswinkeln erfolgen, da dazu eine Phasenanpassung der Oszillationen (Resonanzen) in den Medien realisiert werden muss.

Damit ergeben sich zwei wichtige Parameter für die Beschreibung des SPR-Prozesses, die Eindringtiefe ins Metall und in das Dielektrikum sowie der Propagationsweg entlang der Grenzfläche. Die Eindringtiefe (δ_z)¹ für das System Luft/Metall ist gegeben durch:

$$\delta_{iz} = \frac{1}{|k_{iz}''|} \quad (\text{Metall: } i=1; \text{ Dielektrikum: } i=2) \quad (9)$$

¹ https://www.photonics.ethz.ch/fileadmin/user_upload/Courses/NanoOptics/plasmons2.pdf

$$\text{mit } k_{1z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2}{(\varepsilon_1+1)}} \text{ und } k_{2z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_1+1}}$$

und ist für das Metall ($\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1''$) und das Dielektrikum ($\varepsilon_2 = 1$) verschieden. Beide Felder $E(z)$ fallen exponentiell in z -Richtung ab und haben evaneszenten Charakter. Die Propagationslänge (δ_{SPP})¹ [Barn003] ist für dieses System gegeben durch:

$$\delta_{SPP} = \frac{1}{2k_x''} \sim \frac{(\varepsilon_1')^2}{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \varepsilon_1} \text{ mit } \omega = 2\pi \cdot \nu, (\nu - \text{Frequenz}). \quad (10)$$

Der Quotient

$$Q = \frac{(\varepsilon_1')^2}{\varepsilon_1} \quad (11)$$

ist dabei ein Ausdruck für die Güte (Q -Faktor) einer Schicht bezüglich der Ausbreitung einer SPP Welle und proportional zur Propagationslänge.

2.1.2 Optische Eigenschaften plasmonisch aktiver Materialien und Schichten

Für die Nutzung von Metallschichten in plasmonischen Anordnungen und Devices sind die beiden Größen Eindringtiefe und Propagationslänge und letztendlich auch der Q -Faktor der Metallschicht von besonderer Bedeutung (siehe Kap. 2.1.1). Da diese Größen von der dielektrischen Funktion des Metalls abhängen, werden sie über den Real- und Imaginärteil der komplexen Brechzahl n' ermittelt.

$$\varepsilon_1(\lambda) = \varepsilon_1'(\lambda) + i\varepsilon_1''(\lambda) \quad (12)$$

$$\varepsilon_1'(\lambda) = n^2(\lambda) - \kappa^2(\lambda); \quad \varepsilon_1''(\lambda) = 2 \cdot n(\lambda) \cdot \kappa(\lambda) \quad (13)$$

ε_1' beschreibt hierbei, wie stark das Material polarisierbar ist und bestimmt damit die Lage der Resonanz. ε_1'' hingegen ist Ausdruck für die Verluste im Material (Absorption, Streuung). Der Wechsel von einer frequenz- zur wellenlängenabhängigen Darstellung der komplexen dielektrischen Funktion in den Gln. (12)-(13) liegt darin begründet, dass die Wellenlänge λ , welche über $\lambda = 2\pi c/\omega$ mit der Frequenz verknüpft ist, in den Experimenten als Messgröße genutzt wird.

Gerade bei dünnen Schichten kann man unter Berücksichtigung der Abscheideverfahren und -parameter jedoch nicht davon ausgehen, dass sich perfekt glatte Oberflächen bilden. Jede Störung blockiert die Wellenausbreitung und äußert sich in einer Dämpfung der SP Welle. Mit definierten Strukturen können aber auch Felder punktuell gezielt verstärkt werden. Man kann also davon ausgehen, dass die Morphologie der Oberflächen für die Ausbreitung ent-

scheidend ist, damit aber auch die Mikrostruktur der Schicht [Polo008, Stan012]. Deshalb besteht das experimentelle Ziel darin, Schichten herzustellen, die im günstigsten Fall einkristallin sind und eine besonders glatte Oberfläche aufweisen.

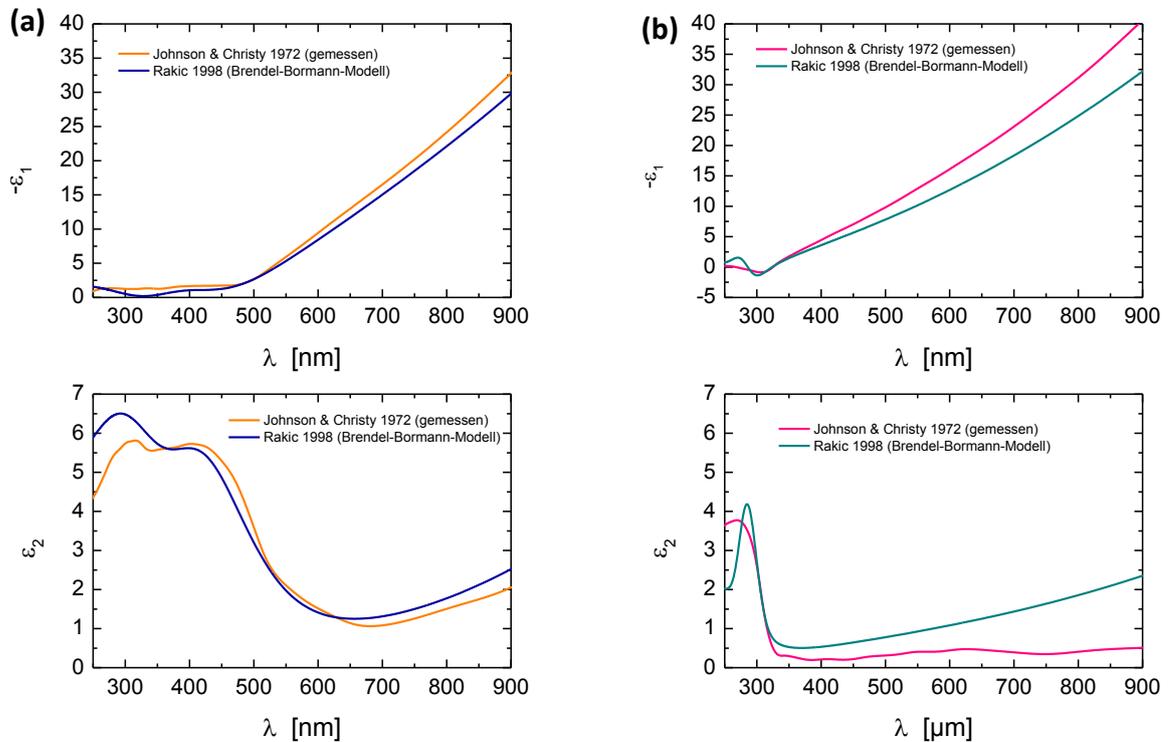


Abbildung 2: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von **(a)** Gold und **(b)** Silber.

In der vorliegenden Arbeit werden die Materialien Gold und Silber untersucht, da beide Materialien einen negativen Realteil der dielektrischen Funktion haben und somit zur Anregung von SP genutzt werden können. In Abbildung 2 [Raki998, John972] sind sowohl gemessene als auch modellierte dielektrische Funktionen aus der Literatur² dargestellt. Weitere Beispiele können z.B. in [Olmo012, Barn003] nachgelesen werden. Die eigentlichen optischen Messgrößen sind n und k . Daraus bestimmen sich die Werte für ϵ_1 und ϵ_2 entsprechend Gl. (13). Da Gold inert und affin zu Biomolekülen ist, ist dieses Edelmetall auch von besonderem Interesse bezüglich der Analyse von Spezies wie Proteine, Pilze, DNA oder Bakterien. Silber hingegen zeigt Oberflächen-Plasmon-Resonanzen für Wellenlängen kleiner 500 nm, ist aber sehr reaktionsfreudig mit der Umgebung insbesondere gegenüber Sauerstoff und deshalb ohne Schutzschicht nicht langzeitstabil.

² <https://refractiveindex.info/>

2.2 Beschreibung lokalisierter Oberflächenplasmonen

2.2.1 Darstellung des Effektes

Die lokalisierten Oberflächen-Plasmonen (localized surface plasmon - LSP) werden in Metall-Nanopartikeln (MNP) ebenfalls unter Einfluss eines elektromagnetischen Feldes angeregt und als kollektives Schwingen von freien oder gebundenen Ladungsträgern (Elektronen) betrachtet (Abbildung 3). Hierbei ist der Anregungswinkel für den Lichteinfall nicht von Bedeutung für die Anregung der Ladungsträgeroszillationen. Diese lokalisierten Plasmonen bilden im Gegensatz zu den SPP in Schichten keine propagierende Welle aus. Rückstellkräfte wirken auf diese Oszillation so ein, dass bei Erreichen einer Resonanzfrequenz eine Feldverstärkung sowohl im Nanopartikel als auch im Nahfeld außerhalb des Partikels erzeugt wird.

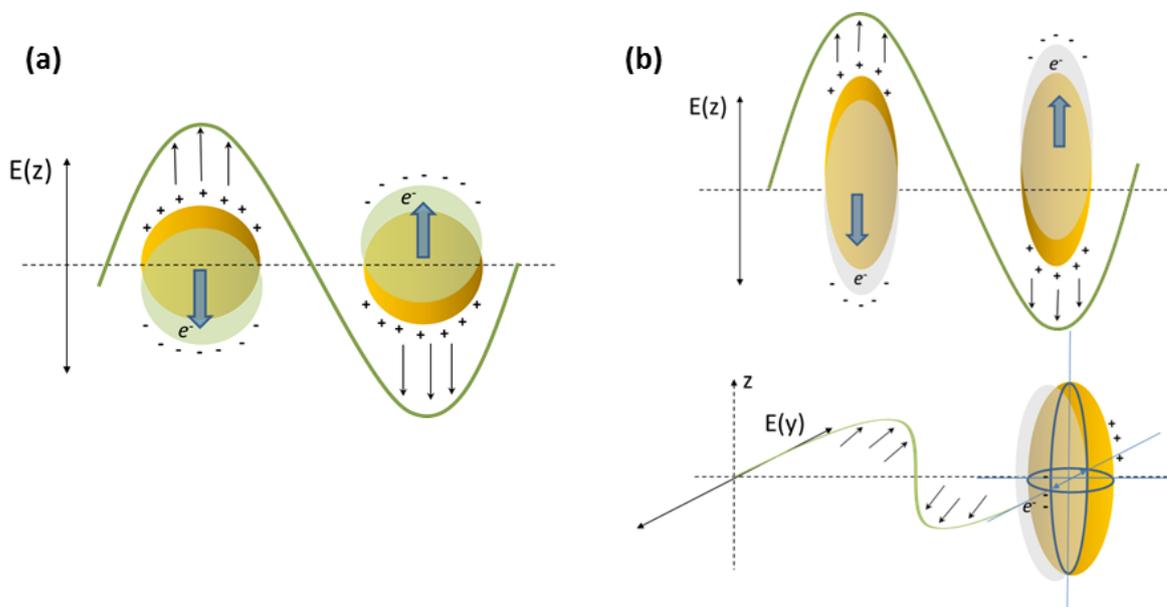


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Elektronendichte-Oszillationen einer Kugel **(a)** als einfachste symmetrische Form und eines Ellipsoides **(b)** mit den entsprechenden Hauptachsen, Verschiebung der Ladungsträgerwolke.

Eine quasi-statische Beschreibung der lokalisierten Oberflächen-Plasmonen ist gültig für Partikel mit sehr kleinen Dimensionen, also für Partikel mit einem Durchmesser d klein gegenüber der eingestrahlten Wellenlänge [Bohr983, Krei995, Maie007] bzw. im Bereich der Eindringtiefe ($d/2 \approx 0.1 \cdot \lambda$) sowie für Partikel, die von der Kugelform abweichen. Ein MNP kann unter dieser Voraussetzung als ein idealer Dipol betrachtet werden. Multipole werden dabei vernachlässigt. Unter Einfall einer ebenen elektromagnetischen Welle wird ein oszillierendes Dipolmoment induziert.

Für Partikel dieser Größe können die Wirkungsquerschnitte von Streuung, Absorption und Extinktion, d.h. das Verhältnis von gestreuter und absorbiertes zur eingestrahlten Intensität,

unter Verwendung eines quasi-statischen Modells auf Basis der Rayleigh-Streuung analytisch bestimmt werden [Krei995, Chri011]:

$$C_{sca,l}(\omega) = \frac{k^4(\omega)}{6\pi} |\alpha_l(\omega)|^2, \quad C_{abs,l}(\omega) = k(\omega) \text{Im}[\alpha_l(\omega)], \quad (14)$$

$$C_{ext,l}(\omega) = C_{sca,l} + C_{abs,l}(\omega).$$

Hierbei ist $k(\omega)$ der Wellenvektor und $\alpha_l(\omega)$ mit

$$\alpha_l(\omega) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_2(\omega)a_x a_y a_z}{3} \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_2(\omega) + L_l[\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)]} \quad (15)$$

bezieht sich auf die Polarisierbarkeit der MNP. Aus diesem Zusammenhang ist ersichtlich, dass die Resonanzbedingung erfüllt ist, wenn der Nenner $\epsilon_2(\omega) + L_l[\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)]$ gegen 0 geht. Somit ist die Resonanzfrequenz von der komplexen Permittivität des Metalls und des Dielektrikums abhängig. Weiterhin spielt der geometrieabhängige Depolarisationsfaktor L_l :

$$L_l = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(a_l^2 + u) \sqrt{(u + a_x^2)(u + a_y^2)(u + a_z^2)}}, \quad (16)$$

mit $l \in x,y,z$ (Hauptachsenrichtungen) und $u \in \xi,\eta,\zeta$ (elliptische Koordinaten) [Bohr983, Pets011], der sich auf die drei Halbachsen des Ellipsoids (a_x, a_y, a_z) in x, y und z - Richtung bezieht, eine Rolle für die Lage der Resonanzfrequenz in der spektralen Analyse [Chri011]. Dieser Faktor wird eingeführt, um den Idealfall einer Kugel auf ein Sphäroid zu erweitern. Im Falle einer Kugel sind alle Achsen gleich groß – ein Sphäroid besitzt zwei gleiche Hauptachsen.

Für kugelförmige NP beliebiger Größe kann auch die Mie-Streuung zur Beschreibung herangezogen werden [Kell003]. Die Anwendung der Mie-Theorie resultiert unter diesen Randbedingungen in einer einfachen aber exakten Lösung der Maxwell-Gleichungen. Sind Aussagen zu beliebig geformten NP gefragt, wie sie durch Lithographie-Prozesse erzeugt werden können, oder hat man komplexere Umgebungsmedien bzw. elektromagnetische Kopplungsmechanismen, braucht man eine Theorie, welche die Elektrodynamik der NP beschreibt.

2.2.2 Einfluss von Material, Geometrie und Umgebungsmedium auf die Resonanzen von separierten Nano-Partikeln und -Strukturen

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Oszillationen bzw. die Schwingungsfrequenzen sind durch die Permittivität $\epsilon_l(\omega)$ vom Material der Metall-Nanopartikel (MNP) abhängig, von deren Form und der Größe der MNP (L_l), ebenso aber auch über die Permittivität

$\epsilon_2(\omega)$ vom umgebenden Medium. Verschiedene Dämpfungsprozesse wie eine Brechzahländerung des umgebenden Mediums oder Wechselwirkungen zwischen dicht nebeneinander liegenden MNP habe zusätzlich Einfluss auf die sich ausbildenden lokalisierten Oberflächen Plasmonen-Resonanzen (LSPR).

Als MNP-Materialien kommen, wie schon in den vorhergehenden Kapiteln ausgeführt, meist die Metalle Gold und Silber in Betracht. Für plasmonische Devices wurden aber auch schon Metalle wie Aluminium oder Kupfer mit ihren entsprechenden Eigenschaften eingesetzt [Knig014, Chan007]. In verschiedenen Anwendungen werden aber auch eine Kombination von dielektrischen und metallischen Materialien in einem Nanopartikel, sogenannte core shell – Nanopartikel [Chaf014, Zhan015], eingesetzt. Für die weiteren Untersuchungen von Nanopartikeln und Nanostrukturen im Rahmen dieser Arbeit wird insbesondere Gold verwendet, da auch hier das inerte und bioaffine Verhalten des Materials von Nutzen ist. Silber hingegen bildet in der LSPR-Mikroskopie stärkere Resonanzbanden aus, reagiert aber mit der Umgebung, insbesondere mit Sauerstoff. In diesem Fall kann man durch Einbettung der Silber-NP in eine schützende Festkörpermatrix diesen Effekt reduzieren.

Für die Materialien Gold und Silber kann man die fundamentale Dipolresonanz im sichtbaren

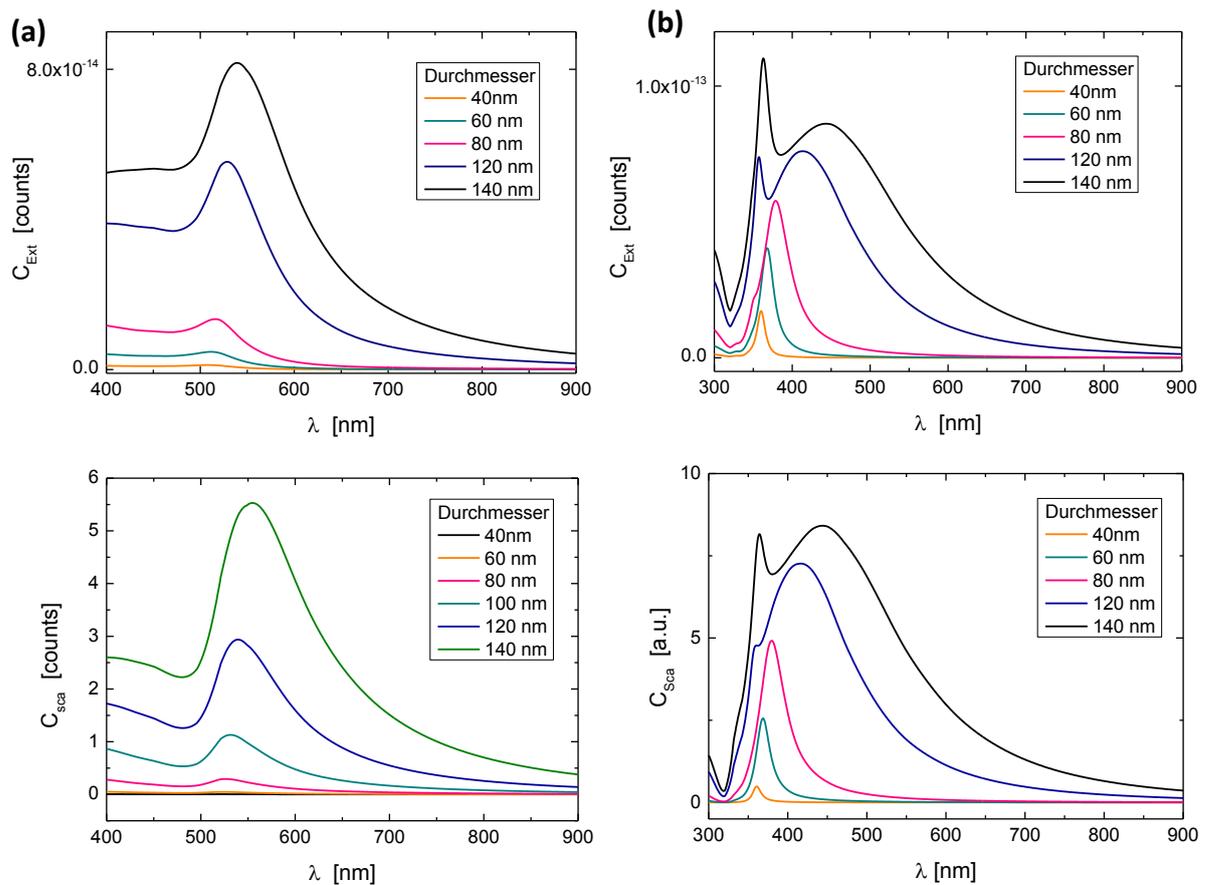


Abbildung 4: Auf Basis der Mie-Theorie berechnete Extinktions- und Streulichtspektren für Gold (a) und Silber-NP (b); Variation von NP-Durchmesser, Umgebung: Luft.

Spektralbereich erwarten. Dies zeigen auch die berechneten Extinktions- und Streuspektren³ für beide Materialien in Abhängigkeit von der NP-Größe in Abbildung 4. Für sehr kleine Partikel tritt nur diese Dipol-Mode auf, die sich aber mit zunehmendem NP-Radius zu größeren Wellenlängen verschiebt und gleichzeitig verbreitert. Zusätzlich zu dieser Rot-Verschiebung dieses Dipols bilden sich aber auch unter Zunahme des Radius höhere Moden (z.B. Quadrupol- oder Octupol-Resonanzmoden) bei kleineren Wellenlängen bzw. höheren Frequenzen aus. Dies ist insbesondere für Silber in Abbildung 4b deutlich zu erkennen. Dort zeigen sich signifikante Multipolresonanzen bei kleinen Wellenlängen schon bei NP-Durchmessern ab 60 nm als Schulter im Spektrum. Die Spektren der Gold-NP sind im Bereich $\lambda < 500$ nm von Interbandübergängen gekennzeichnet [Zhu012], welche von der NP-Größe abhängen. Die Lage und Form der Resonanzen wird nicht nur durch die Größe der NP selbst beeinflusst, sondern auch durch die Geometrie. Ändert man z.B. eine Achse einer Kugel, so dass ein Ellipsoid entsteht, kann man eine Rotverschiebung des Resonanzpeaks beobachten. Dies wurde

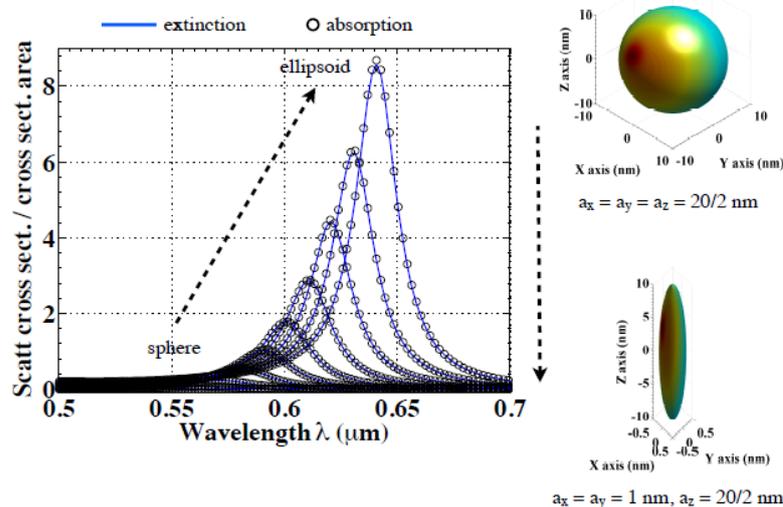


Abbildung 5: Geometrische Dispersion, mit quasistatischer Näherung berechnete Streulichtspektren für Gold-NP bei Variation einer Achse, Umgebung: Luft [Chri011].

für eine Sphäre (Au) in [Chri011] mit dem quasi-statischen Modell Gln. (14)-(16) berechnet (Abbildung 5). Bei symmetrischen aber nicht-sphärischen Partikeln ist die Polarisationsrichtung des Anregungslichtes zu beachten, da für jede Achsenrichtung wie z.B. beim Ellipsoid die jeweilige Resonanz eine andere Lage besitzt. Durch Überlagerung verschiedener Resonanzen bei Verwendung verschiedener Geometrien wie Kuben, Dreiecke, Pyramiden [Petr011] ergeben sich entsprechende, sich überlagernde Resonanzpeaks.

Das die NP umgebende Medium ist ein weiterer Faktor, der die Lage der Resonanzfrequenz und die Breite der LSPR-bande bestimmt. Man muss in diese Betrachtungen auch den Ein-

³ Berechnet mit dem Programm MiePlot, www.philiplaven.com.

fluss von Substraten auf die Plasmonresonanz einbeziehen. Diese Abhängigkeit wird insbesondere genutzt, um zum einen ein definiertes Verschieben der Resonanz der Plasmonenbanden zu realisieren, aber auch, um in der biomolekularen Anwendung das Bindungsverhalten eines biologischen Moleküls nachzuweisen.

In Abbildung 6 sind beide Anwendungsmöglichkeiten dargestellt. Die Plasmon-Bande eines kugelförmigen Au-NP bei Änderung der Umgebungsbrechzahl von $n_{\text{Luft}} = 1$ auf $n_{\text{SrTiO}_3} = 2.4$

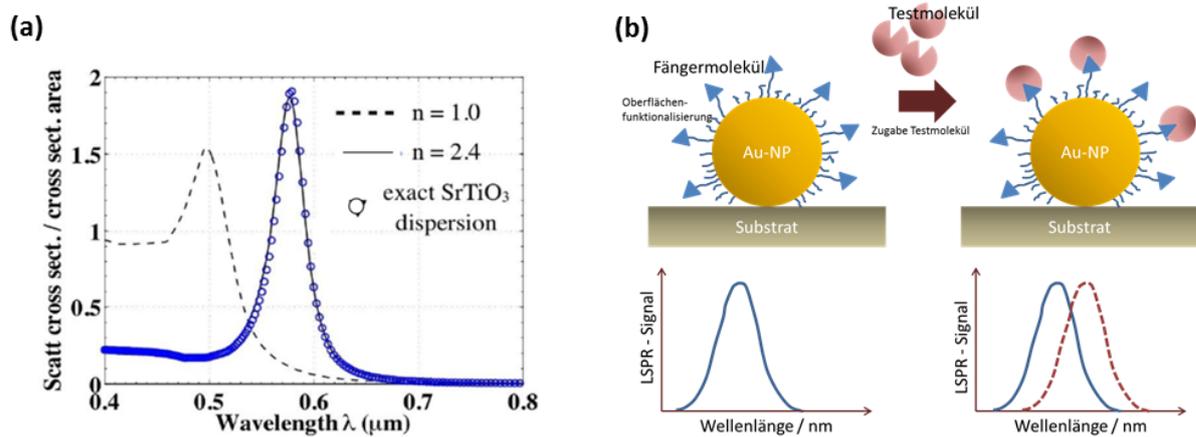


Abbildung 6: (a) Mit der quasi-statischen Näherung berechnete Streulichtspektrn eines Gold-NP bei Variation des Umgebungsmediums, Luft: $n = 1 \rightarrow \text{SrTiO}_3$: $n = 2.4$ [Chri011]; (b) Schematische Darstellung des Messprinzips zum Bindungsverhalten von Biomolekülen.

[Chri011] z.B. durch eine Einbettungsmatrix verschiebt sich um 80 nm und der Einfluss eines bindenden Biomoleküls an ein Au-NP auf die Lage der Plasmonresonanz. Hieraus ergibt sich die Messmethode des biologischen Bindungsnachweises.

2.2.3 Wechselwirkung von Clusterstrukturen

Bisher wurden nur die propagierenden Elektronendichteoszillationen in Goldschichten und die Anregung dieser Oszillationen in einzelnen NP betrachtet. In dieser Arbeit werden aber nicht nur isolierte Einzelpartikel und perfekt glatte Oberflächen verwendet sondern insbesondere strukturierte Oberflächen und große bzw. kleine Einzelpartikelstrukturen, die durch Selbstorganisation entstehen. In beiden Fällen existieren keine isolierten Dipole. Bei Anregung von MNP geht man davon aus, dass sich in der direkten Umgebung die elektrische Feldstärke um ein mehrfaches der einfallenden Welle erhöht. Felder von NP, deren Abstand kleiner als der Partikeldurchmesser wird, beeinflussen sich. Auf Grund dieser Kopplung der Plasmonresonanzen entstehen Streu- bzw. Extinktionsspektren, die durch Mehrfachpeaks gekennzeichnet sind. Bei sehr kleinen NP, ergibt sich unter Nutzung der Quasistatischen Näherung ein Doppelpeak-Spektrum, wie es in Abbildung 7 zu sehen ist [Chri011]. Mit stärker

werdender Kopplung verschiebt sich das Spektrum zu höheren Wellenlängen und die Peaklage verändert sich.

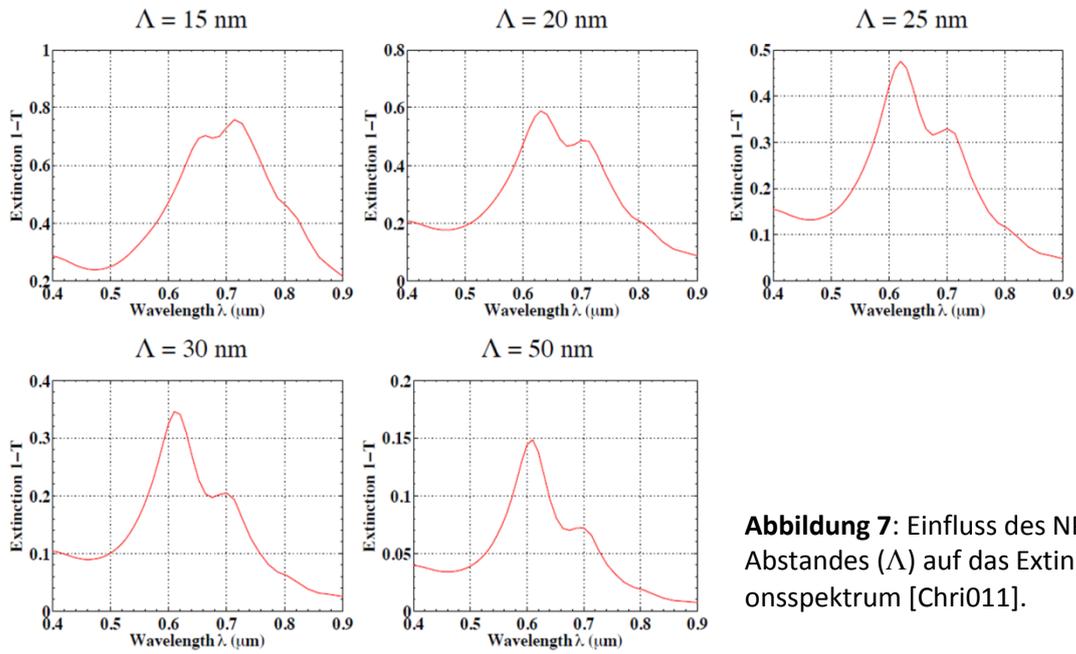


Abbildung 7: Einfluss des NP-Abstandes (Λ) auf das Extinktionsspektrum [Chri011].

3 Optische Nachweis- und Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die zur Charakterisierung und Eigenschaftsbestimmung der hergestellten plasmonisch aktiven Schichten und Partikel verwendeten optischen Nachweismethoden kurz vorgestellt. Es wird auf die wichtigsten Analysetechniken eingegangen, welche am IPHT zur Verfügung standen und nur die optische Response des untersuchten Probenmaterials beschreiben.

3.1 Ellipsometrische Charakterisierung von plasmonisch aktiven dünnen Schichten

Ellipsometrische Untersuchungen geben Auskunft über den Aufbau und die Materialeigenschaften einer Schicht und damit über die optischen Eigenschaften bzw. die optische Qualität. Das Verfahren zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex $n'(\lambda)$ und $\varepsilon_i(\lambda)$ der komplexen dielektrischen Funktion beruht auf der Auswertung des sich ändernden Polarisationszustandes einer einfallenden Welle bei Reflexion an einer oder mehreren Grenzflächen [Aza987, Bocc993, Fuji007]. Das einfallende linear polarisierte Licht mit s - und p -Polarisation wird an den Grenzflächen eines Materialsystems entsprechend dem Fresnel'schen Brechungsgesetz in Abhängigkeit von $n(\lambda)$ und $\kappa(\lambda)$ reflektiert (Abbildung 8). Die reflektierten

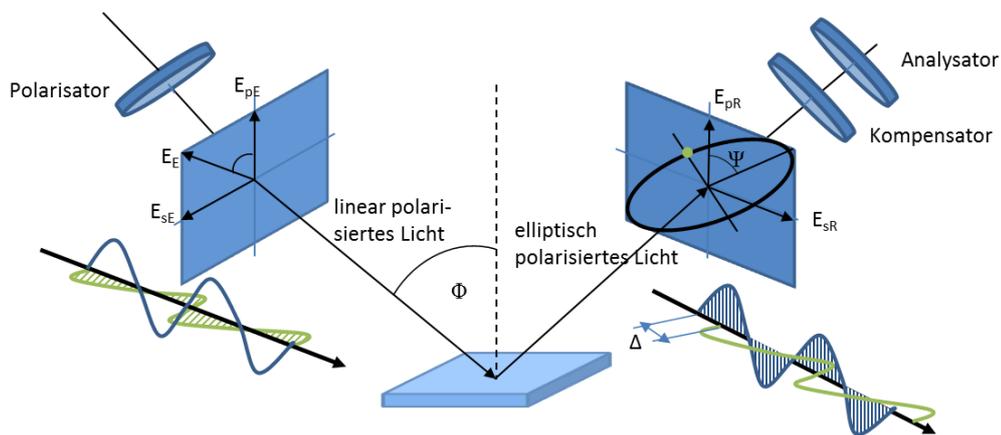


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Messprinzips für Ellipsometermessungen.

Anteile interferieren und die Änderung der Phasen- und Amplitudenbeziehungen des resultierenden elliptisch polarisierten Lichtes werden als Funktion der Wellenlänge gemessen. Daraus wird der Verlauf, der sogenannten ellipsometrischen Winkel Δ und Ψ , ermittelt. Dabei gibt Δ die Differenz des Gangunterschiedes von parallel zu senkrecht polarisierten Teil-

strahlen des reflektierten (δ_1) und des einfallenden (δ_2) Lichtes wieder und wird wie folgt beschrieben:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 = (\varphi_{1p} - \varphi_{1s}) - (\varphi_{2p} - \varphi_{2s}). \quad (17)$$

$\tan \psi$ ist ein Maß für die Änderung des Amplitudenverhältnisses des parallelen und senkrechten Anteils des reflektierten Lichtes ($|E_{pR}|, |E_{sR}|$) in Bezug zum einfallenden Licht ($|E_{pE}|, |E_{sE}|$) entsprechend Abbildung 8:

$$\tan \Psi = \frac{\frac{|E_{pR}|}{|E_{pE}|}}{\frac{|E_{sR}|}{|E_{sE}|}} \quad (18)$$

Daraus ergibt sich unter Einführung der komplexen Reflexionskoeffizienten für die senkrechte und parallele Polarisation (R_p) und (R_s) die ellipsometrische Grundgleichung:

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = R_p / R_s \quad (19)$$

Mit diesen wellenlängenabhängigen Phasen- und Amplitudeninformationen lassen sich der komplexe Brechungsindex $n'(\lambda) = n(\lambda) + i\kappa(\lambda)$ ($n'(\lambda)^2 = \varepsilon(\lambda)$) und damit die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon'(\lambda) + i\varepsilon''(\lambda)$ mit $\varepsilon'(\lambda) = n^2(\lambda) - \kappa^2(\lambda)$ und $\varepsilon''(\lambda) = 2 \cdot n(\lambda) \cdot \kappa(\lambda)$ (siehe Gl. (13)) ermitteln.

Der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind nicht unabhängig voneinander, sondern lassen sich über die Kramers-Kronig-Relation ineinander überführen. Für einschichtsysteme und sehr glatte Schichten kann die sogenannte „pseudo-dielektrische Funktion“ direkt aus den Messungen bestimmt werden. Hat man ein Mehrschichtsystem vorliegen, können die optischen Parameter mittels wählbarer Modelle angepasst und simuliert werden. Abhängig von der Größe und Art der Absorption im betrachteten Wellenlängenbereich (z.B. Inter-oder Intradbandübergänge, geringe Absorption für Dielektrika und Halbleiter bei Photonenenergien unterhalb der Bandlücke) oder von der Homogenität des Materials (z.B. raue Oberflächen) werden häufig das Cauchy-Modell, das Tauc-Lorentz-Modell, das Drude Modell oder die Brendel-Bormann Methode genutzt bzw. eine EMA (Effective Media Approximation) z.B. die Maxwell-Garnet- oder Bruggemann-EMA zur Analyse herangezogen. Die EMA wird hauptsächlich eingesetzt, wenn besonders raue Ober- oder Grenzflächen bzw. Gemische mit körniger Struktur beschrieben werden sollen. Diese Schichten gehen in die Rechnungen mit einem effektiven Brechungsindex ein. Für transparente Medien werden für die Ermittlung des Brechungsindex meist die Cauchy – oder Sellmeier Beziehung eingesetzt. Materialien mit einem absorbierenden Wellenlängenbereich haben sowohl einen Real- als auch Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Hier wird mit z.B. mit dem Lorentz-Oszillator-Modell oder dem Drude-Modell gearbeitet. Das Tauc-Lorentz-Modell enthält zusätzlich Terme zur Bandlückenbeschreibung, welche für halbleitende Materialien unverzichtbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der „Pseudo-dielektrischen Funktion“, der Brendel-

Bormann Methode und der Maxwell-Garnet-EMA gearbeitet [Tomp005]. Eine eindeutige Bestimmung der optischen Konstanten $n(\lambda)$ und $\kappa(\lambda)$ ist jedoch nur möglich, wenn z.B. die Dicke der Schichten über vorangegangene Schichtdickenmessungen sehr genau bekannt ist, da letztendlich der optische Weg $n \cdot d$ in die Messungen eingeht und beide Größen die Genauigkeit der Kurvenanpassung bestimmen, was eine gewisse Grenze aufzeigt. Da Ellipsometermessungen aber von der Intensität unabhängig sind, bedeutet dies wiederum einen großen Vorteil gegenüber anderen Verfahren [Fuji007]. Im Rahmen der Arbeit wurde ein spektroskopisches Ellipsometer (SE850, SENTECH) verwendet, welches sowohl den Einfallswinkel als auch die Wellenlänge variiert und so im Allgemeinen eine verbesserte Anpassung der Materialparameter ermöglicht.

3.2 Anregungs- und Nachweiskonfigurationen von Oberflächenplasmonen

Wie in den Grundlagen dargestellt können Oberflächen-Plasmonen-Polaritonen entlang einer Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Dielektrikum sowohl in x- als auch in y-Richtung propagieren. Dieser Prozess wird stark von der Qualität der Oberfläche beeinflusst. Somit kann die Propagationslänge einige 10 bis 100 μm betragen und mit einer Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in z-Richtung ins Metall von bis zu einigen 100 nm [Duyn004, Knol998, Knop993, Broc000] verbunden sein. Nachweisartig ist von Interesse, zum einen die dielektrische Funktion der metallischen Schicht selbst [Kret971] zu bestimmen, zum anderen ist bei Kontakt eines molekularen Materials mit dieser Schicht die Verschiebung der Plasmon-Resonanz zu beobachten [Guo012, Sipo013]. Eine solche Verschiebung kann (a) winkel aufgelöst, (b) als Wellenlängen-Verschiebung spektroskopisch und durch (c) Imaging [Yana014, Patc014, Broc000] nachgewiesen bzw. dargestellt werden.

In allen Fällen beruht der Nachweis auf der Messung der Reflektivität der Metalloberfläche. Im Fall (a) geschieht dies in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bei konstanter Wellenlänge bzw. im Fall (b) in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei konstantem Einfallswinkel. Bei der dritten Methode wird der Einfallswinkel und die Wellenlänge konstant gehalten und die Reflektivität in Abhängigkeit von der Position aufgezeichnet. Dieses Vorgehen entspricht einem

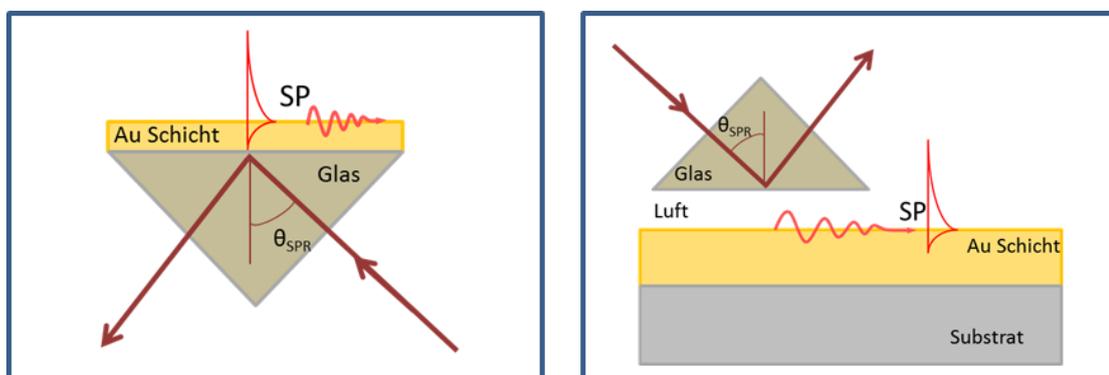


Abbildung 9: Schematische Darstellung des SPR-Messprinzips mit Kretschmann-Raether-Konfiguration (**links**) und Otto-Konfiguration (**rechts**).

sogenannten Mapping. Die Anregung einer Oberflächen-Plasmonen-Resonanz in dünnen Schichten kann nicht durch einfache Beleuchtung der Oberfläche geschehen. Nur eine entsprechende Phasenanpassung zwischen Dielektrikum und Metallschicht führt wie in den Grundlagen dargestellt zu einer evaneszenten Einkopplung des Lichtes mit Propagation. Die Phasenanpassung ist mit einem System Dielektrikum / Metall / Dielektrikum (z.B. Luft) möglich und wird bei der Prismenkopplung (Abbildung 9) von Kretschmann-Raether [Kret968] oder Otto [Otto968] genutzt. In der einfacheren Geometrie, welche von Kretschmann und Raether entwickelt wurde, wird das Metall direkt auf das Prisma aufbracht. Dadurch fehlt die dielektrische Lücke wie in der Otto-Konfiguration und das Metall dient selbst als Tunnelbarriere. Aus diesem Grund muss allerdings diese Metallschicht dünn genug sein (< 50 nm), so dass Oberflächen-Plasmonen an der gegenüberliegenden Grenzschicht Metall-Luft angeregt werden können. Die SPP-Anregung manifestiert sich messtechnisch im Allgemeinen winkelabhängig durch ein Minimum im reflektierten Signal. Entsprechend den optischen Materialkonstanten ist dieses Minimum ausgeprägter oder nicht. Neben der Prismenkopplung existieren weitere Möglichkeiten der Anregung von SPP z.B. durch die Nutzung von SNOM-Spitzen, Beugung an einem Gitter oder Beugung an einer Oberflächenstruktur (NP).

In dieser Arbeit wurde für die Betrachtungen zur Kopplungseffizienz der hergestellten Au Schichten die Otto-Konfiguration verwendet. Dies war notwendig, da die Schichten mit einer Dicke von > 50 nm hergestellt wurden. So konnten die Schichten auch für weitere Analysemethoden genutzt werden. In dieser Konfiguration stellt der Spalt eine evaneszente Tunnelbarriere dar, über die die Oberflächen-Plasmonen an der Grenzfläche Luft/Metall angeregt werden. Das Kritische dieser Anordnung ist die sehr kleine definierte Spaltbreite, die für sichtbares Licht kleiner $2 \mu\text{m}$ betragen muss und häufig schwer zu realisieren ist. Durch Variation des Einfallswinkels erhält man für eine bestimmte Wellenlänge ein Minimum der Reflektivität bei resonanter Einkopplung.

3.3 Anregungs- und Nachweismethode für Nanopartikelplasmonen

Mit Hilfe der Mikrospektroskopie oder der UV/VIS Spektroskopie können die spektralen optischen Eigenschaften wie Transmission, Reflexion oder die Extinktion von NP oder Schichten im Allgemeinen untersucht werden. Durch die Aufspaltung des Lichtes in die spektralen Bestandteile z.B. über Gitterspektrometer wird wellenlängenabhängig nachgewiesen. Mit einem Mikrospektrometer ist man in der Lage sowohl orts- als auch spektralaufgelöst die Probe zu untersuchen. Die Methode basiert auf der Dunkelfeldmikroskopie und wurde vor ca. 100 Jahren durch Siedentopf und Zsigmondy eingeführt [Sied902, Mapp012]. Mit dieser Geometrie kann das Streulicht von Nanopartikeln in Reflexion detektiert werden. In Kombination mit der spektralen Komponente ist die Zuordnung eines Spektrums zu einem einzelnen NP möglich. Die schematische Darstellung des Nachweises der LSPR ist in Abbildung 10 skizziert. In der in dieser Arbeit genutzten Anordnung (AxioImager.Z1, Carl-Zeiss mit Spectra-Pro2300i, Princeton Instruments) wird unpolarisiertes Licht über eine Faser eingekoppelt. Der Anregungsbereich ist abhängig von der verwendeten Fokussierung und lag in der Regel

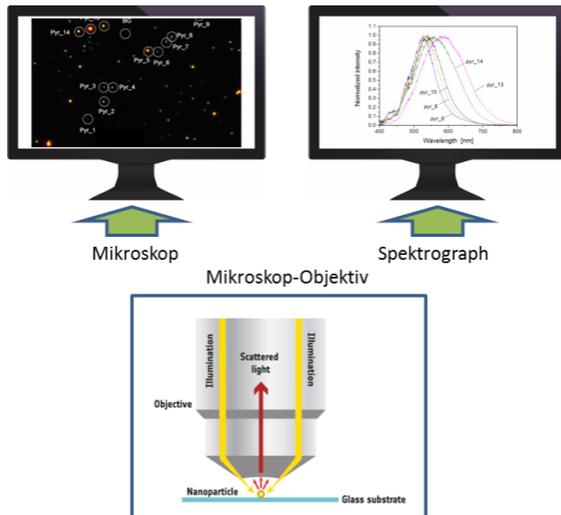


Abbildung 10: Messprinzip eines Mikrospektrometers [Katz012].

µm-Bereich. Die Einzelpartikeluntersuchung setzt voraus, dass der Abstand der NP größer als der Fokusbereich ist, um von einander klar getrennte Spektren zu erhalten. Durch das verwendete Filter war der spektrale Bereich auf $\lambda = 500 - 800$ nm eingeschränkt. Die so aufgenommenen Spektren (I_{NP}) wurden mit dem Untergrundsignal neben einem NP (I_{back}), dem Dunkelstrom ($I_{Rauschen}$) und dem Lampenspektrum (I_{Lampe}) korrigiert. Das resultierende Streuspektrum $I_{res}(\lambda)$ kann folglich mit:

$$I_{res}(\lambda) = \frac{(I_{NP}(\lambda) - I_{back}(\lambda))}{(I_{Lampe}(\lambda) - I_{Rauschen}(\lambda))} \quad (20)$$

bestimmt werden.

Im Gegensatz zu einem Einzelpartikel auflösenden Mikrospektrometer kann man mit dem UV/VIS Spektrometer durch Erweiterung mit einer Ulbrichtkugel die Transmission oder Extinktion integral über eine deutlich größere Fläche im mm-Bereich analysieren. Das allgemeine Messprinzip ist dazu in Abbildung 11 dargestellt. Bei diesen Messungen wird ein Weiß-Standard als Referenz verwendet und weiterhin nicht nur der direkt transmittierte oder reflektierte Strahl sondern auch der Streulichtanteil in den Halbraum berücksichtigt,

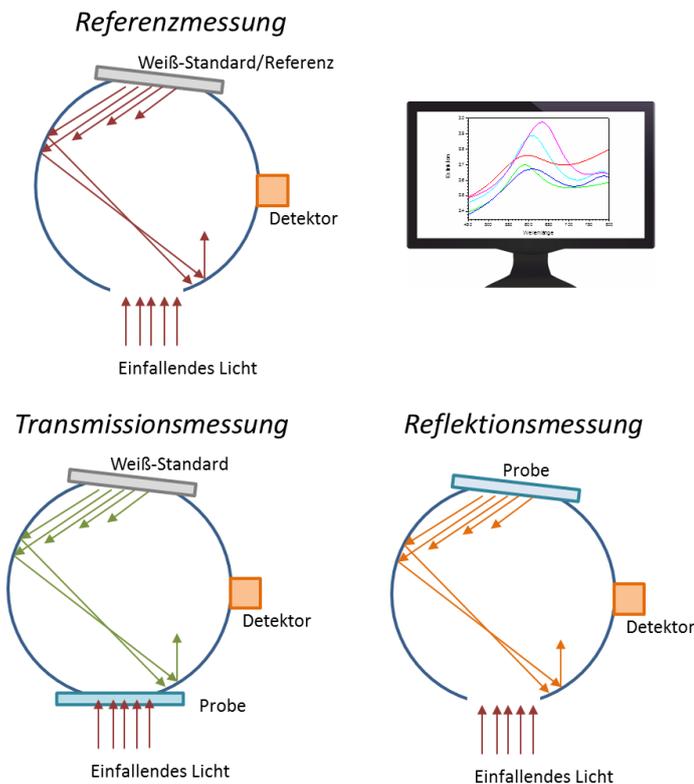


Abbildung 11: Nachweisprinzip Spektrometer mit Ulbrichtkugel.

was einen Informationsgewinn darstellt. Allerdings können im Vergleich zu Einzelpartikeluntersuchungen, u.a. durch inhomogene NP-Größenverteilungen, Verbreiterungen der Plasmonenbanden im gemessenen Spektrum hervorgerufen werden. Eine definierte Strukturordnung, wie sie z.B. durch lithographische Strukturierung erzeugt werden kann, ist für den optimalen Einsatz dieser Messtechnik hilfreich und würde diese Messungen unterstützen. Für Untersuchungen im Rahmen der Arbeit wurde ein UV-VIS-NIR Spektrometer und Ulbrichtkugel-Zubehör von (Jasco Germany GmbH) verwendet.

4 Beschichtungsverfahren und strukturelle Charakterisierungsmethoden für Metall- und dielektrische Matrix-Schichten

4.1. Beschichtungsverfahren

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Kombinationen von plasmonisch aktiven Schichtmaterialien bzw. kostengünstige Technologien für die Realisierung spezieller optischer Oberflächeneigenschaften zu finden und nicht nur die optischen sondern auch die festkörperphysikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Experimentelle Basis für die Herstellung der verwendeten Metallschichten (Gold, Silber) und der kristallinen oder amorphen dielektrischen Einbettungs- bzw. Schutzschichten (SrTiO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Si_xN_y , SiO_2 , ZnO , Al_2O_3) sind Beschichtungsverfahren, die sich nicht nur in der Abscheidetechnologie unterscheiden, sondern auch die daraus resultierenden Schichteigenschaften bestimmen. Es wurden sowohl physikalische Beschichtungsverfahren, wie das DC-Magnetron-Sputtern, das thermische Verdampfen und die gepulste Laserabscheidung (PLD), als auch chemisch basierte Verfahren, wie die Atomic Layer Deposition (ALD) und die Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) eingesetzt und untersucht. Auf Basis dieser unterschiedlichen Abscheidetechnologien aber auch in Abhängigkeit von den spezifischen Abscheideparametern sind Schichten mit differenzierten strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften auch bei gleichem Schichtmaterial zu erwarten. Auf Grund ihrer Spezifik sollen diese verwendeten Beschichtungsverfahren mit ihren Prozessschritten und Parametern im Folgenden kurz vorgestellt werden, um den engen Zusammenhang zwischen Prozessparameter und der sich ausbildenden atomaren und Gefügestruktur näher beleuchten zu können. Weiterhin werden in diesem Abschnitt Modelle für die Keimbildung und das Schichtwachstum vorgestellt, um darauf basierend die strukturellen Eigenschaften und die daraus resultierenden optischen oder elektrischen Eigenschaften der Schichten interpretieren zu können. Messtechnisch wurde für die strukturelle Materialcharakterisierung auf Standardmethoden wie die Röntgendiffraktometrie, die Rasterkraftmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie zurückgegriffen, welche am IPHT vorhanden sind bzw. durch die Kooperation mit der FSU Jena verfügbar waren. Diese Verfahren sowie die elektrische Messtechnik werden nur so weit erläutert, wie es für die nachfolgende Interpretation der Schichteigenschaften notwendig ist.

4.1.1 Physikalische Verfahren zur Schichtabscheidung

Für Metallschichten wie Gold und Silber sowie für die SrTiO_3 - und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichtherstellung wurden im Rahmen der Arbeit Verfahren genutzt, die der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD – Physical Vapor Deposition) zugeordnet werden können. Diese

beruhen auf einem Energieeintrag in die Targetmaterialien, dem Herauslösen des Materials, der Überführung in die Gasphase sowie der Kondensation auf dem Substrat. Die PVD-Verfahren haben gegenüber anderen Beschichtungsverfahren den Vorteil, dass mit Hilfe von Prozessparametern gezielt auf verschiedene Eigenschaften wie Rauheit, Dichte, Brechzahl oder Haftung Einfluss genommen werden kann.

Die Kathodenerstäubung (engl. Sputtern) wurde für die Herstellung von Goldschichten eingesetzt, welche sowohl im Template Stripping Prozess ($d_{Au} = 200$ nm) Anwendung fanden aber auch als Keimschichten für den später durchgeführten Temperatur-induzierten Partikelbildungsprozess ($1 \text{ nm} \leq d_{Au} \leq 20 \text{ nm}$) dienen. Hierbei wird durch ein zwischen den Elektroden angelegtes elektrisches Feld ein Inertgas (meist Ar) ionisiert und die Ionen in Richtung Kathode (Target) beschleunigt. Über Stoßprozesse am Target werden Target-Atome herausgelöst und bewegen sich in Richtung Substrat. Die Elektronen als frei bewegliche Ladungsträger im Gasraum und Stoßpartner werden durch ein magnetisches Feld (Magnetron) auf eine Kreisbahn gezwungen, um so die Stoßwahrscheinlichkeit der Elektronen mit den Ar-Atomen und somit auch die Abtragsrate (DC-Magnetron-Sputtern) zu erhöhen. Beim Sputtern von Metallen, also elektrisch leitenden Materialien, kann auf das Arbeiten mit hochfrequenter Wechselspannung (HF-Sputtern) verzichtet werden. Im Allgemeinen ist die Zerstäubungsausbeute abhängig von der Beschussenergie (Ionenenergie, Ionenladung), den Beschussteilchen (Masse der Ionen), dem Targetmaterial (Masse des Targetmaterials, Sublimationsenergie des Targetmaterials) und dem Beschusswinkel. Diese grundlegenden Zusammenhänge werden in der Literatur umfassend beschrieben [Frey987, Schm017]. In den verwendeten Anlagen wurde für die Au-Abscheidung mit einem Ar-Druck im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar gearbeitet. Restgasdrücke kleiner 10^{-6} mbar sind dabei Grundvoraussetzung für die Reinheit der Au Schichten. Die Sputteranlage, mit der die Au-Schichten für den Template Stripping Prozess erzeugt wurden, war mit einer besonderen konfokalen Magnetronanordnung ausgestattet. Die Schichten für den Entnetzungsprozess wurden hingegen mittels bekannter Sputter-down Technik präpariert. Bei einer speziellen konfokalen Magnetron-Anordnung ist der Partikelfokus unter einem Winkel auf einen Punkt des Substrates gerichtet und erlaubt so ein Co-Sputtern. Im Allgemeinen befindet sich dieser Fokus bei $r_{Substrat}/2$ und der Winkel (ca. 30°)^{4,5} wird so optimiert, dass die Homogenität der Schichtdicke optimal ist. Die Magnetrons sind vom meist genutzten Balanced –Typ. Das Schichtwachstum bzw. die sich ausbildende Kornstruktur lassen sich für gesputterte Schichten mit dem Strukturzonenmodell von Thornton [Thor974, Schm014] beschreiben, welches die Ausbildung von Gefügestrukturen und Oberflächenmorphologien in Abhängigkeit von Arbeitsdruck, Schmelzpunkt des Materials und Substrattemperatur betrachtet. Auf diese Abhängigkeiten wird im Kapitel 4.2 näher eingegangen und in Kapitel 6 für die Diskussion der Ergebnisse zur experimentellen Realisierung plasmonischer Oberflächen und Strukturen genutzt.

⁴ <http://www.azom.com>

⁵ http://www.dentonvacuum.com/wpcontent/uploads/2016/03/Contributing_Factors_in_Cathode_Placement_for_Confocal_Sputtering.pdf

Die im Weiteren ebenfalls verwendeten Silberschichten wurden mittels thermischen Verdampfens abgeschieden. Dieses Hochtemperaturverfahren beruht auf einer elektrischen Aufheizung des zu verdampfenden Materials bis nahe dem Siedepunkt. Das abgedampfte Material bewegt sich in Richtung Substrat und kondensiert auf der Substratoberfläche [Frey987, Stef014]. Bei diesem Verfahren wurde im Hochvakuumbereich bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Rate von 0.05 nm/s gearbeitet. Hier kann zur Beschreibung der Schichtstruktur das Dreizonenmodell von Movchan und Demchishin [Movc969] herangezogen werden, welches nur die Substrattemperatur als variablen Parameter enthält (Kapitel 4.2). Beides, sowohl Au als auch Ag, sind duktile Materialien mit einer geringen Haftung auf oxydischen Oberflächen. Im Allgemeinen verwendet man deshalb eine Haftvermittlerschicht wie Ti oder Cr zwischen Schicht und Substratoberfläche. Die im Weiteren dargestellte NP-Bildung nutzt aber einen Entnetzungsprozess, für den ein Haftvermittler kontraproduktiv wäre. So wurde in diesem Fall ohne Haftschiicht gearbeitet.

Ein etwas komplexeres Verfahren, welches für die SrTiO_3 - (STO) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - (YBCO) Schichtherstellung eingesetzt wurde, ist die gepulste Laserabscheidung (PLD – Pulsed Laser Deposition). Bei diesem Verfahren der Schichtherstellung wurde ein im UV arbeitenden Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm, Pulslänge 25 ns) auf das Targetmaterial fokussiert. Bei dieser Form des Energieeintrags ist es möglich, Material abseits des thermischen Gleichgewichts explosionsartig abzutragen. Als Resultat bildet sich im Arbeitsgas (in der Regel Sauerstoff) eine Plasmafackel, in der sich Teilchen in Richtung Substrat bewegen und dort kondensieren. Ein großer Vorteil bei diesem Verfahren ist wie beim Sputtern eine nahezu stöchiometrische Abscheidung des Targetmaterials auf dem Substrat. Weitere Vorteile dieser Beschichtungsart sind die hohen Teilchenenergien, kleine Targetmaße und das mögliche Nutzen fast jeden Materials. Für die hier verwendeten Materialien wurden die Beschichtungsparameter so angepasst, dass auf Oberflächenmorphologie, kristalline Qualität und Stöchiometrie Einfluss genommen werden konnte. Beide Materialien lagen als Schicht in kristalliner Form vor. Vor der Abscheidung von STO wurde das Substrat auf eine Temperatur von 800°C für 10 min aufgeheizt und Sauerstoff bis zu einem Druck von $p_{\text{O}_2} = 100$ Pa in die Prozesskammer eingelassen. Mit einem KrF-Excimer-Laser (248 nm, Repetitionsrate 5 Hz, Energiedichte 1.5 J/cm^2) konnte eine Abscheiderate von 11 nm/min erzielt werden, wobei die Schichtdicke über die Beschichtungszeit variiert wurde. Nach der Abscheidung wurde das Substrat mit einer Abkühlrate von 50 K/min in einer Sauerstoffatmosphäre (~ 800 mbar) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die YBCO-Abscheidung wurde bei einer Temperatur von 780°C , einem Arbeitsdruck von $p_{\text{O}_2} = 50$ Pa und einem Target-Substrat-Abstand von 40 mm realisiert. Das Material YBCO ist nur supraleitend unter spezifischen Wachstumsbedingungen, die eine entsprechende Stöchiometrie garantieren. Diese auch hier verwendeten Standardparameter induzieren eine *c*-Achsen-Orientierung. Der KrF-Excimer-Laser arbeitete auch hier mit 5 Hz aber einer Energiedichte von 2.2 J/cm^2 . Die Abkühlung der Substrate erfolgt ebenfalls mit einer Rate

50 K/min in einer Sauerstoffatmosphäre von 800 mbar, um die orthorhombische YBCO-Phase zu erhalten [Katz012].

4.1.2 Chemische Verfahren zur Schichtabscheidung

Für die Abscheidung der weiteren Matrixschichten wurde auf chemisch basierte Abscheidungsverfahren, wie dem PECVD-Prozess (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) und dem ALD-Prozess (Atomic Layer Deposition), zurückgegriffen. Diese Prozesse sind mit geringeren Teilchenenergien verbunden. Bei beiden Beschichtungsprozessen kamen Prozesstemperaturen zwischen 100°C und 200°C zum Einsatz.

Der PECVD-Prozess [Boga995] ist ein chemischer Prozess, bei dem entsprechende flüchtige Verbindungen der Komponenten und eine entsprechende Reaktionstemperatur zur Verfügung stehen und der durch ein zusätzliches Plasma aktiviert wird und damit auch bei niedrigeren Temperaturen gefahren werden kann. Die Schichtbildung findet durch chemische Reaktionen auf der erhitzten Substratoberfläche statt und sowohl die Raten als auch die Energien der Teilchen sind durch den Plasmaprozess viel höher als beim normalen CVD-Verfahren.

Für die SiN_x -Schichtbildung und Plasmaerzeugung wurde ein Gasgemisch bestehend aus Silan verdünnt mit He, Ammonium und Ar in die Prozesskammer eingelassen. Im Schichtherstellungsprozess, der im Rahmen der Arbeit genutzt wurde, wurde mit einem Druck von 12 Pa und einer Leistung der ICP-Quelle (Inductively Coupled Plasma) von 700 W gearbeitet. Für die SiO_x -Abscheidung wurde das Ammonium durch Sauerstoff ersetzt. Der Arbeitsdruck lag bei 2 Pa und die Leistung bei 500 W.

Die Al_2O_3 und ZnO-Beschichtungen wurden mittels ALD [Gron004, Tyne014, Nam011] durchgeführt. Mit diesem Abscheidungsverfahren können Schichtdicken von wenigen Monolagen bis zu einigen zehn nm hergestellt werden. Beim ALD-Prozess werden in mehreren Zyklen die zwei entsprechenden Prekursoren auf der Substratoberfläche zur Reaktion gebracht. Dieser Prozess ist selbstlimitierend und muss durch einen Spülvorgang abgeschlossen werden. Im hier dargestellten Fall wurde für die Al_2O_3 -Abscheidung (1 nm bis 80 nm) eine Rate von 0.1 nm/Zyklus bei einem Druck von $p = 1$ mbar des Precursor-Gases Trimethylaluminium (TMA) und Wasser realisiert. Als Spülgas wurde N_2 verwendet, um das Precursor-Gas, welches nicht reagiert hat, zu entfernen. Mit derselben Anlage wurden die ZnO-Schichten hergestellt und mit einer Rate von 0.25 nm/Zyklus gearbeitet. Der entsprechende Precursor ist in diesem Fall Diethylzinc (DEZ). Die Schichteigenschaften dieses Verfahrens werden stark durch die Prozesstemperatur bestimmt.

4.2 Modelle zur Keim- und Schichtbildung

Die Ausbildung der Mikrostruktur einer dünnen Schicht ist charakterisiert durch die kinetische Energie der Teilchen, der Adsorption und dem Diffusionsprozess der Atome auf der Substratoberfläche und im Volumen. Dieser Wachstumsprozess ist zu Beginn der Abschei-

dung mit einer Keimbildung verbunden und geht dann über die Koaleszenz zum Schichtwachstum über. Dieser Prozess ist abhängig von den verschiedenen Beschichtungsbedingungen und den Interaktionsbedingungen auf der Oberfläche. Entsprechend den Abscheide- und Substratbedingungen unterscheidet man meist 3 Wachstums-Modi:

- Frank – Van der Merwe Wachstum,
- Volmer-Weber Wachstum,
- Stranski–Krastanov Wachstum,

wie in Abbildung 12 dargestellt [Kais002, Vena984, Reic988].

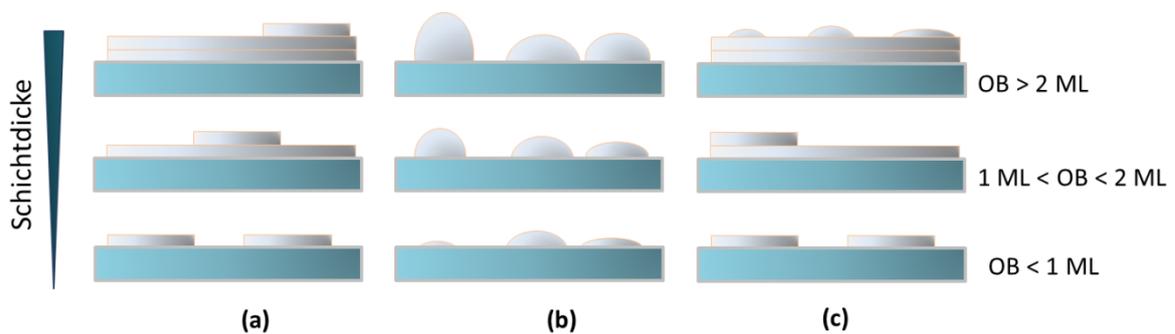


Abbildung 12: (a) Frank-Van der Merwe-Mechanismus, (b) Volmer-Weber-Mechanismus, (c) Stranski–Krastanov-Mechanismus; OB: Oberflächenbedeckung.

Nicht nur für das Verständnis des Schichtwachstumsprozesses und der Interpretation der damit verbundenen Schichteigenschaften ist die Kenntnis dieser Keimbildungsprozesse von Bedeutung, sondern ebenso für die Bildung von Partikeln, für deren Herstellung das Entnetzungsverhalten der Metallschichten auf den Substraten ausgenutzt wurde. Dieser Dewetting-Prozess wird im Rahmen der Arbeit als Bottom-up Nanopartikel-Herstellungstechnologie vorgestellt.

Der spezielle Schichtbildungsprozess, der mit einer kritischen Keimgröße beginnt, wird beeinflusst vom Verhältnis der Oberflächenenergien des Keimmaterials (γ_M), der Grenzflächenenergie (γ_G) und der Oberflächenenergie des Substrates (γ_S). Beim Frank–Van der Merwe Modus wächst Teilchenlage für Teilchenlage und wird deshalb auch als Lagenwachstum bezeichnet. Hier ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht größer als zwischen den Atomen ($\gamma_S > \gamma_G + \gamma_M$). Für das Frank- Van der Merwe-Wachstum ist damit der Kontaktwinkel gleich null. Das Inselwachstum oder Volmer-Weber Wachstum, wie es für die hier genutzten dünnen Au und Ag Schichten zu sehen war, zeigt sich in einer dreidimensionalen Inselbildung, da die Wechselwirkung zwischen den Atomen größer ist als zwischen Substrat und Schichtmaterial. Für ein Inselwachstum ist der Kontaktwinkel größer null, d.h. die Oberflächenenergie des Substrates ist kleiner als die Summe der Grenzflächenenergie und der

Oberflächenenergie des Materials ($\gamma_S < \gamma_G + \gamma_M$). Eine Kombination aus beiden Wachstumsarten zeigt der Stranski–Krastanov Modus.

Die Abscheidung von Edelmetallen, welche mit einem Inselwachstum verbunden ist, erfolgt wie schon erwähnt im Normalfall auf einer Haftschrift, welche die Oberflächenenergien verändert und Anfangskeime setzt. Für die NP-Herstellung wurde ohne Haftschrift gearbeitet, da eine solche im Normalfall notwendige Zwischenschicht das Entnetzungsverhalten und somit die Partikelbildung negativ beeinflusst.

Der genannte Keimbildungsprozess legt die Grundlage für das spätere Schichtwachstum. Ein nächster Schritt zur Bildung eines geschlossenen Netzwerkes (3-dimensionale Schicht) ist die Koaleszenz von Inselbereichen. Metallschichten wie Au und Ag mit einer Schichtdicke von kleiner 20 nm bilden zum großen Teil noch keine geschlossenen Schichten. Während dieses Koaleszenz-Prozesses entwickeln sich die Korngrenzen. Der weitere Wachstumsprozess wird insbesondere bei Nutzung von PVD Methoden zur Schichtherstellung durch die Sub-

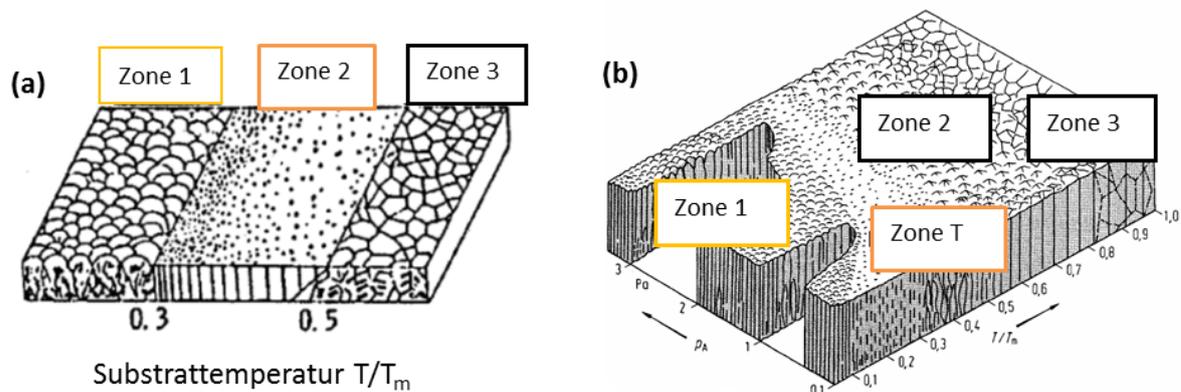


Abbildung 13: (a) Dreizonenmodell von Movchan und Demchishin, (b) Strukturzonenmodell nach Thornton [Movc969, Thorn974].

strattemperatur und durch die Energie der Teilchen bestimmt, die auf das Substrat treffen und dort adsorbiert werden. Einfluss auf den Wachstumsprozess haben darüber hinaus Abschattung, Oberflächen- bzw. Bulkdifusion oder Rekristallisation. Für die Interpretation von sich bildenden Mikro- oder Gefügestrukturen kann im Fall der Bedampfung das Dreizonenmodell von Movchan und Demchishin [Movc969, Kais002] verwendet werden (Abbildung 13(a)). Durch die Einführung eines weiteren Parameters, den Arbeitsdruck, wie es für das Sputtern notwendig ist, wurde dieses Modell durch Thornton erweitert [Thor974, Kais002] (Abbildung 13(b)) und erklärt die auftretenden strukturellen Schichteigenschaften. Dieses Modell mit:

- Zone 1: fein körnige, poröse Struktur, nadelförmige Kristallite,
- Zone T: dicht gepackte Struktur, faserförmige Kristallite,
- Zone 2: kolumnares Wachstum,
- Zone 3: Rekristallisation, rauhe großkörnige Struktur [Schm014, Thor974],

wurde zur Interpretation des Einflusses von Sputterparametern auf die optischen und strukturellen Eigenschaften der hergestellten Au-Schichten im Kapitel 6 verwendet und kann auch auf Schichten, die mittels PLD hergestellt wurden, angewandt werden.

4.3 Festkörperphysikalische Eigenschaften der Materialien

Die Nutzung von einkristallinen metallischen Schichten oder Strukturen wird in der Literatur als ein Vorteil für plasmonische Prozesse, sei es für die LSPR Spektroskopie oder für die Ausbreitung von Oberflächenplasmonen, gesehen. Diese Aussage hebt hervor, dass Festkörpereigenschaften die optischen Eigenschaften und damit die optischen Anwendungen bestimmen. Neben der Stöchiometrie und der Gefügestruktur einer Schicht sind die kristallinen Eigenschaften bedeutend. Deshalb soll in diesem Kapitel auf die Bulk-Eigenschaften auf atomarer Ebene näher eingegangen werden, ungeachtet dessen, dass diese Eigenschaften von dünnen Schichten in Abhängigkeit von den Prozessparametern variieren können. Eingegangen wird auf die verwendeten Metalle (Au und Ag) aber auch auf die Materialien (SrTiO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, SiO_x , SiN_x , ZnO , Al_2O_3), die als kristalline oder amorphe Einbettungsschichten genutzt wurden. Diese Betrachtungen bilden die Grundlage für die Ergebnisinterpretation hinsichtlich des Einflusses der Prozesse und der Matrixschichten an sich auf die sich ausbildenden MNP-Eigenschaften. Im Allgemeinen können Materialien eine amorphe oder kristalline Gitterstruktur ausbilden. Der amorphe Zustand zeichnet sich dadurch aus, dass die atomare Struktur nur eine Nahordnung besitzt. Der kristalline Zustand, d.h. die Gitterstruktur

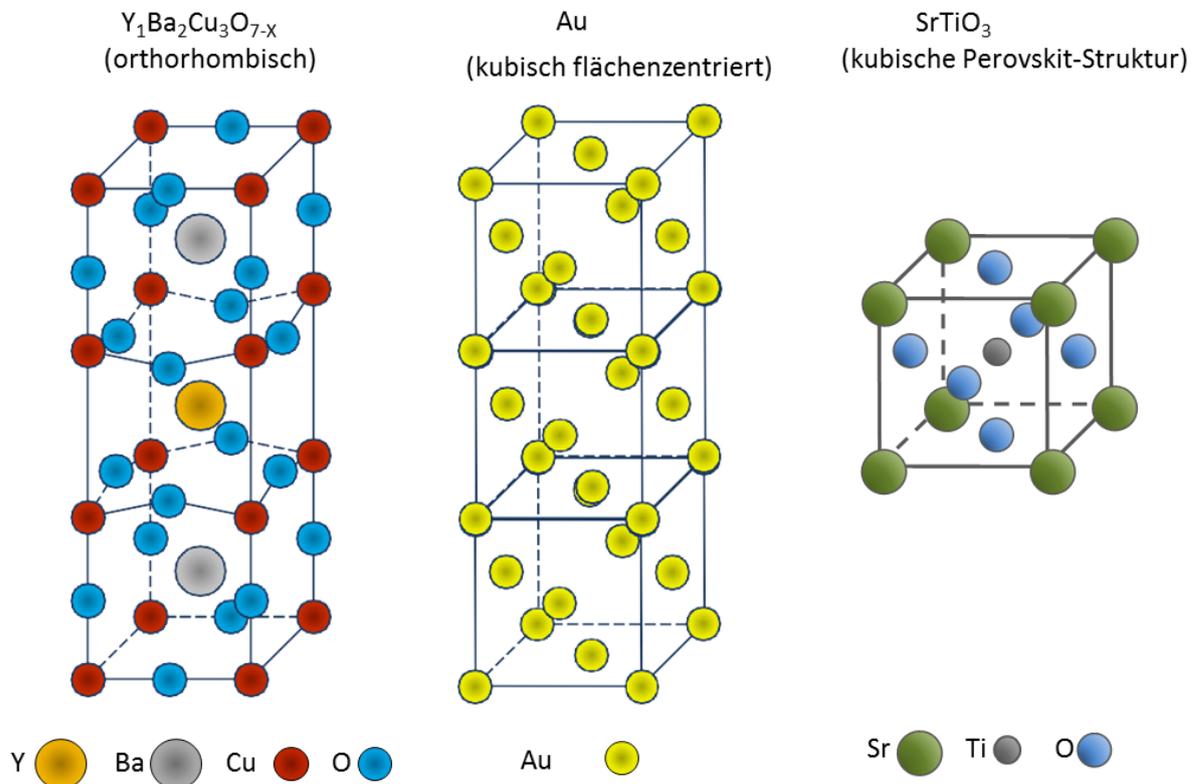


Abbildung 14: Gitterstruktur der verwendeten kristallinen Materialien YBCO, Au, STO.

weist eine dreidimensionale periodische Anordnung der Atome in einem Festkörper auf. Dabei wird die Kristallstruktur einem bestimmten Kristallsystem zugeordnet. Kristalline Festkörper können einkristallin aber auch polykristallin mit all seinen Facetten sein.

Die Metalle Silber und Gold kristallisieren in einem kubisch flächenzentriertem Gitter mit einer Gitterkonstanten $a_{Ag} = 0.408 \text{ nm}$ und $a_{Au} = 0.407 \text{ nm}$ (Abbildung 14 und Abbildung 15) und in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen auch mit besonderer Vorzugsrichtung. Sowohl Au als auch Ag zeigten in XRD-Spektren eine (111)-Textur unabhängig vom Substrat. Dies wird noch in einem späteren Kapitel näher gezeigt. Die Gitterkonstanten konnten über Röntgendiffraktometrie bestimmt und bestätigt werden. Interessant erscheint aber der Fakt, dass spezielle Gitterkonfigurationen kristalliner Einbettungsschichten und deren Abscheide-

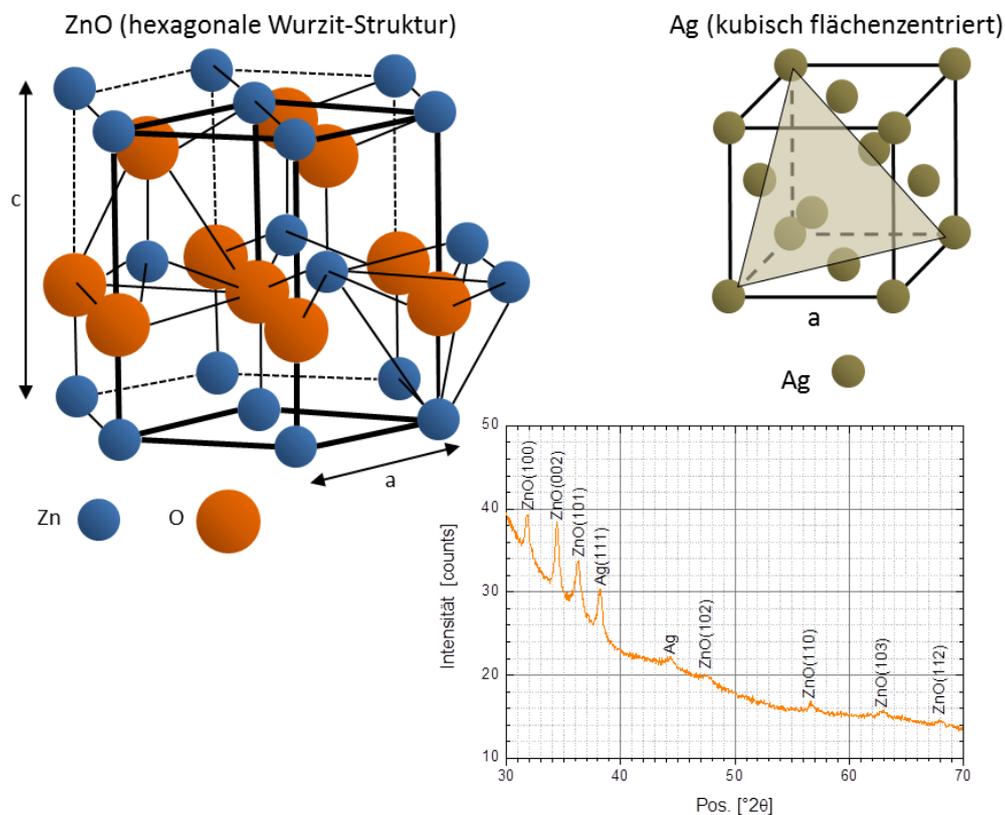


Abbildung 15: Schematische Darstellung der ZnO-Wurzitstruktur und der *fcc*-Ag Gitterstruktur, XRD-Spektrum Ag-NP in ZnO Schicht auf Glassubstrat.

bedingungen besondere NP-Formen und kristalline Eigenschaften hervorrufen. Spezielle NP-Bildungsprozesse wurden hinsichtlich der NP-Eigenschaften und -Verteilungen nach der Einbettung in die kristallinen Schichtmaterialien STO und YBCO beobachtet. STO besitzt bei $T = 20^\circ\text{C}$ eine kubische Perovskit-Struktur [Land81] mit der Gitterkonstanten $a_{STO} = 0.3905 \text{ nm}$ (Abbildung 14). YBCO hingegen zeigt unter den speziellen genutzten Abscheidebedingungen eine orthorhombische Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 0.382 \text{ nm}$, $b = 0.388 \text{ nm}$ und $c = 1.168 \text{ nm}$ (Abbildung 14). Für die Verwendung in optischen Devices sind die Lage der Absorptionskante bei 0.2 eV und 3.22 eV und die optische Transparenz von STO von Bedeu-

tung. Das reine kristalline STO ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 3.17 eV und wird in den hier vorgestellten Experimenten nicht nur als Schicht- sondern auch als Substratmaterial verwendet.

Die nichtstöchiometrisch mittels PECVD abgeschiedenen Materialien SiO_x und SiN_x , zeigten als dünne Schicht amorphes Verhalten. Diese Tendenz zur amorphen Struktur konnte auch für das Al_2O_3 , das mittels ALD hergestellt wurde, in XRD-Spektren nachgewiesen werden. Kristallines Al_2O_3 in den unterschiedlichen Phasen erfordert Wachstumstemperaturen bei ALD Prozessen oberhalb 600°C [Miik013]. ZnO hingegen, welches ebenfalls mittels ALD abgeschieden wurde und unter normalen Bedingungen eine Wurtzitstruktur mit einer hexagonalen Zelle bildet (Abbildung 15), zeigte wie zu erwarten war, im XRD-Spektrum einen (002) Peak, der dieser Struktur zuzuordnen ist [Nam011, Gron002]. Neben diesem Peak bildeten sich auch andere Reflexe aus, die für eine polykristalline Schicht sprechen. Die Gitterkonstanten werden mit $a_{\text{ZnO}} = 0.325$ und $c_{\text{ZnO}} = 0.5207$ nm angegeben [Özgü005]. ZnO besitzt eine Energielücke von $E_g = 3.437$ eV bei Raumtemperatur. Damit liegt die Absorptionskante im UV-Bereich. Durch Verunreinigungen wie z.B. Ga, In, Mg kann diese Absorptionskante verschoben werden [Rodn011].

Für die Aussagen zum plasmonischen Verhalten von eingebetteten NP in den genannten Matrixmaterialien sind die Brechzahlen von Bedeutung ($n_{\text{SiO}_2}(500\text{nm}) = 1.5$, $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}(500\text{nm}) = 2.03$, $n_{\text{ZnO}}(500\text{nm}) = 2.05$, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}(500\text{nm}) = 1.7$, $n_{\text{STO}}(500\text{nm}) = 2.47$ ⁶, $n_{\text{YBCO}}(500\text{nm}) = 1.8 - 2.1$ [Mich998]).

4.4 Methoden zur strukturellen Materialcharakterisierung

Entsprechend den Anwendungsbereichen von dünnen Schichten z.B. in der Halbleitertechnik, der Optik, für Katalysatoren oder Schutzschichten werden für die genutzten Materialien definierte Schichteigenschaften angestrebt. So sind meist von besonderem Interesse Aussagen zur Stöchiometrie, Kristallstruktur, Korngröße und Orientierung, zur Oberflächenmorphologie sowie zum Defekteinbau oder Porosität. Aus der genauen Kenntnis dieser atomaren Struktur in Kombination mit dem Mikro/Nanogefüge lassen sich Rückschlüsse auf optische und elektrische Eigenschaften ziehen. Dieses Kapitel beschäftigt sich deshalb mit einer kurzen Vorstellung der physikalischen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Verfahren zur Materialcharakterisierung, wie der Röntgenstrukturanalyse (XRD), der Oberflächen- und Schichtwachstumsanalyse (AFM, REM, TEM) und der Defektanalyse mittels Widerstandsmessungen (vier-Punkt-Widerstandsmessung).

4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop werden Oberflächen mit einem mittels magnetischer

⁶ <https://refractiveindex.info/>

Linsen fokussierten Elektronenstrahl abgescannt und so hochaufgelöste Bilder erzeugt. Die Oberflächen können in der Regel mit einer 30 bis 10 000 fachen Vergrößerung dargestellt werden. Abhängig von den Fokussiereigenschaften können auf diese Weise Strukturen mit Abmessungen bis zu 2 - 6 nm aufgelöst werden. Durch die Wechselwirkung des primären

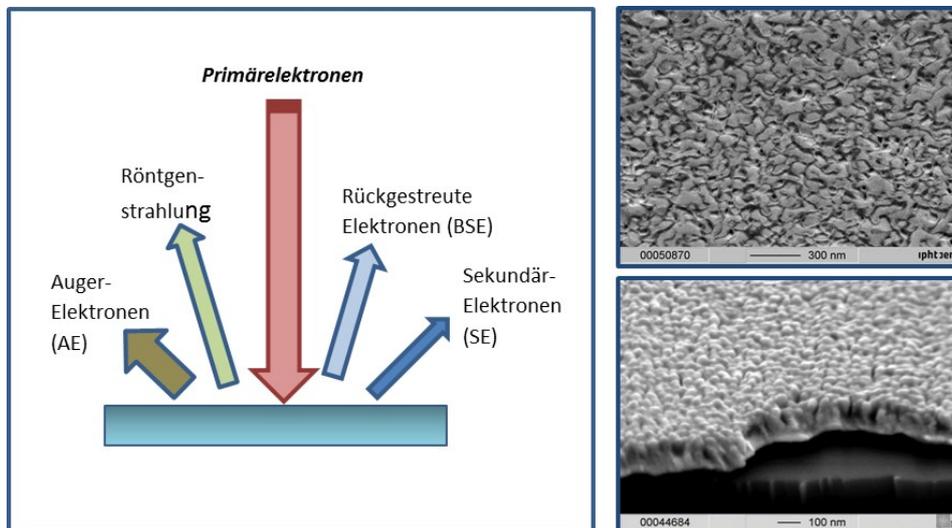


Abbildung 16: links: Signale des mit dem Primärelektronenstrahl wechselwirkenden Materials, rechts: REM - Beispielaufnahmen von 200 nm dicken Goldschichten.

Elektronenstrahls mit der Probe entstehen verschiedene Signale, u.a. die für die Abbildung notwendigen Signale von Sekundärelektronen (SE) und Rückgestreuten Elektronen (BSE) sowie Röntgenstrahlung für die Elementaranalyse (EDX) (Abbildung 16 (links)). Die zu untersuchende Oberfläche muss für diese Untersuchungen aber eine gewisse Leitfähigkeit besitzen, um die restlichen Ladungsträger entsprechend abzuführen und keine Aufladungen zu erzeugen.

Die Ergebnisse der Oberflächenmorphologie Untersuchungen und Schichtstruktur bzw. zur Visualisierung der Entnetzungsergebnisse wurden in dieser Arbeit mit REM-Aufnahmen (SE- und BSE-Aufnahmen) unteretzt. Dafür stand ein field-emission scanning electron microscope (FE-SEM; JEOL JSM-6300F) zur Verfügung. In Abbildung 16 (rechts) sind beispielhaft Oberflächen- und Bruchkanten aufnahmen von Gold- und Platinschichten dargestellt, welche Einblicke in Gefügestrukturen ermöglichen. Da Gold und Platin duktile Materialien sind, wurden die Proben vor der Bruchkantenpräparation kurzzeitig in flüssigem Stickstoff gekühlt, um ein exaktes Bruchbild zu erhalten.

4.4.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zu den oberflächensensitiven Techniken zählt auch das AFM [Binn986]. Mit diesen Messungen lassen sich quantitative Aussagen über die Oberflächentopologie erstellen. Bei diesem Verfahren wird mit einer Spitze, die an einem Federbalken (Cantilever) angebracht ist die Oberfläche abgescannt. Die Genauigkeit der Konturdarstellung ist unter anderem abhängig

vom Radius der Spitze (allg. $r = 4 - 30 \text{ nm}$). Durch fokussieren eines Laserstrahls auf die Rückseite des Federbalkens, kann über den Rückreflex die Bewegung der Feder bzw. Spitze über die Oberfläche bzw. die auf die Spitze beim Scan wirkende Kraft nachvollzogen werden. Das AFM kann im contact-mode (static mode) und non-contact oder tapping-mode (dynamic mode) arbeiten. Beim contact-mode (Abbildung 17 (a)) wird die Spitze ständig gegen die Oberfläche gedrückt und über die Oberfläche geführt. Mit diesem Mode, unter Nutzung einer konstanten Einstellung der Kraft, wurde im Weiteren im Rahmen der Untersuchungen zur Darstellung der Schichtrauigkeiten gearbeitet. Im non-contact mode (Abbildung 17 (b)) rastert die Spitze die Oberfläche berührungslos ab. Der Federbalken mit Spitze schwingt dabei nahe der Resonanzfrequenz. Beim Scannen werden auf Basis der abstandsabhängigen

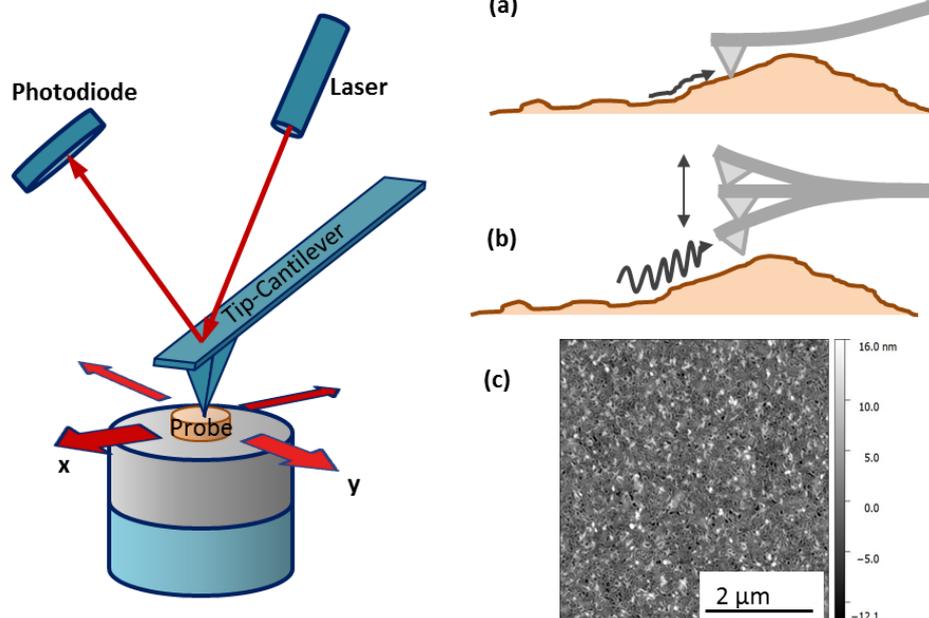


Abbildung 17: links: AFM-Messprinzip, rechts: (a) contact-mode; (b) non-contact-mode; (c) AFM-Aufnahme einer 200 nm gesputterten Goldschicht .

Dämpfung der Oszillation, Änderungen in der Oszillationsamplitude, der Phase und der Frequenz gemessen. Bei Nutzung dieses Modes werden hohe Anforderungen an die Regelelektronik gestellt. Gegenüber dem contact-mode sind deshalb nur kleinere Messgeschwindigkeiten möglich. Es können aber auf Grund der geringeren Kräfte auch sehr weiche Materialien untersucht werden. Für die Morphologieuntersuchungen in dieser Arbeit wurde ein Auto-Probe CP System von Park Scientific verwendet, das im contact-mode mit einer Spitze von 10 nm Radius arbeitet.

4.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie eröffnet gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie weitere Möglichkeiten der Strukturanalyse von Materialien [Will009]. Sie ist ein loka-

les, hochauflösendes Analyseverfahren, mit welchem Informationen bezüglich Kristallstruktur, Gitterdefekte, Korngrenzen usw. generiert werden können. Deshalb wird diese Methode häufig für die Untersuchung von Nanostrukturen eingesetzt. Da die Wellenlänge der Elektronen von der Beschleunigungsspannung abhängt, können Wellenlängen erreicht werden, mit denen neben reinen Durchstrahlungsexperimenten auch Beugungserscheinungen an der Kristallstruktur untersucht werden können. Die Wechselwirkungsprozesse der Elektronenstrahlen mit der Probe sind folgende:

- Ungehinderte Transmission der Elektronenstrahlen
- Ablenkung durch einen positiv geladenen Kern (elastische Streuung)
- Die Elektronen treffen auf einen Kern und verlieren Energie (unelastische Streuung).

Für die Analyse wird im Rahmen der Arbeit die Elektronenbeugung am Objekt genutzt. Die Beugungsbilder entstehen als Interferenzmuster, welches Rückschlüsse auf die Gitterstruktur (Anordnung der Atome) erlaubt. Entsprechend werden dünne Querschnittslamellen mit einer Dicke < 100 nm der zu untersuchenden Probe benötigt, um in Transmission arbeiten zu können. Dies wird durch eine Probenpräparation mittels FIB (Focused Ion Beam) erreicht. Eine solche Probenpräparation macht allerdings die TEM-Analyse sehr aufwendig.

4.4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Eigenschaften von dünnen Schichten aber auch NP hängen stark von der Kristallstruktur ab. Wie schon in den vorherigen Abschnitten erwähnt, kann diese Struktur unter anderem durch die Beschichtungsparameter der einzelnen Abscheidemethoden und somit durch die Wachstumsbedingungen beeinflusst werden. Bei röntgendiffraktometrischen Untersuchungen (XRD) stehen die Fragen nach der Schichtzusammensetzung, einem ein- oder polykristal- linem Wachstum, der Textur, der Korngröße oder einer Änderung der Gitterkonstante im Vordergrund, mit denen Rückschlüsse auf bestimmte Wachstumsprozesse und damit auf Schichteigenschaften gezogen werden können.

Bei den Untersuchungen mittels Röntgenbeugung stellt das Kristallgitter mit einer periodischen Anordnung der Einheitszelle ein 3-dimensionales Beugungsgitter dar. Aus dem Beugungsbild der elektromagnetischen Strahlung im Röntgenbereich am Gitter werden bedingt durch die Ausdehnung des Röntgenstrahls integrale strukturelle Aussagen getroffen. Ein erster Anhaltspunkt für Aussagen zur Schichtzusammensetzung und einer möglichen kristallinen Orientierung kann aus einem θ - 2θ -Scan gewonnen werden (Abbildung 18). Ein solches Spektrum zeigt genau unter einem Winkel θ Reflexe, für die die Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} parallel zur Probenoberfläche verlaufen und die somit die Bragg-Bedingung (Gl. (21)) erfüllen. (hkl) sind die sogenannten Millerschen Indizes, die die Lage einer Schar paralleler Netzebenen im reziproken Gitter beschreiben.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (21)$$

mit $\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ für orthorhombische Gitter (z.B. YBCO),

$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{3(h^2+hk+k^2)+\frac{a^2}{c^2}l^2}{a^2}$ für hexagonale Gitter (z.B. ZnO)

und $\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ für kubische Gitter (z.B. Au, Ag) [Kitt005].

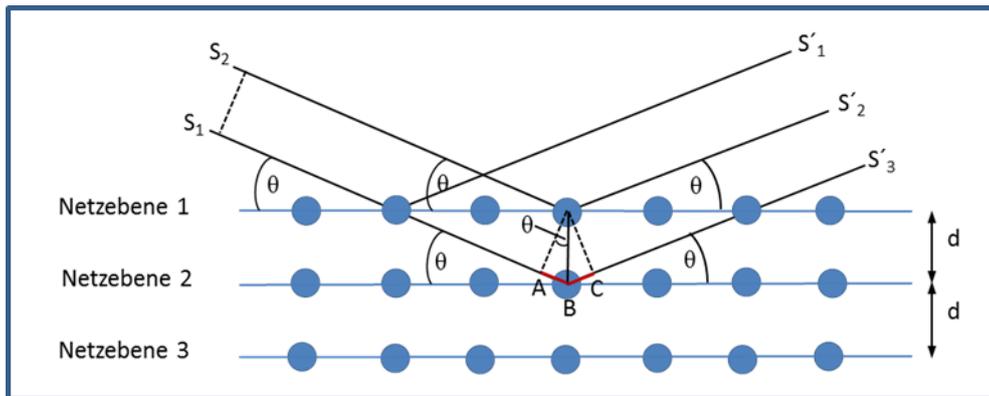


Abbildung 18: Beugung am Kristall, Konstruktive Interferenz für Weglängenunterschiede $\Delta = n\lambda = 2AB = 2d \sin \theta$.

Solche Scans werden z.B. mit einer Bragg-Brentano-Anordnung durchgeführt (Abbildung 19). Aus der Winkellage des Reflexes, am einfachsten bei kubischen Gittern, lässt sich der Netzebenenabstand und somit nach Zuordnung der Millerschen Indizes die Gitterkonstanten bestimmen. Die Scherrer Gleichung:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (22)$$

mit λ - die Röntgenwellenlänge z.B. $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, K – eine dimensionslose Konstante zwischen 0.89 und 1.39 in Abhängigkeit von der Kristallitstruktur (kubische Gitter 0.94), β - die Halbwertsbreite des Reflexes bei 2θ (FWHM - Full Width at Half Maximum) und θ - der Winkel des untersuchten Reflexes wurde für die Bestimmung der Korngröße D herangezogen. Bei der Analyse der Halbwertsbreite muss beachtet werden, dass der Reflex nicht nur durch die Schichtstruktur sondern auch durch Defekte innerhalb der Kristallite und durch die Apparatfunktion verbreitert sein kann.

Wie genau eine Netzebenen-schaar parallel zur Probenoberfläche liegt, kann man über eine Rocking-Kurve (ω -Scan; Abbildung 19) bestimmen. Hierbei wird ein bestimmter Reflexwinkel 2θ fest eingestellt und die Probe leicht unter einen Winkel ω gekippt. Ein scharfer Peak weist auf eine Textur mit einer Vorzugsorientierung hin. Neben der Aussage zu einer möglichen

Verkipfung der Netzebenen kann an Hand der Breite dieser Kurve auf polykristalline Eigenschaften geschlossen werden.

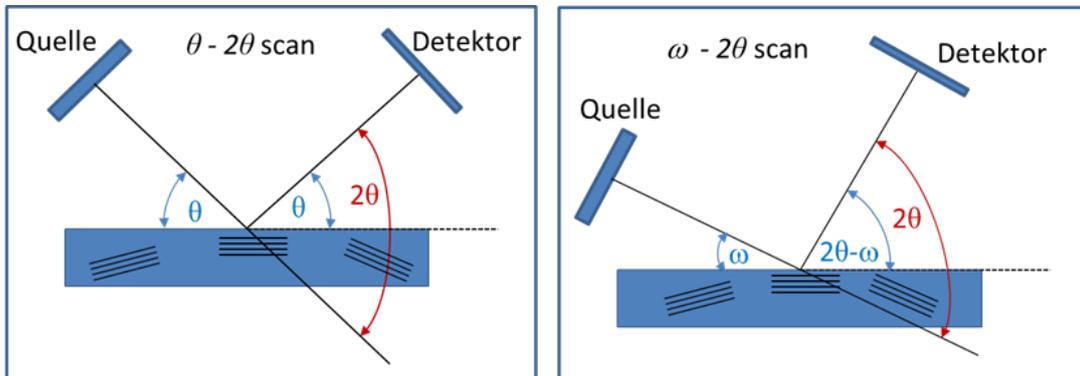


Abbildung 19: Messanordnung für XRD Analyse, $\theta - 2\theta$ scan und $\omega - 2\theta$ scan.

Eine komplette Aussage zur Kristallstruktur und Textur einer Probe erhält man über die Aufnahme einer Pol-Figur. Dabei wird ein vorher bestimmter Reflexwinkel θ eingestellt und somit genau diese Netzebene detaillierter untersucht. Zur Darstellung einer Polfigur wird nun zusätzlich zur Verkipfung $\Psi = 0-90^\circ$ um einen weiteren Winkel $\Phi = 0-360^\circ$ gedreht wird. Eine Orientierungsverteilung spezieller Kristallrichtungen ist in Abbildung 20 für Platinschichten beispielhaft gezeigt.

Für die Bestimmung der Korngröße und der Gitterkonstanten sowie für Aussagen zu den genannten kristallinen Eigenschaften wurde das System Panalytical X'Pert Pro mit einer Bragg-Brentano Anordnung verwendet, welche mit einer Cu- $K_{\alpha_{1,2}}$ (K_{α_1} : 1.5406 Å) Quelle arbeitet. Zur Texturbestimmung der Goldschichten wurde das Bruker D8 advance mit der Software MULTEX herangezogen.

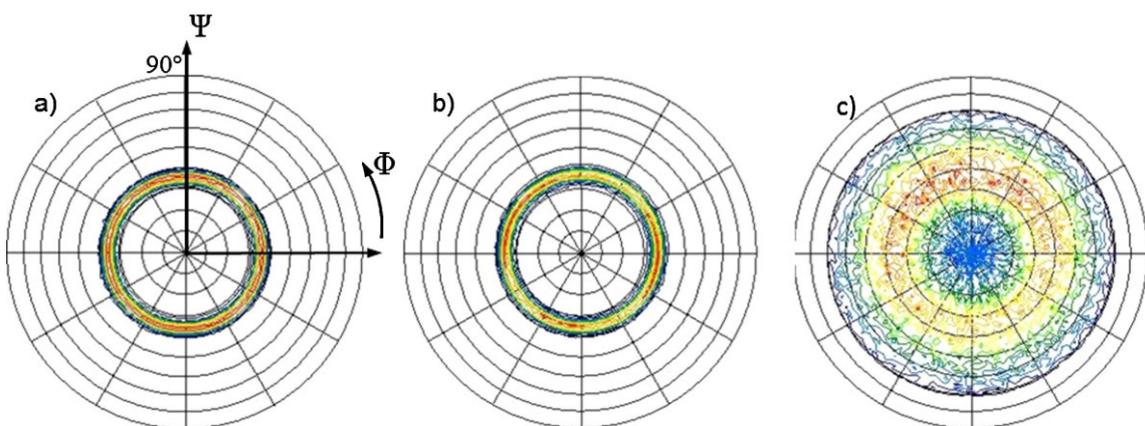


Abbildung 20: Beispiel für: (a–c) (220) Pol-Figuren von Ti/Pt Schichten ($2\theta = 67.45^\circ$, $\Psi = 0 - 90^\circ$, $\Phi = 0 - 360^\circ$) abgeschieden mit (a) 100 W und (b) 500 W auf oxid. (100) Si-Substraten und (c) auf polykristallinen Al_2O_3 -Substraten. Die Textur von (a) und (b) sind ähnlich, in (c) ist ein hoher Grad an verschiedenen Orientierungen sichtbar; gemessen mit Panalytical X'Pert Pro, Cu- $K_{\alpha_{1,2}}$ (K_{α_1} : 1.5406 Å) [Schm014].

4.4.5 Elektrische Messtechnik

Bisher wurden Eigenschaften wie Schichtmorphologie, Gefüge- und kristalline Struktur oder Korngrößen betrachtet. Um Zusammenhänge zwischen Korngröße/Schichtwiderstand und optischen Eigenschaften erklären zu können, wurden auch Messungen des spezifischen Widerstandes mit einer Vier-Punkt-Anordnung bei Raumtemperatur sowie zusätzlich temperaturabhängig mit einem Kryostatmessplatz bis zu einer Temperatur von 4.2 K durchgeführt. Aus diesem temperaturabhängigem Verhalten des Widerstandes einer Schicht lassen sich spezielle Aussagen zu Gitterdefekten treffen. Messtechnische Grundlage ist eine sogenannte Vierpunktmessung, welche allgemein als Van der Pauw – Anordnung oder in der vereinfachten Form als lineare Anordnung der Messspitzen (Abbildung 21) ausgelegt ist [Mais970, Phil958]. Bei dieser vereinfachten Form der Messung des spezifischen Widerstandes kann man für die Berechnung des spezifischen Flächenwiderstandes einer dünnen Schicht auf

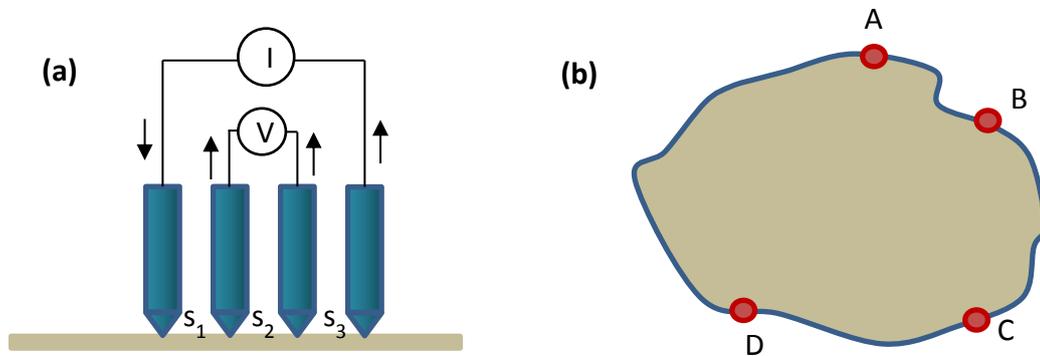


Abbildung 21: (a) Lineare Messung, $s = s_1 = s_2 = s_3$; (b) Van der Pauw Methode, $R_{AB,CD}$: $V_D - V_C$ mit $I_A - I_B$, $R_{BC,DA}$: $V_D - V_A$ mit $I_B - I_C$.

hochohmigem Substrat eine Näherung verwenden, wenn beachtet wird, dass die Messspitzen im gleichen Abstand auf die Probe gesetzt werden und die Fläche der gesamten Probe sehr viel größer als die Messfläche ist, da sonst ein Flächenkorrekturfaktor einbezogen werden muss. Mit dieser Näherung gilt für den spezifischen Widerstand:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \quad (23)$$

Will man die allgemeine Form der Bestimmung des spezifischen Widerstandes nach van der Pauw nutzen, muss man die beiden Widerstände $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ messen. Der spezifische Widerstand ρ ergibt sich zu:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot f \quad (24)$$

mit f zwischen 0.2 und 1.0.

Die temperaturabhängige Betrachtung der Widerstandsmessung und damit der Elektronen-Phononen Streuung kann genutzt werden, um Defekte in Metallen systematisch aufzuklären. Nach der Matthiessenschen Regel kann der Gesamtwiderstand ($\rho_{Ges}(c, T)$) als Summe der

Restwiderstandes ($\rho_{Res}(c)$), welcher temperaturunabhängig ist, und des intrinsischen Widerstandes ($\rho_{intr}(T)$) ausgedrückt werden. Der intrinsische Widerstand ist hingegen temperaturabhängig. Genau diese Abhängigkeiten kann man in den gemessenen Kurven für verschiede-

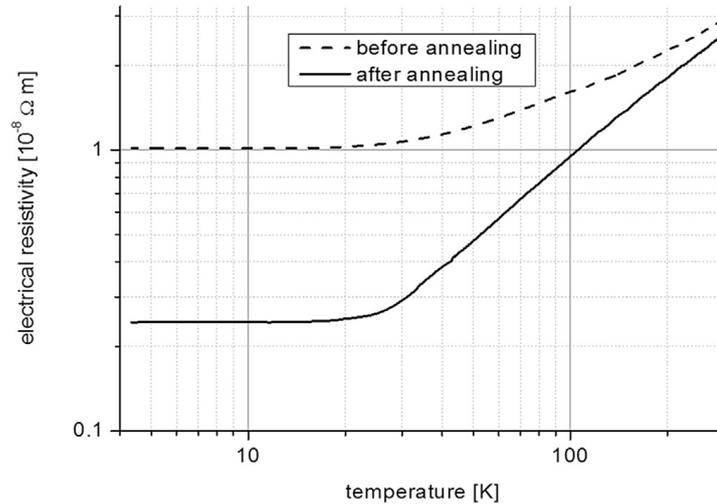


Abbildung 22: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von 4.2 K bis 293 K; gesputterte Goldschicht auf einem oxidierten Si Wafer [Schm017].

ne Au-Schichten erkennen (Abbildung 22). Der konstante Restwiderstand für $T < 10\text{K}$ ist abhängig von der Ladungsträgerkonzentration (c) und wird beeinflusst durch Gitterdefekte und Kornstruktur. Beim Übergang zu höheren Temperaturen, im dargestellten Fall für $T > 40\text{K}$, beobachtet man einen Anstieg des Widerstandes mit steigender Temperatur. Dieser Wert bzw. der Anstieg in der linearen Darstellung wird bestimmt durch die Streuung von Ladungsträgern basierend auf Stöße untereinander und durch Gitterschwingungen. Somit spielen Gitterstörungen und Oberflächenstreuung eine bedeutende Rolle in der Leitfähigkeitscharakterisierung und ist somit interessant für die Schichtcharakterisierung im Allgemeinen. Weiterführende theoretische Betrachtungen zum Einfluss von Streumechanismen auf den Widerstand und die Leitfähigkeit findet man in der Literatur z.B. in [Maya970, Sond952, Fuch938, Samb982].

5 Bottom-up und Top-down Technologien zur Herstellung von plasmonischen Strukturen

Metallische Nanopartikel können mittels zweier Verfahrensvarianten, der Bottom-up und der Top-down Technologie, hergestellt werden. Die Bottom-up Technologie erlaubt es, NP z.B. über chemische Reduktion wachsen zu lassen. Dabei sind seed-Partikel (Keime) Ausgangspunkt für den anschließenden chemischen Wachstumsprozess. Diese Nanopartikelsynthese wird genutzt, um sphärische aber auch andere NP-Formen (Kuben, Stäbchen, Prismen, Dreiecke usw.) unterschiedlicher Größe herzustellen [Zhao013, Jana001, Sun002, Aher008, Zeun014]. Zu den Bottom-up Verfahren kann man ebenfalls die NP-Herstellung über Induzierung von Entnetzungsprozessen (Dewetting) durch einen spezifischen Temperatur- bzw. Energieeintrag und die NP-Bildung innerhalb von Matrixschichten zählen. Hierbei sind geschlossene aber auch nicht geschlossene Metallschichten die Basis für eine Temperatur-induzierte, Laser-induzierte und Matrix-induzierte Selbstorganisation von NP.

Bei der Top-Down Technologie hingegen startet man mit einer geschlossenen dicken Metallschicht. Im Anschluss oder mittels vorhergehender Lackmaskierung werden diese Metallschichten lithographisch strukturiert. Die bekanntesten Strukturierungstechnologien sind hierbei die Elektronenstrahlithographie, die maskenbasierte optische Lithographie oder die Interferenzlithographie. Im Rahmen dieser Arbeit werden auch die Nanopartikellithographie (NPL), das Template Stripping und die FIB-Strukturierung als weitere NP-Strukturierungs- bzw. Herstellungsverfahren vorgestellt [Petr011, Cols013, Li016].

5.1 Dewetting Prozesse

Für die Oberflächen-Plasmonik (SPR) sind einkristalline Schichten mit sehr glatten geschlossenen Oberflächen besonders geeignet. Wie im Weiteren noch gezeigt wird, kann man davon ausgehen, dass Au und alle flächenzentrierten kubischen (*fcc*)-Metalle als dünne Schicht während eines Abscheideprozesses bevorzugt mit einer (111)-Fasertextur unabhängig vom Substrat aufwachsen [Schm017]. Beeinflusst wird dies in engen Grenzen von den Abscheidparametern [Hwan992, Pash965, Elbe995, Krac014]. Der Prozessparameter Substrattemperatur und die Schichtdicke spielen dabei eine besondere Rolle. Au besitzt insbesondere auf Glas ein hohes Entnetzungspotential. Der Entnetzungsprozess ist eigentlich ein unerwünschter Vorgang bei der Schichtherstellung und wird falls notwendig z.B. durch den Einsatz von zusätzlich aufgetragenen Haftvermittlerschichten (z.B. Ti, Cr, NiCr) unterdrückt. Für die NP-Herstellung kann aber dieses besondere Entnetzungsverhalten der Edelmetalle im Speziellen ausgenutzt werden. Hier setzen die im Weiteren vorgestellten Methoden der Temperatur-induzierten und Laser-induzierten Nanopartikelbildung an, welche auf der Möglichkeit der

Selbstorganisation von NP beruhen. Beide Verfahren werden in den folgenden zwei Abschnitten vorgestellt und im Weiteren genutzt, um so definierte Nanopartikelverteilungen mit entsprechenden optischen Eigenschaften der Oberflächen zu erzeugen.

5.1.1 Temperatur-induzierte Dewetting Prozesse

Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Temperatur-induzierten Bildung von Gold- und Silber-Nanopartikeln sind in der Regel und wie auch in dieser Arbeit genutzt, nichtgeschlossene, sehr dünne Au- und Ag-Schichten. Diese Schichten wurden mit Hilfe des DC-Magnetron-Sputterns (Abscheiderate: 4 nm/min) und thermischen Verdampfens (Abscheiderate: 0.3 nm/min) auf verschiedenen Substraten (Glas, SrTiO₃, Si) mit verschiedenen Schichtdicken (1 nm - 20 nm) abgeschieden und hinsichtlich Strukturbildung und kristallinen Eigenschaften untersucht. Sowohl Au als auch Ag-Schichten zeigten auf allen Substraten ein ausgeprägtes Inselwachstum, bei dem sich erst mit zunehmender Schichtdicke zusammenhängende Bereiche ausbildeten. Dabei konnten bis zu einer Schichtdicke von $d_{Au} = 21$ nm die

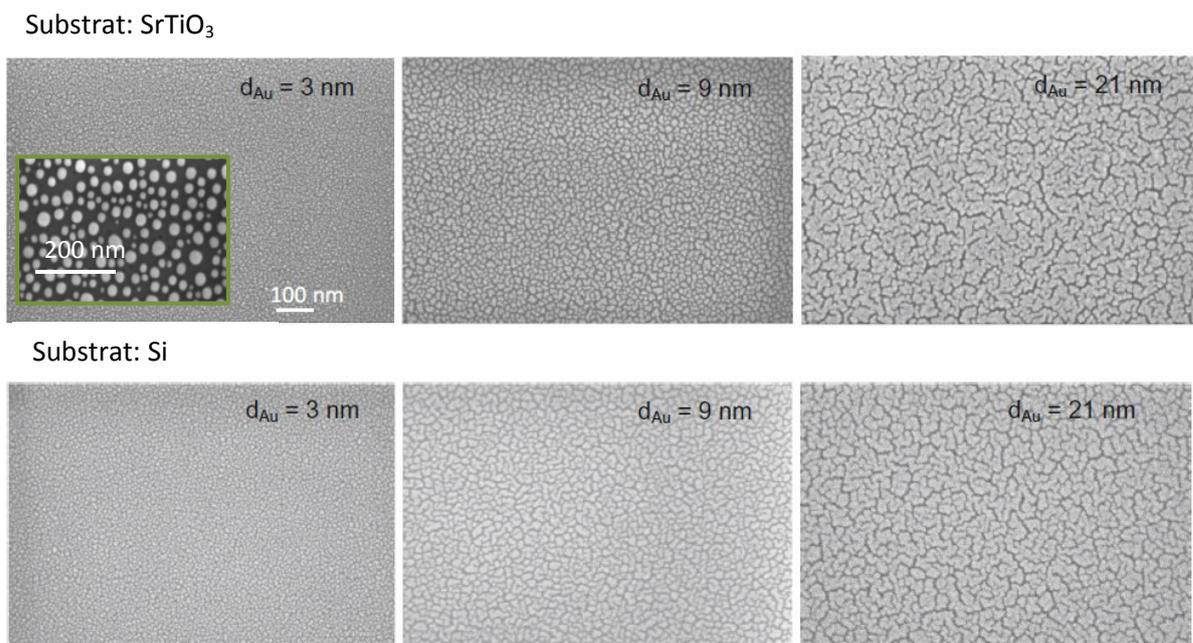


Abbildung 23: REM Aufnahmen von gesputterten Au-Schichten auf SrTiO₃ und Si vor der Temperung; Inset: Beispiel für Nanopartikelbildung nach Temperung der 3 nm dicken Au-Schicht auf SrTiO₃.

Ausbildung von nicht geschlossenen Schichten beobachtet werden. In Abbildung 23 sind beispielhaft drei verschiedene Au-Schichten abgebildet, die auf zwei verschiedenen kristallinen Substratmaterialien abgeschieden wurden. Auf beiden Materialien, Halbleiter und Isolator, sind Schichten mit sehr ähnlichen Oberflächenstrukturen in den REM-Aufnahmen zu erkennen.

Grundlage für die hier vorgestellte mögliche Verfahrensvariante der NP-Bildung ist der Eintrag von Wärme unterhalb der Schmelztemperatur des Materials in das Schichtsystem wie hier z.B. durch eine Ofentemperatur. In der Literatur werden ausführlich der Einfluss der Parameter Zeit, Temperatur und Oberflächenstruktur auf den Entnetzungsprozess diskutiert. In den Theorien von Baldan, Lifshitz-Slyozov und Allmang-Feldman [Bald002, Lifs961, Zink992] wird auf der Grundlage des Prozesses der Ostwald-Reifung gezeigt, dass sich der mittlere Partikelradius $\langle R \rangle$ nach dem Entnetzen als eine Funktion der Zeit (t) und der Temperatur gemäß:

$$\langle R(T, t) \rangle^n - \langle R_{t=0} \rangle^n = K^* \cdot t, \text{ mit } K^*(T) = \frac{N_0 D(T) \gamma \Omega^2}{45 k_B T \ln(L)} \quad (25)$$

darstellt. Hierbei ist N_0 – die Dichte der Keimbildungspunkte, D – der Diffusionskoeffizient der Au-Atome, γ – die Oberflächenenergie von Gold, Ω – das Atomvolumen von Gold und n – der Wachstumsexponent [Ruff008, Ruff010], welcher charakteristisch für den Wachstumsmodus ist und in [Zink992] für eine oberflächendifusionsbegrenzte Reifung mit $n=4$ angenommen wird. Ein weiterer Parameter ist der Umgebungsdruck, d.h. das Parameterfeld verschiebt sich, wenn bei Drücken kleiner Atmosphärendruck in Gasatmosphäre gearbeitet wird. Der Prozess der Partikelbildung unterhalb der Schmelztemperatur basiert auf einer Oberflächendifusion der Au-Atome und wird getrieben durch die Minimierung der Oberflächenenergie des Goldes. Die Diffusionskonstante D von Gold z.B. auf einem SrTiO₃-Substrat kann entsprechend [Besz006] mit $< 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ für Tempertemperaturen $< 800^\circ\text{C}$ angenommen werden. Mit zunehmender Tempertemperatur wird auch die Diffusionslänge des Goldes erhöht, so dass größere Partikel gebildet werden können. In [Thom012] wird der thermodynamische Aspekt der Entnetzung und die Einflussparameter wie Schichtdicke, Temperatur, Zeit, Schichtspannung, Kornstruktur und der Einfluss von strukturierten Substraten auf die Partikelbildung und Partikelanordnung näher betrachtet. Dabei zeigt sich, dass dickere Schichten eine höhere Temperatur benötigen, um eine Entnetzung zu starten. Des Weiteren hängt die resultierende Partikelgröße nach vollständiger Entnetzung z.B. von der Ausgangsschichtdicke ab. Im Allgemeinen wird der Entnetzungsprozess, basierend auf geschlossenen Ausgangsschichten, in 3 Stufen eingeteilt – der Lochbildung, dem Lochwachstum und der Agglomeration zu Partikeln (Abbildung 24). Weiterführende Untersuchungen zu Entnet-

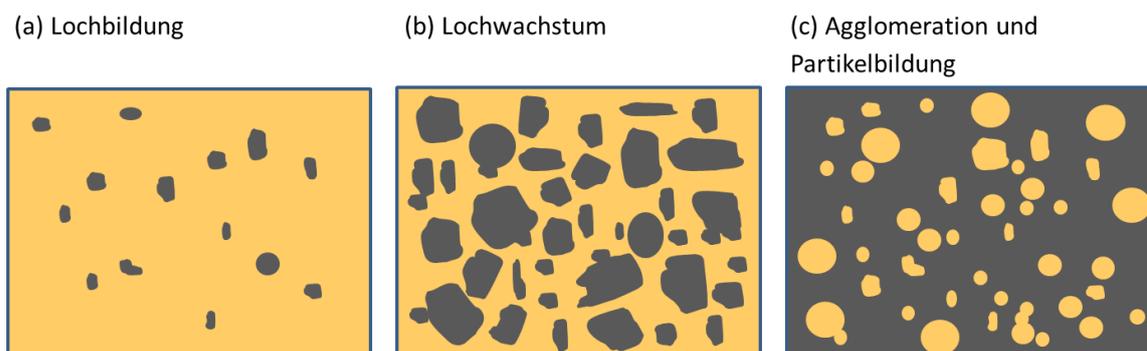


Abbildung 24: Stufen des Entnetzungsprozesses.

zungsprozessen von verschiedenen Metallschichten auf Substraten wie Quarzglas, SiO₂/Si, SrTiO₃, SiO₂, SiC kann man z.B. in [Atiy014, Wang012, Kwon003] finden.

5.1.2 Laser-induzierte Dewetting Prozesse

Eine weitere Möglichkeit der NP-Herstellung ergibt sich aus dem Eintrag von Energie in die Schichten durch Laserbestrahlung. Im Gegensatz zur Temperatur-induzierten NP-Bildung (Ofentemperatur) wird die Energie über einen entsprechend der Pulslänge des Lasers definierten, kurzen Zeitraum in die Schicht eingebracht. Unter dieser Voraussetzung und der daraus resultierenden geringen Eindringtiefe des Energieeintrages in das Substrat können auch auf Glassubstraten Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes von Glas in der Metallschicht realisiert werden. Somit ist auch die Nutzung dieses Substratmaterials zur NP-Bildung über einen Dewetting-Prozess bei höheren Temperaturen möglich, was in klassischen Ofenexperimenten problematisch wäre. Der Energieeintrag in Schichten mittels gepulsten oder cw-Lasern ist dabei eine schon länger genutzte Methode bei der Kristallisation von amorphem Siliziumschichten und wird z.B. zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen oder Transistoren [Mori982, Schm013] angewendet.

In den durchgeführten Experimenten wurde ein Excimer-Laser (KrF, 248 nm) verwendet, der einen Puls mit der Pulslänge von 25 ns emittiert. Mit dem erzeugten homogenen Top-Hat Intensitätsprofil (4 x 4 mm²) konnten Energiedichten von 300 - 1000 mJ/cm² realisiert werden. Die Goldschichten wurden ohne Haftvermittlerschicht mit einer Schichtdicke von 50 nm, 100 nm und 200 nm auf SrTiO₃- und Borofloat[®]-Substraten (thermische Leitfähigkeit: STO⁷: 12 W/m · K; Glas⁸: 1.2 W/m · K, Gold⁹: 295 W/m · K; thermischer Ausdehnungskoeffizient: STO⁷: 9.4·10⁻⁶ /K; Glas⁸: 3.25·10⁻⁶ /K) mittels DC-Magnetron-Sputtern (Beschichtungsrate: 0.5 – 1 nm/s) aufgebracht.

Gepulste Excimer Laser können schnell, hohe Wärmeeinträge auch in Metallschichten erzeugen, was bis zu einem lasergestützten Abtragen des Metalls führen kann. Bei niedrigen bis moderaten Laserenergien erhöht sich die Temperatur im Material mit steigender Energiedichte rapide bis zum Schmelzpunkt. Das Aufschmelzen des Metalls führt dann zur Koaleszenz von sphärischen oder semi-sphärischen Partikeln durch Oberflächenspannung. Der Effekt des Aufschmelzens und der Verfestigung sind abhängig von der Zeit des Energieeintrags (Pulslänge, ns) und der Schichtdicke. Die Absorption, die Reflektivität des Metalls und die Wärmeleitfähigkeit des Substrates sind weitere schichtspezifische Einflussparameter für die NP-Bildung. Dies spielt hier eine besondere Rolle, da geschlossene Metallschichten verwendet wurden und keine porösen Schichten, wie man sie für Schichtdicken kleiner gleich 20 nm erhält. Somit kann man davon ausgehen, dass eine Schwellenergie notwendig ist, um einen Partikelbildungseffekt im ns-Bereich zu erzeugen.

⁷ <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2362>, <http://www.crystec.de/daten/srtio3.pdf>

⁸ <http://www.schott.com/borofloat/german/attribute/thermic/index.html>

⁹ http://www.schweizer-fn.de/stoff/wleit_metall/wleit_metall.php

Eine weitere Erhöhung der Energiedichte über die Verdampfungsschwelle hinaus führt zur Ablation unter Atmosphärendruck. Es entsteht eine Plasmafackel von ionisierten Metallatomen. Da diese, wie sie analog bei der Laserablation zur Schichtherstellung definiert erzeugt wird, hier durch die Luft unter Atmosphärendruck gebremst wird, können Atome oder ganze Cluster zurückgestreut werden und zusätzliche kleine Partikel formen. Dieser Prozess ist auch bei der PLD als „Dropletprozess“ bekannt. Neben der Schichtdicke, der Wachstumsstruktur der Ausgangsschicht und der Energiedichte des Bestrahlungslasers wird der Nanopartikelbildungsprozess weiterhin durch der Anzahl der Laserpulse (Abbildung 25) be-

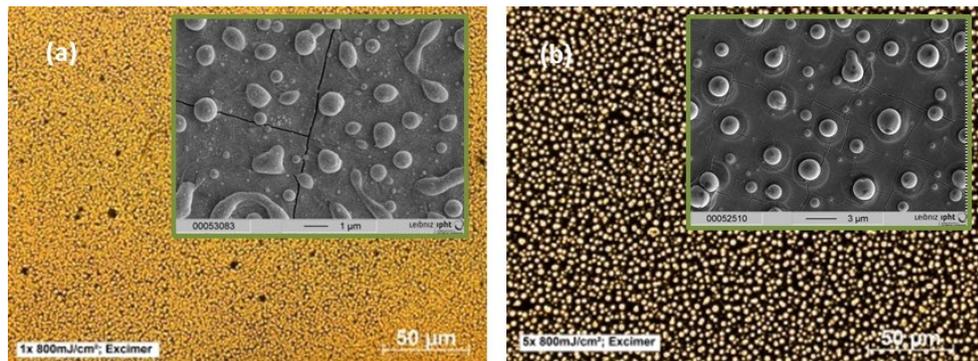


Abbildung 25: Mikroskop-Dunkelfeldaufnahmen (x50) und REM-Beispielbild von Au-Nanopartikeln auf SrTiO₃-Substrat, erzeugt durch gepulste UV Laserbestrahlung 800 mJ/cm² in Abhängigkeit von der Pulszahl, **(a)** 1 Puls, **(b)** 5 Pulse.

einflusst. Die verwendete Schichtdicke lässt auch hier vermuten, dass notwendigerweise mehr als ein Puls eingetragen werden muss, um den NP-Bildungsprozess zu starten. Jeder weitere zusätzliche Puls verändert die Form, die Größe und die Partikelverteilung, da er nicht mehr mit der Ausgangsschicht sondern mit der sich durch den vorangegangenen Puls gebildeten Struktur wechselwirkt. Nur unter diesen Bedingungen können allerdings separate und extrem sphärische Nanopartikel entstehen. Das Tuning von schon ausgeprägten Nanopartikeln oder die Erzeugung von Nanopartikeln in Flüssigkeiten durch Laserablation im sichtbaren Spektralbereich werden z.B. in [Hube005, Hube009, Wage011, Haus011, Scar016, Kuzn010] beschrieben. In [Kalg016] wird ein Excimer Laser z.B. zum Verändern von Nanopartikeln verwendet, die durch das Abscheiden von 5 - 10 nm dicken Au-Schichten auf Si-Wafern hergestellt wurden.

5.2 Maskenbasierte Strukturierungstechnologien

In diesem Abschnitt sollen kurz die verwendeten Strukturierungstechnologien vorgestellt werden, mit denen man definierte Strukturen unter Verwendung von Masken und einem anschließenden Ätzprozess bis hinunter in den nm-Bereich realisieren kann. Mit Hilfe dieser Technologien wurden z.B. plasmonische Strukturen über Lift-off Prozesse erzeugt bzw. sie wurden eingesetzt, um für das Template-Stripping die entsprechenden Negativ-Strukturen in

Si-Wafern zu präparieren. Die minimal erzielbare Strukturgröße ist vom jeweiligen Strukturierungsprozess abhängig. Größen wie die verwendete Wellenlänge oder die Numerische Apertur des Belichtungsstrahlengangs, die Belichtungs-dosis oder wellenoptische Effekte beim Strukturübertrag z.B. mittels Chrom-Masken haben Einfluss auf die zu erzielende Struktur. Mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie und der NP-Lithographie lassen sich Strukturen < 100 nm erzeugen. Die optische Lithographie hingegen ist auf Grund der Auflösungsgrenze eher für größere Strukturen geeignet, dafür aber in der Massenproduktion einsetzbar. Voraussetzung für diesen technologischen Vorteil ist aber die Notwendigkeit des Herstellens von Strukturierungsmasken, welche z.B. mit der Elektronenstrahlolithographie auf sogenannten Mask-Blanks prozessiert werden. Die optische Lithographie, die Elektronenstrahlolithographie aber auch die direkt schreibende Ionenstrahlolithographie (Focused Ion Beam (FIB)-Präparation), auf die im Kapitel 5.3 eingegangen werden soll, sind in der Regel sehr kostenaufwendig in der Nano-Fabrikation. Für diese Prozesse werden spezielle Belichter, Schreiber und Hartmasken benötigt und setzen notwendigerweise Reinraumbedingungen voraus. Weniger kostenintensiv und für eine großflächige Strukturierung geeignet ist die Nanopartikellithographie. Basisprozess hierfür ist die Selbstorganisation von Nanosphären, der aber auch mit einer möglichen Clusterung der Partikel verbunden sein kann, so dass nachfolgend nicht exakt definierte Strukturen entstehen.

5.2.1 Optische Lithographie

Bei Verwendung der optischen Lithographie oder auch Photolithographie als state-of-the-art Technologie wurde im Rahmen der Arbeit mit einer Kontaktbelichtung gearbeitet. Für den Strukturierungsprozess werden photoempfindliche Schichten (Lacke) aufgetragen und über

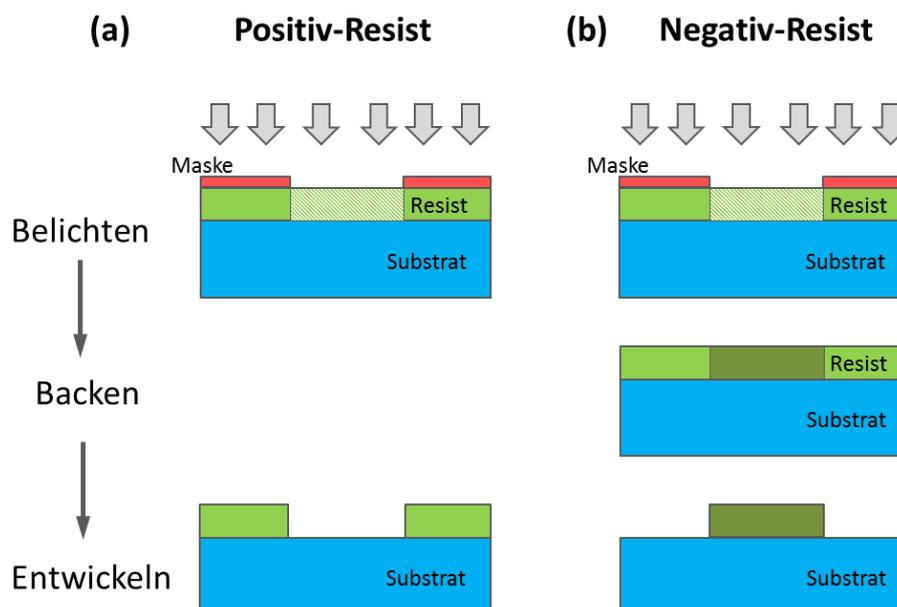


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Belichtungs- und Entwicklungsprozesses mit (a) Positivresist und (b) Negativresist.

eine im Vorfeld hergestellte Maskenstruktur belichtet. Es entstehen belichtete und unbelichtete Areale. Die Strukturen werden bei dieser Belichtungsart 1:1 übertragen. Es können Positiv- oder Negativresiste verwendet werden. Bei Verwendung eines Positivresists (Abbildung 26(a)) sind die belichteten Bereiche im Entwicklungsprozess löslich, die nichtbelichteten Be-

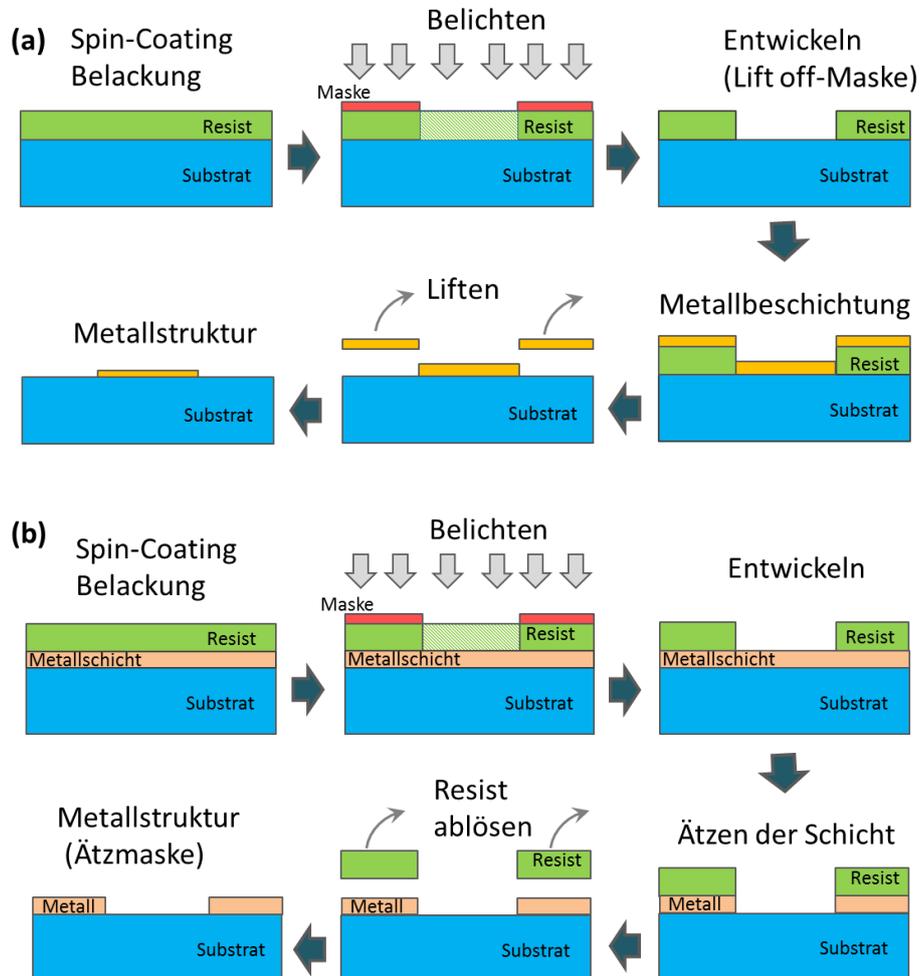


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Strukturierung für **(a)** eine Lift- off-Maske und **(b)** für eine Ätzmaske.

reiche bleiben unlöslich. So entsteht ein direktes Abbild der Maske. Wird ein Negativresist (Abbildung 26 (b)) verwendet, vernetzen die belichteten Bereiche, so dass diese Flächen verhärtet und unlöslich für den Entwicklungsprozess werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Umkehrlacken, welche je nach Prozess als Positiv- oder Negativlack eingesetzt werden können. Die mit diesen Methoden hergestellten Lackmasken werden im weiteren Strukturierungsprozess als Lift-off-Maske (Abbildung 27(a)) oder als Ätzmaske zur Herstellung einer Metallmaske z.B. Cr, NiCr oder Al für einen nachfolgenden Nass- oder Trockenätzprozess (Abbildung 27(b)) verwendet. Da für die Herstellung von sehr kleinen plas-

monischen Strukturen ein Nass – oder Trockenätzprozess, wie er für Silizium- oder Siliziumnitrid-Schichten genutzt wird, nicht geeignet ist, wird in diesem Fall meist auf einen Lift-off Prozess zurückgegriffen.

5.2.2 E-beam Lithographie

Als eine der gängigsten Methoden zur Erzeugung sehr kleiner Strukturen hat sich die Elektronenstrahlolithographie etabliert. Im Gegensatz zur optischen- bzw. Photolithographie werden die Strukturen direkt ohne Verwendung einer zusätzlichen Strukturierungsmaske mit einem Elektronenstrahl in den Resist geschrieben. Analog zur Photolithographie können für den Belichtungsprozess auch hier Positiv- oder Negativlacke (siehe Abbildung 26) verwendet werden. Der Lack muss aber für diese Belichtungsart gegenüber Elektronen empfindlich sein. Ein Elektronenstrahlschreiber arbeitet im Wesentlichen wie das in den Grundlagen vorgestellten Elektronenmikroskop. Da bei dieser Methode die Probe abgescannt wird und somit jede Struktur einzeln geschrieben werden muss, was zwar eine gewisse Flexibilität erlaubt, ist die Elektronenstrahlolithographie nicht unbedingt für die Präparation großer Flächen geeignet und wird somit meist für proofs-of-principles in der Forschung oder für Strukturgrößen von einigen -zig nm eingesetzt. Eine Strukturierungsmaske (z.B. Chrommaske) für die Photolithographie kann ebenfalls mittels Elektronenstrahlolithographie erstellt werden.

5.2.3 Nanopartikel Lithographie (NPL)

Die ebenfalls in dieser Arbeit verwendete Nanopartikel Lithographie ist sehr kosteneffizient, da hierbei keine Belichter jeglicher Art eingesetzt werden müssen [Li016, Hult995]. Durch die Selbstorganisation von Nanosphären (z.B. Polystyrol-Kugeln) mit unterschiedlichen Durchmessern auf Substraten bilden sich Strukturen, die dann z.B. direkt als Maske für die gewünschten Metallstrukturen in einer anschließenden Beschichtung genutzt werden können [Hult995]. Auf einem Substrat aufgebrachte aber dicht angeordnete Polystyrol-Kugeln können eine hexagonal dichte Kugelpackung als Monolayer bilden (Abbildung 28(a)). Belegt man diese Oberfläche im Anschluss mit einer dünnen Schicht und löst die Kugeln ab, bilden die zurückbleibenden Strukturen regulär angeordnete Dreiecke (Abbildung 28(b) und 28(c)). Es

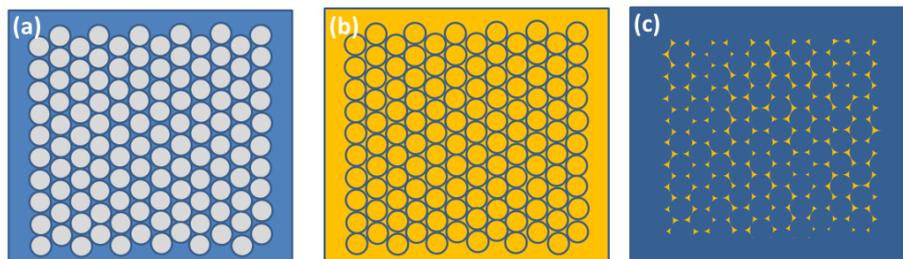


Abbildung 28: Schematische Darstellung einer Strukturierungsvariante zur Erzeugung von regulär angeordneten Dreiecken; **(a)** dicht gepackte Polystyrolkugeln, **(b)** beschichtete Sphären, **(c)** Reststruktur auf dem Substrat nach Ablösen der Sphären.

ist aber auch möglich diese NP-Sphären mit einer maskenbildenden Metallschicht, z.B. NiCr, zu belegen, die Kugel dann herauszulösen (z.B. mit Chloroform oder anderweitig mit Klebeband strippen) und die zurückbleibende Lochstruktur als Ätzmaske zu nutzen.

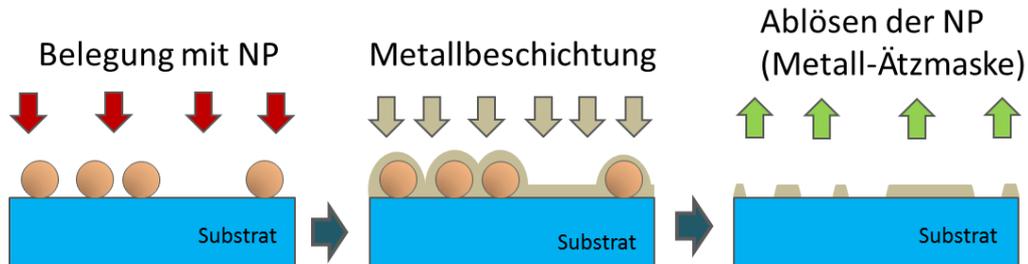


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses mittels Nanopartikel-Lithographie (Lift-off) zur Erzeugung einer Metall-Ätzmaske.

Diese Technologie wurde für das Template stripping verwendet, um so eine Ätzmaske für das anschließende Si-Ätzen zu erzeugen. Bei diesem zweiten Prozess muss darauf geachtet werden, dass die auf eine mit APTES ((3-aminopropyl)triethoxysilane) funktionalisierte Oberfläche aufgebrachtene NP (Polystyrol)-Kugeln (Polystyrol - PS) eine reduzierte Dichte aufweisen und nicht clustern. Eine solche runde Maskenstruktur wird dann z.B. bei dem richtungsorientierten, nasschemischen Ätzprozess von orientierten Si-Substraten in quadratische Strukturen durch Unterätzung übertragen (Abbildung 29).

5.3 Direktschreibendes Strukturierungsverfahren (FIB)

Eine Alternative zur Erzeugung von strukturierten Oberflächen, wie sie in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden, ist die FIB-Präparation (FIB – Focused Ion Beam). Hierbei werden die Strukturen mit einem fokussierten Ionenstrahl direkt in die Metallschichten oder einem Substrat geschrieben.

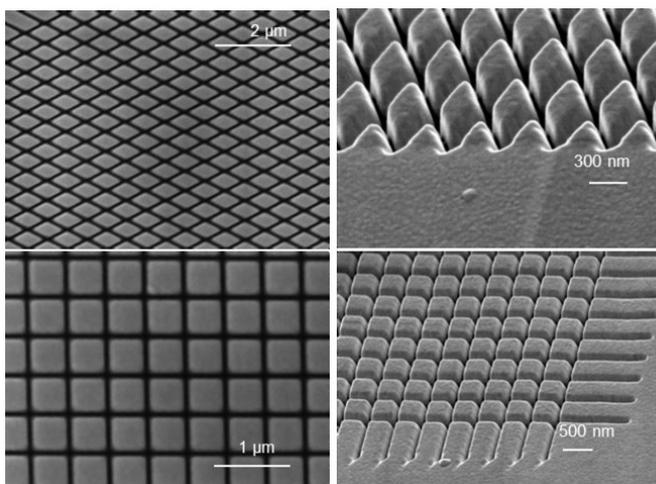


Abbildung 30: SE Aufnahmen einer mittels FIB strukturierten Au-Oberfläche, **Oben:** Rhomben, **Unten:** Quadrate $350 \times 350 \text{ nm}^2$; TESCAN-LYRA und JEOL-JSM6300F 45°.

Die Strukturen mit einem fokussierten Ionenstrahl direkt in die Metallschichten oder einem Substrat geschrieben. Diese Methode ist insbesondere geeignet, um Linien, Kreise oder Strukturen aus Linienkombinationen zu erzeugen (Abbildung 30) [Schm015, Lind012].

Für ein komplexes flächenhaftes Ätzen ist diese Methode wie auch die Elektronenstrahlolithographie eher nicht vorteilhaft. Eine großflächige Strukturierung mit vielen

Einzelstrukturen erweist sich als sehr zeitaufwendig. Auch spitze pyramidale 3D-Strukturen lassen sich nicht oder nur mit extremen Aufwand realisieren. Trotz des Vorteils des direkten Strukturübertrages kann sich eine eventuelle Kontamination der Au-Oberflächen mit Gallium durch den Ionenbeschuss bzw. eine partielle Amorphisierung der Strukturelemente negativ auf die plasmonischen Eigenschaften der Oberfläche auswirken. Artefakte beim Schreiben sind insbesondere zu erwarten, wenn nicht genug leitfähiges Material vorhanden ist, um Aufladungseffekte des Substrates zu vermeiden.

5.4 Template-Stripping Prozess

Das Verfahren des Template-Strippings ist eine Möglichkeit kostengünstig und reproduzierbar nanoskalige, großflächige 3D-strukturierte, ultra glatte plasmonisch aktive Oberflächen zu erzeugen. Diese Oberflächen finden Anwendung in der Nutzung von Oberflächen-Plasmonen-Resonanzeffekten aber auch in der Oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) und Spitzenverstärkten Raman - Spektroskopie (TERS).

Das Prinzip beruht auf der Realisierung von 3-D Strukturen in sogenannten Mastersubstraten (Silizium Wafer) über lithografische Strukturierung (e-beam, optische Lithographie, FIB, NPL) und einem notwendigem Ätzschritt (Nasschemisches KOH-Ätzen, Trockenätzen RIE). Im Allgemeinen ist das nasschemische Ätzen ein isotroper Prozess, d.h. alle Richtungen werden gleichermaßen geätzt. Dieser Prozess ist stark abhängig vom Ätzbad und der Zeit und resultiert meist in einem lateralen Unterschnitt. Kristalline Materialien, wie Si-Wafer, können aber auch gerichtet und anisotrop geätzt werden, wenn sich die chemischen Ätzraten in den entsprechenden Kristallrichtungen deutlich unterscheiden. Im Gegensatz dazu, ist das Trockenätzen ein physikalischer Prozess, der analog dem Sputtern gerichtet, stark anisotrop und materialelektiv geprägt ist. Wie in (Abbildung 31, Schritt (1) und (2)) gezeigt, kann mit einer entsprechenden Ätzmaske ein $\langle 100 \rangle$ -Si Substrat anisotrop geätzt werden, da der Si-Abtrag

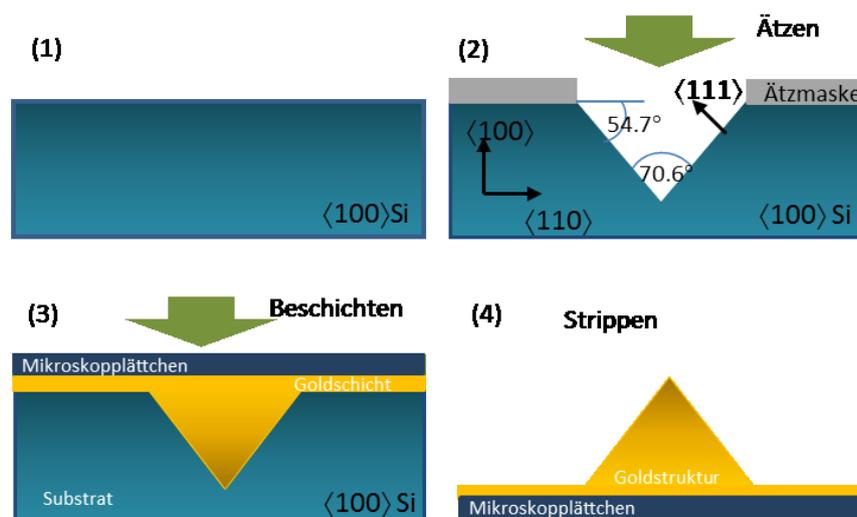


Abbildung 31: Herstellungsschritte für strukturierte Oberflächen mit anisotropen nasschemischen Ätzen von Silizium, $\langle 100 \rangle$ -Substrate.

bevorzugt in (111)-Richtung des Kristalls erfolgt.

Auf diese so strukturierten Substrate wird in einem nächsten Schritt der entsprechende Metallfilm (Au, Ag) ohne Haftvermittler aufgebracht und mit Hilfe eines optischen Klebemittels (z.B. Norland Optical Adhesive 61) auf ein gewünschtes Substratmaterial (z.B. Mikroskopplättchen) abgezogen (stripfen) [Lind012, Nagp009, Cher013, Dieb001, Park013 Schm015, Schm015_1] (Abbildung 31, Schritt (3) und (4)). Man kann die Schichthaftung der Metallfilme weiter reduzieren und damit das Abziehen verbessern, indem man die Oberflächen des strukturierten Si-Masters in einem Ofen nachoxidiert. Es können auf diese Weise sowohl μm als auch Sub- μm Strukturen reproduzierbar erzeugt werden. Die sich dabei ausbildende SiO_2 -Oberflächenschicht zeigt noch geringere Wechselwirkungen mit der Goldschicht als die reine Si-Substratoberfläche, was das Stripfen zusätzlich erleichtert.

In dieser Arbeit werden pyramidale Oberflächen gezeigt, für deren Herstellung das anisotrope KOH Ätzen von (100) Si-Wafern als Mastererzeugung verwendet wurde. Die Maskierung des Si-Substrates erfolgte mit unterschiedlichen Methoden, dem Elektronenstrahlschreiben, der optischen Lithographie und der NPL. Nach der Herstellung einer Ätzmaske (NiCr - Maske) wurde mit dem bekannten orientierungsabhängigen, anisotropen, nasschemischen Ätzprozess von Si in KOH (Badtemperatur: 60–80 °C, $t < 10$ min) die pyramidalen Strukturen geätzt [Zube005, Pal007].

Die Pyramiden zeigen quadratische Grundflächen und einen Spitzen-Winkel von $\sim 70.5^\circ$. Da die Bindungsenergien der Si-Atome für die verschiedenen Kristallebenen unterschiedlich

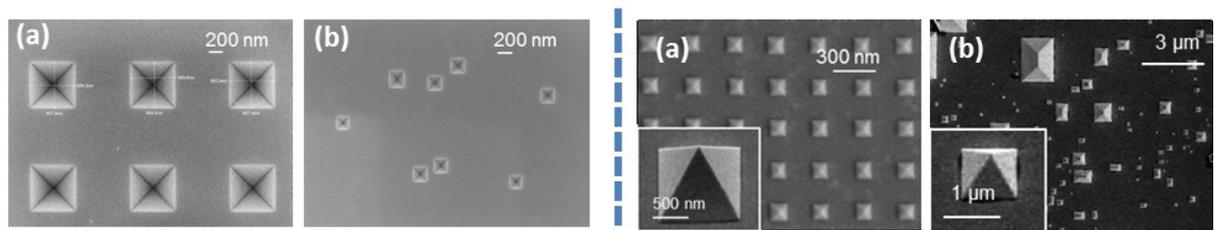


Abbildung 32: links: REM-Bilder von pyramidal geätzten Strukturen in Si-Template-Substraten, strukturiert mit e^- -Strahllithographie (a) und NP-Lithographie (b); rechts: REM Beispielbilder von entsprechend abgeformten dünnen Goldschichten auf Glassubstraten [Schm015].

sind, ist der KOH-Ätzprozess (Raten-limitiert) durch ein langsames Ätzen der {111} Ebenen von (100) Si-Wafern geprägt. Die {111} Ebenen dienen als Ätzstop. Für den Abformprozess wurden die einzelnen Si-Templates auf leicht handelbare Glassubstrate gebondet, um so auch ein Zerschneiden zu verhindern. Kritische Punkte bei Herstellung der Oberflächen sind z.B. im Anspringen des Ätzvorganges (Entstehen unterschiedlicher Strukturgrößen durch unterschiedliche Ätzzeiten) oder in der Blasenbildung beim Strippen-Prozess zu sehen. Bei Verwendung der NPL ist auch anzumerken, dass sich die Clusterbildung von Polystyrol-Beads bei der Maskenpräparation negativ auf die Form, Größe und Verteilung der geätzten pyramidalen Strukturen schon bei der Template-Herstellung auswirken (Abbildung 32(b)).

6 Experimentelle Realisierung plasmonisch aktiver Oberflächen und Strukturen

6.1 Gesputterte Goldschichten mit speziellen Eigenschaften für die Anregung von Oberflächenplasmonenresonanzen

Perfekt glatte Oberflächen, die nichtstrahlende Oberflächenplasmonen erzeugen, sind in der praktischen Umsetzung schwer oder nicht zu erreichen. Jede Struktur auf der Oberfläche erzeugt eine Störung der Ausbreitung der Plasmon-Polariton-Welle. Glatte Oberflächen und eine hohe Kristallinität von Schichten mit wenig Korngrenzen, was sich auch in einer hohen Leitfähigkeit des Bulk Materials äußert, werden als Vorteile für geringe Energieverluste angesehen. Gold ist hierbei eines der wenigen Metalle, das relativ einfach epitaktisch oder mit einer speziellen Vorzugsorientierung herzustellen ist.

Es ist gleichzeitig chemisch inert, hat eine hohe Affinität zu Biomolekülen und wird deshalb bevorzugt in der Bioanalytik eingesetzt. Deshalb beziehen sich im Weiteren die Ausführungen hauptsächlich auf die Herstellung von unstrukturierten und strukturierten Goldoberflächen für Surface-Plasmon-Resonanz (SPR)- und Lokalisierter-Surface-Plasmon (LSPR)-Anwendungen.

Aber auch Silberpartikel mit ihrer effizienteren plasmonischen Aktivität sollen betrachtet werden. In diesem Zusammenhang spielen Einbettungsschichten (Matrixschichten) eine entscheidende Rolle, da Silber nicht chemisch inert ist und eine Reaktion mit der Umgebung durch diese Schichten verhindert werden muss.

6.1.1 Strukturelle Eigenschaften der untersuchten plasmonisch aktiven Schichten

Die dielektrische Funktion von dünnen Schichten und damit auch ihre optischen Eigenschaften werden signifikant durch die Qualität der Schichten und somit durch die Abscheide- bzw. Herstellungsparameter [Schm017, Homo999, Barn003, Ord983] beeinflusst. Um die Nutzung als plasmonisch aktives Material zu diskutieren müssen entsprechende Aussagen über Oberflächenmorphologie, Kristallinität oder Korngrenzen getroffen werden. Für diese strukturellen Bewertungen wurden, wie in den Grundlagen-Kapiteln vorgestellt, AFM (Rasterkraftmikroskopie), REM (Rasterelektronenmikroskopie), XRD (Röntgendiffraktometrie) und Widerstandsmessungen, insbesondere bei tiefen Temperaturen herangezogen.

Abbildung 33 zeigt exemplarisch die unterschiedlichen Wachstumsstrukturen von 200 nm dicken Goldschichten in Abhängigkeit von den Sputterparametern Ar-Partialdruck und Leistung. Ein kolumnarer Wachstumsprozess, der mit Hohlrumbildung und deutlich strukturierten Oberflächen (RMS (quadratisches Mittel) $\sim 4 - 5$ nm) verbunden ist, ist bei Arbeitsdrücken

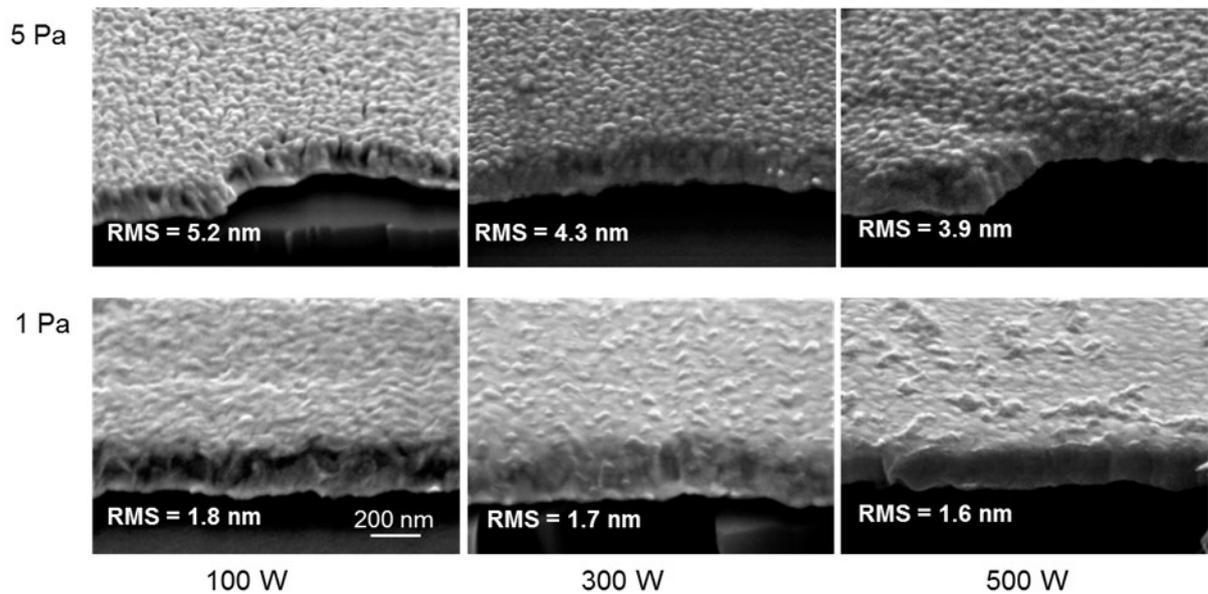


Abbildung 33: Bruchkanten-REM Aufnahmen von Au-Schichten und dazugehörige RMS Werte (gemessen mit AFM) als Funktion der Sputterleistung bei verschiedenen Ar-Partialdrücken; 200-nm Maßstab ist für alle Bilder gültig [Schm017].

> 1Pa deutlich zu sehen. In diesem Druckbereich tritt zusätzlich eine Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie, ausgedrückt durch die RMS-Werte, von der Sputterleistung auf. Wird der Abscheidendruck reduziert, verändert sich die Oberflächenstruktur hin zu einer granularen, dicht gepackten Mikrostruktur. Diese signifikant glatteren Oberflächen werden auch nicht mehr durch eine Veränderung der Sputterleistung im untersuchten Bereich so stark beeinflusst, wie es bei höheren Drücken zu beobachten war. Diese Ergebnisse können sehr gut mit Hilfe des Strukturzonenmodells von Thornton für Sputterprozesse interpretiert werden [Thor974], in dem an Hand von Beschichtungsparametern wie Druck und Tempera-

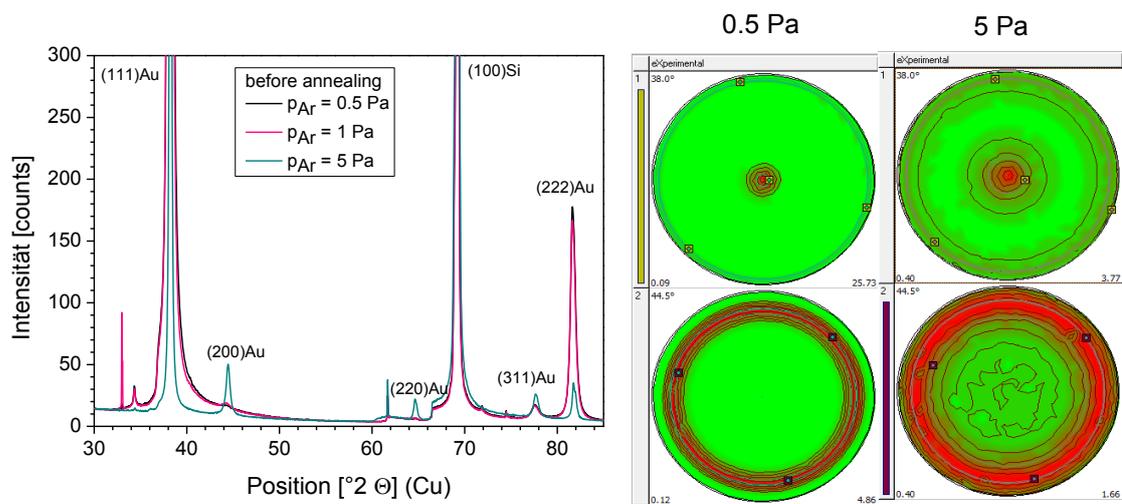


Abbildung 34: θ - 2θ -scan für Schichten hergestellt mit $P = 300$ W in Abhängigkeit vom Ar - Partialdruck; XRD Polfiguren für $2\theta = 38.0^\circ$ und 44.5° .

tur der Einfluss auf das Schichtwachstum dargestellt wird. Im Vergleich zu diesem Modell haben die hier genannten Schichten die Eigenschaften der Zone 1 und der Zone T. Eine Reduktion des Sputterdruckes reduziert die Kollisionswahrscheinlichkeit der Teilchen mit dem Hintergrundgas (Ar). Die Erniedrigung des Druckes, aber auch durch eine Erhöhung der Leistung, welche mit einer Erhöhung der Sputterrate verbunden ist, führt darüber hinaus zu einer höheren kinetischen Energie der auf dem Substrat auftreffenden Goldatome. Dies bedeutet wiederum eine höhere thermische Energie der Teilchen und damit verbunden eine höhere Mobilität der Ad-Atome auf der Substratoberfläche, was zu einer Ausbildung von glatteren Oberflächen (Zone T) führt.

Auf der anderen Seite ist die Entstehung von säulenartigen Kristalliten, die teilweise durch Hohlräume separiert sind, mit einer geringeren Mobilität der Ad-Atome auf der Oberfläche, wie es für höhere Drücke in Abbildung 33 zusehen ist (Zone 1), verbunden.

XRD-Untersuchungen zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit der kristallinen Struktur von den Abscheideparametern. Eine sich ausbildende (111)-Fasertextur, die durch einen θ - 2θ -Scan und durch Polfiguren in Abbildung 34 nachweisbar war, ist am deutlichsten für Schichten zu erkennen, die bei niedrigen Drücken prozessiert wurden. Die beobachtete Fasertextur bekommt bei höheren Abscheidedrücken polykristallinen Charakter. Die Korngrößen (39 nm ($p_{Ar} = 0.5$ Pa) und 44 nm ($p_{Ar} = 5$ Pa) und die Gitterkonstanten ($a = 0.409$ ($p_{Ar} = 0.5$ Pa) und $a = 0.408$ nm ($p_{Ar} = 5$ Pa)) verändern sich dabei nur minimal.

Nachträgliche Temperprozesse können diese strukturellen Schichteigenschaften natürlich ebenfalls verändern [Xin010, Youn998, Thom000]. Man könnte erwarten, dass durch den erneuten Energieeintrag Korngrenzen verschwinden (Vergrößerung) und sich die Oberflächen glätten (Oberflächendiffusion). Die hergestellten Schichten zeigten exakt dieses Verhal-

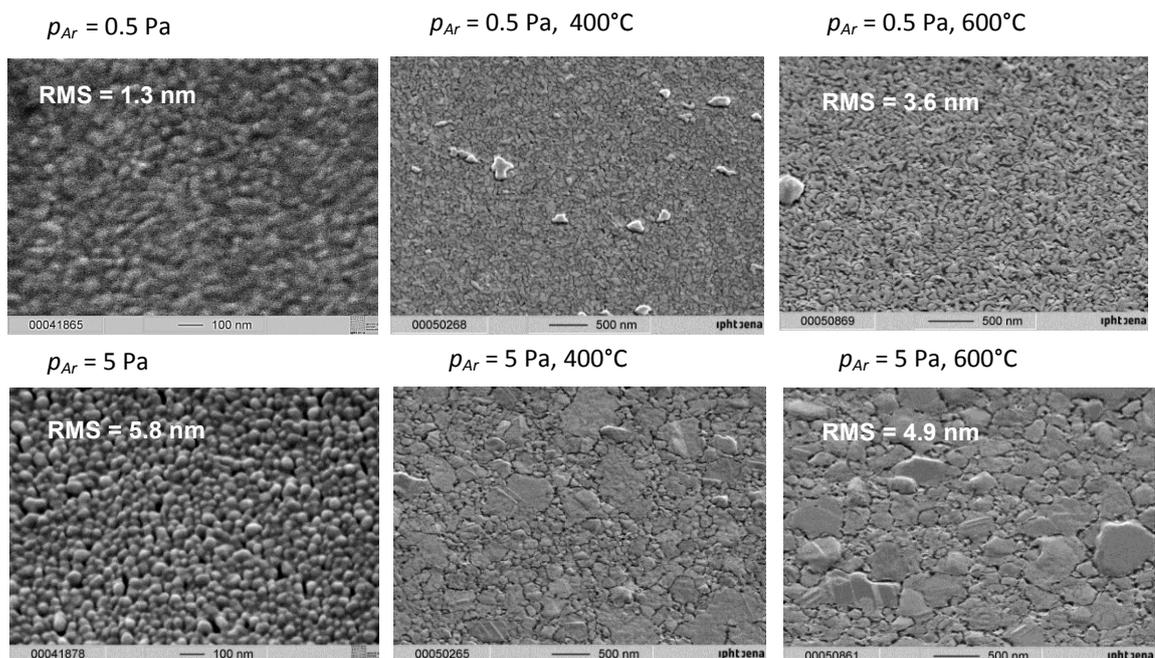


Abbildung 35: Darstellung der Oberflächen von 200 nm dicken Au Schichten im Laufe eines Temperprozesses (je 1h mit 400°C und 600°C), $P = 300$ W, $p_{Ar} = 0.5$ Pa und $p_{Ar} = 5$ Pa.

ten nach Temperexperimenten. Abbildung 35 zeigt u.a., dass auf Grund der thermisch induzierten Umbildungsprozesse die kolumnare Struktur verschwindet, sich die Schichten vergrößern, die Rauheit verändert, die Korngrößen erhöhen und sich auch die kristalline Textur verändert.

Ein solcher Temperprozess, der mit einer Vergrößerung der Struktur insbesondere für Schichten, die bei höheren Drücken abgeschieden werden, einhergeht, verbessert die (111)-Vorzugsorientierung in erheblichem Maße und steigert die Korngrößen auf 65 nm ($p_{Ar} = 0.5$ Pa) und 76 nm ($p_{Ar} = 5$ Pa) (Abbildung 36). Die ermittelten kristallinen Schichtmerkmale werden in Tabelle 1 zusammengefasst.

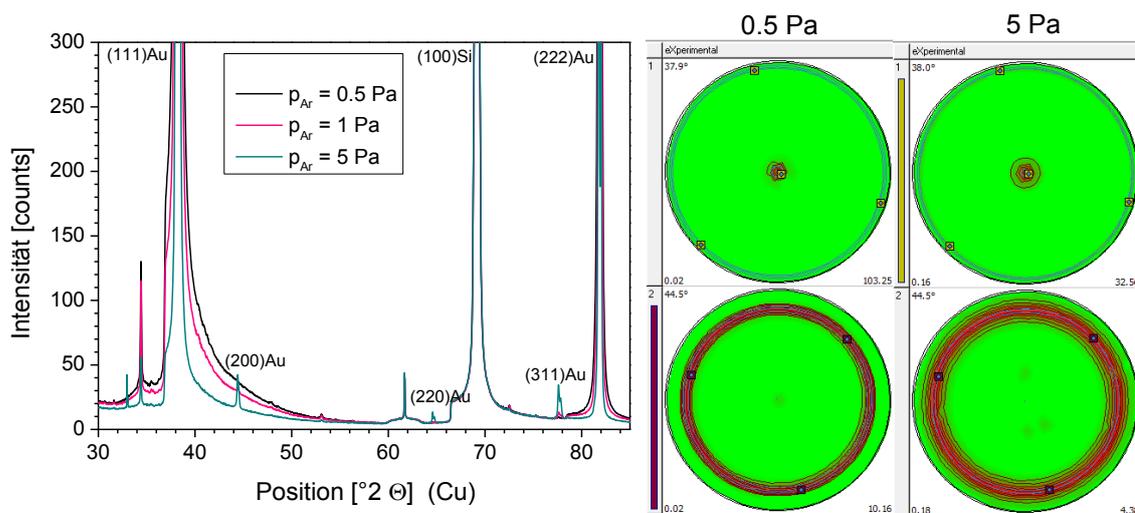


Abbildung 36: θ - 2θ -scan für Schichten hergestellt mit $P = 300$ W in Abhängigkeit vom Ar - Partialdruck und zusätzlicher Temperung bei $T = 600^\circ\text{C}$; XRD Polfiguren für $2\theta = 38.0^\circ$ und 44.5° .

Tabelle 1: Vergleich von Kristallitgröße und Orientierung aus XRD-Messungen in Abhängigkeit vom Sputterdruck, vor und nach dem Temperprozess (ohne Temperung (DT); getempert bei $T = 600^\circ\text{C}$, $t = 1\text{h}$); Sputterleistung $P = 300$ W.

p_{Ar} [Pa]	FWHM Au (111) [°]		Krist. Größe (mittlerer Durchmesser) [nm]		2θ Au (111) [°] ($K\alpha_1$)		a [nm]		Volumenanteil der Textur		
	DT	600°C	DT	600°C	DT	600°C	DT	600°C	DT	600°C	
0.5	0.26	0.18	39 ± 3	65 ± 4	38.13	38.22	$0.4088 \pm$	$0.4078 \pm$	$V_{\{hkl\}}$ [%]	66.1	87.7
	± 0.01	± 0.01			± 0.01	± 0.01	0.0001	0.0001	$b_{\{hkl\}}$ [°]	9.3	4.3
									$V_{\{111\}5^\circ}$ [%]	27.0	66.2
5	0.24	0.16	44 ± 3	76 ± 4	38.21	38.21	$0.4079 \pm$	$0.4079 \pm$	$V_{\{hkl\}}$ [%]	31.0	49.6
	± 0.01	± 0.01			± 0.01	± 0.01	0.0001	0.0001	$b_{\{hkl\}}$ [°]	18.4	8.0
									$V_{\{111\}5^\circ}$ [%]	6.6	23.2

Betrachtet man den Volumenanteil $V_{\{111\}}$, 5° mit einer Verteilung der $\{111\}$ Orientierung von $\leq 5^\circ$ kann man insbesondere für Arbeitsdrücke von 0.5 Pa sehen, dass fast das komplette Schichtvolumen einer $\{111\}$ -Faser zugeordnet werden kann.

Diese Veränderungen in der Korngröße drücken sich auch in den elektrischen Schichtwiderständen aus (siehe Abbildung 37 und Tabelle 2). Die Ausbreitung von Plasmon-Polaritonen kann durch Elektronenstreuungseffekte an der Grenzfläche von Dielektrikum und Goldschicht oder an Korngrenzen und Intrakorndefekten in der Goldschicht stark gedämpft werden. Der

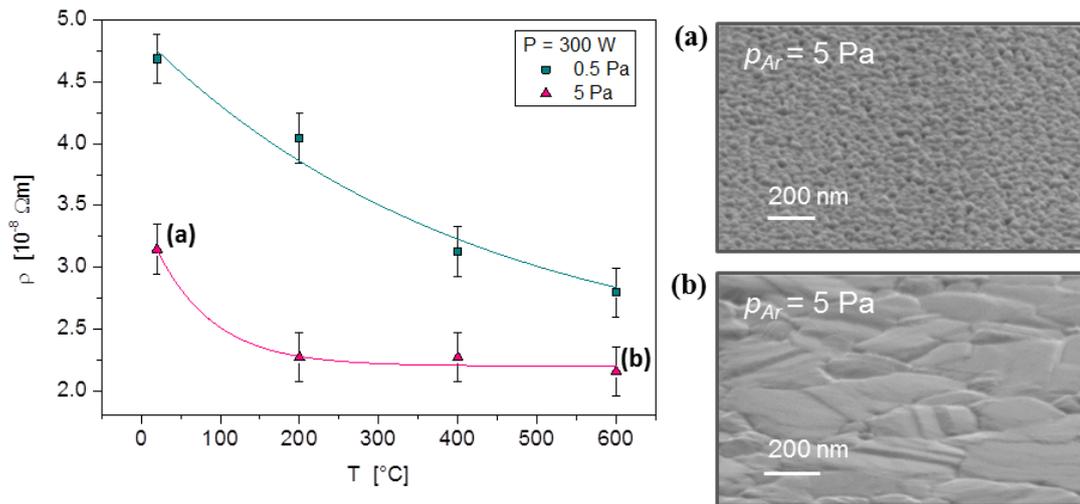


Abbildung 37: links: Spezifischer Widerstand von Au-Schichten in Abhängigkeit von Prozessdruck und Tempertemperatur; rechts: SE-Aufnahmen, HV = 5 kV, 70° Tilt; Beispiele (a) vor und (b) nach dem Tempern bei einer Temperatur von $T = 600^\circ\text{C}$.

Einfluss dieser Effekte auf den Widerstand und die Leitfähigkeit wird in der Literatur theoretisch in verschiedenen Modellen beschrieben [Maya970, Sond952, Fuch938, Samb982, Chop963]. Abbildung 37 zeigt die Veränderung des experimentell ermittelten Schichtwiderstandes in Abhängigkeit von der Tempertemperatur, wobei der Abfall gut mit einem exponentiellen Verlauf gefittet werden kann, der sich asymptotisch dem Bulk-Widerstand annähert. Eine Verringerung des Abscheidedruckes äußert sich in einer Vergrößerung des elektrischen Widerstandes.

Tabelle 2: Vergleich von Kristallitgröße und spezifischen Widerständen in Abhängigkeit vom Prozessdruck gemessen bei RT, ohne Temperung (DT); getempert bei $T = 600^\circ\text{C}$; Proben siehe Abbildung 37.

p_{Ar} [Pa]	Krist. Größe (mittl. Durchmesser) [nm]		ρ [$10^{-8} \Omega \text{ m}$]	
	DT	600°C	DT	600°C
0.5	39 ± 3	65 ± 4	4.69 ± 0.2	2.79 ± 0.2
5	44 ± 3	76 ± 4	3.15 ± 0.2	2.15 ± 0.2

Geht man davon aus, dass der Widerstand umgekehrt proportional zur Korngröße ist, stimmt dieses Verhalten sehr gut mit den Ergebnissen zur Korngrößenanalyse aus den XRD-Messungen (Tabelle 1 und Tabelle 2) überein. Genauere Aussagen darüber, welche Effekte an der Widerstandsänderung beteiligt sind, erhält man über Tieftemperaturexperimente unter Verwendung eines Kryostaten. Bei Temperaturen $T < 10$ K erhält man einen Restwiderstand, welcher temperaturunabhängig ist. Es ist ein Absinken dieses Widerstandes ($\rho_{res}(c)$) von $1.00 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ auf $0.24 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ nach dem Tempern bei 500°C für 1h zu beobachten. Der Anstieg der linear geplotteten Widerstandskurve für Temperaturen $T > 40$ K, der ein Ausdruck für den temperaturabhängigen intrinsischen Widerstand ist, ist für den ungetemperten als auch für den getemperten Fall gleich.

Unter Verwendung der Matthiessen's Regel [Matu979], bei der der Gesamtwiderstand durch den Zusammenhang

$$\rho(c, T) = \rho_{res}(c) + \rho_{intr}(T) \quad (26)$$

ausgedrückt wird, kann man davon ausgehen, dass der Restwiderstand durch Verunreinigungen beeinflusst wird. Der Wert für $\rho_{intr}(T)$ wird im Allgemeinen durch Streueffekte von Ladungsträgern via Stöße miteinander aber auch durch Gitterschwingungen bestimmt. Weiterhin spielen Gitterstörstellen und Oberflächenstreuung eine bedeutende Rolle für die Leitfähigkeit. Da Streueffekte an der Oberfläche und Gitterstörstellen unwahrscheinlich sind ist davon auszugehen, dass die Reduktion von $\rho(c, T)$ nach dem Tempern durch eine Reduktion von Gasverunreinigungen und durch Änderungen in der Kornstruktur bzw. durch Veränderung in der Anzahl von Korngrenzen hervorgerufen wird, was sich gut in die schon beschriebenen Abhängigkeiten einordnet.

6.1.2 Messungen optischer Eigenschaften und Berechnung der plasmonischen Response von Goldschichten

Für die optische Charakterisierung von plasmonisch aktiven Schichten ist die Ermittlung des komplexen Brechungsindex $n'(\lambda) = n(\lambda) + i\kappa(\lambda)$ mit dem Realteil $n(\lambda)$ (Brechzahl) und $\kappa(\lambda)$ (Absorptionsindex) von Interesse. Ein Weg zur Bestimmung des Dispersionsverhaltens und damit der dielektrischen Funktion $\varepsilon_m(\lambda) = \varepsilon_m'(\lambda) + i\varepsilon_m''(\lambda)$ der Metallschicht (mit $\varepsilon_m(\lambda) = \varepsilon_I(\lambda)$) sind die schon beschriebenen Ellipsometermessungen. Wie schon dargestellt, ist ε_m' Ausdruck für die Polarisierbarkeit des Materials unter Einwirkung eines äußeren elektromagnetischen Feldes, und ε_m'' , für die Verluste, welche für die Dämpfung der propagierenden Plasmon-Polariton Welle ausschlaggebend sind [Lind012, Bare014, West010]. Die Zusammenhänge zwischen $n'(\lambda)$ und $\varepsilon_m(\lambda)$ gehen aus den Gln. (12) und (13) hervor.

Im untersuchten Fall von 200 nm dicken Goldschichten mit Ti als Haftvermittler auf Glassubstraten [Schm017] ergeben sich aus den Ellipsometermessungen die in Abbildung 38 dargestellten Dispersionskurven. Für die Darstellung wurde die sogenannte Pseudo-dielektrische Funktion genutzt. Diese wird direkt aus den Messungen von Ψ (Verhältnis aus den Amplitudenveränderungen) und Δ (Phasendifferenz induziert durch Reflexion) bestimmt. Messun-

gen unter verschiedenen Einfallswinkeln ergaben keine Differenzen im betrachteten sichtbaren Spektralbereich und die Werte für ϵ_m' und ϵ_m'' stimmten mit vergleichenden Simulationen unter Verwendung des Brendel-Bormann Modells überein. Die Einführung einer EMA-Schicht (EMA - effective medium approximation model), wie sie für raue Schichten mit RMS-Werten >1 nm verwendet wird, erwies sich als nicht günstig. Insbesondere für die getemperten Schichten waren die Annahmen für die EMA-Parameter, wie Dicke und Anteil der Einschlüsse sehr fehlerbehaftet. Die Werte für ϵ_m' und ϵ_m'' sind in Abbildung 38 vergleichend zur Literatur [John972] dargestellt, wobei die Oszillationen in den Kurven >750 nm in Abbildung 38(b) in der vorgenommenen Glättung begründet sind. Andere Modelle und Wellenlängenbereiche werden in [Olmo012, Tro1014] diskutiert.

Man kann anhand der Kurven sehr gut erkennen, dass die verwendeten Beschichtungsparameter, hier insbesondere der Abscheidendruck, signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Schichten haben. Dabei ist der Wellenlängenbereich unter- und oberhalb von 500 nm getrennt zu betrachten, da für $\lambda \leq 500$ nm Interbandübergänge des Metalls Gold die Verluste zusätzlich verändern. Ein zusätzlicher Temperprozess nach der Abscheidung hatte insbesondere Einfluss auf kolumnar wachsende Schichten, die Hohlräume ausbilden (siehe

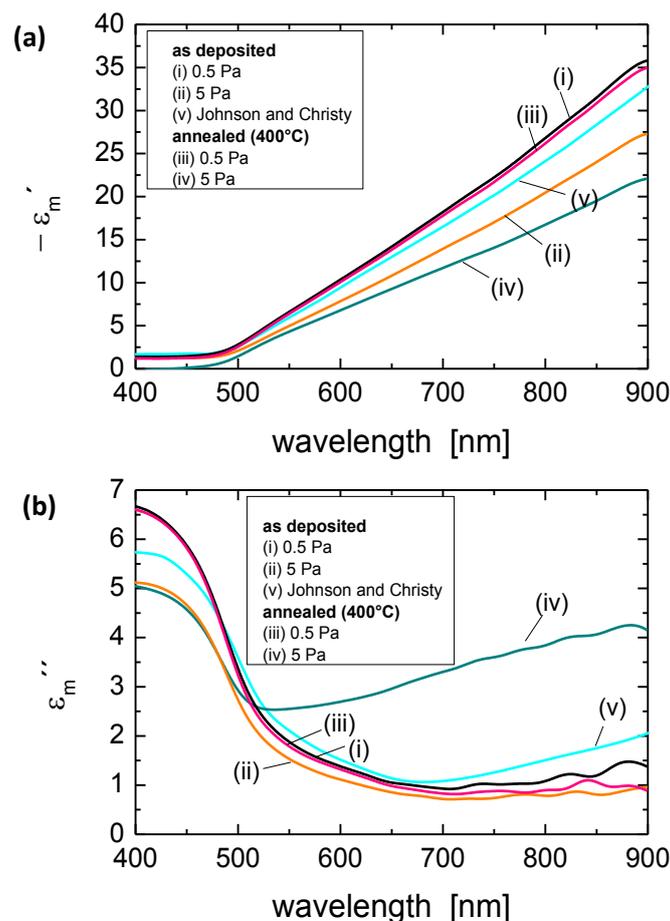


Abbildung 38: (a) Real- und (b) Imaginärteil der Permittivität einer Ti/Au Schicht (5 nm/200 nm) auf Glas mit verschiedenen Ar Drücken abgeschieden, Einfluss eines Temperprozesses bei 400°C im Vergleich zu Literaturwerten [John972].

Kapitel 6.1.1). Betrachtet man die Schichten nun bezüglich ihrer SPP Effizienz, zeigt sich entsprechend Abbildung 39(a), dass dicht gepackte, glatte Schichten (RMS ~ 1 nm), die bei niedrigen Drücken abgeschieden werden, unabhängig von einer Nachbehandlung den höchsten Q -Faktor aufweisen. Dies ist verbunden mit einem sehr hohen Anteil einer (111)-Texturierung (siehe Kapitel 6.1.1). Der Q -Faktor (Güte der Schicht), ausgedrückt durch $Q_{SPP} = \epsilon_m'^2(\lambda) / \epsilon_m''(\lambda)$ ist proportional zur Ausbreitungslänge $\delta(SPP) \approx \epsilon_m'^2 / 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \epsilon_m''$ der SPP Welle [West010, Blab010].

Auf Grund der Au-Schichtdicke von 200 nm war es günstig, sich auf die Otto-Konfiguration für die SPR-Anregung zu beziehen. Diese Anordnung ist in Abbildung 39(b) dargestellt und wurde in Kapitel 3.2 ausführlich beschrieben. In Abbildung 39(c) ist eine spezielle Feldverteilung im Raum zwischen Goldschicht und Prisma, die sich auf eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 716$ nm und einem Einfallswinkel von $\theta_{SPR} = 43.125^\circ$ bezieht, gezeigt. Stellt man die Reflektivität für diesen Einfallswinkel wellenlängenabhängig dar, erkennt man, dass die Anregung nur für $\lambda = 716$ nm optimal ist, aber für Schichten mit schlechterem Q -Faktor die Resonanzbanden breiter werden. Ebenso verschlechtert sich die Empfindlichkeit der Konfiguration, da die Genauigkeit der Bestimmung der Peakverschiebung nach einer Brechzahländerung im Spalt durch Peakverbreiterung reduziert wird.

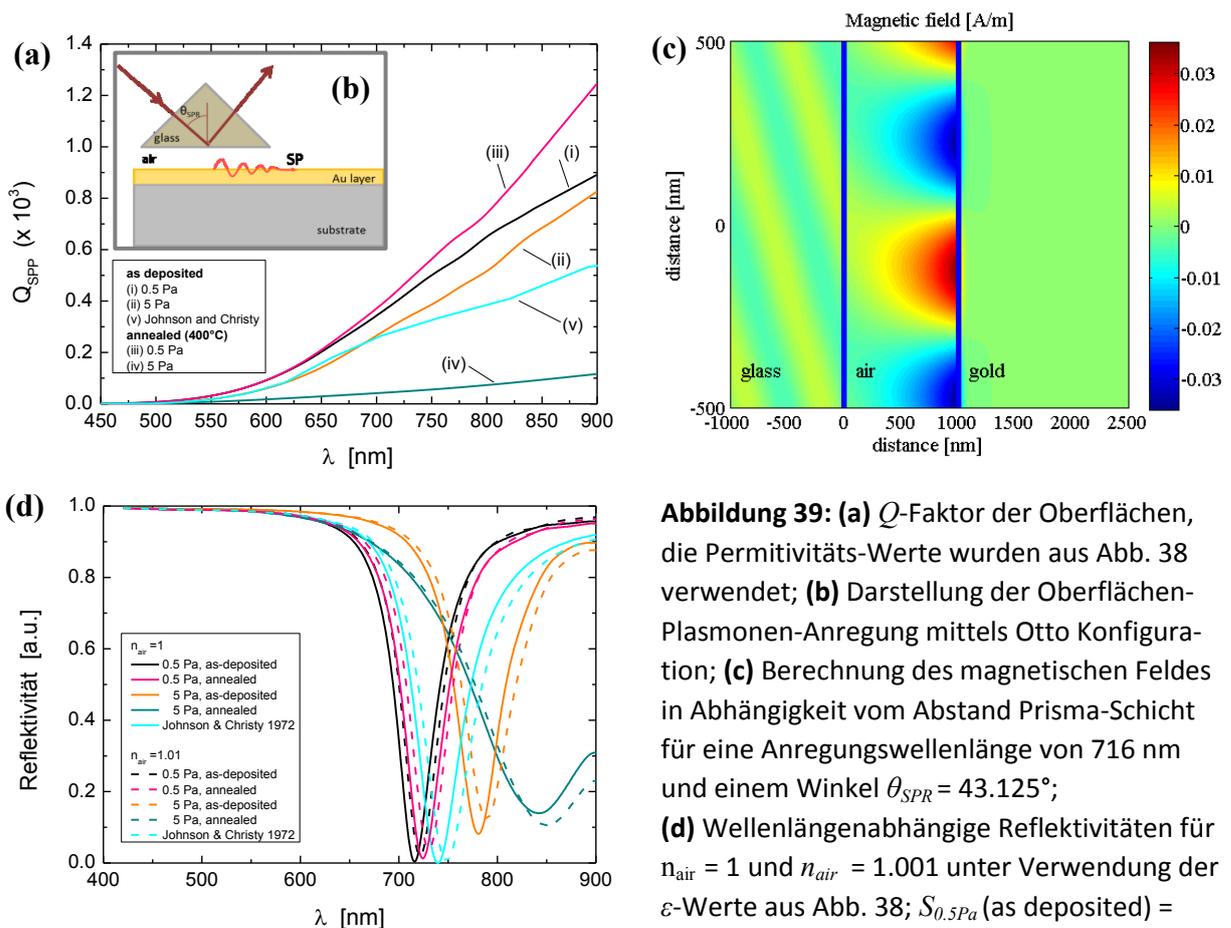


Abbildung 39: (a) Q -Faktor der Oberflächen, die Permittivitäts-Werte wurden aus Abb. 38 verwendet; (b) Darstellung der Oberflächen-Plasmonen-Anregung mittels Otto Konfiguration; (c) Berechnung des magnetischen Feldes in Abhängigkeit vom Abstand Prisma-Schicht für eine Anregungswellenlänge von 716 nm und einem Winkel $\theta_{SPR} = 43.125^\circ$; (d) Wellenlängenabhängige Reflektivitäten für $n_{air} = 1$ und $n_{air} = 1.001$ unter Verwendung der ϵ -Werte aus Abb. 38; $S_{0.5Pa}$ (as deposited) = 5700 nm/RIU, $S_{0.5Pa}$ (getempert) = 6200 nm/RIU, S_{5Pa} (as deposited) = 8500 nm/RIU, S_{5Pa} (getempert) = 8200 nm/RIU [Schm017].

6.2 Pyramidal strukturierte Goldoberflächen mittels Template Stripping

Schichten mit einer texturierten bzw. exakt strukturierten Oberflächenmorphologie können die Ausbreitung von Oberflächenplasmonen blockieren bzw. punktuelle Feldverstärkungen hervorrufen. Ein sehr interessanter Anwendungsfall ist demzufolge in der Kombination von SPR und LSPR zu sehen. Solche Oberflächen können aber auch beispielhaft ohne Einschränkungen in der Beleuchtungsrichtung in der Oberflächenverstärkten Raman Spektroskopie (SERS) oder direkt in der Lokalisierten Oberflächen Plasmon Spektroskopie (LSPRS) Anwendung finden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die eine kostengünstige Produktion von glatten strukturierten Oberflächen erlaubt. Dies ist durch die Wiederverwendbarkeit der Templates nach der Reinigung gegeben. Ein weiterer positiver Ansatzpunkt für die Herstellung von pyramidal geformten Oberflächenstrukturen unter Verwendung des Template-Strippings [Nagp009, Dieb001, Park013, Lind012_1] liegt in der Möglichkeit, mit diesem Verfahren ultra glatte Metalloberflächen herzustellen und durch die Form der Strukturen an den Spitzen entsprechende Feldüberhöhungen nutzen zu können.

6.2.1 Template- und Oberflächenherstellung

Ausgangspunkt für die Herstellung von strukturierten, sehr glatten Au Oberflächen sind Masterstrukturen (Templates), die durch einen Strukturierungs- und Richtungsorientierten, nasschemischen Ätzprozess von Silizium (Si) Wafern erzeugt werden [Schm015_1]. Der Struktur-

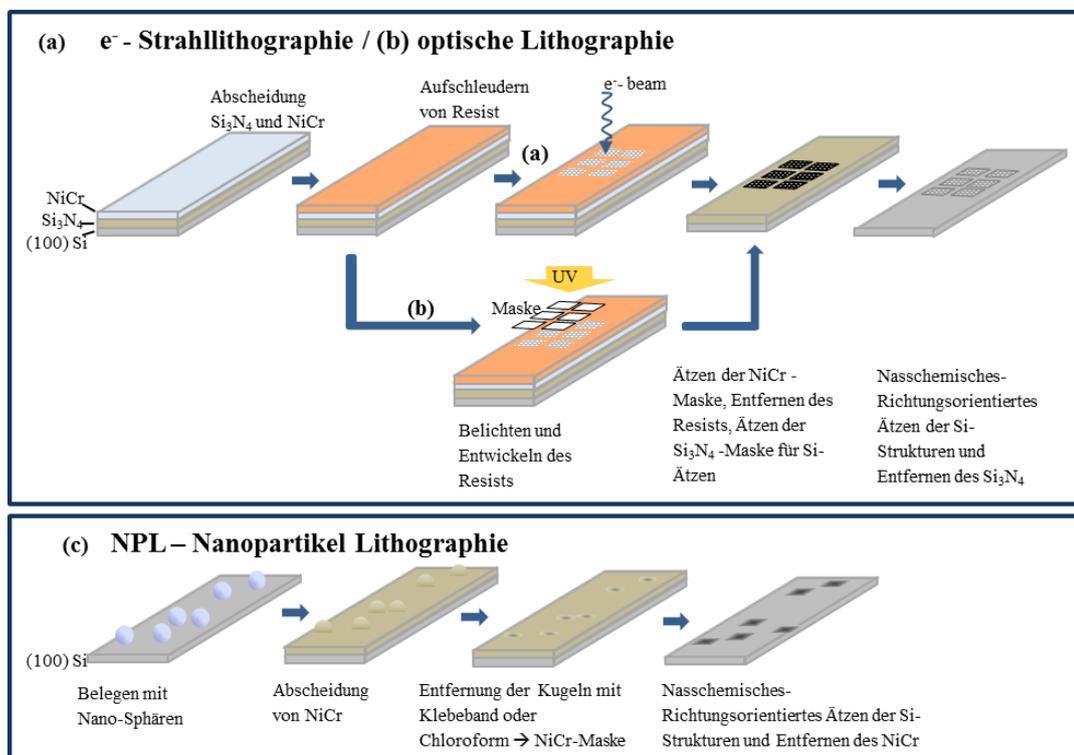


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Herstellungsprozesse der Templates; mit **(a)** e-Strahlolithographie, **(b)** optischer Lithographie, **(c)** Nanopartikel Lithographie (NPL) [Schm015_1].

übertrag erfolgt vergleichend mit Hilfe der optischen und Elektronenstrahlithographie als auch durch die Nanopartikellithographie, wie sie in den Grundlagenkapiteln überblicksmäßig vorgestellt wurden.

Als Template-Material wurde (100)-Silizium verwendet, da nur bei dieser vorgegebenen Kristallorientierung die pyramidalen Strukturen erzeugt werden können. Der Richtungsorientierte anisotrope Ätzprozess von Si mit dieser vorgegebenen Orientierung in KOH (Badtemperatur: 60-80°C, $t < 10$ min.), bei dem die {111}-Ebene als Ätzstop agiert, resultiert in pyramidalen Strukturen möglichst mit einer quadratischen Grundfläche (abhängig von der Geometrie der Ätzmaske) und einer Spitze mit dem Winkel von $\sim 70.5^\circ$ [Zube005, Pal007]. Die Erzeugung der Ätzmaske für den Si-Ätzprozess kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Es wurden in der vorliegenden Arbeit 3 verschiedene Methoden getestet. Eine relativ kostenintensive Methode ist dabei die Elektronenstrahlithographie. Hierbei können aber definierte und flächig ausgedehnte Array-Anordnungen im nm-Bereich mit identisch großen Strukturen erzeugt werden (Abbildung 40(a)). Bei der Nutzung der optischen Lithographie ist man in der Größe der Struktur begrenzt (Abbildung 40 (b)). Die Nanopartikel-Lithographie (NPL) [Jens000, Li016, Hult995] hingegen beruht auf das Aufbringen von Nanopartikeln (z.B. Polystyrol Kugeln) auf ein Substrat, dem anschließenden Beschichten z.B. mit NiCr zur Erzeugung der Maske und dem darauffolgenden Ablösen der NP durch ein Lösungsmittel (z.B. Aceton) (Abbildung 40(c)). Die resultierende Maskenstruktur und das Ätzresultat werden dabei durch die Partikelanordnung und die Partikelgröße bzw. die Partikelgrößenverteilung

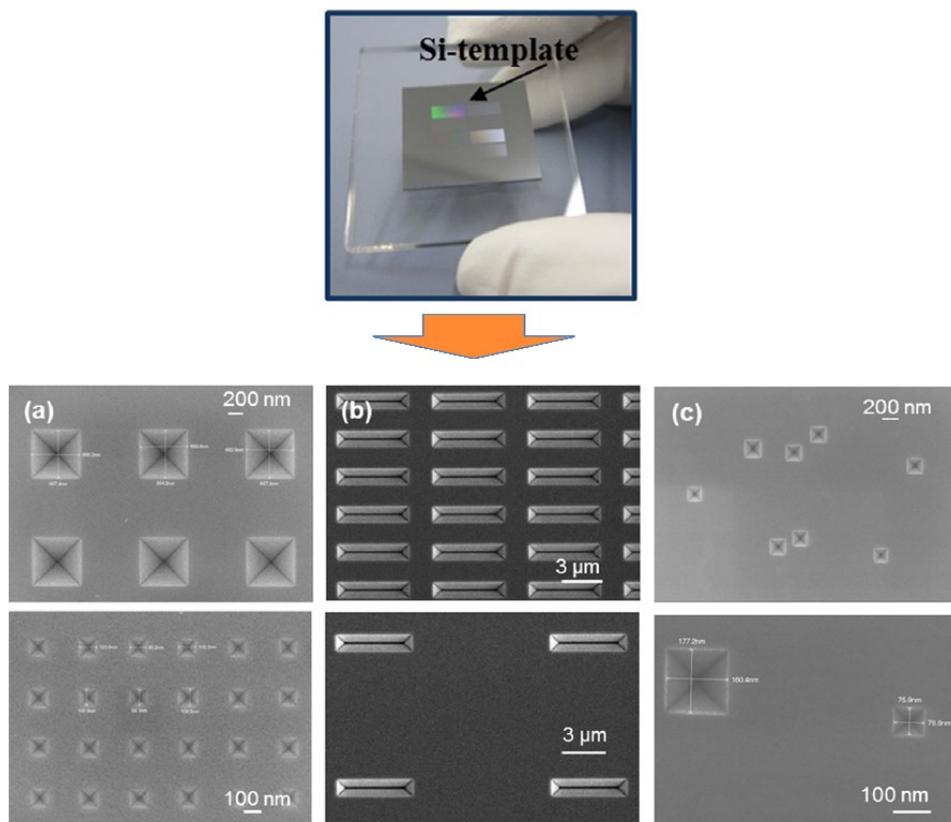


Abbildung 41: Bild eines Si-Templates auf Glaschip gebondet; REM Aufnahmen von Mastersubstraten hergestellt mit (a) e-Strahlithographie, (b) optischer Lithographie, (c) Nanopartikel-Lithographie [Schm015_1].

auf dem Substrat bestimmt. Eventuelle Clusterung der NP beim Trocknungsprozess wirkt sich hierbei nachteilig auf die herzustellenden Strukturen aus. Bei diesem Strukturierungsverfahren muss unbedingt das Clustern der Polysterene Kugeln vermieden werden.

Auf Grund des rein richtungsorientierten Ätzverhaltens von kristallinem Silizium ergeben sich trotz der durch die NP vorgegebenen runden Maskenstrukturen pyramidale Ätzstrukturen beliebiger Größe, von nm bis μm , je nach Größe der Ausgangsstruktur. In den REM-Aufnahmen von Abbildung 41 sind verschiedene Strukturen dargestellt, die mit den drei genannten Lithographie-Verfahren hergestellt wurden. Zum besseren Handling in den nachfolgenden Prozessen wurden die Si-Templates auf Glaschips gebondet.

Die durch die unterschiedlichen Strukturierungsverfahren herstellbaren pyramidalen Strukturen können sich in den Abmessungen und Kantenverhältnissen unterscheiden. Daraus ergeben sich auch unterschiedliche Einsatzgebiete, die mit jedem Strukturierungsverfahren adressiert werden können. Pyramiden mit quadratischer Grundfläche können z.B. genutzt werden, um punktuelle Feldverstärkungen an der Spitze zu erzeugen. Bei den Strukturen mit rechteckiger Grundfläche wäre es vorstellbar, eine SPP Welle entlang des langgezogenen Grates propagieren zu lassen. Diese Experimente konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden. Entsprechende Templates und Goldstrukturen wurden aber für weiterführende Untersuchungen an anderen Instituten bereitgestellt.

Im weiteren Prozessablauf der Strukturherstellung wurde auf den genannten Templates eine Goldschicht mit einer Schichtdicke von $200\text{ nm} \pm 5\%$ abgeschieden. Diese Schichtdicke stellt sicher, dass die Pyramiden komplett vom Template abgelöst werden können. Unterhalb einer Schichtdicke von 100 nm reißen die Goldschichten während des Strippingprozesses ab. Eine zusätzliche Oxidschicht auf den Wafern, abgeschieden z.B. mit ALD oder LPCVD, verringert dabei die Haftung des Goldes und erleichtert den Strippingprozess. Anschließend wird

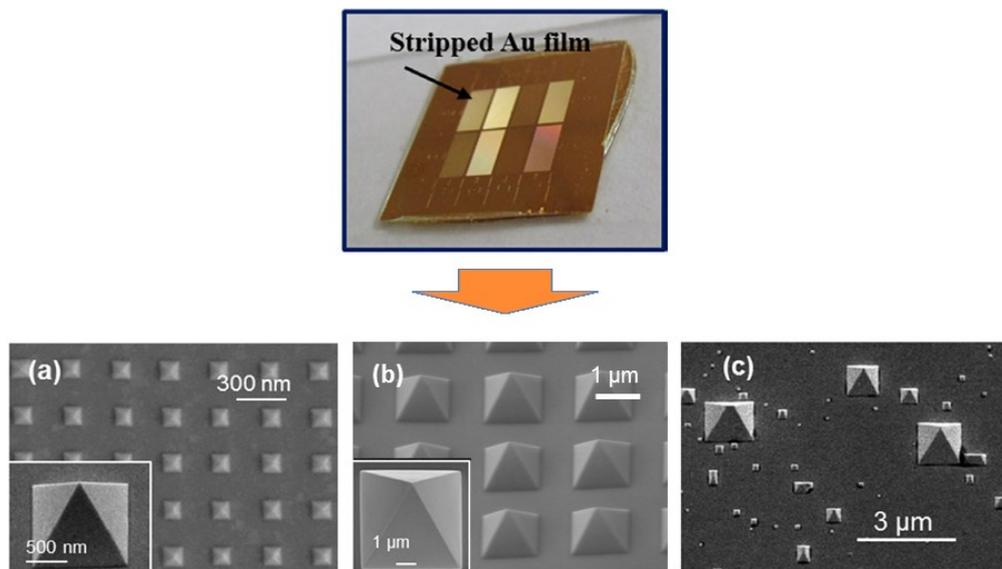


Abbildung 42: oben: abgezogene Goldschicht mit strukturierten Flächen auf Mikroskop-Plättchen, REM Aufnahmen von pyramidal strukturierten Goldschichten, Schichtdicke 200nm, Templates hergestellt mit **(a)** e^- -Strahlolithographie, **(b)** optischer Lithographie, **(c)** Nanopartikel Lithographie [Schm015_1].

ein Optikkleber (Norland Optical Adhesive 61, Norland Products) aufgebracht, der die pyramidalen Strukturen komplett ausfüllt. Hierbei sollten sich keine Luftblasen bilden. Nach dem Aufpressen des Mikroskop-Plättchens wird der Kleber unter UV-Licht für ca. 25 min. ausgehärtet. Nach Abziehen des Plättchens erhält man Oberflächen wie in Abbildung 42 dargestellt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Strukturtreue, insbesondere der Spitzen, bei Strukturen mit Basiskanten < 100 nm reduziert ist und diese Strukturen beim Abziehen rissanfälliger sind. Die NPL ist zwar eine sehr kostengünstige Methode, erzeugt aber in einem Prozess sehr unterschiedlich große Strukturen und Strukturen mit unterschiedlich geformten Basisflächen. Durch die sehr unterschiedlichen Größen der Ausgangsflächen in der Ätzmaske lässt sich die Ätzzeit für alle Strukturvarianten auf einem Chip nur sehr schwer optimieren, so dass auch Pyramidenstümpfe erzeugt werden können.

6.2.2 Optische Eigenschaften der pyramidal strukturierten Oberflächen

Für den Nachweis der plasmonischen Response der Gold-Oberflächenstrukturen unter Beleuchtung wurde auf die Nutzung eines Dunkelfeld-Mikrospektrometers zurückgegriffen [Haes004, Will007, Csak010]. Die schematische Darstellung der Lichtführung im Objektiv des Mikroskops und eine Auswahl von Einzelpartikelspektren mit den dazugehörigen Mikroskop- und REM-Aufnahmen sind in Abbildung 43 dargestellt. Die Oberflächenstrukturen (1) – (3) wurden mit den zwei klassischen top-down Lithographie-Methoden präpariert. Der Einfluss der Pyramidengröße spiegelt sich in den Spektren (1) und (2) wider und der Einfluss der

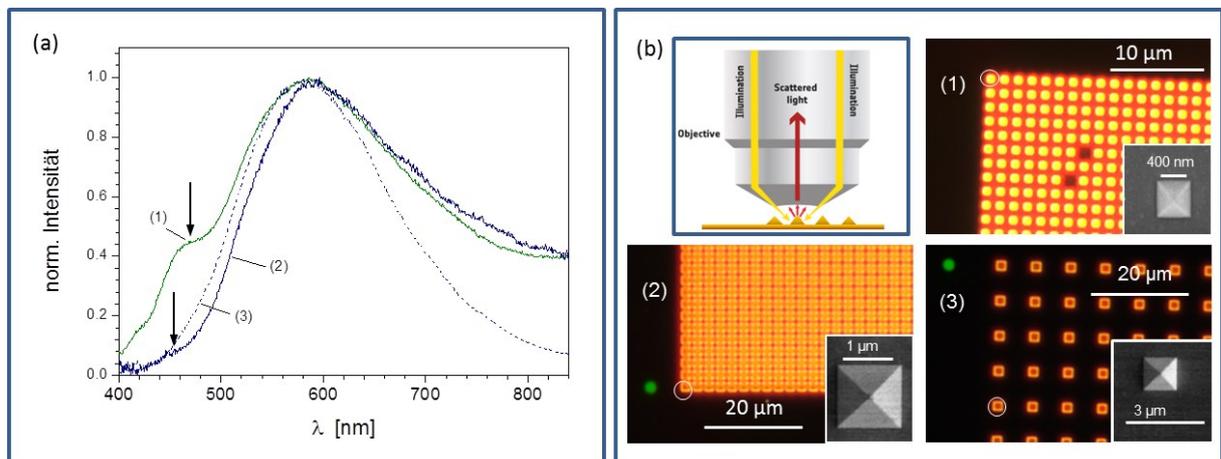


Abbildung 43: Streulichtspektren von Einzelpyramiden (a) und schematische Darstellung der Lichtführung im Mikroskop-Objektiv (b) sowie Mikroskop- und REM-Aufnahmen von Einzelpyramiden und Arrays (1-3); hergestellt mittels e^- -Strahlolithographie (1) 500 nm \times 500 nm, Abstand: 500 nm und optischer Lithographie (2) 1.2 μm \times 1.2 μm , Abstand: 1 μm sowie (3) 1.2 μm \times 1.2 μm , Abstand: 4.5 μm ; Anregungspot: grüner Punkt [Schm015_1].

Strukturabstände in den Spektren (2) und (3). Im Vergleich zeigen die Spektren (1) und (2) gegenüber dem Spektrum (3) eine Verbreiterung im langwelligen Bereich, was auf eine In-

teraktion der dicht beieinander liegenden Pyramiden zurückzuführen ist. Im Fall der Array-Struktur (3) koppelt das Licht in eine diskrete pyramidale Struktur ein. Im Gegensatz dazu ist auf Grund von dicht beieinanderliegenden Pyramiden ein zum Dipol zusätzliches Maximum bei 450 nm zu erkennen, das sich bei kleineren Pyramidengrundflächen signifikanter ausprägt und sensitiv zur Periodizität ist. Dies weist auf die Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen innerhalb der periodischen Struktur hin. Entsprechend Anordnung und Größe kann man somit die Interaktionen mehrerer Pyramidenstrukturen gezielt nutzen oder unterdrücken.

Verwendet man die NPL erhält man Einzelpyramiden mit unterschiedlichen Basisflächen (z.B. $70 \times 70 \text{ nm}^2$ bis $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$), welche in Resonanzspektren mit einer Halbwertsbreite von FWHM $\sim 100 - 150 \text{ nm}$ resultieren (siehe Abbildung 44) abhängig von Größe und Form der Pyramiden. Im Mikroskop-Bild der Abbildung 44 erkennt man die Irregularität der Strukturanordnung und die breite Größenverteilung der Pyramiden. Dies wird sehr gut anhand der farblich unterschiedlich leuchtenden Punkte deutlich. Diese Farbvielfalt ist natürlich auch in den Streulichtspektren ersichtlich. Die Spektren der Pyramiden (pyr_6, 8, 10) zeigen eine grüne Emission im Mikroskop-Bild, was sich in der Lage des Maximums und der Breite der Kurven im Spektrum widerspiegelt. Die sehr breiten Kurven (pyr_13, 14) im Spekt-

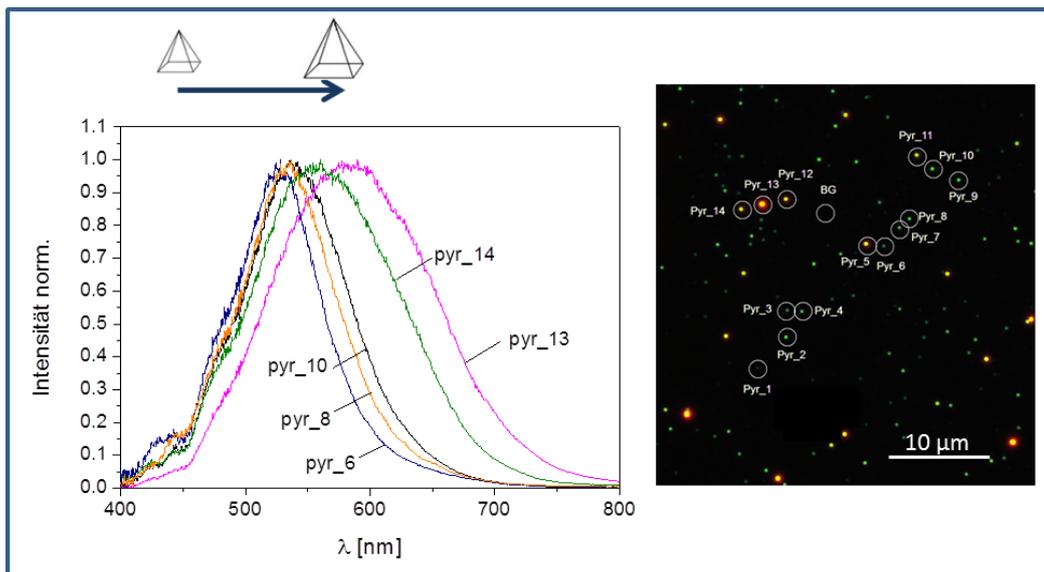


Abbildung 44: links: Streulichtspektren von Einzelpyramiden (NPL) – Variation der Resonanzlage und -breite auf Grund von steigender Pyramidengröße und Abweichung von quadratischen Basisflächen oder anderen Formfehlern (Pyramidenstümpfe); **rechts:** Dunkelfeld-Mikroskop-Aufnahme [Schm015_1].

rum erscheinen im Mikroskop-Bild gelb und sprechen für sehr große Pyramiden bis in den μm -Bereich. Das Clustern der Polystyrol-Kugeln bei der Maskenherstellung lässt auch rechteckige Grundflächen der Pyramiden entstehen, was zusätzliche plasmonische Moden (Resonanzen) hervorrufen kann. Diese Spektren sind dann ebenfalls verbreitert. Eine mögliche Veränderung der Kristallorientierung der Goldschicht durch veränderte Wachstumsbedin-

gungen in den Pyramiden der Templates kann nicht ausgeschlossen werden, hat aber wenn überhaupt einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Resonanzbanden verglichen zu Geometrieabweichungen, welche die optischen Eigenschaften dominieren.

6.3 Temperatur-induzierte Clusterung von Au- und Ag-NP für die Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen

Eine großflächige und kosteneffiziente Präparation von Nanopartikeln für plasmonisch aktive Oberflächen oder Oberflächen zur Feldverstärkung lassen sich neben dem Template-Stripping durch andere Lithographie-Verfahren wie der Elektronenstrahlolithographie [Barb007], der optischen Lithographie oder der Nanopartikel-Lithographie [Li016, Tan005] ebenfalls durch eine chemische Synthese [Guoa011, Zhao013] oder durch einen temperatur-induzierten Entnetzungsprozess realisieren [Ruff008, Atiy014, Katz012, Kwon003, Ossi012, Wang011]. Der Entnetzungsprozess, der im Folgenden näher untersucht wird, hat den Vorteil, dass keine aufwendigen Strukturierungsschritte notwendig sind.

6.3.1 Herstellung und Charakterisierung von Gold-NP

Der Temperatur-induzierte Entnetzungsprozess zur NP-bildung wird durch Oberflächendiffusion unterstützt und ist durch eine Reduzierung der Oberflächenenergie der Schicht und durch die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht charakterisiert. Das Entnetzen der Schicht wird durch die Eigenschaften der Schicht selbst, durch das Substratmaterial, durch eine Vorstrukturierung und durch die Umgebungsbedingungen an sich beeinflusst.

Wenn in den folgenden Experimenten vorausgesetzt wird, dass die Bedingungen wie, Temperatur (T), Umgebungsdruck, Temperatur (t) und die Substratmaterialien (SrTiO_3 und Glas) innerhalb von kleinen Toleranzen identisch sind, kann angenommen werden, dass die Schichtdicke der Keimschichten, d.h. der Nukleations- und Wachstumsprozess, für die Entnetzungsresultate verantwortlich ist. Dies gilt sowohl für Gold- als auch für Silberschichten.

In [Ruff008] wird ein Entnetzungsmodell beschrieben, welches den Selbstorganisationsprozess von Nano-Clustern auf SiO_2 -Substraten in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur beschreibt. Dieses Modell basiert auf den Theorien von Baldan, Lifshitz-Slyozov und Allmang-Feldman [Bald002, Lifs961, Zink992]. In diesem Modell wird gezeigt, dass sich der mittlere Partikelradius $\langle R \rangle$ nach dem Entnetzen als eine Funktion der Zeit (t) und der Temperatur (T) gemäß der schon in den Grundlagen genannten Gleichung $\langle R(T, t) \rangle^n - \langle R_{t=0} \rangle^n = K^* \cdot t$, mit

$K^*(T) = \frac{N_0 D(T) \gamma \Omega^2}{45 k_B T \ln(L)}$ darstellt. Hierbei ist N_0 – die Dichte der Keimbildungspunkte, D – der

Diffusionskoeffizient der Au-Atome, γ – die Oberflächenenergie von Gold, Ω – das Atomvolumen von Gold [Ruff008, Ruff010]. Bei dieser Betrachtung wurde das Verhalten bei kleinen Drücken nicht berücksichtigt.

Da in den folgenden Experimenten hinsichtlich der Einbettung von Gold-NP in kristalline Matrizen die gepulste Laserabscheidung (PLD - pulsed laser deposition) zur Abscheidung von

SrTiO₃ (STO) und YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) genutzt wurde, sind die vorausgegangenen Entnetzungsexperimente unter den dann gültigen Abscheidebedingungen vorgenommen worden. Die Entnetzung verschieden dicker Au-Schichten auf einem STO-Substrat wurde bei 800°C,

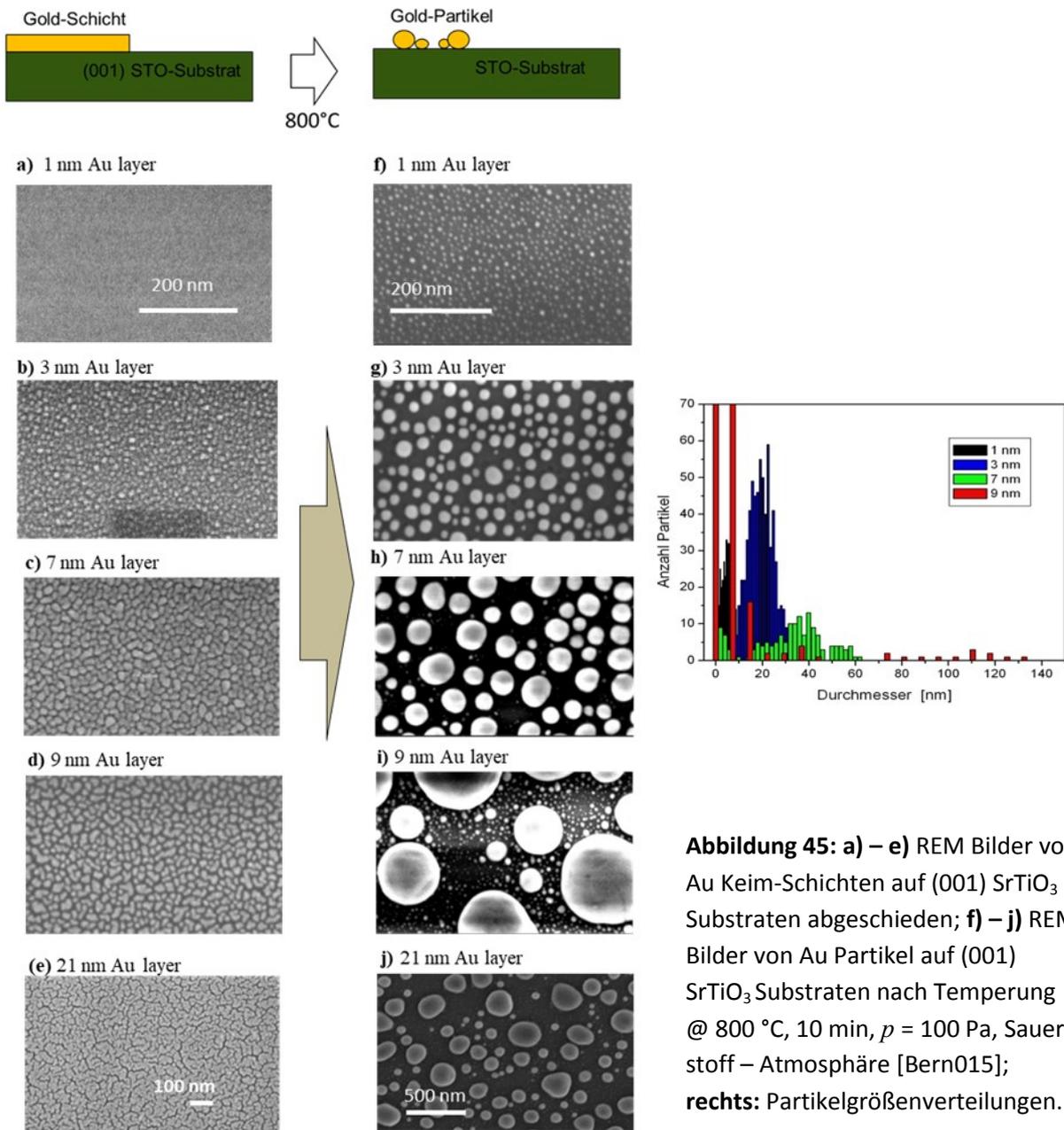


Abbildung 45: a) – e) REM Bilder von Au Keim-Schichten auf (001) SrTiO₃ Substraten abgeschieden; f) – j) REM Bilder von Au Partikel auf (001) SrTiO₃ Substraten nach Temperung @ 800 °C, 10 min, $p = 100$ Pa, Sauerstoff – Atmosphäre [Bern015]; **rechts:** Partikelgrößenverteilungen.

10 min. und unter Sauerstoffatmosphäre bei $p_{O_2} = 100$ Pa durchgeführt. REM Bilder der Keimschichten und der nach dem Temperprozess entstandenen NP sind in Abbildung 45 zu sehen. Die Au-Schichten, die mit einem Magnetron-Sputterprozess hergestellt wurden, bilden bis 20 nm Schichtdicke keine geschlossenen Schichten.

Die NP-Größe und Größenverteilung nach dem Tempern hängen sehr stark von der Ausgangsschichtdicke ab. Wertet man diese beiden Größen mit Hilfe eines Bildverarbeitungs-

programmes (z.B. OPTIMAS 6.51 von Media Cybernetics) aus, stellt man fest, dass mit zunehmender Au-Keimschichtdicke der durchschnittliche Partikeldurchmesser anwächst und die Anzahl der entstandenen Partikel abnimmt. Für Keimschichten mit einer Dicke von >5 nm entstehen neben den großen Partikeln auch eine Vielzahl sehr kleiner Partikel. Das führt bei weiterer Erhöhung der Au-Ausgangsschichtdicke immer mehr zu einer stark ausgeprägten bimodalen Partikelverteilung.

Tabelle 3: Analytierte REM-Aufnahmen nach dem Temperprozess aus Abbildung 45 durch das Bildverarbeitungsprogramm „OPTIMAS“.

Au Keimschichtdicke [nm]	Anzahl der Partikel pro μm^2	Mittlerer Partikeldurchmesser [nm]	Maximal Partikeldurchmesser [nm]
1	4055	5.5	10.3
3	1011	20.4	34.7
7	314	36.0	61.8
9	668	23.0	198.4

Die beobachtete Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung spiegelt sich in den optischen Eigenschaften wider. Die Verluste in den mit einer Ulbrichtkugel durchgeführten Transmissionsmessungen (Abbildung 46) werden durch Absorptionsverluste in der Schicht und dem Substrat sowie durch rückgestreuten Verluste bestimmt. Der Untergrund in den Extinktionsspektren ($1-T$) ist gegeben durch die Verluste im STO-Substrat, welches bei 400 nm eine Absorptionskante ausbildet. Für größere Au-Keimschichtdicken (> 9 nm) ist signifikant eine

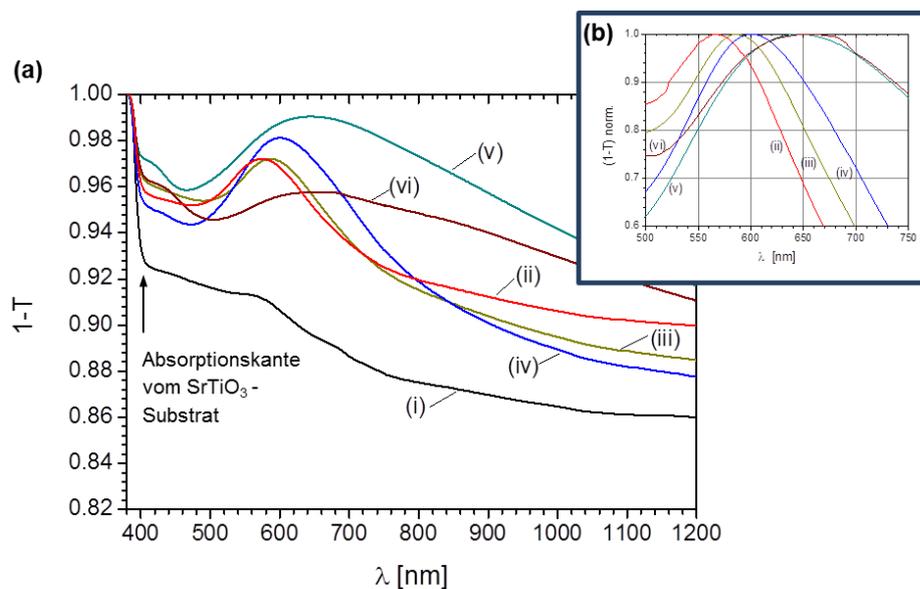


Abbildung 46: (a) Extinktionsspektren der getemperten Goldschichten mit unterschiedlicher Keimschichtdicken - (i) 1 nm, (ii) 3 nm, (iii) 5 nm, (iv) 7 nm, (v) 9 nm, (vi) 20 nm, abgetrennt auf STO-Substraten gemessen mit Ulbrichtkugel; (b) normierte Kurven zur Veranschaulichung der Resonanzverschiebung [Bern015].

Verbreiterung der Spektren und eine Abflachung zu erkennen. Dies ist Ausdruck für große Partikel mit einer entsprechend breiten Größenverteilung. Man erkennt weiterhin die erwartete Resonanzverschiebung zu höheren Wellenlängen, die aber begrenzt ist, wenn der Entzernungsvorgang abgeschlossen ist. Die sehr kleinen Partikel in den REM-Aufnahmen sprechen für Restmaterial, welches nicht mehr in der Lage ist, zu clustern.

6.3.2 Herstellung und Charakterisierung von Silber-NP

Neben dem klassischen Edelmetall Gold kann auch Silber in NP-LSPR-Anwendungen genutzt werden. Gegenüber Gold zeigt Silber nicht nur eine stärkere plasmonische Response, son-

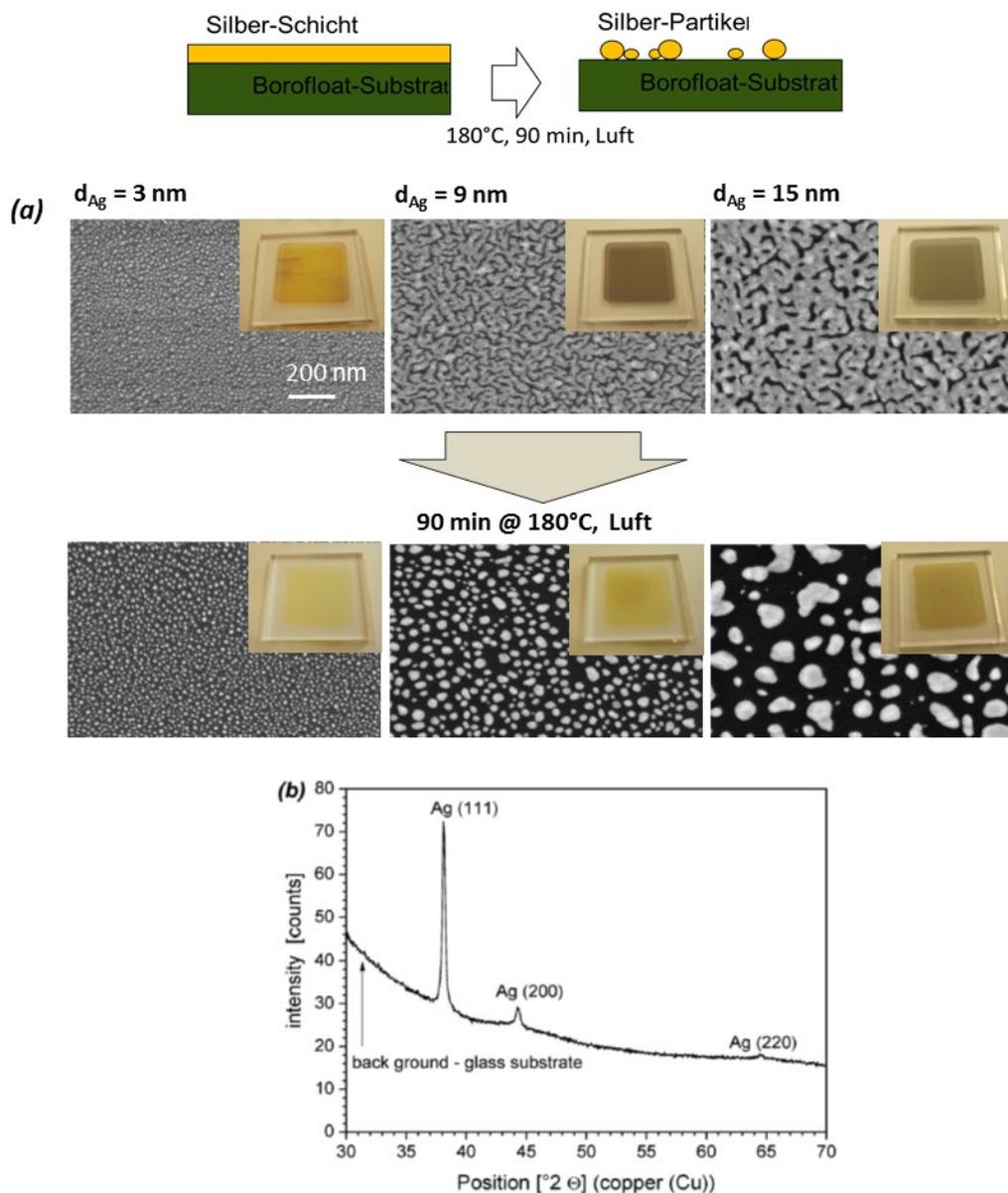


Abbildung 47: (a) REM-Aufnahmen und Bilder von Silberschichten abgeschieden auf Borofloat-Substrate in Abhängigkeit von der Schichtdicke (oben) und nach dem Tempern @180°C für 90 min. (unten). $E_0 = 5$ keV, BSE-Aufnahmen (Rückstreuerelektronen). Der Maßstab 200 nm ist gültig für alle Bilder. (b) θ - 2θ -Aufnahme der getemperten 15 nm Ag-Schicht [Schm015_2].

den ist auch im IR-Bereich einsetzbar. Allerdings ist Silber wie schon erwähnt im Gegensatz zu Gold sehr reaktionsfreudig mit seiner Umgebung. Im Fall der Ag-NP-Bildung wurde ebenfalls ein Temperatur-induzierter Prozess, hier als Ofentemperung, untersucht und eine Selbstorganisation durch Entnetzung beobachtet. Wie schon bei der Erzeugung von Au-NP gezeigt, sind auch die Ag-Schichten genauso wie andere Metallfilme sehr instabil nach der Abscheidung und entnetzen oder agglomerieren unter Wärmeeinwirkung unterhalb des Schmelzpunktes. Dieser Prozess wird auch hier durch die Minimierung der Oberflächenenergie bestimmt und hängt von Temperatur, Zeit und Schichtdicke gemäß Gl. (25) ab [Kwon003, Ruff011].

In den REM-Aufnahmen in Abbildung 47 (a, obere Reihe) ist der Schichtbildungsprozess von dünnen Silberschichten und in den Fotos der signifikante Farbumschlag der Gesamtschicht deutlich erkennbar. Die in den Abbildungen angegebenen Schichtdicken wurden aus vorangegangenen ratenabhängigen Schichtdickenbestimmungen mit Hilfe eines Schwingquarzes ermittelt. Das Wachstum der Ag-Ausgangsschichten beginnt mit der Bildung von Inseln (Vollmer-Weber Wachstum), was im Fall einer 3 nm dicken Schicht zu sehen ist. Deutlich erkennbar ist auch die Bildung eines 3D-Netzwerkes über Koaleszenz, sobald sich diese Inseln noch berühren. Dieser Fall ist für 9 nm und 15 nm dicke Ag-Schichten zu beobachten. Der nachfolgende temperatur-induzierte Entnetzungsprozess (Abbildung 47 (a, untere Reihe)) ist, wie in den Grundlagen schon beschrieben, verbunden mit der Bildung von separaten Inseln bzw. Partikeln. Für dickere Ausgangsschichten erkennt man deutlich eine Vergrößerung der Struktur. Dieser Vorgang bedeutet eine Vergrößerung der Lochstruktur über Diffusion, bei dem aber noch ein Verbund von Inseln zu beobachten ist.

Ein θ - 2θ -Scan in Abbildung 47(b) zeigt eine bevorzugte (111)-Kristallorientierung der 15 nm Silberausgangsschicht nach dem Tempern mit einem sehr kleinen polykristallinen Anteil. Der Untergrund ist auf das Glassubstrat zurückzuführen. Obwohl die Temperung im Gegensatz zu den Au-Experimenten unter Atmosphäre durchgeführt wurde, konnte keine vollständige Durchoxidation festgestellt werden. Mit dem Bildverarbeitungsprogramm OPTIMAS wurden auch hier die Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen bestimmt, welche in Tabelle 4 zusammengefasst sind. Bis zu einer Ausgangsschicht von 9 nm bilden sich nach dem Temperprozess definierte NP mit einem mittleren Durchmesser von 30 nm und einer Gaußförmigen Größenverteilung.

Tabelle 4: Analysierte REM Bilder aus Abbildung 47 nach dem Temperprozess durch das Bildverarbeitungsprogramm „OPTIMAS“.

Au Keimschichtdicke [nm]	Mittlere Partikelfläche [nm ²]	Mittlerer Partikeldurchmesser
		D _{mean} [nm]
3	100 ± 20	12 ± 1
9	600 ± 100	30 ± 2
15	6500 ± 400	-

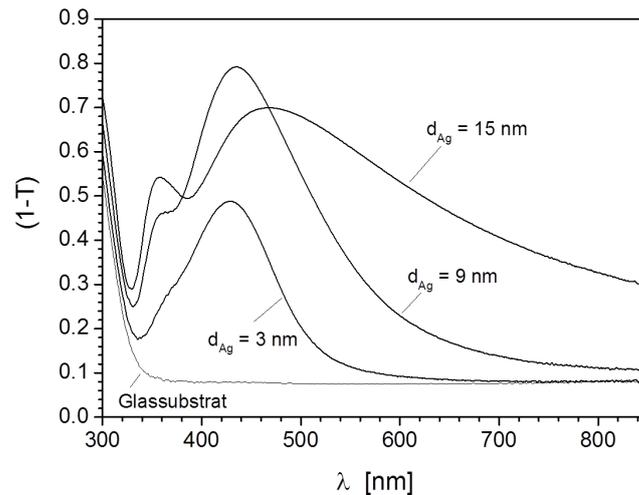


Abbildung 48: Extinktionsspektren der getemperten Silberschichten auf Glas (Proben entsprechend Abbildung 47); gemessen mit einer Ulbrichtkugel [Schm015_2].

Diese Geometrieigenschaften der sich bildenden Partikel finden sich auch in den Resonanzspektren wider. Die entsprechenden Extinktionsspektren von Ag-NP auf Glassubstraten mit der Absorptionskante von Glas bei ca. 350 nm sind in Abbildung 48 dargestellt. Mit zunehmender Partikelgröße verschiebt sich das Hauptmaximum von 429 nm um 40 nm und eine zusätzliche Mode (Quadrupol-Resonanz) bei 360 nm bildet sich stärker aus. Die Intensität des Resonanzpeaks erhöht sich ebenfalls mit zunehmender Partikelgröße. Wird die Partikelgrößenverteilung jedoch breiter bzw. werden die Partikel unförmiger erkennt man im Spektrum eine Abflachung und Verbreiterung. Das Verhältnis der Resonanzpeaks verändert sich. Überlagert wird dies durch Interaktionen der Partikel auf Grund des kleinen Abstandes zueinander. Die NP-Anordnung mit einer Ausgangsschicht von 9 nm (resultierende NP-Größe $D_{\text{mean}} \sim 30$ nm) besitzt das am deutlichsten ausgeprägte Spektrum mit einem klar separierten hohen Resonanzpeak. Die Unterschiede zu den simulierten Spektren im Kapitel 2.2.2 bezüglich der Peaklage und -breite können durch Abweichungen von der Kugelform und durch eine nicht auszuschließende Oxidationshülle unbekannter Dicke erklärt werden. Hier wären aber weiterreichende Untersuchungen nötig.

6.4 Laser-induzierte Herstellung und Charakterisierung von Au- NP für die Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen

Neben der Erzeugung von Nanopartikeln mit Hilfe von Ofen-Temperprozessen, kann wie im Weiteren gezeigt wird, der Temperatureintrag auch mit Hilfe von Lasern geschehen. Im Gegensatz zu den bisher genutzten und gezeigten Prozessen erfolgt hierbei der Energieeintrag in die Au-Schicht und die damit verbundene Temperaturerhöhung sowie der Abkühlungs- bzw. Erstarrungsprozess im ns-Bereich (verwendeter KrF-Excimer Laser besitzt eine Pulsbreite von 25 ns). Der schnelle und starke Wärmeeintrag bei niedriger Energie führt zum Schmelzen der Schicht und kann nach Erreichen der Verdampfungsgrenze des Metalls bei

höheren Energien auch in einen Ablationsprozess übergehen (analog zu PLD-Abscheideverfahren). Die im Rahmen der Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Laser-induzierten Partikelherstellung wurden Energiedichte-abhängig, Pulszahl-abhängig und Schichteigenschafts-abhängig (Schichtdicke, Sputterdruck) durchgeführt. Der Partikelbildungsprozess beruht auch hier auf der Minimierung der Oberflächenenergie des Goldes. Die verwendeten Au-Schichten mit einer Dicke von 50 nm, 100 nm und 200 nm sind im Gegensatz zu den in den vorhergehenden Kapiteln benutzten sehr dünnen Ausgangsschichten vollständig geschlossene Schichten. Diese hier wesentlich höheren Ausgangsvolumina im Gegensatz zur schon vorgestellten Ofentemperatur lassen erwarten, dass der Energieeintrag auch relativ hoch sein muss, um zum einen die Entzersetzung der Schicht zu initiieren und zum anderen geformte einzelne Partikel zu bilden. Die verwendeten Substratmaterialien, das relativ kostengünstige, amorphe Borofloat Glas® und das einkristalline STO-Substrat, schießen für eine Gegenüberstellung der Partikelbildungsprozesse besonders geeignet und sind auch auf Grund der optischen Eigenschaften z.B. Transparenz bevorzugt worden.

Beim Laser-induzierten Partikelbildungsprozess werden in die präparierten Au-Schichten durchaus Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Gold eingetragen. Dieser Temperaturbereich liegt auch oberhalb des Erweichungspunktes von Borofloat® Glas mit ca. 600 °C. Für STO-Substrate ist dieser Fakt weniger relevant. Hieraus erwächst aber ein großer Vorteil des Laserprozesses gegenüber dem Ofen- oder Anlagenprozess (siehe vorhergehendes Kapitel). Auf Grund des kurzzeitigen Energieeintrages und des Erstarrungsprozesses auf einer Zeitskala im ns-Bereich wird ein Wärmeeintrag insbesondere in das Substratmaterial Glas reduziert bzw. verhindert. Beispiele für resultierende Partikel auf den zwei verwendeten Substratmaterialien sind Pulszahl-abhängig in Abbildung 49 und Abbildung 50 zu sehen.

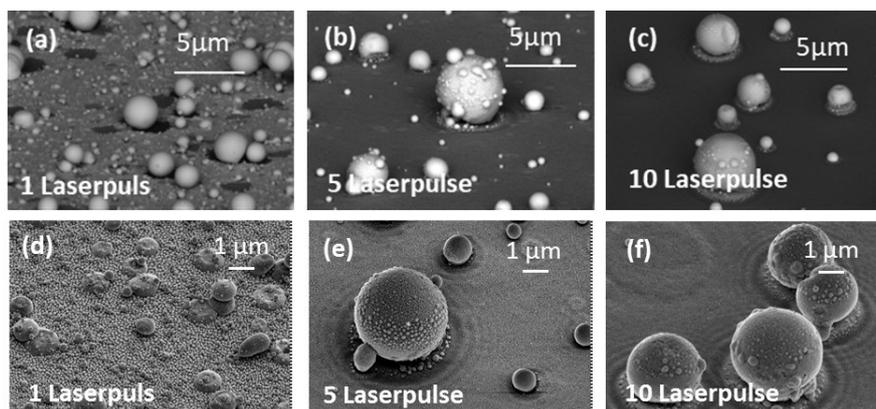


Abbildung 49: REM-Aufnahmen von Au-NP auf Glas in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse bestrahlt mit 800 mJ/cm^2 ; **(a-c)** 200 nm Au-Schicht, BSE-Aufnahmen, HV=20.00 kV, **(d-f)** 100 nm Au-Schicht, SE-Aufnahmen, HV= 5.00 kV.

Betrachtet man zunächst das kostengünstigere amorphe Glassubstrat, ist unabhängig von der Anzahl der Laserpulse erkennbar, dass alle entstandenen Partikel eine extrem sphärische Form ohne Facetten aufweisen. Bei der in Abbildung 49a gezeigten Schichtdicke von

$d = 200$ nm erfolgt mit einem Laserpuls schon die Bildung einer größeren Anzahl kleinerer und größerer Sphären mit vollkommen glatter Oberfläche. Man erkennt aber, dass die Substratoberfläche weiterhin mit Gold belegt ist. Aus einer kontrastreichereren SE-Aufnahme wird dann ersichtlich, dass es sich dabei um kleine Partikel mit einem Durchmesser im Bereich $d < 100$ nm handelt.

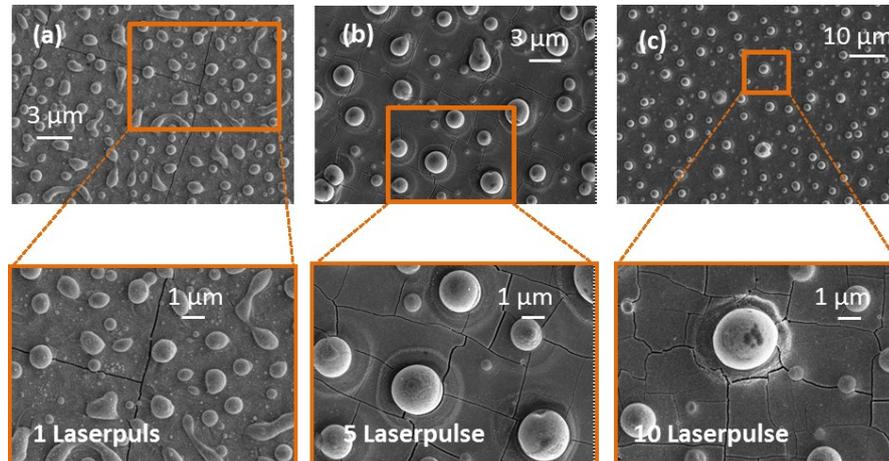


Abbildung 50: REM-Aufnahmen von Au-NP auf SrTiO₃ in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse bestrahlt mit 800 mJ/cm^2 , (a) 1 Laserpuls, (b) 5 Laserpulse, (c) 10 Laserpulse; 100 nm Au-Schicht, SE-Aufnahmen, HV= 5.00 kV.

Die größeren Partikel mit ca. $2 \mu\text{m}$ Durchmesser sitzen hingegen direkt auf der Substratoberfläche (dunkle Flächen unterhalb der Partikel). Das umgebende Schichtmaterial wurde in die Partikel eingebaut. Erhöht man die Zahl der Laserpulse (Abbildungen 49(b) und 49(c)), erhöht sich auch die Anzahl der sich bildenden größeren Partikel. Aber auch hier entnetzt die Glasoberfläche nicht vollständig, sondern ist mit sehr kleinen Au Partikeln ($d < 100$ nm) belegt. Zusätzlich lagern sich kleine Partikel auf der Oberfläche der großen Partikel und im Schatten unterhalb ab. Dieses Verhalten ist ähnlich für 100 nm dicke Au-Schichten (Abbildungen 49(d - f)). In allen Fällen bildet sich für mehr als einen Laserpuls um jeden der Partikel eine wellenartige Struktur auf der Substratoberfläche, welche sich mit steigender Pulszahl immer ausgeprägter darstellt. Sehr wahrscheinlich entstehen hier aufgeschmolzene Oberflächenbereiche, welche entweder aus Au bestehen oder aus einem Au-Substrat-Material-Mix. Die kleineren Partikel, die sich auf oder neben größeren Partikeln ablagern, bzw. große Partikel, welche auf kleinen Partikeln sitzen, können von einem Rückstreuprozess herrühren. Mit einem solchen Prozess ist nur für höhere Energiedichten zu rechnen. Ein solcher Prozess ab 800 mJ/cm^2 äußert sich in einer Plasmafackel über der Oberfläche. Die Ausdehnung dieser Fackel wird durch den Umgebungsdruck limitiert. Der wahrscheinlichere Prozess ist aber der Massentransfer von den aufschmelzenden größeren Partikeln oder der Restschicht. Man kann allgemein davon ausgehen, dass jeder nachfolgende Laserpuls die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelanzahl weiter verändert.

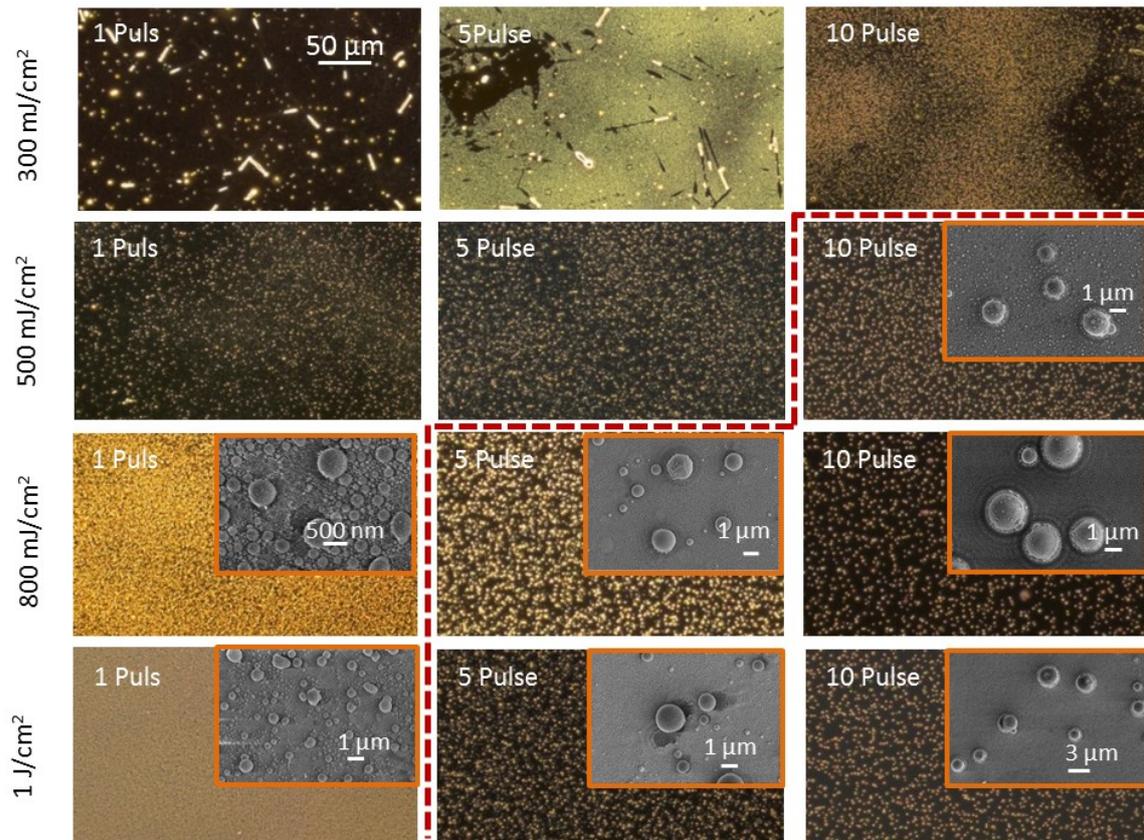


Abbildung 51: Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen x50 der Laser-induzierten Partikelbildung, Ausgangsschicht: 100 nm Gold (Abscheideparameter: $p_{Ar} = 15$ mTorr, $P = 50$ W) auf Borofloat® Glas-Substraten, energiedichteabhängig (300 mJ/cm², 500 mJ/cm², 800 mJ/cm² und 1 J/cm²) und (1, 5 und 10 Laserpulse); Insets: SE-Bilder, HV=5kV.

Ein nächster wichtiger Parameter, neben der Anzahl der Pulse zum Einstellen der optimalen Partikelverteilung, ist die untere Schwellenergie, um das Entnetzen der bis dahin geschlossenen Schichten anfänglich zu initiieren. Der Einfluss der Energie in Kombination mit der Pulszahl auf die Partikelformung ist für Goldschichtdicken von 100 nm in den Mikroskop- und REM-Aufnahmen in einer Übersicht in Abbildung 51 dargestellt. Um mit einem Einzelpuls einen Entnetzungsvorgang einzuleiten, der schon in einer gewissen Partikelbildung resultiert, ist für diese Schichtdicke eine Schwellenergie von 500 mJ/cm² notwendig. Unabhängig von der Energiedichte scheint aber auch in diesem Fall ein Einzelpuls nicht ausreichend, um definierte Partikelgrößenverteilungen zu erzielen. Je niedriger die Energie, umso höher muss die Anzahl der Pulse sein, um sphärische Einzelpartikel zu erzeugen (Bereiche rechts unterhalb der roten Linie in Abbildung 51). Mit niedrigen Energiedichten, wie hier z.B. 300 mJ/cm², erreicht man zwar den Koaleszenz-Punkt des Schichtmaterials aber noch nicht die Verdampfungsschwelle. In diesem Energiebereich steigt die Temperatur schnell an bis zur Schmelze, das Material kann sich aber nur zu semi-sphärischen Partikeln entsprechend der Oberflächenspannung zusammenziehen. Kleinere Partikel werden im Gegensatz zu größeren auch schneller wieder erstarren. Dieser thermische Aufheizeffekt und somit auch die Erstarrungs-

zeit sind abhängig von der eingetragenen Energie, der Zeit der Aufheizung (Pulsbreite) und auch der Schichtdicke und somit von der Absorption, Reflektion, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität der Materialien Gold und Glas.

Ein weiterer Einflussparameter auf den Wert der unteren Energieschwelle zur Partikelbildung ist die Schichtdicke. Diese Schichtdickenabhängigkeit für eine ausgewählte Anzahl von Laserpulsen ist in Abbildung 52 zusammengefasst. Die Dunkelfeld- und REM-Aufnahmen weisen darauf hin, dass der Prozess der Partikelbildung für dünne Schichten (50 nm) schon bei niedrigeren Energiedichten (300 mJ/cm^2) einsetzt. Bei weiterer Energieerhöhung wird die

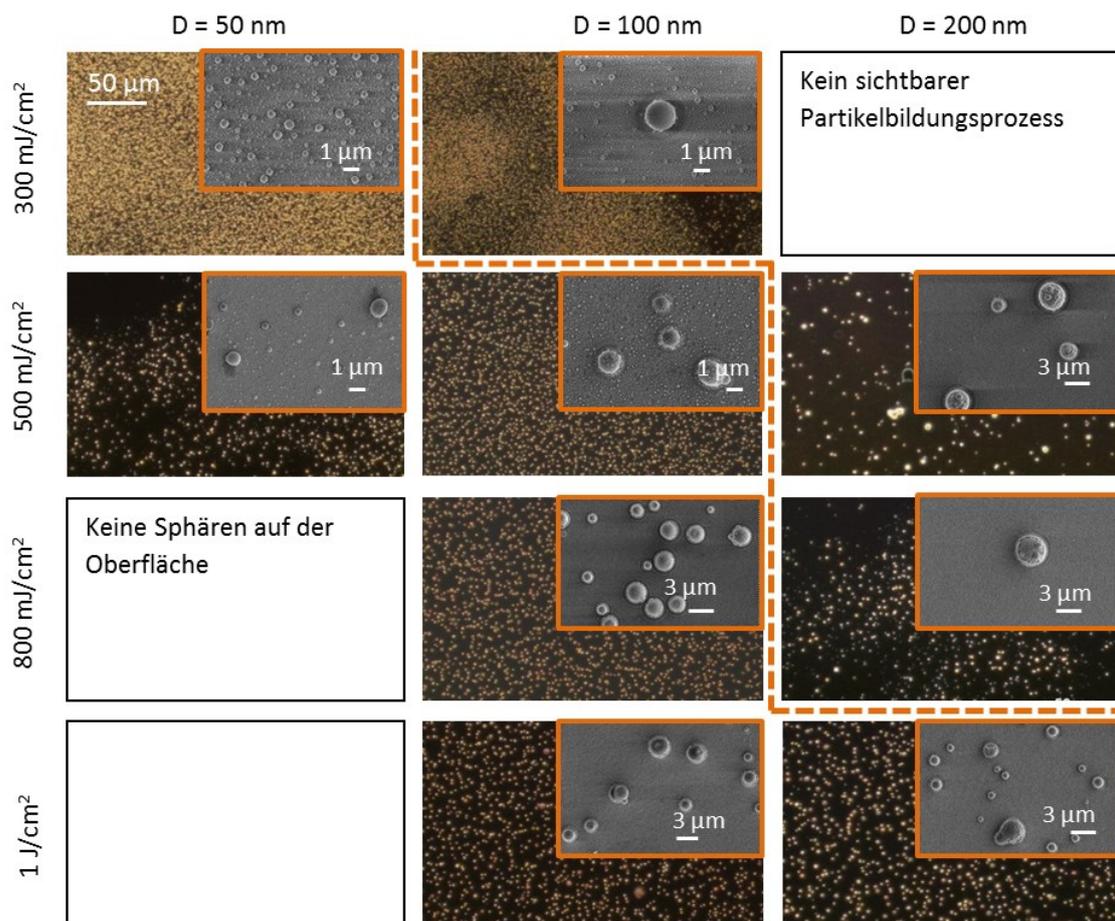


Abbildung 52: Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen x50 und REM-Aufnahmen (insets) der Laser-induzierten Partikelbildung, Ausgangsschichten: 100 nm Au (Abscheideparameter: $p_{Ar} = 15 \text{ mTorr}$, $P = 50 \text{ W}$) auf Borofloat Glas[®], energiedichteabhängig (300 mJ/cm^2 , 500 mJ/cm^2 , 800 mJ/cm^2 und 1 J/cm^2) und 10 Laserpulse; SE-Aufnahmen: HV = 5kV.

Schicht aber auch schneller abgetragen. Dieses Fenster für die Partikelbildung wird umso kleiner, je dünner die Schicht ist. Dies ist damit zu begründen, dass sich bei dünnen Schichten der Einfluss der Substrateigenschaften vergrößert. Die Mikrostruktur der Ausgangsschichten spielt beim Festlegen der Energieschwelle für den beginnenden Entnetzungsprozess ebenfalls eine wichtige Rolle. Man kann auf Basis der Schichtstrukturuntersuchungen

und des Strukturzonenmodells von Thornton davon ausgehen, dass mit sinkendem Abscheidendruck die Au-Schichten dichtgepackt wachsen und somit das Entnetzungsverhalten ein anderes sein muss, als bei Schichten, die mit einem höheren Druck abgeschieden wurden. Das säulenförmige Wachstum bei Ar-Drücken > 10 mTorr kann die anfängliche Lochbildung beim Entnetzungsprozess stärker induzieren. Die unterschiedliche Partikelbildungsresponse für eine 100 nm dicke Goldschicht nach 10 Laserpulsen, abgeschieden mit verschiedenen Arbeitsdrücken, ist in Abbildung 53 gezeigt. Bei niedrigem Arbeitsdruck bilden sich unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen eine größere Anzahl kleinerer Partikel. Diese Druckabhängigkeit ist insbesondere bei

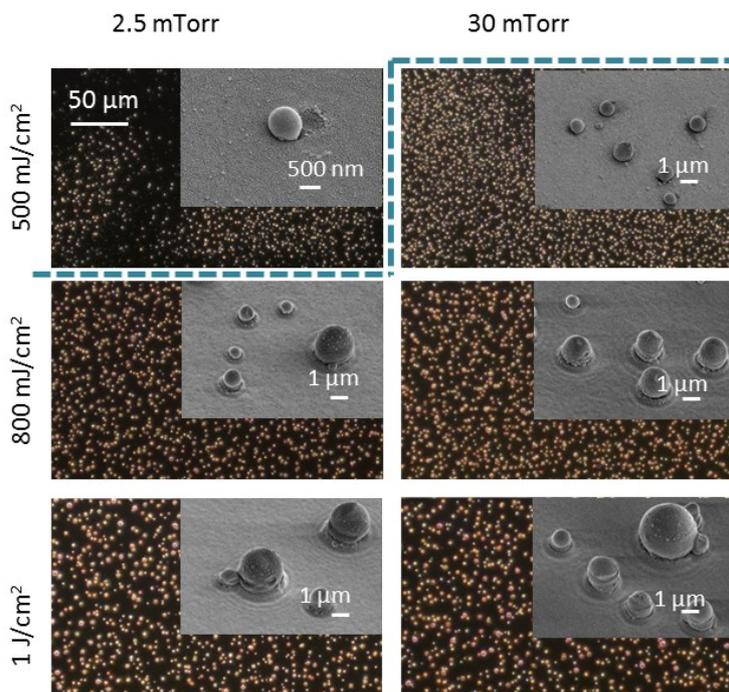


Abbildung 53: Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen 50x und REM-Aufnahmen (Insets) der Laser-induzierten Partikelbildung, Ausgangsschichten: 100 nm Au (Abscheidendruck: $p_{Ar} = 2.5$ und 30 mTorr, $P = 50$ W) auf Borofloat Glas[®], energiedichteabhängig (500 mJ/cm², 800 mJ/cm² und 1 J/cm²) bei 10 Laserpulsen, SE-Aufnahmen, HV = 3 kV.

kleinen Energiedichten signifikant.

Der Partikelbildungsprozess auf dem einkristallinen STO-Substrat entwickelt sich energiedichteabhängig und pulszahlabhängig ähnlich. Man erkennt aber in Abbildung 54 bei gleichen Parametern gleichmäßiger geformte und homogenere Partikel, eine glatte entnetzte Oberfläche, aber auch ein Aufreißen der Substratoberfläche. Es ist zu vermuten, dass dieses Aufreißen entlang der Kristallachsen erfolgt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von STO ($9.4 \cdot 10^{-6} / \text{K}$)¹⁰ ist ca. um das 3-fache höher als der des Glases ($3.25 \cdot 10^{-6} / \text{K}$)¹¹. Das markante Ringsystem, welches sich bei der Partikelbildung auf den Glassubstraten wellenartig um die größeren Sphären bei ≥ 5 Pulsen ausbreitet, bildet sich bei Verwendung von STO Substraten nicht. Bei Verwendung der STO-Substrate ist auch kein Restschichtmaterial in Form von Partikeln < 100 nm zwischen den großen Partikeln zu erkennen. Ab 800 mJ/cm² und 5 Pulsen zeigt sich aber auch hier eine analoge Struktur unterhalb der größeren Sphären, die mit zunehmender Energie, wie auch das Ringsystem beim Glas, signifikanter wird.

¹⁰ <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2362>

¹¹ http://www.schott.com/d/borofloat/b89578c1-3509-40a2-aacf-ca3c2371ef7b/1.0/borofloat33_therm_eng_web.pdf

Da die STO-Substrate eine 10-fach höhere thermische Leitfähigkeit als die Glassubstrate besitzen (STO: $12 \text{ W/m} \cdot \text{K}^{12}$; Borofloat Glas®: $1.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}^{13}$), kann man annehmen, dass die Erstarrungsphase kürzer und somit der Massentransfer nicht so signifikant ausgeprägt ist. Deshalb werden die größeren Partikel im Vergleich zu Abbildung 49 und Abbildung 51 auch

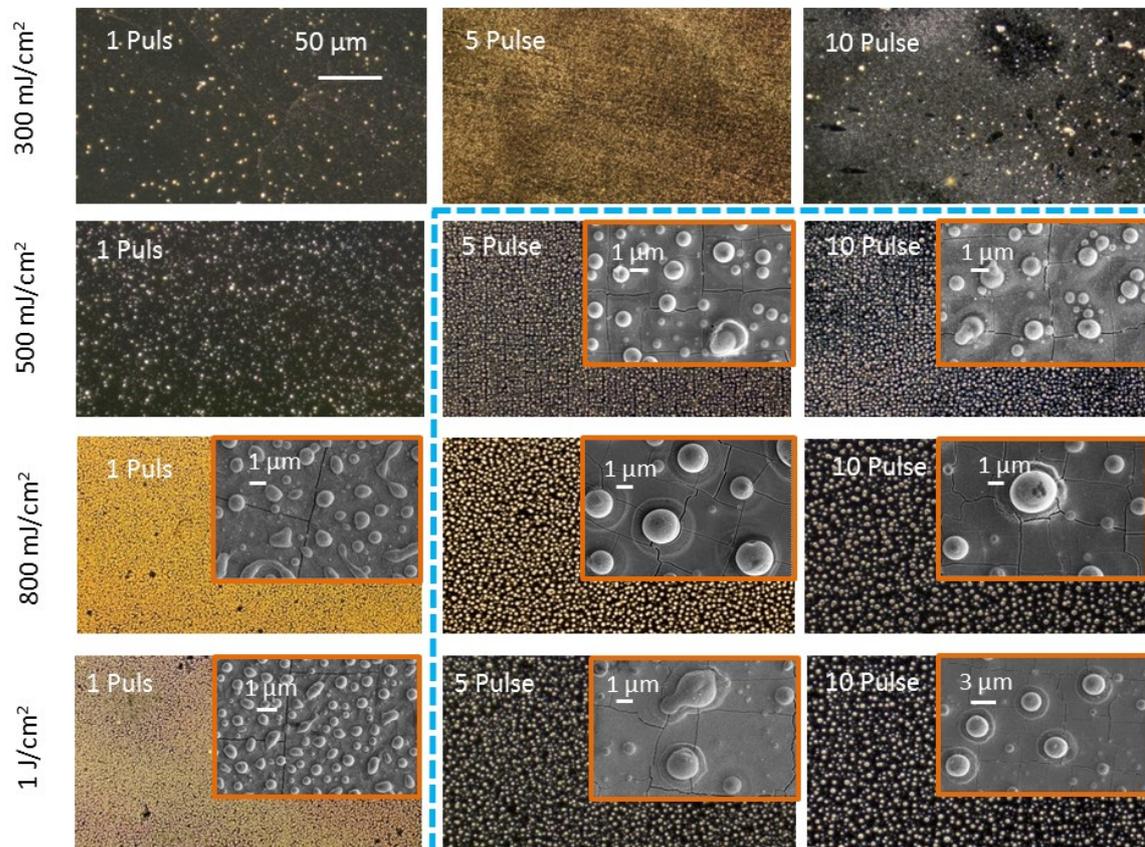


Abbildung 54: Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen x50 der Laser-induzierten Partikelbildung auf Basis von 100 nm Goldschichten (Abscheideparameter: $p_{Ar} = 15 \text{ mTorr}$, $P = 50 \text{ W}$) auf STO-Substraten, energiedichteabhängig (300 mJ/cm^2 , 500 mJ/cm^2 , 800 mJ/cm^2 und 1 J/cm^2) und (1, 5 und 10 Laserpulse); Insets: SE-Bilder, HV= 5kV.

nicht so stark mit kleineren Partikeln belegt. Auch hier spielt bei der Interpretation des gesamten thermischen Prozesses die Absorption und Reflexion des Goldes im UV-Bereich, der Wärmetransport und damit die thermische Leitfähigkeit des Substrates und die Abkühlrate der Partikel (thermische Leitfähigkeit Gold¹⁴: $295 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) entsprechend ihrer Größe eine entscheidende Rolle. Auf Grund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Substratmaterialien und des Wärmetransfers ist weiterhin vorstellbar, dass die wellenartigen Strukturen im Falle von Glassubstraten schon ein beginnendes Erweichen des Glases sind und sich

¹² <http://www.crystec.de/daten/srtio3.pdf>

¹³ <http://www.schott.com/borofloat/german/attribute/thermic/index.html>

¹⁴ http://www.schweizer-fn.de/stoff/wleit_metall/wleit_metall.php

der Energieeintrag in das STO-Substrat im Gegensatz dazu in einer Rissbildung vermutlich entlang der Kristallachsen äußert.

Auch für den in diesem Abschnitt dargestellten Selbstorganisationsprozess soll die Partikelbildung hinsichtlich der plasmonischen Response näher beleuchtet werden. Im Gegensatz zur Präparation z.B. mit Elektronenstrahlithographie resultiert das Laser-induzierte Verfahren immer in einer stochastischen Anordnung von Einzelpartikeln. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Mikroskop (AxioImager.Z1, Carl-Zeiss) in einer Dunkelfeld-Anordnung mit einem 100x Objektiv (NA 0.75), welches mit einem Spektrometer (Spectra-Pro2300i, Princeton Instruments) gekoppelt war. Über eine Faserkopplung wurde ein Spot von 1 μm Durchmesser erreicht. Die aufgenommenen Daten wurden mit dem Untergrund, dem Lampenspektrum und dem Dunkelstrom korrigiert. Beispiele von resultierenden Einzelpartikelstreuungsspektren sowie REM-Aufnahmen der Probenflächen zur besseren Visualisierung sind in Abbildung 55 dargestellt.

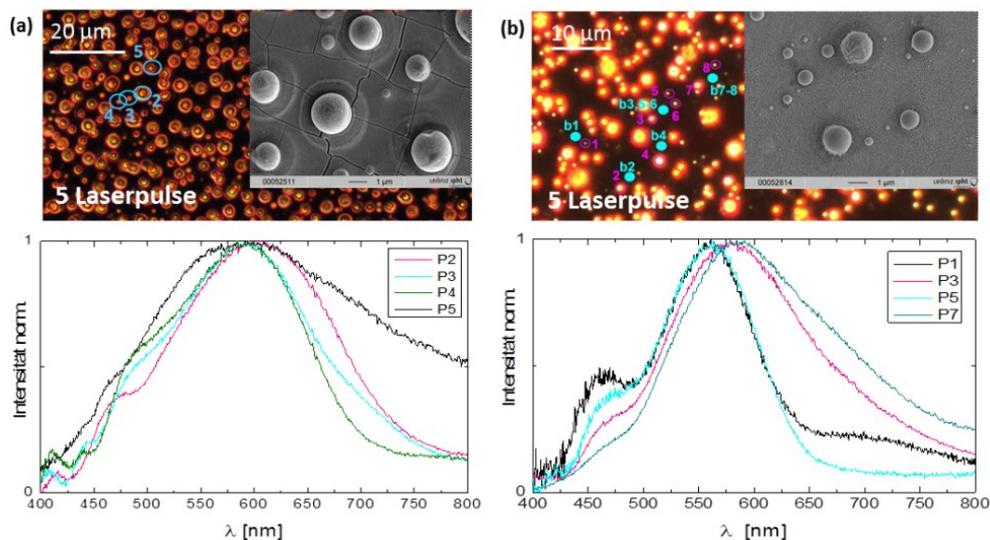


Abbildung 55: oben: Dunkelfeld-Aufnahme und REM-Aufnahme (HV = 5 kV, SE-Bilder) – Partikelbildung Substratabhängig (STO Substrat **(a)** und auf Borofloat Glas[®] **(b)**); unten: LSPR-Spektren von Einzelpartikeln (Ausgangsschicht: 100 nm Au Schicht, Laserenergiedichte 800 mJ/cm^2 , @ 1Hz.

In den Mikroskop-Bildern sind die untersuchten Einzelpartikel markiert und nummeriert. Zur Interpretation können die Lage der Resonanzen, die Breite der Spektren und das Vorhandensein zusätzlicher Resonanzmoden herangezogen. Da es sich hierbei um Spektren von einzelnen Partikeln handelt und keine integralen Resultate über ein Flächenareal dargestellt werden, werden somit überlagerte, plasmonische Einzeleffekte hinsichtlich Partikelgrößen- und Forminhomogenitäten in der Variation der Spektren sichtbar. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben eine Lage der Hauptmaxima zwischen 550 nm und 600 nm, eine Variation der Halbwertsbreiten der Spektren von 100 nm bis 200 nm und insbesondere eine Anregung von Multipolen. Die Schwankung der Peaklage kann ein Ausdruck für die Schwankung der

Größe der Partikel sein. Da aber auch ein Ablationsprozess eine Rolle spielt, kann eine Verschiebung der Peaks durch die Ablagerung von Substratmaterial auf den Partikeln entstehen. Eine Verbreiterung der Spektren kann seine Ursache ebenfalls in der Größe der Partikel ha-

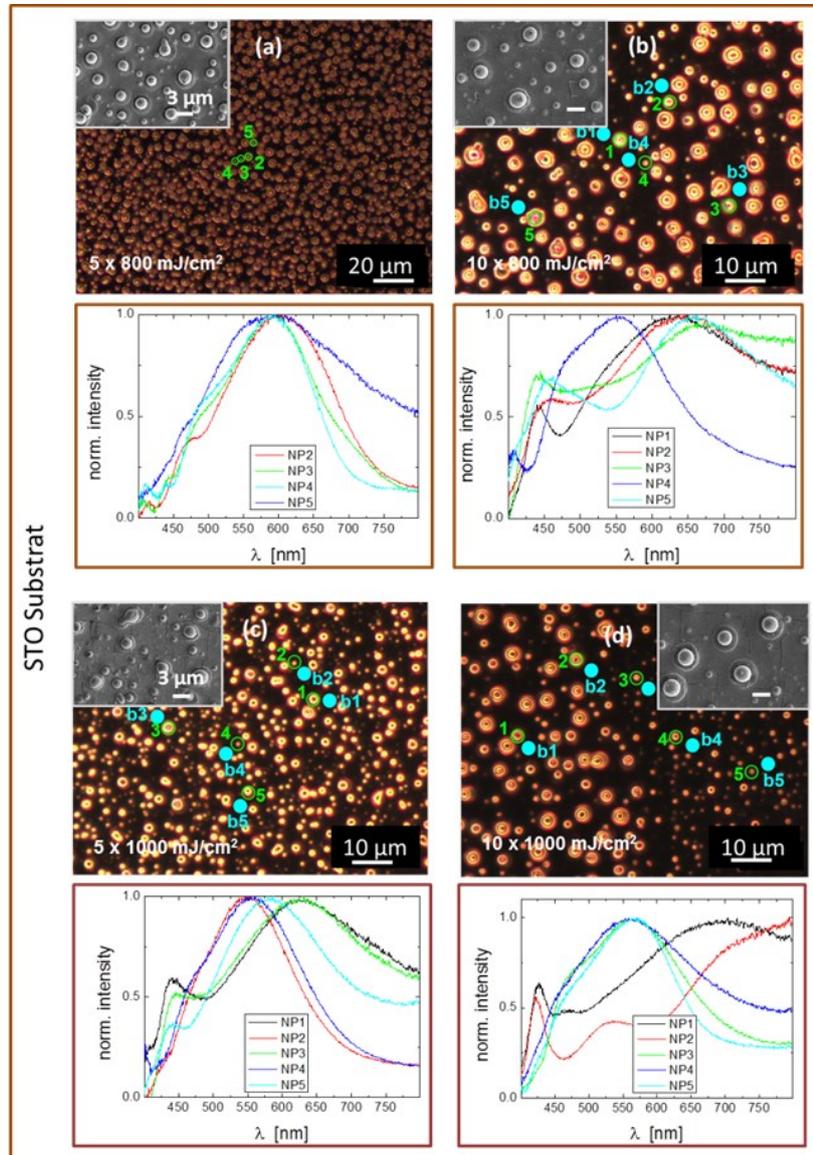


Abbildung 56: Mikroskop- und REM-Aufnahmen sowie LSPR-Spektren von Einzelpartikeln gebildet auf einem STO Substrat, Ausgangsschicht: 100 nm Au, Laserenergie 800 mJ/cm^2 und 1 J/cm^2 , 5 und 10 Laserpulse @ 1Hz; **jeweils oben:** Mikroskop-Aufnahmen und REM-Aufnahmen, SE, HV=5kV; **jeweils unten:** korrespondierende LSPR-Einzelpartikelspektren.

ben bzw. durch eine Überlagerung von verschiedenen Moden hervorgerufen werden, welche durch Forminhomogenitäten oder durch die NP-Größe initialisiert werden. Zusätzliche Moden können ebenfalls entstehen, wenn sich kleinere Partikel an den größeren anlagern oder Partikel sich in der näheren Umgebung befinden. Im Spektrum des Partikels P1 in Abbildung 55(b) ist z.B. ein Dipolpeak eines isolierten Einzelpartikels mit einer zusätzlichen breiten Bande bei größeren Wellenlängen zu erkennen. Zusätzlich ist dieses Spektrum aber

durch andere höhere Moden (Quadrupol bei 460 nm) gekennzeichnet. In Abbildung 56 sind für das STO Substrat weitere Mikroskop- und REM-Aufnahmen sowie die entsprechenden Streulichtspektren für zwei ausgewählte Energiedichten und zwei Pulszahlen dargestellt. Auch hier lassen sich die Spektren an Hand von Überlagerungseffekte diskutieren. Die Auswahl an Spektren deckt natürlich nicht alle möglichen Gegebenheiten der Partikelformationen ab.

6.5 Nanopartikel in Festkörper-Matrizen

Das Einbetten von NP in eine sie umschließende Schicht kann verschiedene Gründe haben. So ist das Matrixmaterial einerseits eine Schutzschicht für die NP. Dies ist insbesondere notwendig, wenn das Material der NP nicht inert ist und mit seiner Umgebung reagieren kann. In einem solchen Fall ist gerade für die Anwendung in plasmonischen Sensoren für die Bioanalytik die Dicke der Schicht entscheidend, da das evaneszente Feld außerhalb der NP noch den Analyten erreichen muss. Das Matrixmaterial kann durch seine Materialparameter aber auch gezielt die optischen und plasmonischen Eigenschaften der Partikel verändern. Im Folgenden wird eine weitere Möglichkeit der gezielten Unterstützung und Beeinflussung der Formation eines Einzelpartikels bzw. eines Partikelensembles durch eine aufwachsende kristalline oder amorphe Matrixschicht vorgestellt.

6.5.1 Au-NP in kristallinen Matrizen (SrTiO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)

Als kristalline Festkörpermatrizen wurden die Materialien SrTiO_3 (STO) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) ausgewählt, da es sich hierbei um gut untersuchte Materialien handelt, die z.B. in der Supraleitung Verwendung finden. Vorausgegangene Experimente zeigten, dass eingebettete Partikel die Eigenschaften dieser Materialien verändern. Auf der anderen Seite war zu erwar-

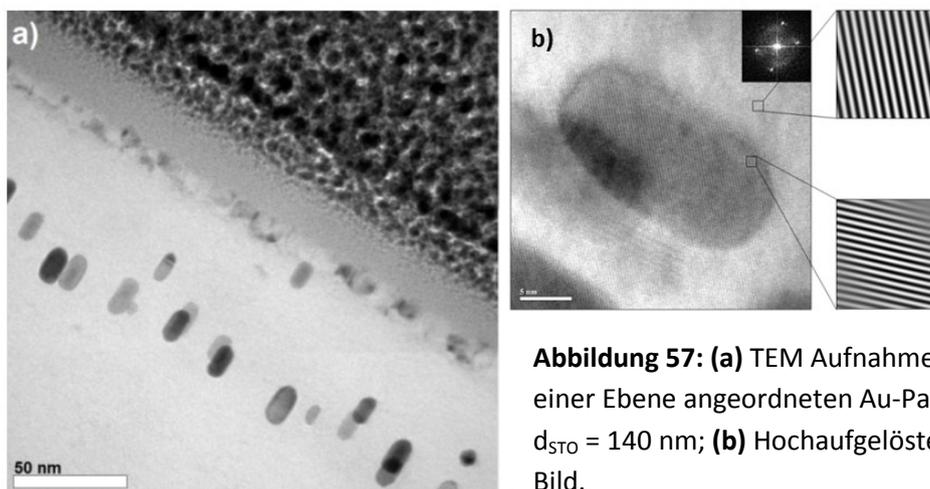
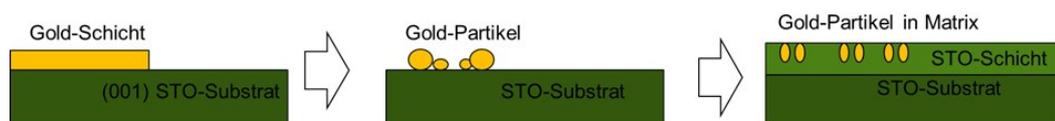


Abbildung 57: (a) TEM Aufnahme der in einer Ebene angeordneten Au-Partikel, $d_{\text{STO}} = 140 \text{ nm}$; (b) Hochauflöstes TEM Bild.

ten, dass auf Grund von Kristallorientierungen des Matrixmaterials die Wachstumsprozesse und somit die Größe und Größenverteilung sowie Form und Anzahl der Partikel gesteuert werden können. Beide Materialien wurden mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) abgeschieden. Das SrTiO₃ mit seiner bei Raumtemperatur kubischen Perovskit-Struktur ist ein optisch transparenter Isolator mit einer Absorptionskante bei ca. 400 nm und besitzt eine Brechzahl¹⁵ von $n = 2.47 @ 500 \text{ nm}$. Eine weitere Besonderheit besteht in der ähnlichen Gitterkonstante von STO ($a_{\text{STO}} = 0.3905 \text{ nm}$) und Au ($a_{\text{Au}} = 0.407 \text{ nm}$). Benutzt man als Substratmaterial ebenfalls STO, können die STO-Schichten, wie im TEM-Bild in Abbildung 57(a) zu sehen ist, epitaktisch aufwachsen. Es ist in einem solchen Wachstumsfall keine Grenzschicht zwischen Substrat und Schichtmaterial zu erkennen. Gleichzeitig beobachtet man auch, dass die Partikel eine langgezogene Form annehmen, ausgerichtet sind und sich in einer Ebene über der Substratoberfläche anordnen [Chri011, Gros010]. Die NP wiesen also ein schnelleres Wachstum in c -Achsenrichtung als in a - b -Achsenrichtung auf. Die Höhe der Formationsebene hängt von der Schichtdicke des STO-Films [Chri011] ab, die Form sowohl von der STO-Schichtdicke als auch von der Dicke der Au-Keimschicht. Es können somit NP in runder als auch in Stäbchen-Form mit differenzierten Achsenverhältnissen entstehen [Bern015]. Untersuchungen mit Hilfe der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie sowie Messungen am Synchrotron zeigten, dass die entstandenen NP einkristallin und hoch ausgerichtet waren. Zusätzlich sprachen die Ergebnisse der Synchrotron-Messungen dafür, dass lagenweise der sich deformierende Au-NP durch eine lateral wachsende STO-Schicht unterwachsen wird und sich dabei maximal um eine STO-Atomlage gegenüber der c -Achse verkippt.

Betrachtet man die Extinktionsspektren im Zusammenhang mit den entsprechenden REM-Aufnahmen von Schichten, welche mit unterschiedlich dicken Au-Keimschichten und STO-Matrixschicht hergestellt wurden, ist zu erkennen, dass mit steigender STO-Schichtdicke aber gleichem Anteil an Au-Keimschichtmaterial die Achsenverhältnisse kleiner werden und die Partikel nur bis zu einer Grenzhöhe in der STO Schicht [Chri011] steigen.

Variiert man hingegen die Au-Keimschichtdicke und hält die STO-Schichtdicke konstant (z.B. 275 nm [Bern015]), wurde beobachtet, dass es einen kritischen Au-Materialanteil gibt, bei dem noch gleichförmig ellipsoidale NP entstehen. Das Verhältnis von Au zu STO-Schichtdicke ist also interessant für die Entstehung von Kugeln oder langen Stäbchen in STO. Bei der Interpretation des NP-Formierungsprozesses sind die annähernd gleichen Gitterkonstanten zu beachten. Die Stäbchen entstehen mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Kompression der Au-Ausgangspartikel in der Matrixschicht. Die Diffusion von Au im STO kann auf Grund der kleinen Diffusionskonstante hier fast ausgeschlossen werden.

In Abbildung 58 sind Extinktionsspektren von 4 Beispielpollen dargestellt, die jeweils mit einer 35 nm und einer 70 nm STO-Schicht belegt sind. Ausgewertet wurde das transmittierte Licht, welches sich um den Betrag des rückgestreuten Lichtes und der Absorption reduziert.

¹⁵ <http://refractiveindex.info>

Betrachtet man 0.5 nm und 1 nm Au-Keimschichten so sollten relativ dicht gepackte, nicht mehr runde aber unterschiedlich große Partikel bei einer 70 nm STO-Schicht entstehen.

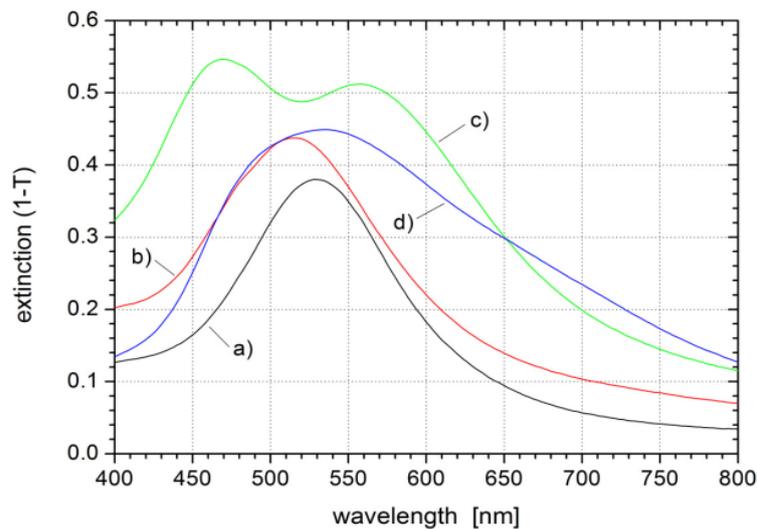


Abbildung 58: Extinktionsspektren von 4 Proben mit unterschiedlicher Au und STO-Schichtdicke gemessen mit einer Ulbrichtkugel **(a)** 0.5 nm Au, 35 nm STO; **(b)** 0.5 nm Au, 70 nm STO; **(c)** 1 nm Au, 35 nm STO; **(d)** 1 nm Au, 70 nm STO [Chri011].

Dies spricht für die Rotverschiebung des Hauptmaximums und die Ausbildung eines blauverschobenen zweiten Maximums bei nichtpolarisierter Anregung (Abbildung 58(b) und (d)). Die Kurve (a) zeigt ein Spektrum von nahezu isolierten runden Au-NP, die mit einer dünnen Hülle von höher brechendem Material überzogen sind. Das gleiche Schichtdickenverhältnis STO/Au weist Kurve (d) auf. Die Hauptmaxima liegen auch annähernd an der gleichen Position wie Kurve (a). Die Kurve (c) mit dem kleinsten Schichtdickenverhältnis STO/Au weist einen ausgeprägten Doppelpeak auf und eine signifikante Rotverschiebung des Hauptmaximums. Diese Rotverschiebung erhöht sich mit zunehmender STO-Schichtdicke. Diese Partikel liegen aber auch am dichtesten an der Schichtoberfläche. In allen Fällen werden die Resonanzpeaks von Wechselwirkungen der NP überlagert, was neben einer Anregung der beiden Achsen von Stäbchen auch zu einer Doppelpeak-Ausprägung führt.

Das Matrixmaterial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wurde hier in der orthorhombischen Phase genutzt, da dieses Schichtmaterial nur in dieser Kristallkonfiguration supraleitende Eigenschaften aufweist und in Kombination mit Au-NP diese Eigenschaften weiterhin verändert werden [Katz011]. Durch Veränderung der Abscheidebedingungen kann auch der Wachstumsmodus der Schicht selbst verändert werden und dadurch die Stöchiometrie des Materials, was gleichzeitig veränderte Partikelformen impliziert [Katz012]. YBCO besitzt im sichtbaren Spektralbereich bei Raumtemperatur aber eine hohe Absorption, was sich in der komplexen Brechzahl ausdrückt. Im Weiteren wurde mit einer effektiven Brechzahl von $n_{\text{eff}} = 1.8$ gearbeitet, da das Material auch stark anisotrop ist [Mich998, Nauj015]. Dieses System von Au-NP und Matrix wurde ebenfalls auf STO Substraten aufgebracht. Die NP befinden sich nach dem Abscheiden

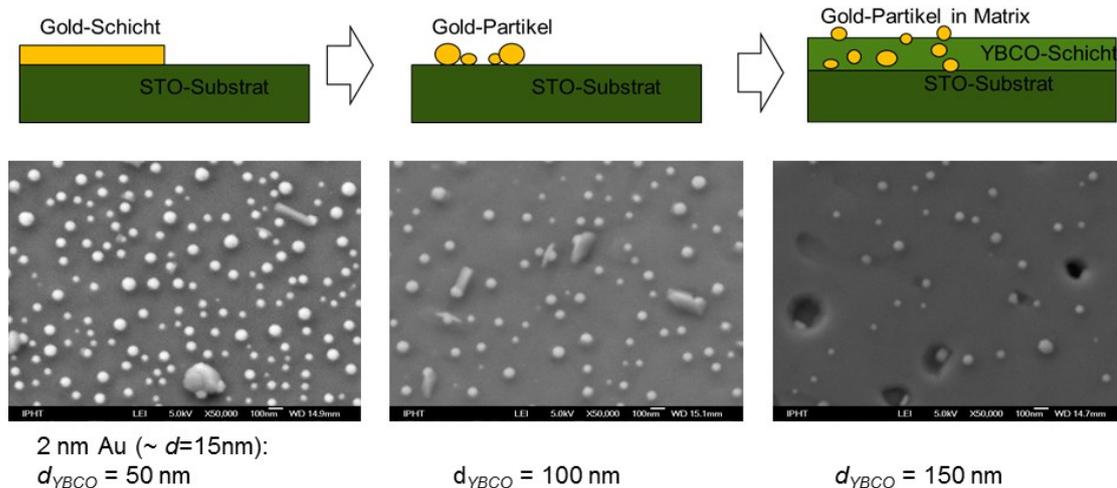


Abbildung 59: REM-Aufnahmen von Proben mit einer 2 nm dicken Au-Keimschicht und unterschiedlichen YBCO Schichtdicken.

des YBCO sowohl an der Grenzfläche zum Substrat, in verschiedenen Höhen im Material als auch an der Oberfläche. Es wird angenommen, dass sich diese Verteilung durch einen Massentransport der Goldatome einstellt. Dieser Transport ist stärker in vertikaler Richtung als in horizontaler, da an der Oberfläche tendenziell größere NP zu finden sind. Unterstützt wird diese Annahme durch den Diffusionskoeffizienten von Gold auf STO-Substraten ($D < 10^{-16}\text{m}^2\text{s}^{-1}$), welcher kleiner ist als der von Goldatomen in einer YBCO-Matrix ($D \sim 3.4 \cdot 10^{-14}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ oder $D \sim 6.4 \cdot 10^{-13}\text{m}^2\text{s}^{-1}$) [Besz006, Dzsh996, Dzsh995]. Damit hängt die Anzahl der sich an der Oberfläche befindlichen Partikel aber auch stark von der Schichtdicke des YBCO ab (Abbildung 59). Die Partikelgrößenverteilungen ohne YBCO Matrix sind dabei wesentlich schmäler als die mit YBCO Matrix. Gleichzeitig wird die Gesamtzahl der NP auf der Oberfläche kleiner aber die Verteilung der Größen wird breiter ohne eine bestimmte Größe zu bevorzugen.

Auf Grund der fehlenden Transparenz des YBCOs im sichtbaren Spektralbereich wurde von Extinktionsmessungen abgesehen und mit einem Mikrospektrometer das gestreute Licht ausgewertet. Die Lichtführung im Mikroskopobjektiv ist in Abbildung 60 rechts neben den aufgenommenen Spektren dargestellt. Das Diagramm (Abbildung 60, unten links) zeigt Spektren von Proben, bei denen die Au-NP zum einen in einer YBCO –Matrix (a) eingebettet sind und zum anderen sich die Au-NP ohne Matrixschicht auf der Substratoberfläche (b) befinden. Um diese Spektren den exakten Bildausschnitten in einer REM-Aufnahme zuordnen zu können, wurde eine Methode mittels Marker-Technik entwickelt, die dann durch Überlagerung von Mikroskop- und REM-Bildern eindeutig den spektral untersuchten Bereich (Lichtspot, grüner Punkt in Abbildung 60) mit den entsprechenden NP verknüpft [Nauj015]. Das Spektrum (b) in Abbildung 60 besitzt basierend auf der NP-Größe ein Maximum bei 600 nm und ist auf Grund der Partikelgrößenverteilung entsprechend dem dazugehörigen REM-Bild sehr breit. Das Spektrum (a) hingegen ist durch die zusätzliche Brechzahländerung der

Umgebung, hervorgerufen durch die YBCO-Matrix, zu höheren Wellenlängen (670 nm) verschoben und es wird eine zusätzliche Multipol-Mode bei 470 nm angeregt.

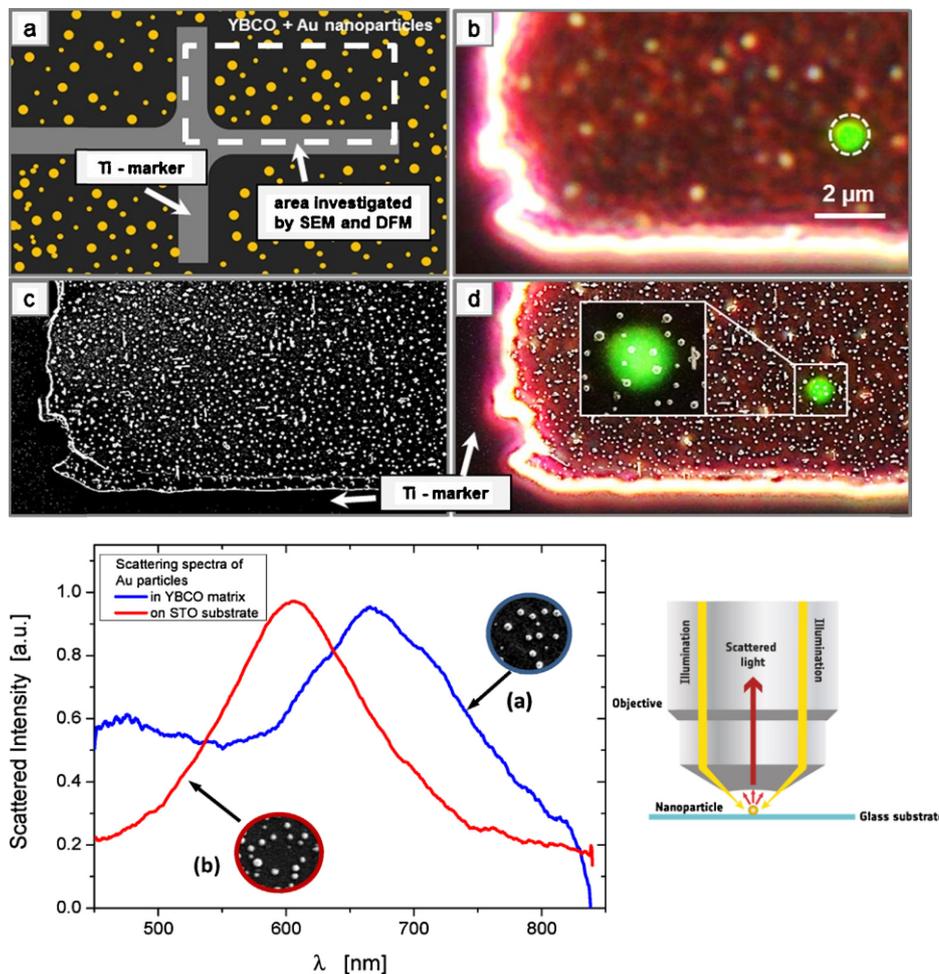


Abbildung 60: oben: Überlagerung von REM und Mikroskopbild mit Hilfe von Markerstrukturen für die eindeutige Zuordnung der Resonanzspektren, Lichtspot: grüner Punkt; **unten:** Streulichtspektren der Oberflächen einer Probe ohne und mit YBCO-Matrix – zugeordnete REM-Ausschnitte; Lichtführung im Mikroskopobjektiv und Nachweisprinzip; unpolarisierte Weisslichtquelle, Wellenlängenbereich: 400 – 800 nm, [Nauj015].

Die YBCO-Schicht erweist sich allerdings gegenüber chemischen Reagenzien als nicht sehr stabil, so dass sich z.B. eine Funktionalisierung der Nanopartikel auf der YBCO-Oberfläche für eine biophotonische Anwendung als sehr kompliziert gestalten würde. Die Matrix-Schicht würde in wässriger Lösung zerstört oder stark verändert werden. Deshalb wurde getestet, ob die Au-Nanopartikel aus der YBCO-Schicht herausgelöst und die, nach dem Auflösen auf dem Substrat verbleibenden Partikel verwendet werden können. Für diesen Ablöseprozess wurde das mit AuNP und YBCO belegte Substrat für 10 min in 1wt% Zitronensäure geschwenkt und mit destilliertem Wasser nachbehandelt [Katz012].

Die Untersuchungen zum nasschemischen Auflösen der YBCO-Matrix waren sehr erfolgreich, so dass damit insbesondere durch eine vorangehende Strukturierung, sowohl der Au-

Ausgangsschicht (lift-off oder mittels Ionenstrahlätzen) vor der Abscheidung der YBCO-Schichten als auch der YBCO-Schicht mit Au-Nanopartikeln selbst (Ionenstrahlätzen), Bereiche definiert werden können, an denen sich nach dem Ablösen AuNP befinden sollen. Woher sich die nach dem Auflösen der YBCO-Schicht auf dem Substrat zurückgebliebenen AuNP rekrutieren ist noch nicht völlig aufgeklärt. Durch Dunkelfelduntersuchungen konnte gesichert werden, dass durch die Prozedur selbst keine Partikel in Bereiche eingeschleppt werden, in denen sich auf dem Substrat zuvor keine AuNP befunden haben [Nauj015]. Ob aber alle in der Schicht gebildeten AuNP auf dem Substrat zurückbleiben oder wieviel NP beim Auflösen der YBCO-Schicht insbesondere aus Bereichen der Substrat-Oberfläche mit ausgespült werden, ist noch eine offene Fragestellung.

Mit dieser Prozedur und mit der Kombination beider Matrix-Materialien (STO und YBCO) eröffnen sich völlig neuartigen Möglichkeiten zur gezielten Teilchensynthese und zum Aufbau freitragender Strukturen [Katz013]. Über die Variation der YBCO- und Au-Schichtdicke lassen sich nach dem bisherigen Kenntnisstand Teilchengröße und Teilchenverteilung auf der Oberfläche der YBCO Schicht relativ einfach steuern, allerdings bisher keine asphärischen

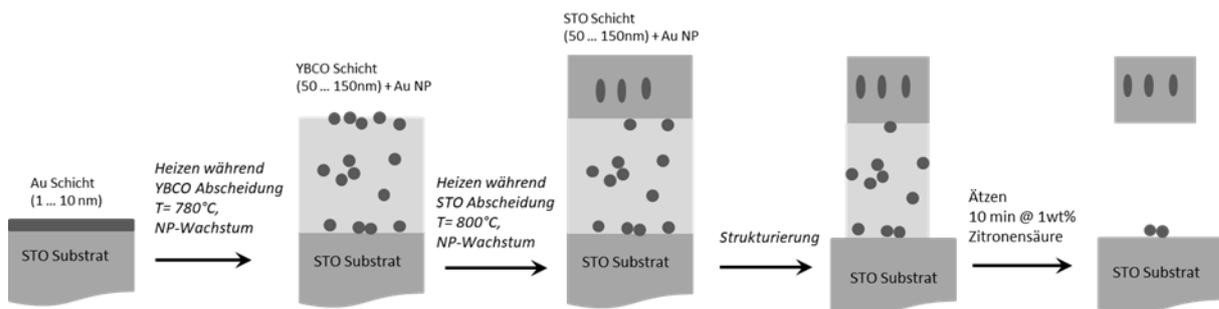


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Prozessführung zur Erzeugung freitragender Strukturen (AuNP in STO) mit Hilfe einer YBCO-Zwischenschicht.

Partikel erzeugen. Anknüpfend an die beiden vorausgegangenen Kapitel besteht die Idee nun darin, die sich auf der YBCO-Oberfläche befindlichen sphärischen Au-Teilchen selbst als Ausgangsmaterial zu nutzen. Nach Abkühlen der YBCO-Schicht kann dann eine in-situ aufwachsende STO-Schicht diese selektierten AuNP in Größe und Form beeinflussen. Die Kombination beider Matrixschichten unter Berücksichtigung der Möglichkeiten einer getrennten Parameteroptimierung für beide Teilprozesse, erlaubt es nun, die für die Bildung in der STO-Schicht zur Verfügung stehenden AuNP z.B. über die Dicke der YBCO-Schicht zu steuern. Die Fragestellung, in wieweit bei dieser Form der Abscheidung andere Resultate auftreten, als sie durch die reine Variation der Au-Ausgangsschichtdicke bei der direkten Abscheidung von STO-Schichten auf STO-Substraten erreicht werden, konnte noch nicht geklärt werden. Erste Resultate dieses Prozessführung zur Erzeugung freitragender Strukturen von AuNP beladenen STO-Schichten (Abbildung 61) wurde in [Katz013] gezeigt und beschrieben.

6.5.2 Ag-NP in amorphen und kristallinen Matrizen

(SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, ZnO)

Dielektrische oder isolierende Matrixschichten wie SiO₂, Si₃N₄, ZnO, Al₂O₃, TiO₂ genauso wie andere schon genannte kristalline Schichten oder optisch nutzbare Polymerschichten können die Eigenschaften der eingebetteten Partikel verändern aber auch das Anwendungsgebiet derartiger Kompositschichten erweitern. Die Schichten können der Passivierung dienen oder einfach zum Schutz der Partikel aufgebracht werden bzw. die Partikel verändern die Farbe oder die Leitfähigkeit des Materials.

Hier wurden diese Materialien vor allem als mögliche Schutzschichten für die Nutzung von Silber-NP untersucht. Die Plasmonik bezüglich Intensität und Resonanzlage von Silber-NP hat, wie schon eingangs erwähnt, durchaus mehr Potential als die von AuNP. Sie zeigen aber eine geringere zeitliche Stabilität gegenüber Umgebungsbedingungen. Durch Einbettung kann die zeitliche Degradation und somit eine zeitliche Verschiebung der Resonanzposition und eine Veränderung der Modulationstiefe der Resonanz verhindert werden. Die Alterung

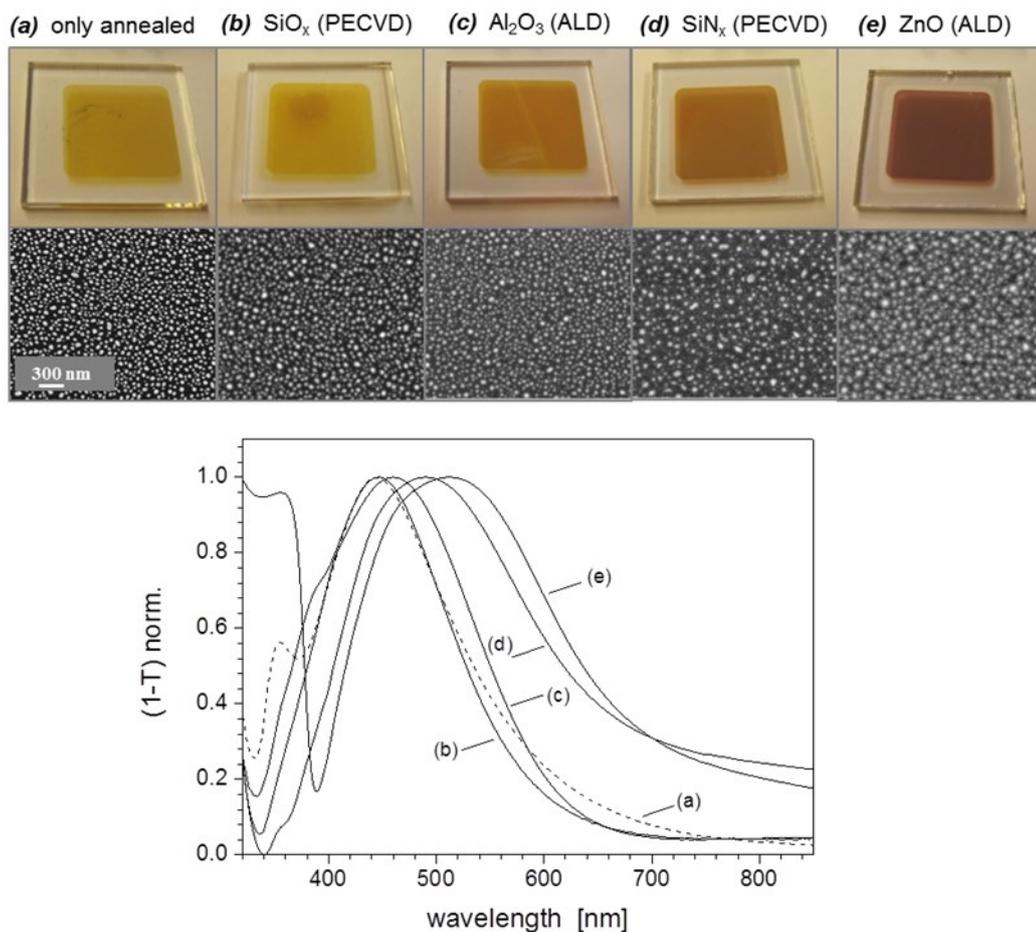


Abbildung 62: oben: Fotos und REM-Aufnahmen von (a) Ag-NP mit $D_{mean} = 30$ nm hergestellt in einem temperatur-induzierten Partikelbildungsprozess auf einem Boro-float[®] Glassubstrat; (b-e) Ag-NP eingebettet in unterschiedliche Matrixschichten; unten: Extinktionsspektren gemessen mit Ulbrichtkugel [Schm015_2].

von Silbernanopartikeln, insbesondere durch Oxidation ohne - aber auch nach Einbettung in einen dünnen Film, ist besonders interessant und wurde bereits für SiO_2 -Matrixschichten untersucht [Hill007, Jime013, Jime012].

Vergleichende Untersuchungen an SiO_x , SiN_x , ZnO und Al_2O_3 sollen hier vorgestellt werden. Die hergestellten Schichten sind undotiert und damit elektrisch nicht leitend bei niedrigen Frequenzen. Die Schichtmaterialien SiO_x und SiN_x wurden mittels PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) und Al_2O_3 sowie ZnO mittels ALD (thermal atomic layer deposition) bei einer Prozesstemperatur von 200°C abgeschieden [Schm015_2].

Die nach der Beschichtung resultierenden Systeme der eingebetteten NP sind in Abbildung 62 (oben) als Foto und als REM-Aufnahmen dargestellt. Im Vergleich zu den nur getemper-ten Ag Schichten (a) verändert sich bereits die Farbe der Schichten in Abhängigkeit vom Matrixmaterial (b-e). Bei höher energetischen Abscheidprozessen muss davon ausgegangen werden, dass eine leichte Veränderung der NP-Größe überlagert ist. Diese schon visuell erkennbaren Veränderungen sind auch im optischen Verhalten sichtbar. Durch verschiedene

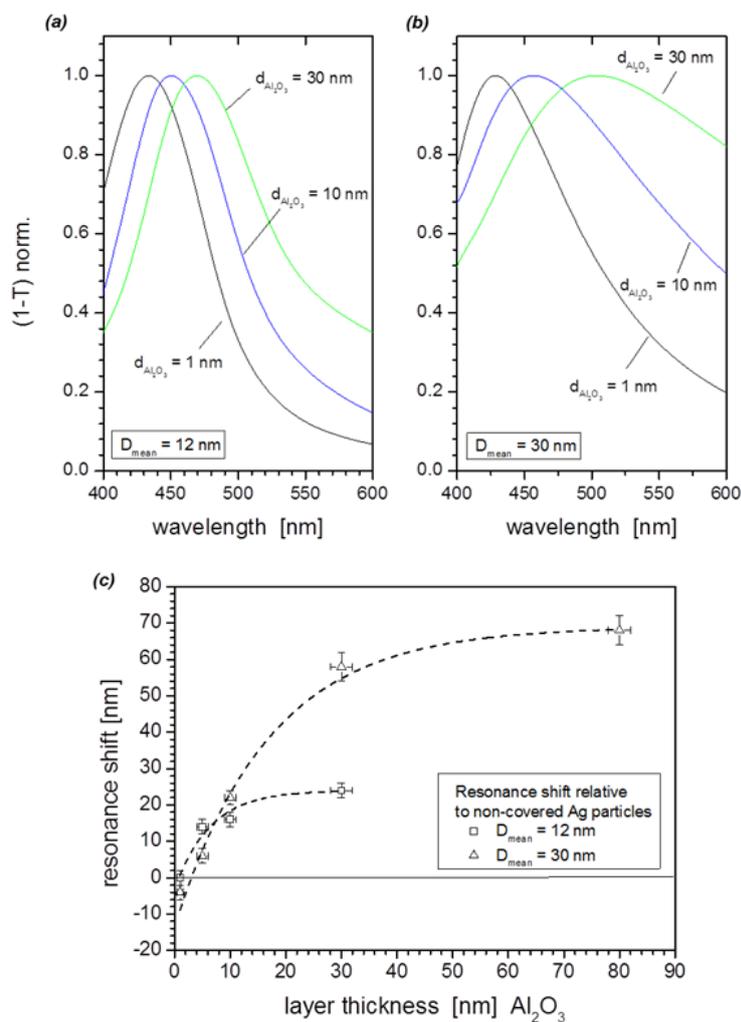


Abbildung 63: oben: Extinktionsspektren von Ag-NP ($D_{\text{Mean}} = 12$ nm, $D_{\text{Mean}} = 30$ nm) eingebettet in unterschiedlich dicken Al_2O_3 Schichten ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ nm – 30 nm), gemessen mit einer Ulbrichtkugel. unten: Verhalten der Resonanzverschiebung in Abhängigkeit vom NP-Durchmesser und Al_2O_3 -Schichtdicke.

Brechungsindizes der Schichtmaterialien ($n_{Luft} = 1$; $n_{SiO_2}(500\text{nm}) = 1.5$; $n_{Al_2O_3}(500\text{nm}) = 1.7$; $n_{Si_3N_4}(500\text{nm}) = 2.03$; $n_{ZnO}(500\text{nm}) = 2.05$) begründet sich die Rotverschiebung des Hauptmaximums der einzelnen Plasmonenbanden. Je größer der Brechungsindex, umso größer ist folgerichtig die resultierende Verschiebung. Die angegebenen Brechungsindizes können durch die genutzten Abscheidungsverfahren allerdings variieren. Gerade bei Oxiden und Nitriden wird die Brechzahl durch die Stöchiometrie stark beeinflusst. Eine zusätzliche kleine Drift und Verbreiterung der Banden kann zusätzlich durch eine Veränderung der Partikelgrößen hervorgerufen werden. Weiterhin zeigt sich die Absorptionskante von ZnO bei ca. 400 nm. Insbesondere die Ag-NP- Al_2O_3 -Hybrid-Schichten, die mittels ALD hergestellt wurden, waren auf Grund ihrer zeitlichen Stabilität beim Schichtungsprozess für LSPR Experimente geeignet. Für diese Experimente wurden AgNP mit einem Durchmesser von 12 und 30 nm ausgewählt, da diese schon unbeschichtet schmale Resonanzbanden ausbilden. Eingebettet in dünnen Al_2O_3 Schichten mit einer Dicke von 1 - 80 nm zeigte sich eine Rotverschiebung des Resonanzmaximums. Diese dickenabhängige Resonanzverschiebung bis zu einem Sättigungswert ist in Abbildung 63 (c) erkennbar und kann mit dem funktionalen Zusammenhang aus Gl. (27) beschrieben und gefittet werden. Interessanterweise ist diese Sättigung nicht nur abhängig von der Matrixschichtdicke (Einbettungsschicht) sondern auch von der Größe der NP. Auf

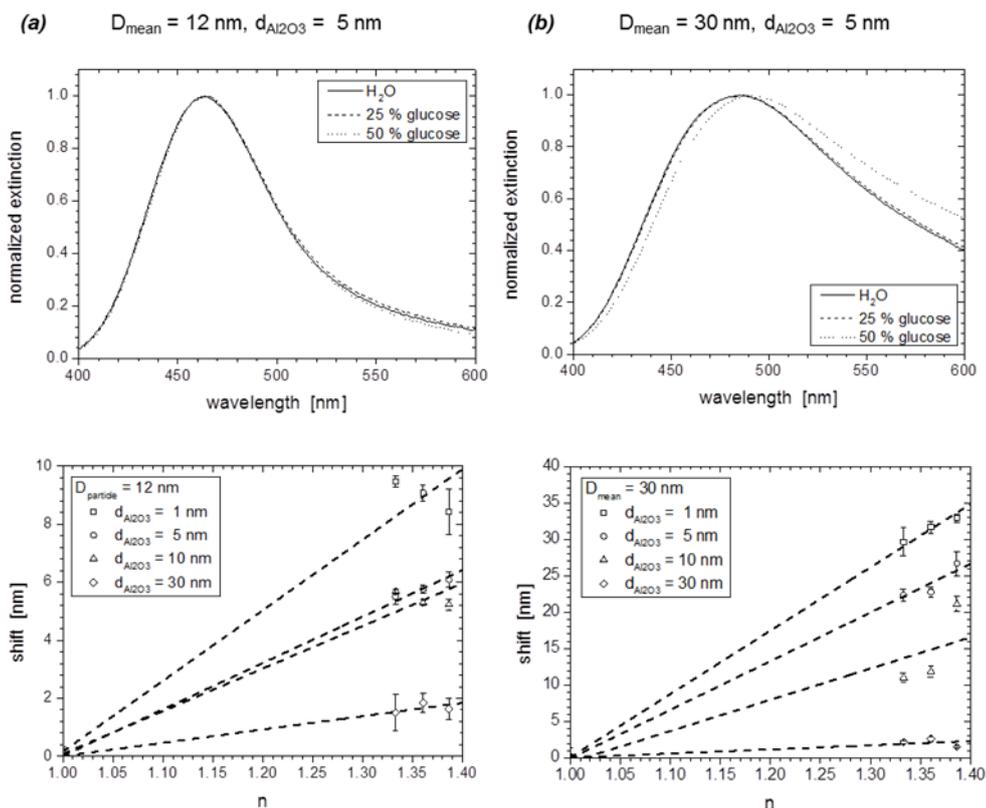


Abbildung 64: oben: Extinktionsspektren von AgNP ((a) $D_{\text{Mean}} = 12 \text{ nm}$, (b) $D_{\text{Mean}} = 30 \text{ nm}$) eingebettet in 5 nm Al_2O_3 Schichten gemessen mit einem Mikrospektrometer; unten: relative Verschiebung der Resonanzmaximas für eingebettete AgNP in verschiedenen dicken Al_2O_3 Schichten ($d_{Al_2O_3} = 1 \text{ nm} - 30 \text{ nm}$) und zusätzlicher Flüssigkeitsschichten mit verschiedenen Brechzahlen ($n_{\text{wasser}} = 1.33$ (20°C); $n_{25\% \text{ Glukose}} = 1.36$ (20°C); $n_{50\% \text{ Glukose}} = 1.38$ (20°C) und Brechzahl-Sensitivität der Oberflächen.

Grund der längeren Eindringtiefe (längere Abklingzeit) des elektromagnetischen Feldes für große Partikel (z.B. 30 nm NP) liegt der Sättigungswert in diesem Fall bei gleicher Schichtdicke auch höher als bei kleineren NP (z.B. 12 nm) [Jain008, Jain007].

Die spektrale Verschiebung:

$$\Delta\lambda_{max} \approx S_b (n_{eff} - n_{Air}) \cdot (1 - \exp(-2 \cdot d/l_d)) \quad [\text{Anke007, Haes002}], \quad (27)$$

die durch eine Veränderung des Brechungsindex der Umgebung entsteht, wird bestimmt durch den "Refractive index sensitivity factor" des Bulk Materials S_b [nm/RIU], den effektiven Brechungsindex der Schichtstruktur oberhalb der Partikel n_{eff} [RIU], den Brechungsindex der Umgebung n_{Air} [RIU], die Schichtdicke d [nm] und die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes l_d [nm]. Um das Sensorprinzip von eingebetteten NP (hier Ag-NP) zu demonstrieren, wurde die Oberfläche des Hybridsystems mit Wasser ($n_1= 1.33$) und mit Glukose-Lösungen unterschiedlicher Konzentration ($n_2= 1.36$, $n_3= 1.38$) belegt und spektral untersucht. Der spektrale Shift im Streuspektrum, gemessen mit einem Mikrospektrometer und einem Immersionsobjektiv, ist in Abbildung 64(a), (b) und Abbildung 64 (unten links) zu sehen. Eine Änderung des Brechungsindex von 0.4 auf der Oberfläche führt zu einer maximalen Verschiebung in den untersuchten Fällen von 35 nm.

Der Zusammenhang zwischen Sensorsensitivität und Al_2O_3 -Schichtdicke ist gegeben mit Gl. (27) durch $S_b(d) = \Delta\lambda_{max} / \Delta n \approx S_b \cdot \exp(-2d/l_d)$ und wurde in Abbildung 64 (unten rechts) graphisch dargestellt.

7 Entwicklung von sensitiven Resonator-basierten Nachweisverfahren unter Nutzung der NP-Plasmonik

Strukturierte Oberflächen und Einzelpartikel verschiedenster Größe und Gestalt in Form von Arrays oder in Lösung, wie sie auch in den vorhergehenden Kapiteln ausgeführt wurden, finden in weiten Bereichen der Bioanalytik Anwendung z.B. als SERS Oberflächen oder LSPR Arrays in Assay-Techniken [Ye010, Fan011, Homo999, Maie001, Petr011]. Im Folgenden werden zwei erfolgreich entwickelte Sensorplattformen vorgestellt, die Resonator-Konfigurationen als sehr sensitive Nachweismethoden und Nanopartikel als plasmonische Sensoren für die Anwendung in der Bioanalytik kombinieren [Schm009, Zeun014, Chem016]. Resonatoren finden als aktive Resonatoren nicht nur Einsatz in der Lasertechnik, sondern auch als passive Resonatoren in der Nachweisteknik. Dabei wird ausgenutzt, dass die Photonenlebensdauer in Resonatoren entsprechend ihrer Güte (Q -Faktor) hoch ist und somit das Probenvolumen mehrmals durchlaufen wird bzw. sich Resonanzspektren auf Grund von zusätzlichen Verlusten ändern. Die Resonator-Arten wie optische Resonatoren (z.B. Spiegel-Resonatoren, Prismen-Resonatoren, Faser-Resonatoren) oder Mikro-Resonatoren (wie Sphären, Torroide, Disks, Ringresonatoren) [Vall005, Berd000, Ye011, Pipi997, Heeb008] unterscheiden sich durch ihren Aufbau und die Wirkungsweise. Aber alle Typen werden u.a. definiert mit Hilfe der charakteristischen Parameter wie dem freien spektralen Bereich (ν_{FSR}), der Finesse (F), der Resonatorgüte (Q), und der Photonenabklingzeit (τ).

$$\nu_{FSR} = \frac{c}{2L} \quad (28)$$

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{\nu}{\nu_{FSR}} F \quad (29)$$

$$F = \frac{\nu_{FSR}}{\Delta\nu} = \frac{\pi \cdot c_0}{L} \cdot \tau \quad (30)$$

$$\tau = \frac{nL}{(1-R+\alpha L)c_0} \quad (31)$$

Der freie spektrale Bereich ($\Delta\nu_{FSR}$) bezeichnet dabei den Frequenzabstand zweier benachbarter Moden im Spektrum und ist nur von der geometrischen Länge des Resonators (L) abhängig. Endliche Verluste durch Reflexion, Streuung und Absorption verbreitern die Resonanzpeaks. Diese Verbreiterung, ausgedrückt durch die Halbwertsbreite der Peaks ($\Delta\nu$), und die Resonanzfrequenz (ν) selbst bestimmen den Q -Faktor (Resonatorgüte). Die Finesse als entscheidender Resonatorparameter bezeichnet das spektrale Auflösungsvermögen über das Verhältnis von freiem spektralen Bereich und Halbwertsbreite der Resonanzpeaks. Sie wird

insbesondere durch Resonatorverluste beeinflusst, welche sich in der Photonenlebenszeit (τ) im Resonator widerspiegeln. Das bedeutet z.B. je höher die Güte oder die Finesse ist, umso länger ist die Photonenlebenszeit in einem Resonator und somit die Abklingzeit der gemessenen Intensitätskurve. Diese Abklingzeit ist definiert durch die Brechzahl (n), die Resonatorlänge (L), die Reflektivitäten (R) der Resonatorenden und den sonstigen Verlusten im Resonator. Mikroresonatoren stellen spezielle Resonatoren dar, die sich durch ihre geringe Größe und ihre mögliche Integrationsfähigkeit in Dünnschicht- oder Miniaturbauelemente auszeichnen und im Allgemeinen optische Ringresonatoren mit sehr hoher Güte darstellen. Die Lichtführung kann auf der Grundlage der Ausbildung von Whispering-Gallery-Moden oder der Wellenleitung im Allgemeinen beschrieben werden [Chan014, Voll008, Sun011, Lipk013].

7.1 Nanopartikel basierte Biosensorik in Kombination mit Cavity-Ring down Spektroskopie und Mikrofluidik

Ausgangspunkt für die Cavity-Ring-down Spektroskopie (CRDS) war in den 1980-er Jahren die Bestimmung von extrem hohen Spiegelreflektivitäten, wie sie z.B. für die Herstellung von Laserspiegeln notwendig sind. Die Spektroskopie entwickelte sich aus dieser anfänglichen Anwendung und erweiterte die Untersuchungen auf wellenlängenabhängige Aussagen. In den darauffolgenden Jahren hielt die CRDS ihren Einzug in die Absorptionsspektroskopie, da man somit kleinste Verluste in der Gasphase, in Flüssigkeiten und Festkörpern (dünne Schichten) messen konnte [Kess004, Ball001, Muir003, Enge999, Hall003, Marc002]. Der Vorteil dieses Prinzips liegt darin, dass statt absoluten Intensitätswerten die Photonenlebensdauern bestimmt werden, so dass alle Untersuchungen von Intensitätsschwankungen unabhängig sind. Die räumliche Begrenzung durch Fokussierung lässt die Untersuchung kleiner Probenvolumina zu. Schmalbandige, gepulste oder cw-Laser aber auch durchstimmbare Laser und Super-Continuum-Quellen wurden für angepasste Setup-Konfigurationen verwendet und z.B. in [Stel009, Stel009_1, Schm009, Zeun014] beschrieben. Entsprechend dem Resonator-Aufbau, den verwendeten Komponenten oder Auswertemethoden entwickelte sich die Continuous-Wave CRDS (CW-CRDS), Cavity Leak-Out Spektroskopie (CALOS), Phase-Shift CRDS (PS-CRDS), Fourier Transform CRDS (FT-CRDS), Cavity-Enhanced Absorption Spektroskopie (CEAS), Evanesence wave CRDS (EW-CRDS) oder Fibre loop CRDS [Wäch010, Looc009, Enge996, Snep009, Meng010]. Die Kombination eines solchen CRDS-Messsystems mit einem Fließinjektionssystem aus der Mikrofluidik in dem die Nanopartikel integriert sind, erlaubt einen hoch sensitiven Nachweis von Bioanalyten kleinster Konzentration. Die Metall-Nanopartikel in einem solchen Mikrofluidiksystem finden Verwendung, um über die Plasmonik einen selektiven Bindungsnachweis zu erhalten.

7.1.1 Physikalische Grundlagen des Verfahrens

Wie schon erwähnt kann man in der Cavity-Ring down Spektroskopie auf verschiedene Typen von optischen Resonatoren zurückgreifen. Im hier dargestellten Fall wurde ein Spiegelresonator benutzt, der als stabiler konfokaler Resonator ausgelegt wurde und nachweisseitig einen TEM₀₀-Mode realisierbar machte. Mit diesem Resonator wurden hier die zeitlichen Intensitätsänderungen nachgewiesen.

Das Nachweisprinzip ist schematisch in Abbildung 65 dargestellt. Die eingesetzte Nachweismethode basiert auf einem Spiegelresonator, bestehend aus zwei hoch reflektierenden plankonkaven Endspiegeln, mit sehr hoher Güte [Schm009, Zeun014]. Der hohe Q -Faktor (Güte) ist für einen sensitiven Nachweis im ppm Bereich essentiell, wird aber ebenfalls stark von der Empfindlichkeit der Nachweistechnik beeinflusst.

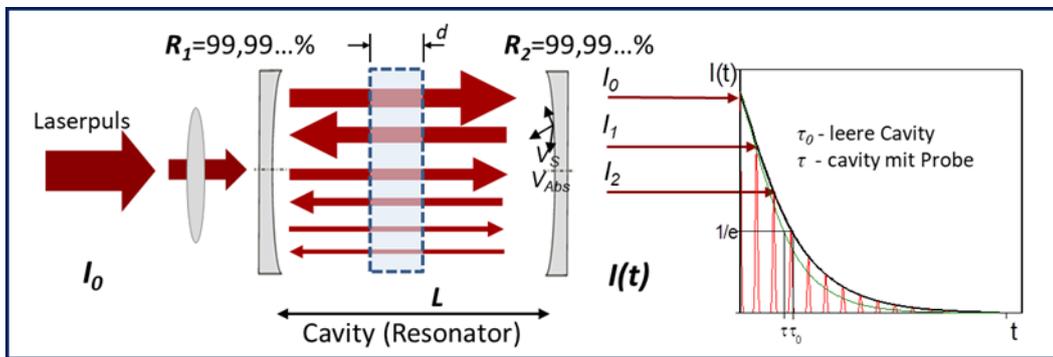


Abbildung 65: Schematischer Aufbau und Nachweisprinzip eines Cavity-Ring-down Messplatzes [Schm014_1].

Bei der Bestimmung von intra-cavity-Verlusten werden eine Referenzmessung mit einem leeren Resonator und eine Messung mit einem schwach absorbierenden Medium im Resonator durchgeführt. Das transmittierte Licht kann für die jeweiligen Fälle wie folgt mathematisch ausgedrückt werden:

$$I(t, \lambda_1) = I_0 \cdot \exp\left\{-t \cdot \left(\frac{c \cdot (1-R(\lambda_1))}{L}\right)\right\} = I_0 \cdot \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0(\lambda_1)}\right\} \quad (32)$$

$$I(t, \lambda_1) = I_0 \cdot \exp\left\{-t \cdot \left(\frac{c[(1-R(\lambda_1)) + \alpha(\lambda_1) \cdot d]}{L}\right)\right\} = I_0 \cdot \exp\left\{-\frac{t}{\tau(\lambda_1)}\right\}. \quad (33)$$

Gl. (32) beschreibt dabei das zeitliche Abklingverhalten des transmittierten Lichtes eines leeren Resonators und Gl. (33) die Transmission des gleichen Resonators, wenn sich ein Medium mit optischen Verlusten (V_{opt}) im Resonator befindet. Bei Vernachlässigung von Streuverlusten (V_S) beziehen sich die optischen Verluste nur auf die Absorptionsverluste (V_{Abs}). Somit ist $V_{opt} = V_{abs} = \alpha(\lambda_1) \cdot d$, mit $\alpha(\lambda_1)$ dem Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge λ_1 und

$d \leq L$ die laterale Ausdehnung des Objektes. Das exponentielle Abklingverhalten der Intensität $I(t)$ bei Durchgang des Laserpulses durch den Resonator wird somit durch die Spiegelreflektivitäten R_1 und R_2 , durch die Länge des Resonators (L) und des absorbierenden Mediums im Resonator (d) sowie durch den Absorptionskoeffizienten des Mediums (α) bestimmt. Mit diesem Verfahren lassen sich kleinste intra-cavity Verluste nachweisen, wobei die minimal nachzuweisenden V_{opt} von der absoluten Größe der Abklingzeit τ_0 des leeren Resonators, der minimal nachweisbaren Differenz der Abklingzeiten von Referenzmessung und Experiment ($\Delta\tau$), von den Spiegelreflektivitäten (R) abhängen. Der Spezialfall bei vernachlässigbaren Streuverlusten ergibt den minimal nachweisbaren Absorptionsverlust ($\alpha_{min} \cdot d$) mit:

$$\alpha_{min} = \frac{1}{c} \cdot \frac{L}{d} \left(\frac{1}{\tau_0 - \Delta\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) = \frac{1}{c} \cdot \frac{L}{d} \left(\frac{\Delta\tau}{\tau_0(\tau_0 - \Delta\tau)} \right) \approx \frac{1}{c} \cdot \frac{L}{d} \cdot \frac{\Delta\tau}{\tau_0^2} = \frac{(1-R)}{d} \cdot \frac{\Delta\tau}{\tau} \quad (34)$$

7.1.2 Die Komponenten des Systems Resonator/Mikrofluidikchip

Der Resonator sollte sowohl für eine gepulste als auch für eine cw-Anregung den Stabilitätskriterien entsprechen. Im Allgemeinen muss für Cavity-Ring-down Experimente folgendes grundsätzlich beachtet werden:

- Die Pulsdauer sollte kleiner als die Cavity-Umlaufzeit ($t_p < t_U$) sein - Vermeidung von Interferenzeffekten,
- Die Reflektion der Spiegel aber auch die Absorption in der Probe ist abhängig von der Frequenz des eingekoppelten Lichts,
- Eventuelle schmalbandige Moden-Struktur des passiven Resonators muss berücksichtigt werden - kleine Molekülabsorptionen können zwischen Moden fallen,
- Möglichst single-mode Laser verwenden,
- Zusätzliche Verluste durch Dejustage und Staub verhindern.

Im dargestellten Fall (plankonkave Spiegel, konfokaler Aufbau) wurde der optimale Spiegelabstand mit Hilfe der Software WinLase® so berechnet, dass ein stabiler Resonator realisiert werden konnte. Die Stabilitätskriterien für verschiedene Resonator-Konfigurationen können z.B. in der Literatur [Hodg992] nachgelesen werden und fließen hier folgendermaßen ein:

- Stabilitätsbedingung: Die Resonatorlänge sollte kleiner sein als der kleinste Krümmungsradius der Spiegel $g_K = 1 - (L/r_K)$, $0 < g_1 g_2 < 1$,
- Die Fresnelzahl $N = 2r_{sp}/L \cdot \lambda$ (hier 225) sollte >50 sein, um Beugungsverluste vernachlässigen zu können.

Hierbei werden die Stabilitätsparameter (g_K) durch den Spiegelabstand (L) und den Krümmungsradien der Spiegel (r_K) bestimmt. Die Fresnelzahl (N) ist abhängig vom Spiegelradius (r_{sp}) und dem Spiegelabstand. Da die Abklingzeit der Intensität über $\tau = L/(1-R) \cdot c$ ausgedrückt wird, sollte (L) möglichst lang und (R) möglichst hoch gewählt werden, um große Ab-

Abklingzeiten zu erhalten und den Nachweis zu vereinfachen. Das komplette in den Experimenten verwendete System bestand aus den einzelnen Hauptkomponenten, wie sie in Abbildung 66 zu sehen sind. Die optischen Verluste des designten Mikrofluidik-Chips (MC) mit Nanopar-

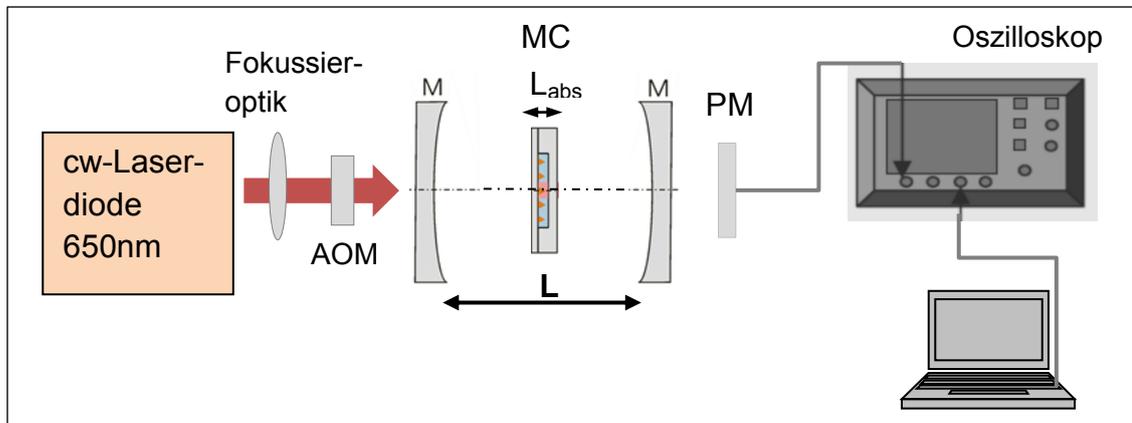


Abbildung 66: Schematische Darstellung des CRD-Aufbaus; cw Laserdiode, AOM - akustooptischer-Modulator, M - Cavity-Spiegel, MC - Mikrofluidik-Chip, PM - Photomultiplier.

tikeln, der sich innerhalb des Resonators befindet, werden als Referenz vermessen und definiert und sollten so klein wie möglich sein, da das eigentliche Untersuchungsobjekt der Analyt bzw. der optische Verlust durch den Analyten ist.

Aus diesem Grund wurde der MC, der aus zwei Chiphälften bestand, aus Quarzglas gefertigt, da dieses Glas eine geringere Absorption als Borofloat® Glas aufweist. Die Dichte der Au-NP wurde so gewählt, dass die Abklingzeiten durch die Nachweisteknik gut aufgelöst werden konnten. Die eine Hälfte des MC besteht aus zwei separaten Kammern, die nasschemisch

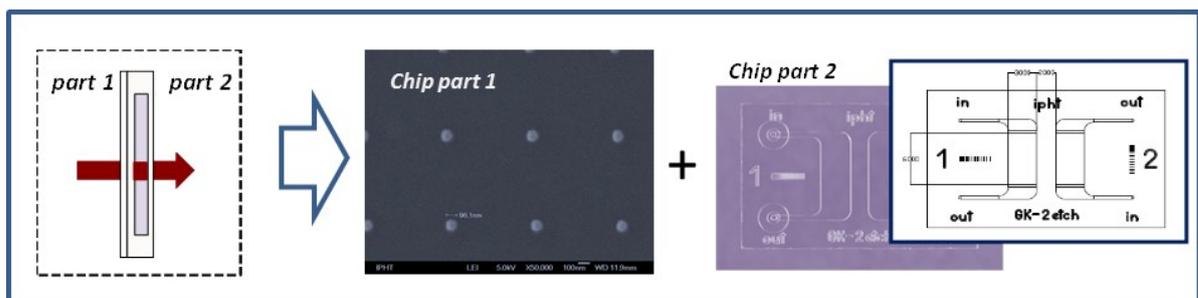


Abbildung 67: Aufbau des mikrofluidischen intra-cavity-Nachweischips [Zeun014, Schm014_1], Chip **part1**: planare Chiphälfte mit Au-NP, Chip **part2**: geätzte Chiphälfte (Foto und Layout).

geätzt wurden (Abbildung 67) und entsprechenden Zu- und Abflussöffnungen. Auf Grund der definierten Herstellung von NP mit lithografischen Methoden, welche integral schmale Plasmonen-Banden zeigen, wurden die Au-NP mit einer Größe von $d = 120$ nm und einem Abstand von $1 \mu\text{m}$ auf der planen Chiphälfte des MC mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert und beide Teile durch Kleben gefügt.

7.1.3 Ultra sensitiver Nachweis in der Bioanalytik

Kombiniert man das dargestellte Nachweisprinzip mit einer bioanalytischen Anwendung (hier: Bindung von speziellen DNA-Sequenzen), sind die folgenden Schritte messtechnisch zu verfolgen:

- Bestimmung der optischen Verluste von Mikrofluidik Chip und funktionalisierten NP im Chip als Referenzmessung,
- Verlustbestimmung nach Bindung der Fänger-DNA (Tabelle 5)
- Verlustbestimmung nach Bindung der Analyt-DNA. (Tabelle 5)

Tabelle 5: Sequenzen der DNA Nachweismoleküle

	DNA Sequenzen
Fänger-molekül	3'-TTGCGGGCTTTTCGCACGTGTGTTTTTAAC-C6-thiol-5'
Analyt	5'-AACGCCCGAAAGCGTGCACACAAAAAATTG-3'

Jeder der drei genannten Schritte führt zu einer Erhöhung der Verluste in Bezug auf den leeren Resonator. Diese Verluste werden mit dem hier realisierten Experiment bei einer definierten Wellenlänge gemessen. Man bestimmt mit dem Messprinzip die Abklingzeiten bezüglich des jeweiligen Verlustes bei einer Laserwellenlänge. Auf Grund der Brechzahländerung in der Umgebung der NP wird die Plasmon-Bande verschoben und somit eine Extinktionsänderung für diese spezielle Wellenlänge hervorgerufen. Trägt man diese Verluständerungen auf einer zeitlichen Skala ab, erhält man die in Abbildung 68 gezeigten Kurven. Man erkennt eine schnelle Reaktion (2min.) in Bezug auf die Bindung der Fänger-moleküle an die NP und eine langsame Reaktion (45 min.) auf Grund der DNA Analytbindung.

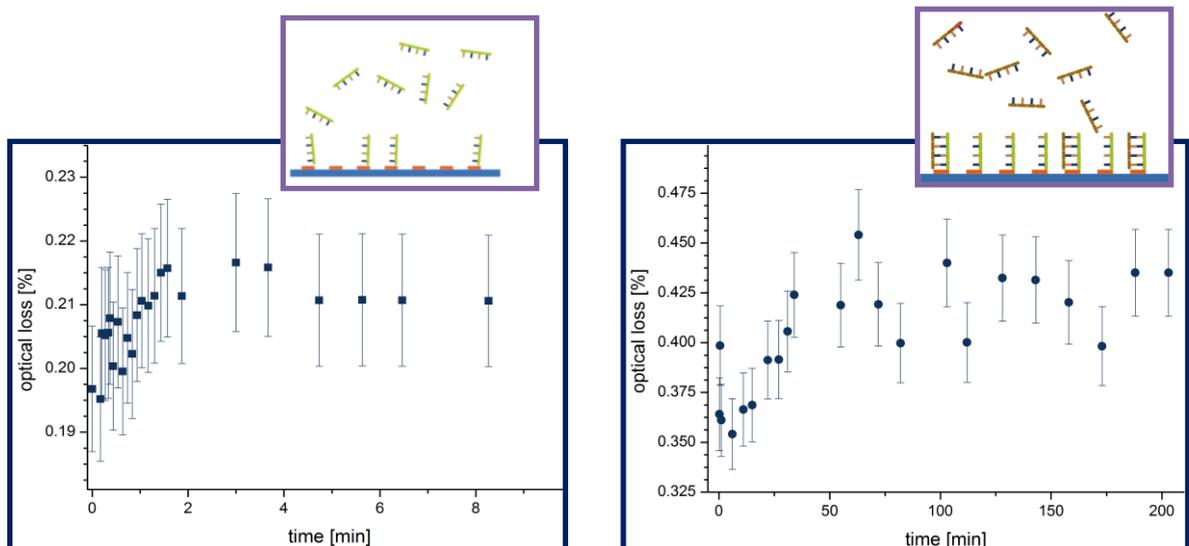


Abbildung 68: Zeitlich aufgelöste Verlustmessungen (a) der schnellen Immobilisierung (2 min) der Au-Nanodisks mit Fänger-DNA; (b) der langsamen (45 min) Diffusion und Hybridisation bezüglich der Analytbindung [Zeun014, Schm014_1].

Die Nachweisgrenze von DNA Molekülen mit dieser label-freien Methode liegt bei $\text{LOD} \approx 3 \text{ fM}$ (LOD – limit of detection). Im Vergleich zu anderen DNA-Nachweistechiken, die ebenfalls NP für den DNA Nachweis nutzen, kann mit dem dargestellten Prinzip die gleiche Konzentration aber ohne Labeling-Schritte gemessen werden. In der Literatur wird z.B. ein LOD für vergleichbare Nachweismethoden von 10 fmol in lösungsbasierte Assays [Elgh997], 200 fM auf Biochips [Stor004] und 10 pM für Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensoren mit NP Verstärkung [He000] angegeben.

7.2 Single-Mode-Mikro-Resonatoren in Kombination mit plasmonisch aktiven Nanopartikeln für ein hochsensitives bioanalytisches Nachweisverfahren

Für die Realisierung von Fluoreszenzmarker-freien Biosensoren mit dem Anspruch der breiten Einsetzbarkeit, bei möglichst geringer Komplexität des Sensors, gleichzeitig aber einem hohen Durchsatz und hoher Empfindlichkeit ist die Nutzung von Wellenleiterstrukturen und planaren Mikroresonatoren (MR) eine potentielle ausbaufähige Entwicklungsrichtung. Diese planaren Konfigurationen lassen sich sehr gut auf Wafer integrieren und mit weiteren Dünnschicht-Funktionselementen kombinieren. Die Wafer-basierte Herstellung ermöglicht weiterhin die Umsetzung unterschiedlichster Designs und Layouts bis hin zu moden-selektiven Array-Anordnungen von Resonatoren sowie einer präzisen Platzierung lithographisch definierter plasmonisch aktiver Nanopartikel oder anderer Nanostrukturen. Eine Kombination von MR und Au-NP-Plasmonik soll im Weiteren vorgestellt sowie Vor- und Nachteile diskutiert werden. Die Nutzung einer solchen Plasmonik mit wässriger Umgebung setzt auf Grund der Lage der breiten Resonanz-Banden Anregungswellenlängen im Bereich von $600 - 700 \text{ nm}$ voraus. Diese kann aber durch Anpassung von Größe und Form der NP zu höheren Wellenlängen verschoben werden. Der anwendungsbezogene Wechselwirkungsmechanismus in der Bioanalytik zwischen MR und Au-NP und/oder z.B. Virus-Partikel insbesondere im sichtbaren Spektralbereich ist eine Aufgabenstellung, die in der Literatur noch nicht weitreichend erörtert wird. Entsprechend des aktuellen Entwicklungstrends, chemische und biologische Nachweisverfahren zu miniaturisieren und zu parallelisieren, und auch in Hinblick auf eine spätere Nutzung als gut händelbares Analyseverfahren zu entwickeln, sind planare Dünnschicht-Mikro-Resonatoren (pDMR) in Lab-on-a-Chip Systemen von Vorteil. Durch die Integration von Resonator-basierten Plattformen in ein Mikrofluidik-Fließinjektions-Analysesystem lassen sich kleinste Volumina händeln und untersuchen. Damit eröffnen sich eine Reihe interessanter zukünftiger Anwendungsfelder.

Im Allgemeinen stellen Mikroresonatoren einen speziellen Ansatz für eine hochauflösende Spektroskopie dar. Man kann die Mikroresonatoren z.B. hinsichtlich der Wellenausbreitung oder bezüglich ihres strukturellen Aufbaus unterscheiden. Fabry-Pérot-Resonatoren sind offene Resonatoren und bestehen aus zwei dicht beieinander liegenden reflektierenden Flächen. Ringresonatoren hingegen basieren auf der Wellenleitung, bei der sich evaneszente

Felder auf beiden Seiten der geschlossenen Ringstruktur ausbilden. Eine weitere Gruppe von Resonatoren, die Whispering-Gallery-Mode (WGM) – Resonatoren (z.B. Mikro-Disks, Mikro-Sphären, Toroide), sind geprägt durch umlaufenden Wellen in der Nähe der Oberflächen der Volumenresonatoren. Auf Basis von Resonatorstruktur, Material und technologischen Herstellungsverfahren weisen verschiedenartige Mikroresonatoren unterschiedliche Güten (Q -Faktoren) auf. Eine kleine Auswahl an Mikro-Resonator-Typen mit den dazu gehörigen typischen Güten sind in Tabelle 6 gegenübergestellt. Beispiele dafür sind in [Voll008, Arma003, Bogä012, Mala011, Ma011, Gross010, Vaha003] zu finden.

Tabelle 6: Gegenüberstellung von typischen Q -Faktoren verschiedener Mikro-Resonator-Typen

Resonatortyp	Fabry-Pérot	Mikro-Ring (MR)	Toroid	Mikro-Sphäre
Q -Faktoren = $\lambda/\delta\lambda$	$<10^3$	$<10^5$	$<10^8$	$<10^{11}$

In der Literatur findet man insbesondere On-Chip Systeme, die den Wellenlängenbereich $> 1 \mu\text{m}$ ($1.5 \mu\text{m}$ – Telekommunikationsbereich) abdecken. Hier sind Silizium basierte Mikro-Ring-Resonatoren oder Mikro-Disk-Resonatoren mit Si_3N_4 und a-Si:H als Wellenleiter- bzw. Resonator-Materialien ausgezeichnet geeignet. In diesem Zusammenhang konnte für die Testsubstanz NaCl eine Sensitivität von 50 nm/RIU (RIU – refractive index unit) erreicht werden. Ein BSA (Bovine serum albumin) – Nachweis in [Lipk013] ergab einen LOD (LOD – limit of detection) von $8.5 \text{ pg}/\text{mm}^2$ ($\Delta\lambda = 1.25 \text{ nm}$). Mit einem weiteren existierenden System [Wash009] wurden Carcinoembryonantigen (CEA) und Tumormarker für colorectal, pancreatic, ovarian, esophageal, und thyroid cancers nachgewiesen. Bei diesen herausgegriffenen Beispielen binden die zu detektierenden Substanzen über Oberflächenfunktionalisierung direkt an den Resonator an.

Im Weiteren soll nun die Kombination von Mikroresonator und Nanopartikel diskutiert werden. Mit diesem hybriden System ist eine weitere Steigerung der Nachweissensitivität für molekulare Objekte angedacht, welche über eine resonante Rückkopplung von Nanopartikel zum Resonator hervorgerufen werden soll. Die Selektivität wird dabei über die Bindungsverhältnisse am Au-Nanopartikel geschaffen. Eingegangen wird im Folgenden auf das Nachweisprinzip, die Realisierung der Mikro- und Nanostrukturen sowie auf erste experimentelle Ergebnisse und theoretische Betrachtungen zur NP-Kopplung.

7.2.1 Nachweisprinzip

Das hier untersuchte System besteht aus einem geraden Wellenleiter, der für die Einkopplung (I_{IN}) und für die Auskopplung (I_{OUT}) genutzt wird, sowie aus einem Mikro-Resonator (Ring, Stadion – Abbildung 69). Durch eine resonante evaneszente Kopplung des Resonators und des Wellenleiters zeigen sich im Transmissionsspektrum des geraden Wellenleiters diskrete Resonanzpeaks (Abbildung 70). Diese Peaks entsprechen diskreten Verlusten durch die

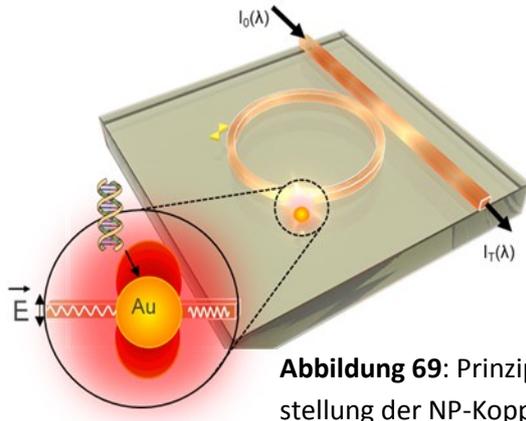


Abbildung 69: Prinzipdarstellung der NP-Kopplung.

Kopplung Resonator-Wellenleiter, da durch den Resonator entsprechend der Umlaufgeometrie nur bestimmte diskrete Frequenzen selektiert werden. Um einen sensitiven Nachweis zu gewährleisten ist ein single-mode Wellenleiter von Vorteil. Eine multi-mode-Anregung würde die Auswertung des Transmissionsspektrums erschweren, da die einzelnen Peaks verbreitert werden. Die Verluste im Transmissionsspektrum entsprechen wie schon

erwähnt den Resonanzfrequenzen in einem Mikroresonator, welche als Folge einer konstruktiven Interferenz der sich ausbreitenden Mode gebildet werden, was einer relativen Phasenverschiebung eines ganzzahligen Vielfachen von 2π entspricht. Die im Resonator propagierenden stehenden Wellen erfüllen die Resonanzbedingung:

$$m\lambda_R = n_{eff} \cdot L \quad (35)$$

mit der Resonanzwellenlänge (λ_R), der Resonanzordnung (m) und der Umlauflänge im Resonator (L). Hier ist n_{eff} der effektive Brechungsindex der Mode in einem geraden Wellenleiterbereich. Wenn der Krümmungsradius groß genug ist, können die Krümmungsverluste weitestgehend vernachlässigt werden und wirken sich nicht auf n_{eff} aus.

Die Lage und der Abstand der Resonanzen im Transmissionsspektrum sind abhängig von der Dimensionierung des Resonators. Der freie spektrale Bereich (FSR = Abstand zweier Moden) muss so groß sein, dass zwei Resonanzen auflösbar und eine Verschiebung messbar ist. Die Güte eines Resonators (Q -Faktor) drückt sich in der Halbwertsbreite eines Resonanzpeaks aus. Je schmaler der Peak, desto höher die Güte des Resonators. Verändert sich die Brech-

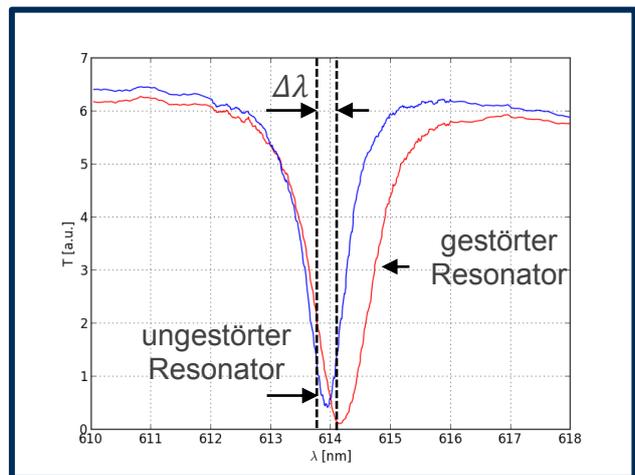
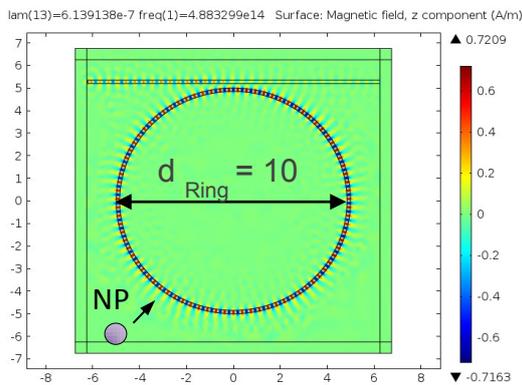


Abbildung 70: COMSOL-Simulation und Nachweisprinzip; Wellenleiter- und Ringquerschnitt: 250 nm x 250 nm, $\lambda = 610 \dots 618$ nm, Material: Si_3N_4 (Ring), SiO_2 (Substrat); Resonanzspektrum: $\lambda_R = 614$ nm, $d_{Au} = 100$ nm, $d_{Abst.} = 20$ nm, $\Delta\lambda \sim 200$ pm.

zahl in der Umgebung des Resonators oder tritt ein anderer Verlust auf, z.B. durch Kopplung von NP am Resonator, verschieben und verbreitern sich die Resonanzen und es verändert sich die Höhe der Resonanzpeaks (Abbildung 70) entsprechend der zusätzlichen Verluste. Mit diesen Änderungen ist die Auflösung bzw. die Sensitivität des Messprinzips verbunden. Die Sensitivität (S) des Systems bezüglich einer Brechzahländerung in der Umgebung des Resonators ist definiert als Verhältnis von Änderung der Resonanzwellenlänge ($\Delta\lambda_R$) zur Brechzahländerung des Analyten (Δn_a) und nach Anwendung von Gl. (35) durch:

$$S = \frac{\Delta\lambda_R}{\Delta n_a} = \frac{L}{m} \frac{dn_{eff}}{dn_a} \Big|_{\lambda=\lambda_R} = \frac{\lambda_R}{n_{eff}} \frac{dn_{eff}}{dn_a} \Big|_{\lambda=\lambda_R} \quad [\text{Chem016}] \quad (36)$$

beschrieben werden.

Dieser Ausdruck zeigt das Schlüsselproblem von Mikroresonatoren mit einer Arbeitswellenlänge im sichtbaren Spektralbereich, wie es für die hier vorgestellte Anwendung notwendig ist. Hohe Empfindlichkeitswerte (Gl. (36)) werden somit bei höheren Wellenlängen (z.B. Telekommunikationsbereich 1.5 μm) erreicht, da S linear von λ_R abhängt [Chem016].

7.2.2 Herstellung der Mikro-Ring/Stadion-Resonatoren

Auf Grund der schon dargestellten Vorteile hinsichtlich der Integrationsfähigkeit von planaren Mikroresonatoren wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Ring- und Stadion-Resonatoren zurückgegriffen. Diese wurden hinsichtlich der Strukturgröße für die single-mode-Anregung und hinsichtlich kleiner Krümmungsverluste designt, unter Reinraumbedingungen hergestellt

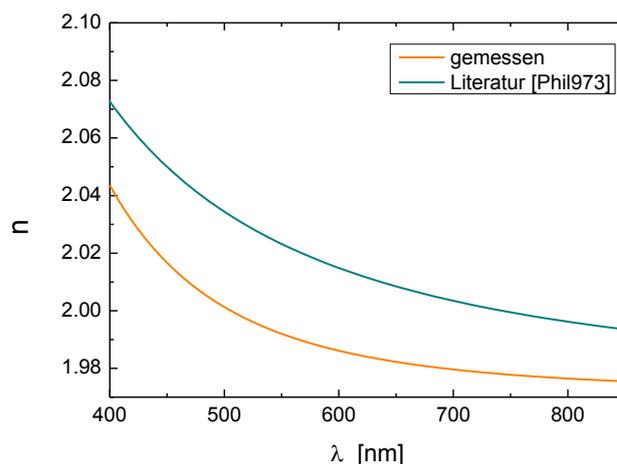


Abbildung 71: Brechzahl der hergestellten Si_3N_4 Schichten.

und umfassend untersucht. Für den Nachweis im sichtbaren Spektralbereich ist es notwendig ein Wellenleitermaterial zu nutzen, welches in diesem Bereich nur kleine Absorptionen aufweist und deren Brechzahlunterschied zur Umgebung für eine optimale Führung von Lichtwellen geeignet ist (Abbildung 71, $n = 1.98$ @ 691 nm). Dies ist für Si_3N_4 auf Grund des

großen Transparenzfensters von 300 nm bis 2000 nm [Ku010] der Fall. Dieses Material findet Anwendung in der Bioanalytik im NIR-Bereich (970 nm und 1.5 μm) [Sun011, Goyk010] oder in der kohärenten Lichterzeugung [Moss013]. Die Verwendung von plasmonisch aktiven Au-NP erfordert eine Arbeitswellenlängen der Resonatoren von $\lambda < 800$ nm. Bei diesen kurzen Wellenlängen ist ein single-mode Betrieb und eine verlustarme Lichtführung auf Grund der vergleichsweise großen Anfälligkeit der Ausbreitungsmode zur Rayleigh-Streuung, die von Oberflächenrauheit oder Materialinhomogenität herrührt, schwer zu erreichen. Daher ist die lithographische Herstellung von Strukturen im 200-300 nm-Bereich hinsichtlich glatter Oberflächen und guter Strukturtreue eine besondere Herausforderung. Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) [Goyk010, Stof999] ist das weitestgehend genutzte Beschichtungsverfahren für die Herstellung von Si_3N_4 Schichten, da mit diesem Prozess insbesondere sehr verlustarme Si_3N_4 -WL hergestellt werden können. Hierbei ist aber zu beachten, dass im Temperaturbereich zwischen 400°C und 700°C gearbeitet werden muss, um die erforderlichen geringen Verluste von < 1 dB/cm zu erreichen. Bei Nutzung von Glassubstraten, ist es aber erforderlich, auf Grund des Erweichungspunktes des Glases von ca. 600 °C, die Temperaturen möglichst $\leq 400^\circ\text{C}$ zu halten. Aus diesem Grund ist der Einsatz des Plasma Enhanced CVD Verfahrens (PECVD) [Gori008, Gonz992] zu bevorzugen.

In Abbildung 72 (a) und (b) sind Beispiele (REM-Aufnahmen) für hergestellte gerade WL- und Resonator-Strukturen zu sehen. Diese WL und Ring- bzw. Stadionstrukturen wurden auf Quarzglassubstraten präpariert ($\text{WL}_{\text{gesamt}}$: 1cm lang, Querschnitt: B:2 μm x H:250nm mit Ta-

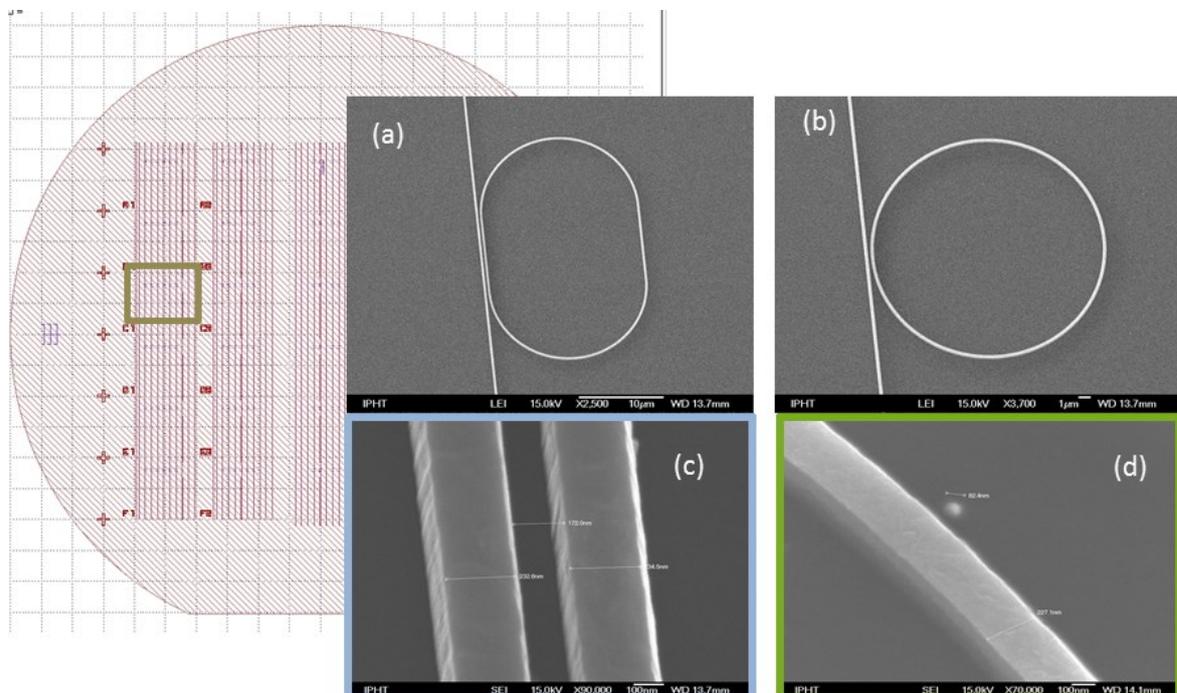


Abbildung 72: Wafer-Layout und REM-Aufnahmen; Beispiele für lithographisch strukturierte WL und Ring- bzw. Stadion-Resonatoren, Material: Si_3N_4 , auf Quarzglassubstraten; (a) Stadionresonator, (b) Ringresonator, (c) Kopplungsbereich von Stadionresonator und geradem Wellenleiter, (d) Ringresonator mit 80 nm großem NP.

per für 1 mm lange WL-Einengung im Ring- bzw. Stadionbereich auf 250 x 250 nm, Gap WL-Ring/Stadion = 170 nm). Die Taperbereiche wurden so klein wie möglich gehalten, um Verluste zu minimieren. Die Si_3N_4 -Ring/Stadion-Strukturen wiesen den notwendigen Querschnitt von 250 x 250 nm für einen single-mode-Betrieb und einen Radius von 10 μm auf. Der Radius wurde so gewählt, dass die Krümmungsverluste wie schon erwähnt vernachlässigbar sind. Die single-mode Wellenleitung erfordert einen kleinen Querschnitt, was direkt aus dem hohen Brechungsindex von Si_3N_4 im sichtbaren Spektralbereich resultiert. Die Si_3N_4 -Stadien wurden mit verschiedenen Kopplungslängen (L_K) hergestellt, so dass unterschiedliche Wechselwirkungsbereiche bis 10 μm zwischen Wellenleiter und Resonator getestet werden konnten. Diese größeren Wechselwirkungslängen gegenüber Ring-Resonatoren gleichen ein nicht optimales Gap für eine evaneszente Kopplung zwischen WL und MRR aus (Abbildung 73).

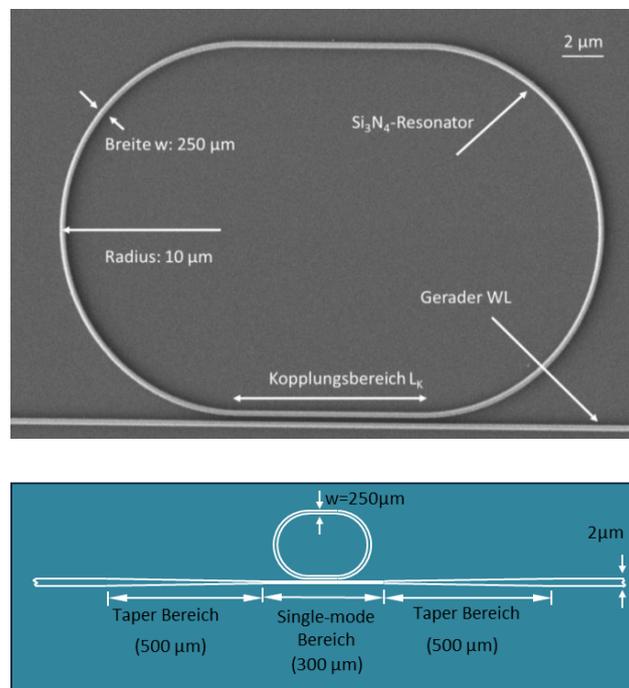


Abbildung 73: Beispiel für die Dimensionierung der Resonatoren mit Wellenleiterkopplung [Chem016].

Die Präparation von scharfen Kanten und sehr glatten Oberflächen ist, wie schon erwähnt, eine notwendige Voraussetzung, um kleinste Verluste in den WL-Strukturen zu erzielen (Abbildung 72(c) und (d)). Zur Strukturimplementierung wurde deshalb eine Kombination aus PECVD und e-Strahl-Lithographie verwendet. Dazu wurden die Quarzglassubstrate mit einer 250 nm dicken Si_3N_4 -Schicht mittels PECVD beschichtet.

Statt der sonst genutzten Aluminiummaske für die Siliziumnitrid-Trockenätzung, die mit Hilfe eines Lift-off-Prozesses hergestellt wird, wurde nun ein Strukturierungsprozess unter Verwendung eines Negativ-Resists und einer NiCr-Schicht entwickelt. Diese Umstellung führte zu glatteren Wänden und einer Verbesserung des Strukturübertrages und somit zu einer

Transmissionserhöhung um den Faktor sechs. In einem weiteren Schritt wurde der Prozess durch die Präparation von NP mit Variation des Abstandes zum Ring- oder Stadionresonator erweitert (Abbildung 72(d)). Um eine zur Ringresonanz passende Plasmonen-Resonanz anzuregen, wurden zuvor Streulichtmessungen und Absorptionsmessungen an Einzelpartikeln unterschiedlicher Größe durchgeführt. Somit konnte die Plasmon-Resonanzverschiebung entsprechend der NP-Dimension für den Strukturierungsschritt abgeschätzt werden (Abbildung 74). Da man bei biologisch relevanten Messungen von einer wässrigen Umgebung ausgehen muss, zeigten Rechnungen, dass unter diesen Bedingungen mit einer zusätzlichen Rotverschiebung von 45 nm zu rechnen ist.

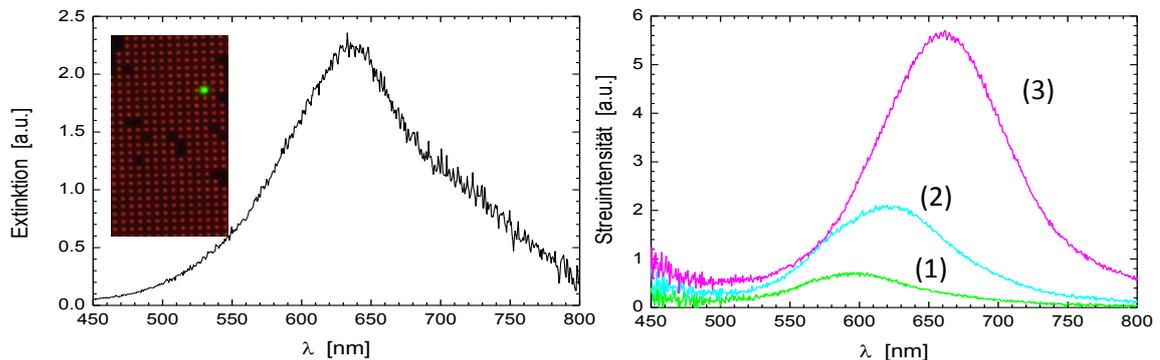


Abbildung 74: links: Gemessenes Einzelpartikel-Extinktionsspektrum (grüner Punkt: Anregungsspot) und Mikroskop-Aufnahme des Dot-Arrays, Umgebung Luft, Einzelpartikel-Größe $x=108$ nm, $y=131$ nm, $z=50$ nm; rechts: Gemessene Extinktionsspektren von NP-arrays, Einzelpartikel-Größe: **(1)** $x=y=96$ nm, $z=50$ nm; **(2)** $x=108$ nm, $y=131$ nm, $z=50$ nm; **(3)** $x=111$ nm, $y=135$ nm, $z=50$ nm; NP-Abstand: $1\mu\text{m}$, aufgenommen mit Mikrospektrometer und Ulbrichtkugel.

7.2.3 Einfluss von Substanzen auf die Resonator-Response

Für den spektroskopischen Nachweis der Resonanz-Ausbildung und -Verschiebung wurde eine Super-Kontinuum-Quelle (Koheras SuperK), eine Ein- und Auskopplungsfaser (step-index Fasern mit $4\mu\text{m}$ Kern) und ein optischer Spektrum-Analyzer (Instrument Systems *Spectro320D*) verwendet [Chem016].

Das im Weiteren untersuchte System besteht aus einem Stadion-Resonator ($L_K = 5\mu\text{m}$, Radius: $10\mu\text{m}$, Gesamtlänge für einen Umlauf: $72.8\mu\text{m}$). Der gerade Wellenleiter mit gleichem Querschnitt und Material hat einen Abstand von $170\mu\text{m}$ zum Resonator. Resonator und gerader Wellenleiter arbeiten im single-mode-Betrieb zwischen 720 nm und 800 nm.

In den resultierenden Transmissionsspektren des Stadionresonators mit einer WWL von $5\mu\text{m}$ konnten intensive, schmale Resonanzmoden mit einem Abstand von $\Delta\lambda \sim 3.5$ nm @ 720 nm nachgewiesen werden (Abbildung 75). Auch der Cut-off der 250 nm x 250 nm Resonator-Strukturen (Cut off – ab dieser Wellenlänge wird auf Grund der WL-Geometrie das Licht nicht mehr geführt) bei Messungen an Luft ist deutlich zu sehen. Dieser Cut-off

verschiebt sich ins NIR, wenn sich die Brechzahl der Umgebung erhöht (Luft zu Wasser). Weiterhin ist eine deutliche Abhängigkeit der Resonanzpositionen von der Brechzahl der Flüssig-

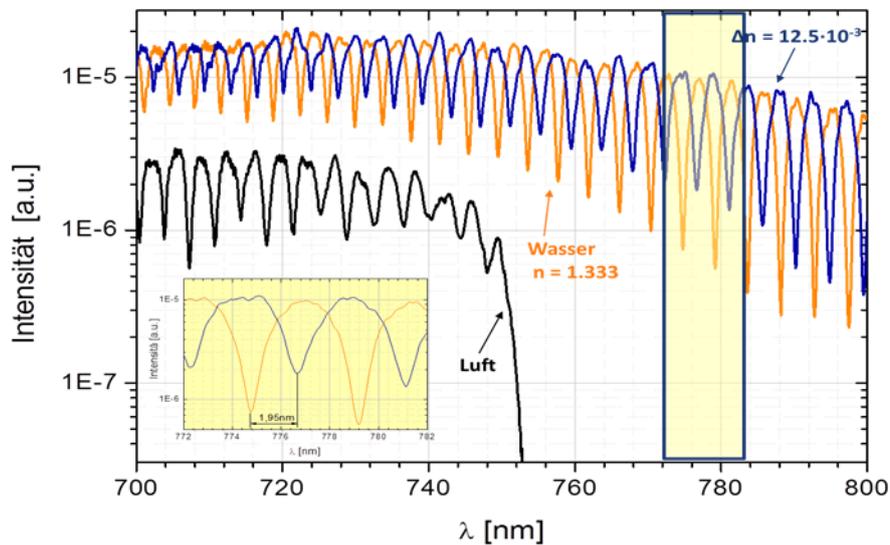


Abbildung 75: Resonanzverschiebung bei Änderung der Umgebungsbedingungen, **schwarz:** Umgebung Luft $n=1$, **orange:** Umgebung Wasser $n=1.333$, **blau:** Umgebung Glukoselösung $n=1.345$.

keit erkennbar. Für ein $\Delta n = 0.0125$ ergibt sich eine Verschiebung von $\Delta \lambda = 1.87$ nm (@770nm), was einer Sensorempfindlichkeit von $S = 150$ nm/RIU entspricht.

In Abbildung 76 ist eine Einordnung des erreichten Empfindlichkeitswertes im Vergleich zu ausgewählten vergleichbaren Literaturwerten dargestellt [Goyk010, Lipk013, Gira015, Ahme011]. Verglichen wurden analoge Designs von Einzelresonatoren, mit denen aber bisher hauptsächlich im Telekommunikationsbereich von $1.55 \mu\text{m}$ auch in der Bioanalytik gearbeitet wurde. Obwohl mit sinkender Wellenlänge eine kleinere Empfindlichkeit zu erwarten ist, konnten bei Wellenlängen zwischen 700 nm und 800 nm Empfindlichkeiten zwischen

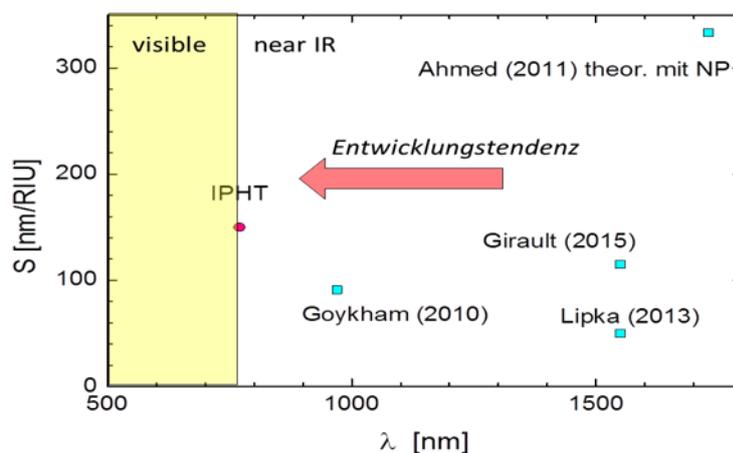


Abbildung 76: Literaturgegenüberstellung von erreichten Sensorempfindlichkeiten mit vergleichbaren Resonator-Strukturen.

100 nm/RIU und 200 nm/RIU erzielt werden. Dies ist einer exakten und verlustarmen Wellenleiterherstellung geschuldet.

7.2.4 Erhöhung der Sensitivität durch NP-Kopplung

In der Literatur werden einige theoretische Betrachtungen darüber ausgeführt, wie die Platzierung von NP an Mikroresonatoren die Nachweisempfindlichkeit dieser Systeme durch den Effekt von lokalen Feldüberhöhungen steigert [Ahme011, Lei012, Kapl013, Hada010, Nguy013]. Die in diesen Fällen untersuchten Anregungswellenlängen lagen im Bereich größer 1 μm (siehe auch Abbildung 76). In [Kapl013] wurde weiterhin auf eine off-resonante Kopplung (Resonator- und Plasmon-Resonanz stimmen nicht überein) eingegangen. Eine zusätzliche Bindung von Biomolekülen über Fängermoleküle an die Nanopartikel würde durch die Änderung der Umgebungsbedingungen zusätzlich die Plasmon-Resonanz verschieben und somit lokal Einfluss auf die Resonanzbedingung des Mikroresonators haben. Bei Resonatoren mit hoher Güte ist zu erwarten, dass der Effekt einer starken Rückkopplung durch die Plasmonik in den Resonator auch bei kleinen Einzelpartikeln, an denen die Biomoleküle gebunden sind, eine größere nachweisbare Resonanzverschiebung im Transmissionspektrum ergeben. Dabei muss man von einer Verschiebung im pm-Bereich auszugehen. Dies stellt hohe Anforderungen an die Nachweisteknik. Eine solch minimale Verschiebung kann durch Erhöhung der Anzahl von NP oder einer größeren Konzentration der Biomoleküle verstärkt werden. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Verluste des Resonators erhöht werden und so die Güte des Resonators verschlechtert wird, was einer Verbreiterung und Intensitätsabnahme der Resonanzpeaks im Transmissionspektrum gleichkommt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine kurze Diskussion der angesprochenen Fragestellungen zum Nachweis an Hand einer experimentell untersuchten Resonator-Struktur (Abbildung 77 (a)) erfolgen. Grundlage dafür bilden Simulationen von Feld- und Intensitätsvertei-

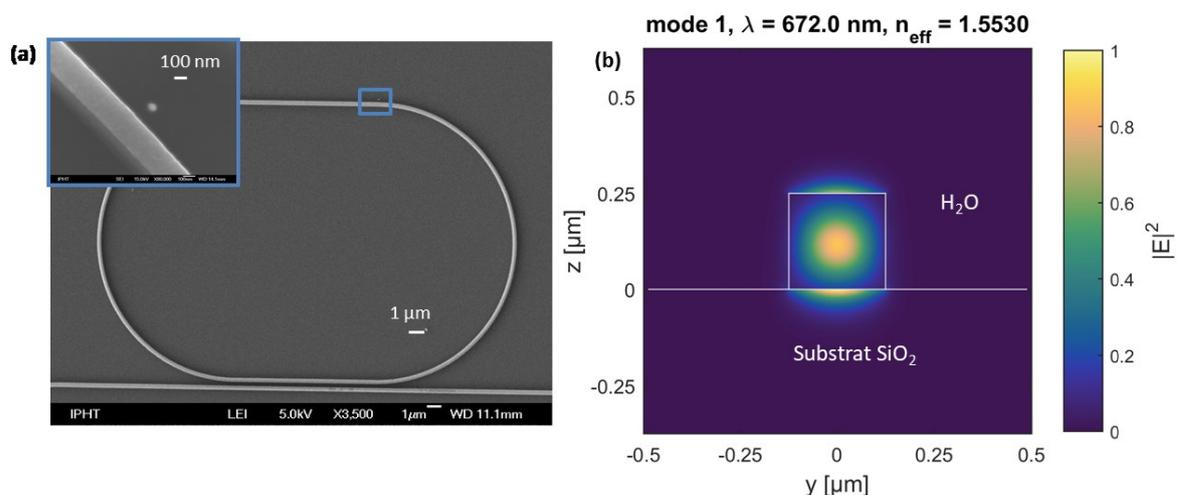


Abbildung 77: (a) Si₃N₄ Stadion-Resonator mit Wellenleiter und einem Au-NP (Durchmesser 80 nm) auf einem Glassubstrat, Abstand NP-Station 150 nm; (b) Intensitätsverteilung im geraden Wellenleiter (Ring), mode 1: Polarisationsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche.

lungen mit Hilfe von Lumerical FDTD Solutions 2017a, welche in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Physik der FSU Jena durchgeführt wurden. Die Datenbasis für diese Berechnungen bilden die Brechzahlen des Wafer- und Wellenleiter(WL)-Materials ($n_{SiO_2} = 1.45$, $n_{Si_3N_4} = 1.98$) und der Umgebung ($n_{H_2O} = 1.33$). Die Dispersion für die Au-NP wurde [John972] entnommen und im Bereich von 400 - 1000 nm durch zusätzliche Datenpunkte erweitert. Die Intensitätsverteilung für senkrecht polarisiertes Licht in einem geraden Wellenleiterstück in wässriger Umgebung, ohne Au-NP in der Nähe dieser Struktur (entspricht einem geraden Bereich des MR), ist in Abbildung 77(b) dargestellt. Man erkennt die evaneszenten Felder außerhalb des WL entsprechend der Schwingungsrichtung des Feldes.

Platziert man an einem solchen geraden Wellenleiterstück des Mikro-Stadion-Resonators einen Au-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 80 nm und einem Abstand von 80 nm zur Oberfläche des Resonators auf dem SiO_2 -Substrat, werden im Au-NP, entsprechend der Schwingungsrichtung des evanesczentes Feldes, Plasmonen angeregt. Da die Mittelpunkte der beiden Strukturen (WL und NP) versetzt sind, erfahren auch die Felder eine gewisse Verschiebung, wie es in Abbildung 78 für eine spezifische Anregungswellenlänge von 672 nm

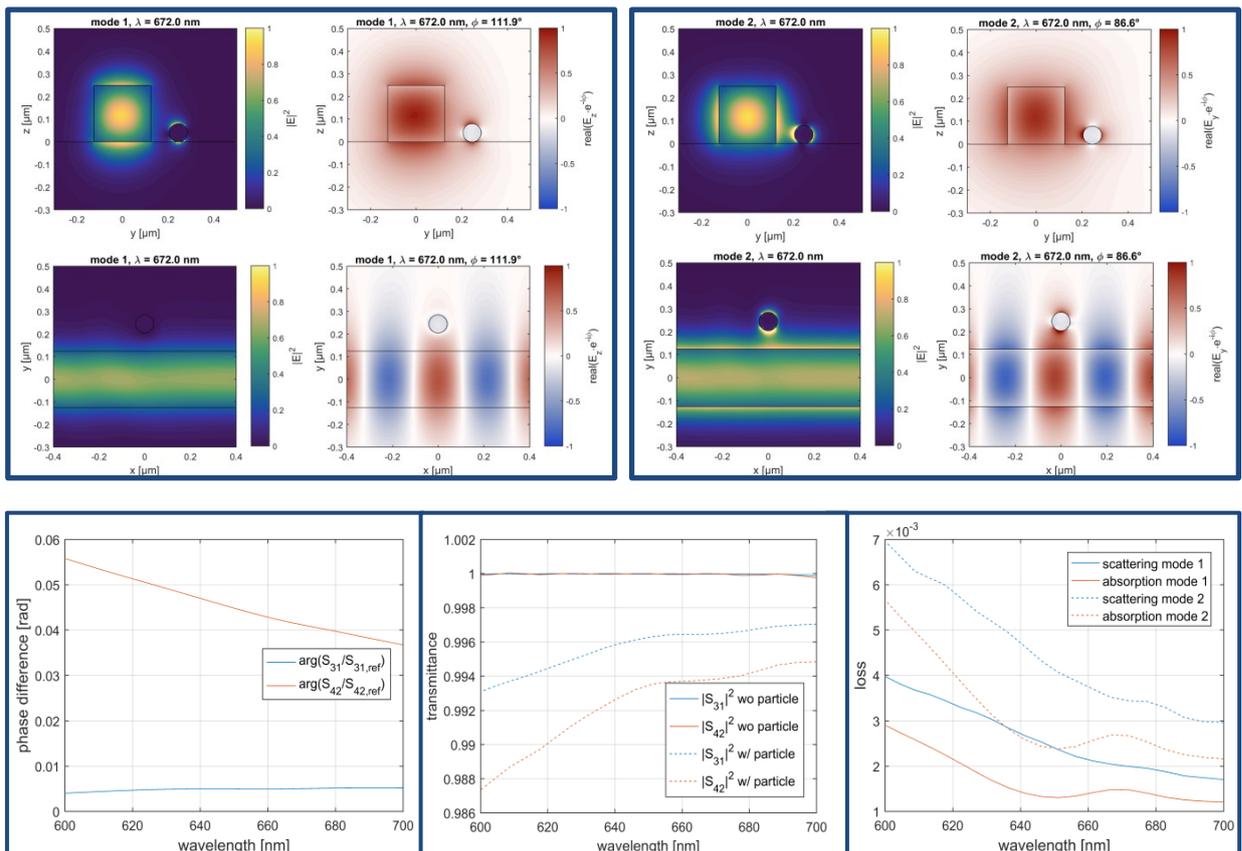


Abbildung 78: oben: Intensitäts – und Feldverteilungen nach Platzierung eines Au-NP in die Nähe eines geraden Si_3N_4 -Wellenleiters, gap: 80 nm zwischen WL und NP Oberfläche (siehe Abbildung 77), Querschnitt und Draufsicht für senkrecht und parallel polarisiertes Licht; (links) mode 1: Polarisationsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche, (rechts) mode 2: Polarisationsrichtung parallel zur Substratoberfläche. unten: Einfluss des NP auf das Feld im Wellenleiterstück in Abhängigkeit von der Wellenlänge für parallel und senkrecht polarisiertes Licht.

dargestellt ist. Eine verstärkte Wechselwirkung zwischen WL und NP ist nur für parallel zur Oberfläche polarisiertes Licht zu erkennen (mode 2, Abbildung 78 (rechts)). Die Stärke ist dabei abhängig vom Abstand. Unter den bei diesen Berechnungen genutzten geometrischen und stoffspezifischen Randbedingungen ist jedoch auch für diesen effektiveren Kopplungsfall der Einfluss eines NP auf die Modenstruktur im Wellenleiter relativ gering.

Eine so geringe Kopplung und damit geringe Verschiebung wäre schwer nachzuweisen und bedeutet, dass Mikroresonatoren mit sehr hoher Güte genutzt werden müssen bzw. NP zu optimieren sind. Berechnungen zeigen, dass z.B. über das Aspektverhältnis von Durchmesser zu Höhe bei zylindrischen NP (lithographisch herstellbare NP) das Maximum der Plasmon-Resonanz besser auf die Arbeitswellenlänge abgestimmt werden kann. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Plasmon-Resonanz ein stärkerer Verlustmechanismus für den Mikroresonator ist und diese verstärkte Kopplung sich damit auf die Güte auswirkt, was sich wiederum im Transmissionsspektrum in breiteren und intensitätsschwächeren Resonanzpeaks wieder spiegeln würde.

Eine andere Herangehensweise wäre die Erhöhung der Anzahl der NP am Resonator, um den Rückkoppeleffekt zu erhöhen. Dies würde aber ebenfalls die Verluste des Mikroresonators vergrößern und somit die Güte verschlechtern. Man müsste hier die Anzahl der NP soweit einschränken, so dass Güte und Verluste optimal aufeinander abgestimmt sind. Dadurch, dass in jedem Fall Verlustmechanismen die Abstimmbarkeit des Resonators überlagern, ist eine möglichst hohe Güte des MR Voraussetzung für einen sensitiven Nachweis.

An diesem Punkt müssen weitere grundlegende Berechnungen und experimentelle Untersuchungen ansetzen, um zu zeigen, inwieweit eine optimale Geometrie für diese angedachte chip-basierte Technologie zum sensitiven Nachweis gefunden werden kann. Es konnte aber erstmals gezeigt werden, dass mit den technologischen Möglichkeiten, die zur Verfügung standen, der Nachweis einer Brechzahländerung im planaren Mikro-Resonator-System mit einer vergleichbarer Empfindlichkeit vom IR-Bereich in den sichtbaren Spektralbereich geschoben werden kann.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Inhalt dieser Dissertation basiert auf einer mehrjährigen Arbeit in den Forschungsabteilungen Laserdiagnostik, Nanobiophotonik und Funktionale Grenzflächen des Leibniz-Institutes für Photonische Technologien.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Evaluierung neuer Materialkombinationen und kostengünstiger Technologien für die Realisierung definierter, spezieller optischer Eigenschaften von Oberflächen und Mikro- bzw. Nanostrukturen, insbesondere in Hinblick auf die Integration in Sensorplattformen für die Bioanalytik. Dabei sollte durch die konsequente Kombination von optisch sensitiven Nachweismethoden und Plasmonik eine Steigerung im Hinblick auf Selektivität und Sensitivität erreicht werden.

Auf Grund der spezifischen Anforderungen an plasmonisch aktive Oberflächen als LSPR-Oberflächen, SERS-Substrate oder katalytisch aktive Oberflächen bzw. für die Nutzung in hybriden Nachweissystemen musste eine Vielzahl unterschiedlichster Herstellungsverfahren von Nanopartikeln untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu die experimentellen Ergebnisse zum Entnetzungsprozess, zum Temperatur- und Matrix-induzierten Herstellungsverfahren, zum Laser-induzierten Verfahren und zum Template-Stripping detaillierter vorgestellt und diskutiert.

Auf Grund von Materialeigenschaften und plasmonischer Response sind für die Bioanalytik insbesondere Edelmetalle wie Gold und Silber als NP-Material interessant. So sind für Anwendungen in der LSPR-Spektroskopie vor allem die plasmonischen Eigenschaften von Einzelpartikeln von Bedeutung, während beim Einsatz als SERS-Oberflächen insbesondere sehr kleine 3D-Strukturen, d.h. Partikelarrays mit spezieller Form und Anordnung benötigt werden.

Eine wesentliche Grundvoraussetzung für das Verständnis von optischen und festkörperphysikalischen Eigenschaftsbeziehungen und für den Einsatz von strukturierten Substraten als funktionale Grenzfläche ist dabei das Verstehen der Herstellungs- und Schichtwachstumsprozesse. Die verwendeten fcc-Schichtmaterialien Au und Ag wachsen substratunabhängig immer mit einer (111) - Vorzugsorientierung auf und bilden bei der Abscheidung mittels Sputtern, insbesondere bei niedrigen Drücken (< 1 Pa), sehr glatte (RMS ~ 1 nm) und dicht gepackte Oberflächen aus. Diese glatten Oberflächen verbessern die Güte der Schicht und verlängern damit die Propagationslänge der SPP.

Die Plasmonik von Partikeln, d.h. die Dichteoszillationen der freien Ladungsträger, werden nicht nur von der Größe, der Form und dem Material sondern auch von dem Umgebungsmedium bestimmt. Das Aufbringen einer Schicht in fester Phase – in dieser Arbeit SiO_2 , SiN_x , ZnO , Al_2O_3 , STO oder YBCO - beeinflusst aber nicht nur die LSPR-Bande durch einen anderen Brechungsindex der Umgebung, sondern wirkt sich auch auf den Partikelbildungsprozess bzw. Umformungsprozess selbst aus.

Ein besonders interessanter NP-Herstellungsprozess, der auch international erstmalig gezeigt werden konnte, ist dabei die Matrix-induzierte NP-Bildung unter Verwendung von STO als dielektrisch, optisch transparentes Matrix-Material. Die lasergestützte Abscheidung von STO führt je nach Metall-Ausgangsschichtdicke und STO-Schichtdicke zur Bildung von anisotrop geformten Nanopartikeln mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen, welche sich in einer definierten Höhe und kristallografischer Orientierung in der Matrix anlagern.

Im Gegensatz zum STO-basierten Verfahren ist die NP-Bildung im YBCO-Matrixsystem diffusionsgetrieben. Hierbei entstehen NP im gesamten Schichtvolumen. Die an der Oberfläche entstehenden NP-Verteilungen weisen aber gegenüber einer beim einfachen Entnetzen auf Substraten entstehenden Verteilung deutliche Unterschiede auf.

YBCO ist optisch nicht transparent, kann aber bei Bedarf unkompliziert in wässriger Lösung abgelöst werden. So kann dieses Material als Schichtpaket YBCO/STO genutzt werden, um freitragende Schichten mit inkorporierten, vereinzelt NP zu erzeugen.

Für die in optisch transparenten und wasserunlöslichen Matrixmaterialien eingebettete NP konnte experimentell gezeigt werden, dass diese als biophotonische Oberflächen genutzt werden können. Insbesondere sehr dünne Al_2O_3 -Einbettungsschichten sind für Silber-Nanopartikel als zeitlich sehr stabile Schutzschicht hervorragend geeignet.

Partikelbildungs- und Partikelumformungsprozesse können auch kostengünstig durch Temperatur- und Laser-induzierte Prozesse realisiert werden. Bei Temperatur-induzierter Prozessführung wurden die Metall-Ausgangsschichten in einem Ofen bei Luftdruck und einer Beschichtungsanlage mit Sauerstoff-Umgebung bei 100 Pa unterhalb des Schmelzpunktes ($T = 180 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$) erwärmt. In einem solchen Prozess basiert das Entnetzungsverhalten auf Diffusion und Minimierung der Oberflächenenergie des Goldes unter Ausbildung von unimodalen und bimodalen Partikelgrößenverteilungen, die von der Ausgangsschichtdicke abhängen. Im Gegensatz zum Ofenprozess erzeugt der UV-Laser-induzierte NP-Bildungsprozess kurzzeitig für 25 ns einen hohen Energie- bzw. Wärmeeintrag, welcher in Abhängigkeit von der Fluenz bis zur Ablation führen kann. Dabei wird nach Absorption der Laserenergie das Material aufgeschmolzen und im Abklingen des Laserpulses anschließend verfestigt. Mit diesem äußerst interessanten Prozess konnten sphärische Partikel mit Abmessungen von einigen –zig nm bis zu einigen μm auf STO und Glas-Oberflächen erzeugt werden. Die Prozesskinetik hängt dabei von der Ausgangsschichtdicke, der Laserfluenz, der Anzahl der Laserpulse und der Verfestigungsrate ab. Das Verfahren ist besonders für die geplante Realisierung von Mehrkomponenten-NP-Sphären interessant.

Eine weitere kostengünstige Variante zur Herstellung von Nanostrukturen mit definierter Größe, Anordnung und spezieller 3D-Form für die Nutzung in der LSPR-Spektroskopie und der SERS ist das Template-Stripping. Im Rahmen der Arbeit wurden pyramidale Strukturen mittels Fotolithographie, e^- -beam Lithographie und NP-Lithographie erzeugt und hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften intensiv untersucht. Dieses Verfahren ist durch die wiederverwendbaren Templates besonders kostengünstig, wobei insbesondere bei der Nutzung der NPL auf aufwendige Strukturierungstechnologien (z.B. e^- -beam) verzichtet werden kann.

Eine breite praktische Anwendung finden NP in der LSPR-Spektroskopie und der Oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie. Mein Ansatz, den ich u.a. in einem von mir geleiteten Projekt verfolgen konnte, bestand aber in einer Kombination von sehr sensitiven Messverfahren basierend auf optischen Resonatoren und Mikroresonatoren einerseits und der NP-Plasmonik in mikrofluidischen Systemen für den Biomolekülnachweis andererseits. In der Arbeit werden dazu zwei Beispiele für Sensorsysteme näher vorgestellt.

Zuerst wurde die sehr sensitiv, nachweisende Cavity-Ring down Spektroskopie mit einem speziell designten Mikrofluidik-Chip, dessen innere Oberfläche mit Gold-NP belegt wurde, intra-cavity ergänzt. Dieses Verfahren erlaubte einen DNA-Nachweis bis zu einer Grenze von (LOD) $\sim 3\text{fM}$. Im Vergleich mit anderen DNA-Nachweismethoden konnte hier bei gleicher Konzentration ohne Labeling-Schritte gemessen werden.

Eine weitere Sensortechnologie benutzt planare Ring-Wellenleiter-Strukturen, um eine integrationsfähige Diagnoseplattform zu realisieren. Eine besondere Herausforderung bestand in der verlustarmen Präparation der 250 nm großen Strukturen für den Einsatz im sichtbaren Spektralbereich zur LSPR-Anregung. Schon in ersten Testmessungen ohne Nanopartikel konnten ausgezeichnete Empfindlichkeiten von 150 nm/RIU bei $\lambda = 750\text{ nm}$ für das System erzielt werden. Das ist ein im internationalen Vergleich bisher nicht erzielte Nachweisempfindlichkeit für diese Strukturen im sichtbaren Spektralbereich. Da die Empfindlichkeit des Systems proportional zur verwendeten Wellenlänge ist, ist das gezeigte Ergebnis besonders wertvoll.

Mit der Etablierung einer ausgereiften Strukturierungstechnologie, die eine Kombination von planaren Mikro-Resonatoren mit verschiedenen Herstellungsverfahren von NP erlaubt, wurde darüber hinaus der Grundstein für weiterführende wissenschaftliche Arbeiten und daraus abgeleitete Projekte gelegt. Insbesondere die systematische Untersuchung von Geometrieeffekten sowie Partikelanordnungen sind weiterführende Aufgaben.

Literaturverzeichnis

- [Aher008] D. Aherne, D.M. Ledwith, M. Gara, J.M. Kelly, Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2005–2016.
- [Ahme011] R. Ahmed and D. Ullah, International Summer Session: Lasers and their Applications (Optical Society of America, 2011), paper Tu3.
- [Anke008] J.N. Anker, W.P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shan, J. Zhao, R.P. van Duyne, Biosensing with plasmonic nanosensors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 442–453.
- [Arma003] D. K. Armani, Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip, *Nature* 421 (2003) 925–928.
- [Atiy014] G. Atiya, V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, W.D. Kaplan, Solid-state dewetting of Pt on (100) SrTiO₃, *Mater. Sci.* 49 (2014) 3863–3874.
- [Atwa010] H.A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials* 9 (2010) 205–213.
- [Azza987] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, (1987) *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- [Bald002] A. Baldan, Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys part I: Ostwald ripening theories, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 2171–2202.
- [Ball001] S.M. Ball, I. M. Povey, E. G. Norton, R. L. Jones, Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO₃ radical, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 113–120.
- [Barb007] G. Barbillon, J.L. Bijeon, J. Plain et al., Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance, *Surf. Sci.* 601 (2007) 5057–5061.
- [Bare014] D. Barchiesi, T. Grosjes, Fitting the optical constants of gold, silver, chromium, titanium, and aluminum in the visible bandwidth, *J. Nanophotonics* 8 (2014) 083097.
- [Barn003] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nat.* 424 (2003) 824–830.
- [Beck009] F.J. Beck, A. Polman, K.R. Catchpole, Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 114310.
- [Berd000] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer, Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications, *Int. Rev. Phys. Chem.* 19 (2000) 565–607.

- [Bern015] H. Bernhardt, R. Diener, P. Sungur, C. Katzer, G. Schmidl, U. Hübner, I. Uschmann, W. Fritzsche, F. Schmidl, Engineering crystalline Au nanoparticles of anisotropic shape in epitaxially grown high-index SrTiO₃, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5562–5570.
- [Besz006] I. Beszeda, T. Kocsis, G. Imreh, et al., Behaviour of discontinuous gold films on SrTiO₃ substrates under annealing, *Appl. Surf. Sci.* 253(3) (2006)1160–1164.
- [Binn986] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 6(9) (1986) 930-933.
- [Blab010] M.G. Blaber, M.D. Arnold, M.J. Ford, A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 143201.
- [Bocc993] A.C. Boccara, C. Pickering, J. Rivory (eds.), (1993) *Spectroscopic Ellipsometry*, Elsevier Publishing, Amsterdam.
- [Broc000] J.M. Brockman, B.P. Nelson, R.M. Corn, Surface plasmon resonance imaging-measurements of ultrathin organic films. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51 (2000) 41–63.
- [Boga995] K. H. A. Bogart, N. F. Dalleska, G. R. Bogart, Ellen R. Fisher, Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ using novel alkoxy silane precursors, *J. Vac. Sci. & Technol. A* 13 (1995) 476.
- [Bogä012] W. Bogaerts, P. DeHeyn, T. Van Vaerenbergh, K. DeVos, S. K. Selvaraja, T. Claes, P. Dumon, P. Bienstman, D. VanThourhout, R. Baets, Silicon microring resonators, *Laser Photonics Rev.* 6(1) (2012) 47–73.
- [Bohr983] C. F. Bohren and D. R. Huffman, (1983) *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley.
- [Chan007] G.H. Chan , J. Zhao , E.M. Hicks , G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography, *Nano Lett.* 7(7) (2007) 1947–1952.
- [Chan014] L. Chang, X. Jiang, S. Hua, C. Yang, J. Wen, L. Jiang, G. Li, G. Wang, M. Xiao, Parity–time symmetry and variable optical isolation in active–passive-coupled microresonators, *Nature Photonics* 8 (2014) 524–529.
- [Chaf014] E.A. Chaffin, S. Bhana, R.T. O’Connor, X. Huang, Y. Wang, Impact of Core Dielectric Properties on the Localized Surface Plasmonic Spectra of Gold-Coated Magnetic Core–Shell Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 118(49) (2014) 14076–14084.

- [Chem016] M. Chemnitz, G. Schmidl, A. Schwuchow, M. Zeisberger, U. Hübner, K. Weber, M.A. Schmidt, Enhanced sensitivity in single-mode Si₃N₄ stadium resonators at visible wavelengths, *Opt. Lett.* 41(22) (2016) 5377-5380.
- [Cher013] S. Cherukulappurath, T.W. Johnson, N.C. Lindquist, A.-H. Oh: Template-Stripped Asymmetric Metallic Pyramids for Tunable Plasmonic Nanofocusing; *Nano Lett.* 13 (2013) 5635-5641.
- [Chop963] K.L. Chopra, L.C. Bobb, M.H. Francombe, Electrical Resistivity of Single-Crystal Gold Films, *J. Appl. Phys.* 34(6) (1963) 1699-1702.
- [Chri011] S. Christke, C. Katzer, V. Grosse, F. Schmidl, G. Schmidl, W. Fritzsche, J. Petschulat, T. Pertsch, M. Rettenmayr, Optical resonances of self-organized monocrystalline Au nanoparticles embedded in SrTiO₃ matrix, *Opt. Mater. Express* 1(5) (2011) 890.
- [Cols013] P. Colson, C. Henrist, R. Cloots, Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials, *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013), Article ID 948510, pages 19.
- [Csak010] A. Csáki, et al., (2010) Plasmonic nanoparticles—noble material for sensoric applications *Gold Nanoparticles: Properties, Characterization and Fabrication* ed. P.E. Chow (New York: Nova Science Publishers) pp. 245–61.
- [Csak011] A. Csaki, T. Schneider, J. Wirth, et al., Molecular plasmonics: light meets molecules at the nanoscale, *Phil. Trans. A* 369 (2011) 3483-3496.
- [Dieb001] J. Diebel, H. Löwe, P. Samori, J.P. Rabe, Fabrication of large-scale ultra-smooth metal surfaces by a replica technique, *Appl. Phys. A* 73 (2001) 273–9.
- [Diuk011] I. Diukman, M. Orenstein, How front side plasmonic nanostructures enhance solar cell efficiency, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2628 - 2631.
- [Duyn004] R.P. Van Duyne, Molecular plasmonics, *Science* 306 (2004) 985–86.
- [Dzha995] T.D. Dzhafarov, M. Altunbas, A. Varilci, T. Küçükömeroglu, The effect of Au diffusion on structural and superconducting properties of YBaCuO, *Mater.Lett.* 25(3–4) (1995) 81–86.
- [Dzha996] T.D. Dzhafarov, Diffusion in high-temperature superconductors, *Phys. Status Solidi A* 158 (1996) 335.
- [Elbe995] N. Elbel, H. Behner, H. von Seggern, Preparation and characterization of epitaxial gold films deposited on mica by direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13(5) (1995) 2119-2123.

- [Elgh997] R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin, Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles, *Science* 277 (5329) (1997) 1078–1081.
- [Enge999] R. Engeln, G. von Helden, A.J.A. van Roij, G. Meijer, Cavity ring down spectroscopy on solid C60, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2732–2733.
- [Enge996] R. Engeln, G. von Helden, G. Berden, G. Meijer, Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 262 (1996) 105-109.
- [Fan011] M. Fan, F.S. Andrade, A.G. Brolo, A Review on the Fabrication of Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy and their Applications in Analytical Chemistry, *Anal. Chim. Acta.* 693 (2011) 7-25.
- [Frey987] H. Frey, G. Kienel, (1987) *Dünnschichttechnologie*, VDI Verlag Düsseldorf.
- [Fuch938] K. Fuchs, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 34 (1) (1938) 100.
- [Fuji007] H. Fujiwara, (2007) *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* ISBN: 978-0-470-01608-4, 392 pages, John Wiley and Sons Ltd.
- [Gira015] P. Girault, N. Lorrain, L. Poffo, M. Guendouz, J. Lemaitre, C. Carré, M. Gadonna, D. Bosc, G. Vignaud, Integrated polymer micro-ring resonators for optical sensing applications, *J. Appl. Phys.* 117, 104504 (2015).
- [Gori008] A. Gorin, A. Jaouad, E. Grondin, V. Aimez, P. Charette, Fabrication of silicon nitride waveguides for visible-light using PECVD: a study of the effect of plasma frequency on optical properties, *Opt. Express* 16 (2008) 13509.
- [Gonz992] J. González, R. Luna, M. Tudanca, O. Sánchez, J. Albella, J. Martínez-Duart, Plasma-enhanced chemically vapour deposited Si₃N₄ thin films for optical waveguides, *Thin Solid Films* 220 (1992) 311.
- [Goyk010] I. Goykhman, B. Desiatov, U. Levy, Ultrathin silicon nitride microring resonator for biophotonic applications at 970 nm wavelength, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 081108.
- [Gron002] M.D. Groner, J.W. Elam, F.H. Fabreguette, S.M. George, Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates, *Thin Solid Films* 413 (2002) 186.
- [Gron004] M.D. Groner, F.H. Fabreguette, J.W. Elam, S.M. George, Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition, *Chem. Mater.* 16 (2004) 639-645.
- [Gros010] V. Grosse, S. Engmann, F. Schmidl, A. Undisz, M. Rettenmayr, P. Seidel, Formation of gold nanoparticles during pulsed laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films, *Phys. Status Solidi (RRL)* 4(5–6) (2010) 97–99.

- [Gross010] T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, C. Gohn-Kreuz, M. Karl, H. Kalt, C. Van-nahme, T. Mappes, High-Q conical polymeric microcavities, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 013303.
- [Guo012] X. Guo, Surface plasmon resonance based biosensor technique: a review, *Journal of biophotonics* 5(7) (2012) 483–501.
- [Guoa011] S. Guoa, E. Wang, Noble metal nanomaterials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors, *Nano Today* 6 (2011) 240–264.
- [Hada010] A. Haddadpour, Y. Yi, Metallic nanoparticle on micro ring resonator for biooptical detection and sensing, *Biomed. Opt. Express* 1(2) (2010) 378–384.
- [Haes002] A. J. Haes, R.P. van Duyne, A nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of the triangular Silver Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10596–10604.
- [Haes004] A.J. Haes, S. Zou, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, A nanoscale optical biosensor the long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 109–116.
- [Hall003] A.J. Hallock, E.S.F. Berman, R.N. Zare, Use of broadband, continuous-wave diode lasers in cavity ring-down spectroscopy for liquid samples, *Appl. Spectrosc.* 57 (2003) 571–573.
- [Haus011] N. Hastrup, G.M. O'Connor, Nanoparticle Generation During Laser Ablation and Laser-Induced Liquefaction, *Physics Procedia* 12 (2011) 46–53.
- [He000] L. He, M.D. Musick, S.R. Nicewarner, F.G. Salinas, S.J. Nekovic, M.J. Natan, C.D. Keating, Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization, *Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9071–9077.
- [Heeb008] J. Heebner, R. Grover, T. Ibrahim, (2008) *Optical Microresonators: Theory, Fabrication, and Applications*, Springer Series in Optical Sciences Vol. 138, Springer Verlag.
- [Hill007] M. Hillenkamp, G. Di Domenicantonio, O. Eugster, Ch. Fèlix, Instability of Ag nanoparticles in SiO₂ at ambient conditions, *Nanotechnology* 18 (2007) 015702.
- [Hodg992] N. Hodgson, H. Weber, (1992) *Optische Resonatoren – Grundlagen, Eigenschaften, Optimierung*, in: *Laser in Technik und Forschung*, Springer.
- [Homo999] J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensor. Actuat. B* 54 (1999) 3–15.

- [Hong012] Yoochang Hong, Yong-Min Huh, Dae Sung Yoon, Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection, *J. Nanomaterials* (2012) 13 pages, doi:10.1155/2012/759830.
- [Hwan992] J. Hwang, M.A. Dubson, Atomically flat gold films grown on hot glass, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1852.
- [Hube005] F. Hubenthal et al., Preparation of gold nanoparticles with narrow size distributions and well defined shapes, *Int. J. Mod. Phys. B* 19 (2005) 2604.
- [Hube009] F. Hubenthal et al., Tailor-made metal nanoparticles as SERS substrates, *Appl. Phys. B* 95(2) (2009) 351–359.
- [Hult995] J.C. Hulteen, R.P. Van Duyne, Nanosphere lithography, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(3) (1995) 1553-1558.
- [Jain007] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosensing, *Plasmonics* 2 (2007) 107-118.
- [Jain007] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-Sayed, On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation, *Nano Lett.* 7(7) (2007) 2080–2088.
- [Jain008] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Noble Metal Nanoparticle Pairs: Effect of Medium for Enhanced Nanosensing, *Nano Lett.* 8(12) (2008) 4347–4352.
- [Jain008_1] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, et al., Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine, *Accounts of Chem. Res.* 41, 12 (2008) 1578-1586.
- [Jana001] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template, *Adv. Mater.* 13(18) (2001) 1389.
- [Jens000] T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10549-10556.
- [Jime012] J.A. Jiménez, M. Sendova, Real-Time Optical Microspectroscopy and Activation Energy of Ag Nanoparticle Growth in Thin Silica Films, *Phys. Procedia* 29 (2012) 36–41.
- [Jime013] J.A. Jiménez, M. Sendova, M. Puga-Lambers, Oxidation kinetics of plasmonic Ag particles in SiO₂ nanofilms: Interlinking particle size to atmosphere–film–substrate system properties, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 1487–1491.
- [John972] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4370-4379.

- [Kais002] N. Kaiser, Review of the fundamentals of thin-film growth, *Appl. Opt.* 41(16) (2002) 3053-3060.
- [Kalg016] N. Kalgagiannis, A. Siozios, D.V. Bellas, D. Toliopoulos, L. Bowen, N. Pliatsikas, W.M. Cranton, C. Kosmidis, D.C. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, P. Patsalas, Selective modification of nanoparticle arrays by laser-induced self-assembly (MONA-LISA): putting control into bottom-up plasmonic nanostructuring, *Nanoscale* 8 (2016) 8236-8244.
- [Katz011] C. Katzer et al., Increased flux pinning in YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin-film devices through embedding of Au nano crystals, *Europhys. Lett.* 95 (2011) 68005.
- [Katz012] C. Katzer, V. Grosse, F. Schmidl, P. Michalowski, G. Schmidl, R. Mueller, J. Delith, C. Schmidt, J. Jatschka, W. Fritzsche, YBa₂Cu₃O_{7- δ} matrix-induced in-situ growth of plasmonic Au nanoparticles for biological sensor devices, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 1285-1295.
- [Katz013] C. Katzer, M. Westerhausen, P. Naujok, H. Bernhardt, G. Schmidl, W. Fritzsche, A. Undisz, M. Drüe, M. rettenmayr, F. Schmidl, Matrix induced in-situ growth of crystalline Au nanoparticles for photonic applications, *Nanophotonic Materials X*, edited by St. Cabrini, G. Lerondel, A.M. Schartzberg, T. Mokari, *Proc. of SPIE Vol. 8807 88070K*, (2013) 9 pages.
- [Kapl013] A. Kaplan, M. Tomes, T. Carmon, M. Kozlov, O. Cohen, G. Bartal, H.G.L. Schwefel, Finite element simulation of a perturbed axiallysymmetric whispering-gallery mode and its use for intensity enhancement with a nanoparticle coupled to a microtoroid, *Opt. Express* 21 (2013) 14169.
- [Kell003] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668-677.
- [Kess004] W.M.M. Kessels, F.J.H. van Assche, J. Hong, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, Plasma diagnostic study of silicon nitride film growth in a remote Ar-H₂-N₂-SiH₄ plasma: Role of N and SiH_n radicals, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22(1) (2004) 96-106.
- [Kitt005] Ch. Kittel, (2005) *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag.
- [Knig014] M.W. Knight, N.S. King, L. Liu, H.O. Everitt, P. Nordlander, N.J. Halas, Aluminum for Plasmonics, *ACS Nano* 8(1) (2014) 834-840.
- [Knob993] H. Knobloch, H. Brunner, A. Leitner, F. Aussenegg, W. Knoll, Probing the evanescent field of propagating plasmon surface polaritons by fluorescence and Raman spectroscopies, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 10093-95.

- [Knoll998] W. Knoll, Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 49 (1998) 569–638.
- [Krac014] M. Kracker, W. Wisniewski, C. Rüssel, Texture of Au, Pt and Pd/PdO Nanoparticles Thermally Dewetted from Metal Layers on Fused Silica, *RSC Adv.* 4 (2014) 48135-48143.
- [Kreib995] U. Kreibig, M. Vollmer, (1995) *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer.
- [Kret968] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light, *Z. Naturf. A* 23 (1968) 2135-2136.
- [Kret971] E. Kretschmann, Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen, *Z. Phys.* 241 (1971) 313–324.
- [Ku010] S.L. Ku, C.C. Lee, Optical and structural properties of silicon nitride thin films prepared by ion-assisted deposition, *Opt. Mater.* 32 (2010) 956.
- [Kuzn010] A. I. Kuznetsov, R. Kiyon, B. N. Chichkov, Laser fabrication of 2D and 3D metal nanoparticle structures and arrays, *Opt. Express* 18(20) (2010) 21198-21203.
- [Kwon003] J.-Y. Kwon, T.-S. Yoon, K.-B. Kim, S.-H. Min, Comparison of the agglomeration behavior of Au and Cu films sputter deposited on silicon dioxide, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 3270.
- [Land981] Landolt – Börnstein 1981
- [Lei012] D.Y. Lei, A.I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, K. Appavoo, R.F. Haglund, J.B. Pendry, S.A. Maier, Revealing plasmonic gap modes in particle-on-film systems using dark-field spectroscopy, *ACS Nano* 6 (2012) 1380.
- [Li016] G. Li, D. Zopf, G. Schmidl, W. Fritzsche, O. Stranik, Concentric dot-ring metal nanostructures prepared by colloidal lithography, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 163101.
- [Lifs961] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozow, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35–50.
- [Lind012] N.C. Lindquist, P. Nagpal, K.M. McPeak, D.J. Norris, S.H. Oh, Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics, *Rep. Prog. Phys.* 75 (2012) 036501-036562.
- [Lind012_1] N.C. Lindquist, et al, Ultrasoother metallic films with buried nanostructures for backside reflection-mode plasmonic biosensing, *Ann. Phys.* 524 (2012) 687–96.
- [Lied983] B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundström, Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing, *Sens. Actuator* 4 (1983) 299.

- [Lipk013] T. Lipka, Label-free photonic biosensors fabricated with low-loss hydrogenated amorphous silicon resonators, *J. Nanophotonics* 7 (2013) 073793.
- [Looc009] H.P. Loock, (2009) *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*, 1st ed.; Berden, G., Engeln, R., Eds.; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, USA.
- [Ma011] L. Ma, S. Kiravittaya, V.A. Bolaños Quiñones, S. Li, Y. Mei, O.G. Schmidt, Tuning of optical resonances in asymmetric microtube cavities, *Opt. Lett.* 36(19) (2011) 3840-3842.
- [Maie001] S.A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, A. Atwater, Plasmonics - A route to nanoscale optical devices, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1501–1505.
- [Maie007] S.A. Maier, (2007) *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science+Business Media LLC.
- [Mais970] L.I. Maissel, R. Glang, (1970) *Handbook of Thin Film Technology*, McGRAW-HILL Book Company.
- [Mala011] M. Malak, N. Pavy, F. Marty, Y.-A. Peter, A. Q. Liu, T. Bourouina, Micromachined Fabry–Perot resonator combining submillimeter cavity length and high quality factor, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 211113.
- [Mapp012] T. Mappes, N. Jahr, A. Csaki, N. Vogler, J. Popp, W. Fritzsche, The Invention of Immersion Ultramicroscopy in 1912 – The Birth of Nanotechnology? *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (45) (2012) 11208–11212.
- [Marc002] G.A. Marcus, H.A. Schwettman, Cavity ringdown spectroscopy of thin films in the mid-infrared, *Appl. Opt.* 41 (2002) 5167–5171.
- [Matu979] R.A. Matula, Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium and Silver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8(4) (1979) 1147 – 1298.
- [Maya970] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical-Resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces, *Phys. Rev. B* 1(4) (1970) 1382.
- [Meng010] J. Meng, Z. Weigang, Z. Qi, L. Yaping, L. Bo, Investigation on an evanescent wave fiber-optic absorption sensor based on fiber loop cavity ring-down spectroscopy, *Optics Communications* 283 (2010) 249–253.
- [Mich998] A. Michaelis, E.A. Irene, O. Auciello, A.R. Krauss, B. Veal, A spectroscopic anisotropy ellipsometry study of YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors, *Thin Solid Films* 313–314 (1998) 362–367.
- [Miik013] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R.L. Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 021301.

- [Mill005] M.M. Miller, A.A. Lazarides, Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment, *J. Phys. Chem. B* 109(46) (2005) 21556-65.
- [Mori982] F. Morin, et al., Polysilicon transistors on glass by pulsed-laser annealing, *J. Appl. Phys.* 53(5) (1982) 3897-3899.
- [Moss013] D.J. Moss, R. Morandotti, A.L. Gaeta, M. Lipson, New CMOS-compatible platforms based on silicon nitride and Hydex for nonlinear optics, *Nat. Photonics* 7 (2013) 597.
- [Movc969] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, aluminium oxid and zirconium dioxide, *Fiz. Metal. Metalloved.* 28 (1969) 653-660.
- [Muir003] R.N. Muir, A.J. Alexander, Structure of monolayer dye films studied by Brewster angle cavity ringdown spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1279–1283.
- [Nagp009] P. Nagpal, N.C. Lindquist, S-H Oh,, D.J. Norris, Ultrasoother patterned metals for plasmonics and metamaterials, *Science* 325 (2009) 594-7.
- [Nam011] T. Nam, J.-M. Kim, M.-K. Kim, H. Kim, Low-temperature Atomic Layer Deposition of TiO₂, Al₂O₃, and ZnO Thin Films, *Journal of the Korean Physical Society* 59 (2) (2011) 452-457.
- [Nauj015] P. Naujok , C. Katzer, G. Schmidl, J. Jatschka, W. Fritzsche, F. Schmidl, Optical Characterization of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Film Modified Gold Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 340-345.
- [Nguy013] D.T. Nguyen, R.A. Norwood, Label-free, single-object sensing with a microring resonator: FDTD simulation, *Opt. Express* 21(1) (2013) 49-59.
- [Olmo012] R.L. Olmon, B. Slovick, T.W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G.D. Boreman, M.B. Raschke, Optical dielectric function of gold, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 235147.
- [Ord983] M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, et al., Optical properties of metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared, *Appl. Opt.* 11 (1983) 1099-1119.
- [Ossi012] R. Ossig, Y.-H. Kwon, F. Hubenthal, H.-D. Kronfeldt, Naturally grown Ag nanoparticles on quartz substrates as SERS substrate excited by a 488 nm diode laser system for SERDS, *Appl. Phys. B* 106 (2012) 835-839.
- [Otto968] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Z. Phys. A* 216 (1968) 398-410.

- [Özgü005] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [Pal007] P. Pal, K. Sato, S. Chandra: Fabrication techniques of convex corners in a (100)-silicon wafer using bulk micromachining: a review; *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) R111–R133.
- [Park013] J.H. Park, P. Nagpal, K.M. McPeak, N.C. Lindquist, S.H. Oh, D.J. Norris, Fabrication of smooth patterned structures of refractory metals, semiconductors, and oxides via template stripping, *Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 9701 – 8.
- [Pash965] D.W. Pashley, The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin surface films, *Advances in Physics* 14 (55) (1965) 327-416.
- [Patc014] S.G. Patching, Surface plasmon resonance spectroscopy for characterisation of membrane protein–ligand interactions and its potential for drug discovery, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* A 1838(1) (2014) 43–55.
- [Petr011] E. Petryayeva, U.J. Krull, Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review, *Analytica Chimica Acta* 706 (2011) 8– 24.
- [Pets011] J. Petschulat: The Multipole Description of Complex Plasmonic Nanostructures, Friedrich-Schiller Universität Jena, Dissertation (2011) 22-23.
- [Phil958] Phillips Research Reports 13 (1-9) (1958).
- [Phil973] H.R. Philipp, Optical properties of silicon nitride, *J. Electrochim. Soc.* 120 (1973) 295-300.
- [Pipi997] A.C.R. Pipino, J.W. Hudgens, R.E. Huie. Evanescent wave cavity ring-down spectroscopy with a total-internal-reflection minicavity, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 2978–89.
- [Pita007] J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique Theory of surface plasmons and surface-plasmon Polaritons, *Rep. Prog. Phys.* 70 (2007) 1–87.
- [Polo008] J.A. Polo Jr., A. Lakhtakia, Cover image Morphological effects on surface-plasmon-polariton waves at the planar interface of a metal and a columnar thin film *Optics Communications* 281(21) (2008) 5453–5457.
- [Raet980] H. Raether, (1980) Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons (Springer Tracks in Modern Physics vol. 88), Springer, New York.
- [Raet988] H. Raether, (1988) Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer Tracks in Modern Physics vol. 111), Springer, New York.

- [Raki998] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, M. L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, *Appl. Opt.* 37 (1998) 5271-5283.
- [Reic988] K. Reichelt, Nucleation and growth of thin films, *Vacuum* 38(12) (1988) 1083.
- [Rodn011] P. A. Rodnyi, I.V. Khodyuk, Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide, *Optics and Spectroscopy* 111(5) (2011) 776-785.
- [Ruff008] F. Ruffino, M.G. Grimaldi, C. Bongiorno, et al., Microstructure of Au nanoclusters formed in and on SiO₂, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008) 588–98.
- [Ruff010] F. Ruffino, M. G. Grimaldi. Atomic force microscopy study of the growth mechanisms of nanostructured sputtered Au film on Si(111): Evolution with film thickness and annealing time, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 104321.
- [Ruff011] F. Ruffino, M.G. Grimaldi, Detailed investigation of the influence of the process parameters on the nanomorphology of Ag deposited on SiC by radio-frequency sputtering, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 044311.
- [Samb982] J.R. Sambles, K.C. Elsom, D.J. Jarvis, The Electrical Resistivity of Gold Films, in: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 304(1486) (1982) 365-396.
- [Scar016] S. Scaramuzza, M. Zerbetto, V. Amendola, Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Environment by Laser Ablation with Geometrically Confined Configurations: Insights To Improve Size Control and Productivity, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 9453–9463.
- [Schm009] G. Schmidl, W. Paa, W. Triebel, et al., Spectrally resolved cavity ring down measurement of high reflectivity mirrors using a supercontinuum laser source, *Appl. Optics* 48 (35) (2009) 6754-6759.
- [Schm013] G. Schmidl, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Höger, S. Anders, F. Schmidl, V. Tympel, F. Falk, CW-diode laser crystallization of sputtered amorphous silicon on glass, SiN_x, and SiO₂ intermediate layers, *J. Mater. Sci.* 8 (2013) 4177-4182.
- [Schm014] G. Schmidl, J. Dellith, E. Kessler, et al., The influence of deposition parameters on Ti/Pt film growth by confocal sputtering and the temperature dependent resistance behavior using SiO_x and Al₂O₃ substrates, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 267-275.
- [Schm014_1] G. Schmidl, T. Zeuner, W. Paa, D. Zopf, T. Henkel, A. Csaki, W. Fritzsche, (2014) Nanoparticle based Sensor combined with Microfluidics and Cavity ring down detection for Bioanalytics, 560. Heraeus Seminar, Taking Detection to the Limit – Biosensing with Optical Microcavities, Bad Honnef.
- [Schm015] G. Schmidl, J. Dellith, N. Teller, G. Li, D. Zopf, A. Dathe, G. Mayer, U. Hübner, W. Fritzsche, Herstellung von strukturierten Metalloberflächen durch

- Template-stripping, MikroSystemTechnik Kongress 2015 MEMS, Mikroelektronik, Systeme, Karlsruhe (2015), VDE VERLAG GMBH · Berlin · Offenbach
- [Schm015_1] G. Schmidl, J. Dellith, A. Dellith, N. Teller, D. Zopf, G. Li, A. Dathe, G. Mayer, U. Hübner, M. Zeisberger, O. Stranik, W. Fritzsche, Silicon template preparation for the fabrication of thin patterned gold films via template stripping, *J. Microtech. Microeng.* 25 (2015) 125005.
- [Schm015_2] G. Schmidl, J. Dellith, H. Schneidewind, D. Zopf, O. Stranik, A. Gawlik, S. Anders, V. Tympel, C. Katzer, F. Schmidl, W. Fritzsche, Formation and characterization of silver nanoparticles embedded in optical transparent materials for plasmonic sensor surfaces, *Materials Science and Engineering B* 193 (2015) 207–216.
- [Schm017] G. Schmidl, J. Dellith, N. Teller, A. Bochmann, S. Teichert, O. Stranik, A. Dathe, V. Tympel, F. Schmidl, E. Kessler, T. Wieduwilt, W. Fritzsche, Confocal sputtering of (111) orientated smooth gold films for surface plasmon resonance approaches, *Vacuum* 138 (2017) 55-63.
- [Snep009] L. van der Sneppen, F. Ariese, C. Gooijer, W. Ubachs, Liquid-Phase and Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy in Analytical Chemistry, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2 (2009) 13–35.
- [Sied902] H. Siedentopf, R. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser, *Ann. Phys.* 315 (1902) 1–39.
- [Sipo013] H. Sípová, J. Homola: Surface plasmon resonance sensing of nucleic acids: a review, *Anal. Chi. Acta* 773 (2013) 9–23.
- [Sond952] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, *Adv. Phys.* 1 (1952) 1.
- [Stan012] R. Stanley, Plasmonics in the mid-infrared, *Nature Photonics* 6 (2012) 409–411.
- [Stef014] T. Stefaniuk, P. Wróbel, E. Górecka, T. Szoplik, Optimum deposition conditions of ultrasmooth silver nanolayers, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2014) 153.
- [Stel009] K. Stelmaszczyk, M. Fechner, P. Rohwetter, M. Queißer, A. Czyzewski, T. Stacewicz, L. Wöste, Towards supercontinuum cavity ring-down spectroscopy, *Appl. Phys. B* 94 (2009) 369–373.
- [Stel009_1] K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, M. Fechner, M. Queißer, A. Czyzewski, T. Stacewicz, L. Wöste, Cavity ring-down absorption spectrography based on filament-generated supercontinuum light, *Opt. Express* 17 (2009) 3673–3678.

- [Stof999] A. Stoffel, A. Kovács, W. Kronast, B. Müller, LPCVD against PECVD formicromechanical applications, *J. Micromech. Microeng.* 6 (1999) 1.
- [Stor004] J.J. Storhoff, S.S. Marla, P. Bao, S. Hagenow, H. Mehta, A. Lucas, V. Garimella, T. Patno, W. Buckingham, W. Cork, U.R. Muller, Gold nanoparticle-based detection of genomic DNA targets on microarrays using a novel optical detection system, *Biosens. Bioelectron.* 19(8) (2004) 875–883.
- [Sun002] Y. Sun, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles, *Science* 298(5601) (2002) 2176–217.
- [Sun011] Y. Sun, X. Fan, Optical ring resonators for biochemical and chemical sensing, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 205–211.
- [Tan005] B.J. Tan, C.H. Sow, T.S. Koh, K.C. Chin, A.T. Wee, C.K. Ong, Fabrication of size-tunable gold nanoparticles array with nanosphere lithography, reactive ion etching, and thermal annealing, *J. Phys. Chem. B* 109(22) (2005) 11100–9.
- [Thor974] J. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666–670.
- [Thom000] C.V. Thompson, Structure Evolution during Processing of Polycrystalline Films, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 159–90.
- [Thom012] C.V. Thompson, Solid-State Dewetting of Thin Films, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 399–434.
- [Tomp005] H.G. Tompkins, H.G. and E.A. Irene (eds.), (2005) *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew Publishing, New York.
- [Tyne014] T. Tynell, M. Karppinen, Atomic layer deposition of ZnO: a review, *Semiconductor Science and Technology* 29 (2014) 043001.
- [Vall005] C. Vallance, Innovations in cavity ringdown spectroscopy, *New J. Chem.* 29 (2005) 867–874.
- [Vena984] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken, Nucleation and growth of thin films, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 399–459.
- [Voll008] F. Vollmer, S. Arnold, Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules, *Nature Methods* 5 (2008) 591–596.
- [Trol014] J. Trollmann, A. Pucci, Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 15011–15018.
- [Vaha003] K.J. Vahala, Optical microcavities, *Nature* 424 (2003) 839–846.
- [Wage011] P. Wagener, et al., (2011) Fabrication of nanoparticles and nanomaterials using laser ablation in liquids, *Laser Technology, Photonik international*.

- [Wang011] D. Wang, W. Schaaf, Two-dimensional nanoparticle arrays formed by dewetting of thin gold films deposited on pre-patterned substrates, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 22 (2011) 1067-1070.
- [Wang012] D. Wang, P. Schaaf, Thermal dewetting of thin Au films deposited onto line-patterned substrates, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1605–1608.
- [Wäch010] H. Waechter, J. Litman, A.H. Cheung, J.A. Barnes, H.-P. Looock, Chemical Sensing Using Fiber Cavity Ring-Down Spectroscopy, *Sensors* 10 (2010) 1716-1742.
- [Wash009] A.L. Washburn, L.C. Gunn, R.C. Bailey, Label-Free Quantitation of a Cancer Biomarker in Complex Media Using Silicon Photonic Microring Resonators, *Anal. Chem.* 81 (2009) 9499-9506.
- [West010] P.R. West, S. Ishii, G.V. Naik, N.K. Emani, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Searching for better plasmonic materials, *Laser Photonics Rev.* 4(6) (2010) 795-808.
- [Will007] K.A. Willets, R.P. Van Duyne, Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58(1) (2007) 267–297.
- [Will009] D.B. Williams, C.B. Carter, (2009) *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, Springer.
- [Xin010] Z. Xin, S. Xiao-Hui, Z. Dian-Lin, Thickness dependence of grain size and surface roughness for dc magnetron sputtered Au films, *Chin. Phys. B* 19(8) (2010) 086802.
- [Yana014] Y. Yanase, T. Hiragun, K. Ishii, T. Kawaguchi, T. Yanase, M. Kawai, K. Sakamoto, M. Hide, Surface Plasmon Resonance for Cell-Based Clinical Diagnosis Sensors 14(3) (2014) 4948-59.
- [Ye010] J. Ye, M. Shioi, K. Lodewijks, L. Lagae, T. Kawamura P. Van Dorpe, Tuning plasmonic interaction between gold nanorings and a gold film for surface enhanced Raman scattering, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 163106.
- [Ye011] F. Ye, B. Qi, L. Qian, Continuous-wave fiber cavity ring-down measurements using frequency-shifted interferometry, *Opt. Lett.* 36(11) (2011) 2080-2082.
- [Youn998] T.F. Young, J.F. Chang b, H.Y. Ueng, Study on annealing effects of Au thin films on Si, *Thin Solid Films* 322 (1998) 319–322.
- [Zhan015] Chao Zhang, Bao-Qin Chen, Zhi-Yuan Li, Younan Xia, Y.-G. Chen, Surface Plasmon Resonance in Bimetallic Core–Shell Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 119(29) (2015) 16836–16845.
- [Zhao013] P. Zhao, N. Li, D. Astruc, State of the art in gold nanoparticle synthesis, *Coordination Chem. Rev.* 257 (2013) 638-665.

- [Zeun014] T. Zeuner, W. Paa, G. Schmidl, D. Zopf, T. Henkel, A. Csáki, W. Fritzsche, Optical readout of a nanoparticle based sensor by cavity ring-down spectroscopy, *Sensors and Actuators B* 195 (2014) 352–358.
- [Zink992] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabov, Clustering on surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 377–463.
- [Zhu012] S. Zhu, T.P. Chen, Y.C. Liu, Y. Liu, S. Fung, A quantitative modeling of the contributions of localized surface plasmon resonance and interband transitions to absorbance of gold nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 856.
- [Zaya005] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin, Nano-optics of surface plasmon polaritons, *Physics Reports* 408 (2005) 131 – 314.
- [Zube005] I. Zube, M. Kramkowska, Possibilities of extension of 3D shapes by bulk micromachining of different Si (hkl) substrates, *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005) 485–493.

A. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1** (a) Grafische Darstellung der elektromagnetischen Felder für SPs, die entlang einer Oberfläche propagieren; (b) Darstellung der Eindringtiefe und Propagationslänge. E_z fällt exponentiell in z-Richtung ab. + und – sind Bereiche mit höherer und geringerer Elektronendichte \tilde{n} .
- Abbildung 2** Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von (a) Gold und (b) Silber.
- Abbildung 3** Schematische Darstellung der Elektronendichte-Oszillationen einer Kugel als einfachste symmetrische Form und eines Ellipsoides mit den entsprechenden Hauptachsen, Verschiebung der Ladungsträgerwolke.
- Abbildung 4** Auf Basis der Mie-Theorie berechnete Extinktions- und Streulichtspektren für Gold (a) und Silber-NP (b); Variation von NP-Durchmesser, Umgebung: Luft.
- Abbildung 5** Mit der quasistatischen Näherung berechnete Streulichtspektren für Gold-NP bei Variation einer Achse, Umgebung: Luft [Chri011].
- Abbildung 6** (a) Mit der quasi-statischen Näherung berechnete Streulichtspektren eines Gold-NP bei Variation des Umgebungsmediums, Luft: $n = 1 \rightarrow \text{SrTiO}_3: n = 2.4$ [Chri011]; (b) Schematische Darstellung des Messprinzips zum Bindungsverhalten von Biomolekülen.
- Abbildung 7** Einfluss des NP-Abstandes (Λ) auf das Extinktionsspektrum [Chri011].
- Abbildung 8** Schematische Darstellung des Messprinzips für Ellipsometermessungen.
- Abbildung 9** Schematische Darstellung des SPR-Messprinzips mit Kretschmann-Raether-Konfiguration (links) und Otto-Konfiguration (rechts).
- Abbildung 10** Messprinzip eines Mikrospektrometers [Katz012].
- Abbildung 11** Nachweisprinzip Spektrometer mit Ulbrichtkugel.
- Abbildung 12** (a) Frank-Van der Merwe-Mechanismus, (b) Volmer-Weber-Mechanismus, (c) Stranski-Krastanov-Mechanismus; OB: Oberflächenbedeckung.
- Abbildung 13** (a) Dreizonenmodell von Movchan und Demchishin, (b) Strukturzonenmodell nach Thornton [Movc969, Thorn974].
- Abbildung 14** Gitterstruktur der verwendeten kristallinen Materialien Au, YBCO, STO.
- Abbildung 15** Schematische Darstellung der ZnO-Wurzitstruktur und der fcc-Ag Gitterstruktur, XRD-Spektrum Ag-NP in ZnO Schicht auf Glassubstrat.
- Abbildung 16** links: Signale des mit dem Primärelektronenstrahl wechselwirkenden Materials, rechts: REM - Beispielaufnahmen von 200 nm dicken Goldschichten.
- Abbildung 17** links: AFM-Messprinzip, rechts: (a) contact-mode; (b) non-contact-mode; (c) AFM-Aufnahme einer 200 nm gesputterten Goldschicht.

- Abbildung 18** Beugung am Kristall, Konstruktive Interferenz für Weglängenunterschiede $\Delta = n\lambda = 2AB = 2d \sin \theta$.
- Abbildung 19** Messanordnung für XRD Analyse, θ - 2θ scan und ω - 2θ scan.
- Abbildung 20** Beispiel für: **(a–c)** (2 2 0) Pol-Figuren von Ti/Pt Schichten ($2\theta = 67.45^\circ$, $\Psi = 0-90^\circ$, $\Phi = 0-360^\circ$) abgeschieden mit **(a)** 100 W und **(b)** 500 W auf oxid. (1 0 0) Si-Substraten und **(c)** auf polykristallinen Al_2O_3 -Substraten. Die Textur von (a) und (b) sind ähnlich, in (c) ist ein hoher Grad an verschiedenen Orientierungen sichtbar; gemessen mit Panalytical X'Pert Pro, Cu-K $\alpha_{1,2}$ (K α_1 : 1.5406Å) [Schm014].
- Abbildung 21** **(a)** Lineare Messung, $s = s_1 = s_2 = s_3$; **(b)** Van der Pauw Methode, $R_{AB,CD}$: $V_D - V_C$ mit $I_A - I_B$, $R_{BC,DA}$: $V_D - V_A$ mit $I_B - I_C$.
- Abbildung 22** Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von 4.2 K bis 293 K; gesputterte Goldschicht auf einem oxidierten Si Wafer [Schm017].
- Abbildung 23** REM Aufnahmen von gesputterten Au- Schichten auf SrTiO_3 und Si; Inset: Beispiel für Nanopartikelbildung nach Temperung der 3 nm dicken Au- Schicht auf SrTiO_3 .
- Abbildung 24** Stufen des Entnetzungsprozesses.
- Abbildung 25** Mikroskop-Dunkelfeldaufnahmen (x50) und REM-Beispielbild von Au-Nanopartikeln auf SrTiO_3 -Substrat, erzeugt durch gepulste UV Laserbestrahlung 800 mJ/cm² in Abhängigkeit von der Pulszahl, **(a)** 1 Puls, **(b)** 5 Pulse.
- Abbildung 26** Schematische Darstellung des Belichtungs- und Entwicklungsprozesses mit **(a)** Positivresist und **(b)** Negativresist.
- Abbildung 27** Schematische Darstellung der Strukturierung für **(a)** eine Lift-off-Maske und **(b)** für eine Ätzmaske.
- Abbildung 28** Schematische Darstellung einer Strukturierungsvariante zur Erzeugung von regulär angeordneten Dreiecken; **(a)** dicht gepackte Polystyrolkugeln, **(b)** beschichtete Sphären, **(c)** Reststruktur auf dem Substrat nach Ablösen der Sphären.
- Abbildung 29** Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses mittels Nanopartikel-Lithographie (Lift-off) zur Erzeugung einer Metall-Ätzmaske.
- Abbildung 30** SE Aufnahmen einer mittels FIB strukturierten Au-Oberfläche, **Oben**: Rhomben, **Unten**: Quadrate 350 x 350 nm²; TESCAN-LYRA und JEOL-JSM6300F 45°.
- Abbildung 31** Herstellungsschritte für strukturierte Oberflächen mit anisotropen nasschemischen Ätzen von Silizium, (100)-Substrate.
- Abbildung 32** **links**: REM-Bilder von pyramidal geätzten Strukturen in Si-Template-Substraten, strukturiert mit e⁻-Strahlolithographie **(a)** und NP-Lithographie **(b)**; **rechts**: REM Beispielbilder von entsprechend abgeformten dünnen Goldschichten auf Glassubstraten [Schm015].
- Abbildung 33** Bruchkanten-REM Aufnahmen von Au-Schichten und dazugehörige RMS Werte (gemessen mit AFM) als Funktion der Sputterleistung bei verschiedenen Ar-Partialdrücken; 200-nm Maßstab ist für alle Bilder gültig [Schm017].
- Abbildung 34** θ - 2θ scan für Schichten hergestellt mit $P = 300$ W in Abhängigkeit vom Ar-Druck; XRD Polfiguren für $2\theta = 38.0^\circ$ und 44.5° .

- Abbildung 35** Darstellung der Oberflächen von 200 nm dicken Au Schichten im Laufe eines Temperprozesses (je 1h mit 400°C und 600°C), $P = 300$ W, $p_{Ar} = 0.5$ Pa und $p_{Ar} = 5$ Pa.
- Abbildung 36** θ - 2θ scan für Schichten hergestellt mit $P = 300$ W in Abhängigkeit vom Ar –Druck und zusätzlicher Temperung bei $T = 600^\circ\text{C}$; XRD Polfiguren für $2\theta = 38.0^\circ$ und 44.5° .
- Abbildung 37** **links:** Spezifischer Widerstand von Au-Schichten in Abhängigkeit von Prozessdruck und Tempertemperatur; **rechts:** SE-Aufnahmen, 5 keV, 70° tilt; Beispiele **(a)** vor und **(b)** nach dem Tempern bei einer Temperatur von $T = 600^\circ\text{C}$.
- Abbildung 38** **(a)** Real- und **(b)** Imaginärteil der Permittivität einer Ti/Au Schicht (5 nm/200 nm) auf Glas mit verschiedenen Ar Drücken abgeschieden, Einfluss eines Temperprozesses bei 400°C im Vergleich zu Literaturwerten [John972].
- Abbildung 39** **(a)** Q -Faktor der Oberflächen, die Permittivitäts-Werte wurden aus Abb. 38 verwendet; **(b)** Darstellung der Oberflächen-Plasmonen-Anregung mittels Otto Konfiguration; **(c)** Berechnung des magnetischen Feldes in Abhängigkeit vom Abstand Prisma-Schicht für eine Anregungswellenlänge von 716 nm und einem Winkel $\theta_{SPR} = 43.125^\circ$; **(d)** Wellenlängenabhängige Reflektivitäten für $n_{air} = 1$ und $n_{air} = 1.001$ unter Verwendung der ϵ -Werte aus Abb. 38; $S_{0.5Pa}$ (as deposited) = 5700 nm/RIU, $S_{0.5Pa}$ (getempert) = 6200 nm/RIU, S_{5Pa} (as deposited) = 8500 nm/RIU, S_{5Pa} (getempert) = 8200 nm/RIU [Schm017].
- Abbildung 40** Schematische Darstellung der Herstellungsprozesse der Templates; **(a)** e^- Strahlolithographie, **(b)** optische Lithographie, **(c)** Nanopartikel Lithographie (NPL).
- Abbildung 41** Bild eines Si-Templates auf Glaschip gebondet; REM Aufnahmen von Mastersubstraten hergestellt mit **(a)** e^- -Strahlolithographie, **(b)** optischer Lithographie, **(c)** Nanopartikel- Lithographie.
- Abbildung 42** **oben:** abgezogene Goldschicht mit strukturierten Flächen auf Mikroskop-Plättchen, REM Aufnahmen von pyramidal strukturierten Goldschichten, Schichtdicke 200nm, Templates hergestellt mit **(a)** e^- -Strahlolithographie, **(b)** optischer Lithographie, **(c)** Nanopartikel Lithographie [Schm015_1].
- Abbildung 43** Streulichtspektren von Einzelpyramiden **(a)** und schematische Darstellung der Lichtführung im Mikroskop-Objektiv **(b)** sowie Mikroskop- und REM-Aufnahmen von Einzelpyramiden und Arrays **(1-3)**; hergestellt mittels e^- -Strahlolithographie **(1)** 500 nm x 500 nm, Abstand: 500 nm und optischer Lithographie **(2)** $1.2 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$, Abstand: $1 \mu\text{m}$ sowie **(3)** $1.2 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$, Abstand: $4.5 \mu\text{m}$; Anregungsspot: grüner Punkt [Schm015_1].
- Abbildung 44** **links:** Streulichtspektren von Einzelpyramiden (NPL) – Variation der Resonanzlage und -breite auf Grund von steigender Pyramidengröße und Abweichung von quadratischen Basisflächen oder anderen Formfehlern (Pyramidenstümpfe); **rechts:** Dunkelfeld-Mikroskop-Aufnahme [Schm015_1].
- Abbildung 45** **a) – e)** REM Bilder von Au Keim-Schichten auf (001) SrTiO₃ Substraten abgeschieden; **f) – j)** REM Bilder von Au Partikel auf (001) SrTiO₃ Substraten nach Temperung

@800 °C, 10 min, $p = 100$ Pa, Sauerstoff – Atmosphäre [Bern015]; **rechts:** Partikelgrößenverteilungen.

- Abbildung 46** (a) Extinktionsspektren der getemperten Goldschichten mit unterschiedlicher Keimschichtdicken - (i) 1 nm, (ii) 3 nm, (iii) 5 nm, (iv) 7 nm, (v) 9 nm, (vi) 20 nm, abgeschieden auf STO-Substraten gemessen mit Ulbrichtkugel; (b) normierte Kurven zur Veranschaulichung der Resonanzverschiebung [Bern015].
- Abbildung 47:** (a) REM-Aufnahmen und Bilder von Silberschichten abgeschieden auf Borofloat-Substrate in Abhängigkeit von der Schichtdicke (oben) und nach dem Tempern @180°C für 90 min. (unten). $E_0 = 5$ keV, BSE-Aufnahmen (back-scattered electrons). Der Maßstab 200 nm ist gültig für alle Bilder. (b) θ -2 θ -Aufnahme der getemperten 15 nm Ag-Schicht [Schm015_2].
- Abbildung 48** Extinktionsspektren der getemperten Silberschichten auf Glas (Proben entsprechend Abbildung 47); gemessen mit einer Ulbrichtkugel [Schm015_2].
- Abbildung 49** REM-Aufnahmen von Au-NP auf Glas in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse bestrahlt mit 800 mJ/cm²; (a-c) 200 nm Au-Schicht, BSE-Aufnahmen, HV=20.00 kV, (d-f) 100 nm Au-Schicht, SE-Aufnahmen, HV= 5.00 kV.
- Abbildung 50** REM-Aufnahmen von Au-NP auf SrTiO₃ in Abhängigkeit von der Anzahl der Laserpulse bestrahlt mit 800 mJ/cm², (a) 1 Laserpuls, (b) 5 Laserpulse, (c) 10 Laserpulse; 100 nm Au-Schicht, SE-Aufnahmen, HV= 5.00 kV.
- Abbildung 51** Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen x50 der Laser-induzierten Partikelbildung, Ausgangsschicht: 100 nm Gold (Abscheideparameter: $p_{Ar} = 15$ mTorr, $P = 50$ W) auf Borofloat® Glas-Substraten, energiedichteabhängig (300 mJ/cm², 500 mJ/cm², 800 mJ/cm² und 1J/cm²) und (1, 5 und 10 Laserpulse); Insets: SE-Bilder, HV=5kV.
- Abbildung 52** Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen x50 der Laser-induzierten Partikelbildung, Ausgangsschichten: 100 nm Au (Abscheideparameter: $p_{Ar} = 15$ mTorr, $P = 50$ W) auf Borofloat Glas®, energiedichteabhängig (300 mJ/cm², 500 mJ/cm², 800 mJ/cm² und 1J/cm²) und 10 Laserpulse; Insets: SE-Bilder, HV= 5kV.
- Abbildung 53** Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen 50x und REM-Aufnahmen (Insets) der Laser-induzierten Partikelbildung, Ausgangsschichten: 100 nm Au (Abscheideparameter: $p_{Ar} = 2.5$ und 30 mTorr, $P = 50$ W) auf Borofloat Glas®, energiedichteabhängig (500 mJ/cm², 800 mJ/cm² und 1J/cm²) bei 10 Laserpulsen, SE-Aufnahmen, HV = 3 kV.
- Abbildung 54** Mikroskop-Dunkelfeld-Aufnahmen x50 der Laser-induzierten Partikelbildung auf Basis von 100 nm Goldschichten (Abscheideparameter: $p_{Ar} = 15$ mTorr, $P = 50$ W) auf STO-Substraten, energiedichteabhängig (300 mJ/cm², 500 mJ/cm², 800 mJ/cm² und 1J/cm²) und (1, 5 und 10 Laserpulse); Insets: SE-Bilder, HV= 5kV.
- Abbildung 55** **oben:** Dunkelfeld-Aufnahme und REM-Aufnahme (HV = 5 kV, SE-Bilder) – Partikelbildung Substratabhängig (STO Substrat (a) und auf Borofloat Glas® (b));

unten: LSPR-Spektren von Einzelpartikeln (Ausgangsschicht: 100 nm Au Schicht, Laserenergiegedichte 800 mJ/cm^2 , @ 1Hz.

- Abbildung 56** Mikroskop- und REM-Aufnahmen sowie LSPR-Spektren von Einzelpartikeln gebildet auf einem STO Substrat, Ausgangsschicht: 100 nm Au, Laserenergiegedichte 800 mJ/cm^2 und 1 J/cm^2 , 5 und 10 Laserpulse @ 1Hz; **jeweils oben:** Mikroskop-Aufnahmen und REM-Aufnahmen, SE, HV=5kV; **jeweils unten:** korrespondierende LSPR-Einzelpartikelspektren.
- Abbildung 57** **(a)** TEM Aufnahme der in einer Ebene angeordneten Au-Partikel, $d_{\text{STO}} = 140 \text{ nm}$; **(b)** Hochaufgelöstes TEM Bild.
- Abbildung 58** Extinktionsspektren von 4 Proben mit unterschiedlicher Au und STO-Schichtdicke gemessen mit einer Ulbrichtkugel **(a)** 0.5 nm Au, 35 nm STO; **(b)** 0.5 nm Au, 70 nm STO; **(c)** 1 nm Au, 35 nm STO; **(d)** 1 nm Au, 70 nm STO.
- Abbildung 59** REM-Aufnahmen von Proben mit einer 2 nm dicken Au-Keimschicht und unterschiedlichen YBCO Schichtdicken.
- Abbildung 60** **oben:** Überlagerung von REM und Mikroskopbild mit Hilfe von Markerstrukturen für die eindeutige Zuordnung der Resonanzspektren; **unten:** Streulichtspektren der Oberflächen einer Probe ohne und mit YBCO-Matrix – zugeordnete REM-Ausschnitte; Lichtführung im Mikroskopobjektiv und Nachweisprinzip; unpolarisierte Weisslichtquelle, Wellenlängenbereich: 400 – 800 nm, Lichtspot: grüner Punkt [Nauj015].
- Abbildung 61** Schematische Darstellung der Prozessführung zur Erzeugung freitragender Strukturen (AuNP in STO) mit Hilfe einer YBCO-Zwischenschicht.
- Abbildung 62** **oben:** Fotos und REM-Aufnahmen von **(a)** Ag-NP mit $D_{\text{mean}} = 30 \text{ nm}$ hergestellt in einem temperatur-induzierten Partikelbildungsprozess auf einem Borofloat[®] Glassubstrat; **(b-e)** Ag-NP eingebettet in unterschiedliche Matrixschichten; **unten:** Extinktionsspektren gemessen mit Ulbrichtkugel [Schm015_2].
- Abbildung 63** **oben:** Extinktionsspektren von Ag-NP ($D_{\text{Mean}} = 12 \text{ nm}$, $D_{\text{Mean}} = 30 \text{ nm}$) eingebettet in unterschiedlich dicken Al_2O_3 Schichten ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 \text{ nm} - 30 \text{ nm}$), gemessen mit einer Ulbrichtkugel. **unten:** Verhalten der Resonanzverschiebung in Abhängigkeit vom NP-Durchmesser und Al_2O_3 -Schichtdicke.
- Abbildung 64** **oben:** Extinktionsspektren von Ag-NP (**(a)** $D_{\text{Mean}} = 12 \text{ nm}$, **(b)** $D_{\text{Mean}} = 30 \text{ nm}$) eingebettet in 5 nm Al_2O_3 Schichten gemessen mit einem Mikrospektrometer; **unten:** relative Verschiebung der Resonanzmaximas für eingebettete Ag-NP in verschiedenen dicken Al_2O_3 Schichten ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 \text{ nm} - 30 \text{ nm}$) und zusätzlicher Flüssigkeitsschichten mit verschiedenen Brechzahlen ($n_{\text{wasser}} = 1.33 (20^\circ\text{C})$; $n_{25\% \text{ Glukose}} = 1.36 (20^\circ\text{C})$; $n_{50\% \text{ Glukose}} = 1.38 (20^\circ\text{C})$) und Brechzahl-Sensitivität der Oberflächen.

- Abbildung 65** Schematischer Aufbau und Nachweisprinzip eines Cavity Ring Down Messplatzes [Schm014_1].
- Abbildung 66** Schematische Darstellung des CRD-Aufbaus; cw Laserdiode, AOM - akusto-optischer-Modulator, M - Cavity-Spiegel, MC - Mikrofluidik-Chip, PM - Photomultiplier.
- Abbildung 67** Aufbau des mikrofluidischen intra-cavity-Nachweischips [Zeun014, Schm014_1], Chip **part1**: planare Chiphälfte mit Au-NP, Chip **part2**: geätzte Chiphälfte (Foto und Layout).
- Abbildung 68** Zeitlich aufgelöste Verlustmessungen (a) der schnellen Immobilisierung (2 min) der Au-Nanodisks mit Fänger-DNA; (b) der langsamen (45 min) Diffusion und Hybridisation bezüglich der Analytbindung [Zeun014, Schm014_1].
- Abbildung 69** Prinzipdarstellung der NP-Kopplung.
- Abbildung 70** COMSOL-Simulation und Nachweisprinzip; Wellenleiter- und Ringquerschnitt: 250 nm x 250 nm, $\lambda = 610 \dots 618$ nm, Material: Si_3N_4 (Ring), SiO_2 (Substrat); Resonanzspektrum: $\lambda_R = 614$ nm, $d_{\text{Au}} = 100$ nm, $d_{\text{Abst.}} = 20$ nm, $\Delta\lambda \sim 200$ pm.
- Abbildung 71** Brechzahl der hergestellten Si_3N_4 Schichten.
- Abbildung 72** Wafer-Layout und REM-Aufnahmen; Beispiele für lithographisch strukturierte WL und Ring- bzw. Stadion-Resonatoren, Material: Si_3N_4 , auf Quarzglassubstraten; **(a)** Stadionresonator, **(b)** Ringresonator, **(c)** Kopplungsbereich von Stadionresonator und geradem Wellenleiter, **(d)** Ringresonator mit 80 nm großem NP.
- Abbildung 73** Beispiel für die Dimensionierung der Resonatoren mit Wellenleiterkopplung [Chem016].
- Abbildung 74** **links**: Gemessenes Einzelpartikel-Extinktionsspektrum (grüner Punkt: Anregungsspot) und Mikroskop-Aufnahme des Dot-Arrays, Umgebung Luft, Einzelpartikel-Größe $x=108$ nm, $y=131$ nm, $z=50$ nm; **rechts**: Gemessene Extinktionsspektren von NP-arrays, Einzelpartikel-Größe: **(1)** $x=y=96$ nm, $z=50$ nm; **(2)** $x=108$ nm, $y=131$ nm, $z=50$ nm; **(3)** $x=111$ nm, $y=135$ nm, $z=50$ nm; NP-Abstand: 1 μm , aufgenommen mit Mikrospektrometer und Ulbrichtkugel.
- Abbildung 75** Resonanzverschiebung bei Änderung der Umgebungsbedingungen, **schwarz**: Umgebung Luft $n=1$, **orange**: Umgebung Wasser $n=1.333$, **blau**: Umgebung Glukoselösung $n=1.345$.
- Abbildung 76** Literaturgegenüberstellung von erreichten Sensorempfindlichkeiten mit vergleichbaren Resonator-Strukturen.
- Abbildung 77** **(a)** Si_3N_4 Stadion-Resonator mit Wellenleiter und einem Au-NP (Durchmesser 80 nm) und einem Abstand zum Stadion von 150 nm; **(b)** Intensitätsverteilung im geraden Wellenleiter (Ring), mode 1: Polarisationsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche.
- Abbildung 78** **oben**: Intensitäts- und Feldverteilungen nach Platzierung eines Au-NP in die Nähe eines geraden Si_3N_4 -Wellenleiters, gap: 80 nm zwischen WL und NP Oberfläche (siehe

Abbildung 77), im Querschnitt und in Draufsicht für senkrecht und parallel polarisiertes Licht; (**links**) mode 1: Polarisationsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche, (**rechts**) mode 2: Polarisationsrichtung parallel zur Substratoberfläche. **unten**: Einfluss des NP auf das Feld im Wellenleiterstück in Abhängigkeit von der Wellenlänge für parallel und senkrecht polarisiertes Licht.

B. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich von Kristallitgröße und Orientierung aus XRD-Messungen in Abhängigkeit vom Sputterdruck, vor und nach dem Temperprozess (ohne Temperung (DT); getempert bei $T = 600^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{h}$); Sputterleistung $P = 300\text{ W}$.

Tabelle 2: Vergleich von Kristallitgröße und spezifischen Widerständen in Abhängigkeit vom Prozessdruck gemessen bei RT, ohne Temperung (DT); getempert bei $T = 600^{\circ}\text{C}$; Proben siehe Abbildung 37.

Tabelle 3: Analysierte REM-Aufnahmen nach dem Temperprozess aus Abbildung 45 durch das Bildverarbeitungsprogramm „OPTIMAS“.

Tabelle 4: Analysierte REM Bilder aus Abbildung 47 nach dem Temperprozess durch das Bildverarbeitungsprogramm „OPTIMAS“.

Tabelle 5: Sequenzen der DNA Nachweismoleküle

Tabelle 6: Gegenüberstellung von Q -Faktoren verschiedener Mikro-Resonator-Typen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die hilfreich und mit guten Ratschlägen zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Der große Zuspruch meiner Familie und von engagierten Kollegen war grundlegender Ansporn für mich, neue Themenfelder am Leibniz-IPHT auf der Grundlage meiner erworbenen Kenntnisse zu erschließen bzw. bisherige Themenkomplexe zu Neuem zu verbinden und daraus letztendlich diese Arbeit zu erstellen. Besonderer Dank gilt Prof. S. Krischok, meinem betreuenden Hochschullehrer an der TU Ilmenau, der mich bei der Einreichung dieser Dissertation an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät unterstützte. Danken möchte ich aber auch meinen ehemaligen und jetzigen Vorgesetzten der Forschungsabteilung Nanobiophotonik und der Arbeitsgruppe Photovoltaische Systeme am IPHT, die mir den Freiraum für das Verfolgen neuer Themen ließen.

Die vorliegende Dissertation muss nicht nur als Ergebnis meiner Suche nach neuen innovativen Methoden und Technologien sondern auch als Ergebnis einer fruchtbaren Teamarbeit verstanden werden. Damit sind nicht nur die Masterstudenten gemeint, die ich in den letzten Jahren betreute, sondern auch die Kollegen des Reinraumes, Dr. U. Hübner und Dr. G. Mayer, die mich bei Strukturierungsfragen unterstützten sowie die Mitarbeiter der Abteilung Analytische Instrumentalisierung, Frau C. Schmidt und Frau A. Dellith, die als Bediener der Analysetechnik für Nachschub an materialtechnischen Daten sorgten. Weiterhin gab es viele verlässliche Ansprechpartner wie Dr. J. Dellith, Dr. O. Stranik oder Dr. E. Kessler, die immer zu fachlichen Gesprächen bereit waren. Bei Frau A. Gawlik möchte ich mich speziell für die Zusammenarbeit hinsichtlich Beschichtungstechnologie und die kurzweiligen Mittagsrunden bedanken. Aber auch Herr A. Dathe und Herr D. Zopf unterstützten mich bei speziellen Messaufgaben zu Einzelpartikelstreulichtuntersuchungen. In dem von mir geleiteten Projekt Mikroresonatoren konnte mich Dr. M. Zeisberger mit der Simulationssoftware COMSOL und Frau A. Schwuchow mit speziellen faseroptischen Messaufbauten unterstützen. Zu nennen ist auch Prof. T. Pertsch (IAP, FSU), der die Simulationen zur Wellenausbreitung in Mikroresonatoren an seinem Institut mit Hilfe der dort vorhandenen FDTD-Methode ermöglichte. Die Zusammenarbeit und all diese Ergebnisse mündeten erfolgreich in Publikationen in einer Vielzahl von Fachzeitschriften. Hierbei gilt aber auch mein großer Dank den Studenten des IFK, AG Tieftemperaturphysik der FSU Jena und Herrn Dr. Volker Tympel, der bei messtechnischen Fragestellungen eine große Hilfe war und mich bei den Tieftemperaturmessungen unterstützte. Auch bei allen nicht explizit namentlich genannten Kollegen möchte ich mich für die fruchtbare Zusammenarbeit bedanken. Schlussendlich möchte ich diese Arbeit meinen Eltern widmen und meiner Familie besonders danken, ohne deren Ermutigung und Rückhalt während der Erstellung der vorliegenden Arbeit, diese Dissertation kaum möglich gewesen wäre.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Ausfertigung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Frau A. Dellith, Frau C. Schmidt (Leibniz IPHT Jena, Abteilung Instrumentelle Analytik), bei der Erstellung von REM-Bildern und XRD Spektren.
2. Dr. U. Hübner, Dr. G. Mayer (Leibniz IPHT Jena, Mikro-Nanotechnologie, Mikrosystemtechnik), bei der Strukturierung der Mikroresonatoren und der Si-Templates.
3. Frau A. Gawlik, Frau S. Anders (Leibniz IPHT Jena), bei der Herstellung von speziellen Matrixschichten (ALD, CVD).
4. AG Prof. T. Pertsch (Institut für angewandte Physik, FSU Jena), Rechnungen und Diskussion zur Partikelplasmonik und FDTD-Rechnungen zu planaren Mikroresonatoren.
5. Prof. M. Schmidt, Dr. M. Zeisberger, A. Schwuchow (Leibniz IPHT Jena), Unterstützung bei Simulationen und speziellen faseroptischen Experimenten, Diskussionen in dem von mir geleiteten institutsübergreifenden Projekt „Mikroresonatoren und NP“.
6. Dr. T. Zeuner (Leibniz IPHT Jena), bei der Durchführung von Experimenten in dem von mir initiierten Innovationsprojekt CRDS für die Bioanalytik.
7. A. Dathe, D. Zopf (Leibniz IPHT Jena, Nanobiophotonik), Unterstützung bei Einzelpartikelstreulichtmessungen.
8. Dr. C. Katzer, Dr. V. Tympel (AG Tieftemperaturphysik, FSU Jena), Schichtherstellung speziell STO und YBCO Schichten, TEM Untersuchungen, Tieftemperaturmessung.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorliegenden Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß §7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Lebenslauf

Gabriele Schmidl

Schulische Ausbildung

- 1980/1985 Studium der Physik an der Friedrich-Schiller Universität Jena, Spezialisierung auf dem Gebiet der Optik/Festkörperphysik, dünne optische Schichten, **Abschluss Diplom**
- 1968/1980 Schulausbildung, **Abschluss Abitur**

Berufliche Tätigkeiten und Erfahrungen

- seit 03/2017 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Leibniz Institut für Photonische Technologien (Leibniz-IPHT), Forschungsabteilung Funktionale Grenzflächen/Fotovoltaische Systeme
- 01/2009 – 02/2017 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Leibniz-IPHT, Forschungsabteilung Nanobiophotonik/AG Mikrosystemtechnik,
- 06/2006 – 12/2008 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Institut für Photonische Technologien Jena (IPHT), Abteilung Laserdiagnostik,
- 07/1999 – 06/2005 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Institut für Physikalische Hochtechnologie (IPHT), Bereich Angewandte Lasertechnik/Laserdiagnostik
- 1993 - 1996 **Tätigkeit** im Verein zur Förderung der Mathematik an Schulen und Universitäten e.V. mit Sitz an der Fakultät für Mathematik und Informatik der Universität Jena
- 09/1985 – 03/1989 **Wissenschaftlich technischer Mitarbeiter**, Carl-Zeiss Jena

Berufliche Weiterbildung

- 01/2006 - 04/2006 **Weiterbildung**, Jena, Internationales Projektmanagement
- 07/1998 – 06/1999 **Weiterbildung/Ausbildung Lasertechnik/Laserbearbeitung**, Zentrum für Bildung und berufliche Qualifizierung am Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH
- 1992 - 1993 **Praxisorientierte Weiterbildung für Akademiker**, Jena Betriebswirtschaft, Marketing, Steuern, Recht

Betreuer- und Gutachtertätigkeiten

1993-1996	Mitarbeit an der Mathematischen Fakultät im Verein Wurzel zur Förderung mathematisch begabter Schüler
WS 2008	Betreuung Forschungspraktikum, Studiengang LOT - Ernst-Abbe Hochschule Jena
SS 2008	Betreuung Forschungspraktikum, Studiengang LOT - Ernst-Abbe Hochschule Jena
SS 2011	Betreuung Bachelorarbeit, Studiengang LOT - Ernst-Abbe Hochschule Jena
WS/SS 2011/12	Betreuung Masterarbeit, Studiengang Werkstofftechnik - Ernst-Abbe Hochschule Jena
SS 2014	Betreuung Masterarbeit, Studiengang Werkstofftechnik - Ernst-Abbe Hochschule Jena
WS 2017	Betreuung Staatsexamensarbeit, FSU Jena

Gutachter Fachzeitschriften: Materials Letters, Optics Express und Nanoscale

Publikationen

Fachzeitschriften

- [Schm018] **G. Schmidl**, G. Jia, A. Gawlik, J. Kreuzsch, F. Schmidl, J. Dellith, A. Dathe, Z.-H. Lin, J.-S. Huang and J. Plentz, Fabrication of self-assembled spherical Gold Particles by pulsed UV Laser Treatment, Scientific Reports (revised version submitted **2018**)
- [Zeun014] T. Zeuner, W. Paa, **G. Schmidl**, D. Zopf, T. Henkel, A. Csáki, W. Fritzsche, Optical readout of a nanoparticle based sensor by cavity ring-down spectroscopy, Sensors and Actuators B 195 (**2014**) 352–358.
- [Li016] G. Li, D. Zopf, **G. Schmidl**, W. Fritzsche, O. Stranik, Concentric dot-ring metal nanostructures prepared by colloidal lithography, Appl. Phys. Lett. 109 (**2016**) 163101.
- [Schm013] **G. Schmidl**, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Höger, S. Anders, F. Schmidl, V. Tympel & F. Falk, CW-diode laser crystallization of sputtered amorphous silicon on glass, SiNx, and SiO₂ intermediate layers, J. Mater. Sci. (**2013**) 8:4177-4182.
- [Schm014] **Schmidl, G.**; Dellith, J.; Kessler, E.; et al., The influence of deposition parameters on Ti/Pt film growth by confocal sputtering and the temperature dependent resistance behavior using SiO_x and Al₂O₃ substrates, Appl. Surf. Sci. 313 (**2014**) 267-275.
- [Schm015] **G. Schmidl**, J. Dellith, N. Teller, G. Li, D. Zopf, A. Dathe, G. Mayer, U. Hübner, W. Fritzsche, Herstellung von strukturierten Metalloberflächen durch Template-Stripping, MikroSystemTechnik Kongress 2015 MEMS, Mikroelektronik, Systeme, Karlsruhe (**2015**) VDE VERLAG GMBH · Berlin · Offenbach
- [Schm015_1] **G. Schmidl**, J. Dellith, A. Dellith, N. Teller, D. Zopf, G. Li, A. Dathe, G. Mayer, U. Hübner, M. Zeisberger, O. Stranik, W. Fritzsche, Silicon template preparation for the fabrication of thin patterned gold films via template stripping, J. Micromech. Microeng. 25 (**2015**) 125005.
- [Schm015_2] **G. Schmidl**, J. Dellith, H. Schneidewind, D. Zopf, O. Stranik, A. Gawlik, S. Anders, V. Tympel, C. Katzer, F. Schmidl, W. Fritzsche, Formation and characterization of silver nanoparticles embedded in optical transparent materials for plasmonic sensor surfaces, Materials Science and Engineering B 193 (**2015**) 207–216.

- [Schm017] **G. Schmidl**, J. Dellith, N. Teller, A. Bochmann, S. Teichert, O. Stranik, A. Dathe, V. Tympel, F. Schmidl, E. Kessler, T. Wieduwilt, W. Fritzsche, Confocal sputtering of (111) orientated smooth gold films for surface plasmon resonance approaches, *Vacuum* 138 (2017) 55-63.
- [Chri011] S. Christke, C. Katzer, V. Grosse, F. Schmidl, **G. Schmidl**, W. Fritzsche, J. Petschulat, T. Pertsch, M. Rettenmayr, (2011) *Optical Materials Express* 1(5) 890.
- [Bern015] H. Bernhardt, R. Diener, P. Sungur, C. Katzer, **G. Schmidl**, U. Hübner, I. Uschmann, W. Fritzsche, F. Schmidl, Engineering crystalline Au nanoparticles of anisotropic shape in epitaxially grown high-index SrTiO₃, *J. Mater. Sci.* (2015) 50:5562–5570.
- [Katz012] C. Katzer, V. Grosse, F. Schmidl, P. Michalowski, **G. Schmidl**, R. Mueller, J. Dellith, C. Schmidt, J. Jatschka, W. Fritzsche, YBa₂Cu₃O_{7- δ} -matrix-induced in situ growth of plasmonic Au nanoparticles for biological sensor devices, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 1285–1295.
- [Nauj015] P. Naujok, C. Katzer, **G. Schmidl**, J. Jatschka, W. Fritzsche, F. Schmidl, Optical Characterization of YBa₂Cu₃O_{7- δ} Thin Film Modified Gold Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 340-345.
- [Schm009] **G. Schmidl**, W. Paa, W. Triebel, et al., Spectrally resolved cavity ring down measurement of high reflectivity mirrors using a supercontinuum laser source, *Appl. Optics* 48 (35) (2009) 6754-6759.
- [Schm009_1] **G. Schmidl**, D. Müller, W. Triebel & W. Paa, Fast measurement of fluorine distribution in doped fused silica by pulsed Raman scattering, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2009, 50 (4), 267–270.
- [Chem016] M. Chemnitz, **G. Schmidl**, A. Schwuchow, M. Zeisberger, U. Hübner, K. Weber and M.A. Schmidt, Enhanced sensitivity in single-mode Si₃N₄ stadium resonators at visible wavelengths, *Opt. Lett.* 41(22) (2016) 5377-5380.
- [Burk015] A. Burkert, D. Müller, S. Rieger, **G. Schmidl**, W. Triebel, and W. Paa, Formaldehyde preparation methods for pressure and temperature dependent LIF measurements, *Rev. Sci. Instrum.* (2015) 86(12):123109.
- [Talk015] Florian Talkenberg, Stefan Illhardt, György Zoltán Radnóczy, Béla Pécz, **Gabriele Schmidl**, Alexander Schleusener, Kadyrjan Dikhanbayev, Gauhar Mussabek, Alexander Gudovskikh, and Vladimir Sivakov, Atomic layer deposition precursor step repetition and surface plasma pretreatment influence on semiconductor–insulator–semiconductor heterojunction solar cell, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33, 041101 (2015); doi: 10.1116/1.4921726.

- [Schm012] **G. Schmidl**, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Höger, I. Sill, M. Steglich, F. Falk, G. Mayer, Sputtered amorphous silicon thin films for diode laser crystallization, F. Falk, G. Mayer, Materials Letters 67 (**2012**) 229–232.
- [Burk004] Burkert, A; Paa, W; **Schmidl, G**; et al., Investigation of droplet ignition under microgravity conditions using laser-based techniques - an overview, ACTA ASTRONAUTICA 55 (3-9), **2004**, 199-209.
- [Schm003] **Gabriele Schmidl**, Alfons Burkert und Wolfgang Triebel, Messsystem zur Bestimmung von Tropfengrößenverteilungen in dichten Kerosinsprays, tm 1/**2003**,20-24.

Tagungen (Vorträge/Poster)

- [Katz013] C. Katzer, M. Westerhausen, P. Naujok, H. Bernhardt, **G. Schmidl**, W. Fritzsche, A. Undisz, M. Drüe, M. Rettenmayr, F. Schmidl, Matrix induced in-situ growth of crystalline Au nanoparticles for photonic applications, Proc. of SPIE Vol. 8807 88070K-1, (**2013**), DOI: 10.1117/12.2024058.
- [Schm015] **G. Schmidl**, J. Dellith, N. Teller, G. Li, D. Zopf, A. Dathe, G. Mayer, U. Hübner, W. Fritzsche, Herstellung von strukturierten Metalloberflächen durch Template-stripping, MikroSystemTechnik Kongress (**2015**) MEMS, Mikroelektronik, Systeme, Karlsruhe (**2015**), VDE VERLAG GMBH · Berlin · Offenbach.
- [Zeun011] T. Zeuner, W. Paa, **G. Schmidl**, Ch. Mühlig, Spectrally resolved measurement of small optical losses by cavity enhanced spectroscopy techniques, SPIE Optical Metrology, München (**2011**).
- [Zeun011_1] T. Zeuner, W. Paa, C. Mühlig, **G. Schmidl**, T. Henkel, A. Csaki, Read-out of a nanoparticle based sensor system by Cavity Ring-Down spectroscopy, Cavity Enhanced Spectroscopy, Kingston (Canada) (**2011**).
- [Katz012_1] C. Katzer, P. Michalowski, M. Westerhausen, R. Diener, S. Christke, F. Schmidl, **G. Schmidl**, R. Mueller, W. Fritzsche, Matrix induced in-situ growth of crystalline Au nanoparticles, International Conference on Nanotechnology and Technology, Paris (France) (**2012**).
- [Schm014_1] **G. Schmidl**, T.Zeuner, W.Paa, D.Zopf, T.Henkel, A.Csaki, W.Fritzsche, Nanoparticle based Sensor combined with Microfluidics and Cavity ring down detection for Bioanalytics, 560. Heraeus Seminar, Taking Detection to the Limit – Biosensing with Optical Microcavities, Bad Honnef (**2014**).

- [Frit017] W. Fritzsche, D. Zopf, J. Jatschka, S. Thamm, A. Dathe, A. Csaki, M. Thiele, **G. Schmidl**, G. Li, O. Stranik, Parallelization of single nanoparticle biosensors, SPIE Optics and Optoelectronics, Prag (Czech Republic) **(2017)**.
- [Schm012_1] **G. Schmidl**, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Höger, F. Falk, C. Schmidt, F. Schmidl, Diode laser crystallized sputtered a-Si films as seed layer for polycrystalline Si solar cells, 8. ThGOT Thementage, 3. Optik-Kolloquium, Leipzig, **(2012)**.
- [Schm015_3] **G. Schmidl**, S. Dutz, M. Kielinski, G. Mayer, F. Simonte, J. Gescher und T. Henkel, Modulare Mikrofluidikplattform im Laboratory Disc-Format für die biosensorische Bestimmung von Propionsäure-Konzentrationen, Mikrosystemtechnik Kongress, Karlsruhe **(2015)**.

Patente

Titel: Mikrofluid-Durchflussküvette, Patentanmeldung: DE 10 2012 013 241 A1 – 27.12.2012

Titel: Anordnung und Verfahren für die Erfassung von Änderungen der optischen Weglänge in einem Nano-Kapillarkanal, Patentanmeldung: DE 10 2017 105 113.9 – 10.3.2017