

FACHHOCHSCHULE WIESBADEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
FACHBEREICH INGENIEURWISSENSCHAFTEN
STUDIENBEREICH PHYSIK

Chirale Plasmonik

Diplomarbeit

vorgelegt von
Matthias Tamm

durchgeführt am
Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Referent: Prof. Dr. Hans-Dieter Bauer
Koreferent: Dr.habil Maximilian Kreiter

Mainz, den 23. Juni 2008

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig unter der Anleitung des Referenten und Koreferenten durchgeführt und nur die angegebenen Referenzen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Mainz, den 23. Juni 2008

Abstract

In this work a method was demonstrated to create chiral metamaterials by colloidal lithography. Colloidal monolayers of polystyrene were etched with radio frequency plasma to reduce their diameter. This process has been optimized to obtain free standing colloids that retain their form and place. This method was used to create nano crescents by gold evaporation. Fabrication of double-layered structures was also demonstrated. The optical responses of these materials were characterized by UV-VIS spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	2
2.1	Nahfeldeffekte	2
2.2	Fernfeldeffekte	2
2.3	Kolloidlithographie	3
3	Theorie	4
3.1	Plasma	4
3.1.1	Trägerdichte und Ionisierungsgrad	4
3.1.2	Beweglichkeiten von Ladungsträgern	5
3.1.3	Kollektive Phänomene	5
3.1.4	Raumladungsschichten und Ströme auf Elektroden im Plasma	6
3.1.5	Gleichstrom-Entladungen	6
3.1.6	Hochfrequenz-Entladungen	7
3.2	Chiralität	8
3.3	Lineare Polarisierung von Licht	9
3.4	Elektromagnetische Wellen in Materie	10
3.5	Dielektrische Funktion von Gold	11
3.6	Oberflächenplasmonen an glatten Oberflächen	12
3.6.1	Feldreichweite der Oberflächenplasmonen	13
3.6.2	Propagationslänge der Oberflächenplasmonen	14
3.7	Effekte in Nanosicheln	14
4	Zielsetzung	16
5	Messtechnik	17
5.1	UV-VIS Spektroskopie	17
5.2	Rasterelektronenmikroskopie	18
5.3	Rasterkraftmikroskopie	19

6	Probenpräparation	21
6.1	Synthese von Kolloiden	21
6.2	Reinigung der Substrate	22
6.3	Funktionalisierung der Substrate	22
6.4	Herstellung der Kolloid-Monolagen	23
6.5	Ätzen der Monolagen	23
6.6	Gold-Bedampfung	24
6.7	Entfernung von Gold	24
6.8	Herstellung der Zwischenschicht	25
7	Plasmainduzierte Größenreduktion von Polystyrol-Kolloiden	27
7.1	Einleitung	27
7.2	Einstufige HF-Plasmabehandlungen	27
7.2.1	Sauerstoff-Plasma	27
7.2.2	Argon HF-Plasmen	29
7.2.3	Sauerstoff-Argon HF-Plasmen	29
7.3	Optimierung der Ätzprozesse	30
7.3.1	Zweistufige Plasmabehandlung	33
8	Herstellung der Nanosicheln	34
8.1	Herstellung und Analyse der Zwischenschicht	36
8.2	Herstellung der Nanosicheln auf Zwischenschicht	38
8.3	UV-VIS Messungen	39
	Literatur	46
9	Danksagung	47
10	Anhang	48

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der Ladungsfluktuationen an einer Oberfläche entlang der x-Achse und Feldabfall in unterschiedlichen Dielektrika.	12
---	--	----

2	Schematische Darstellung der zu erwartenden Moden.	14
3	UV/VIS/NIR-Messanordnung. Das Licht wird von einer Quelle auf einen Monochromator gerichtet und ein Strahl selektiert. Das Licht tritt durch die Probe und wird im Detektor gemessen. Zusätzlich kann ein Polarisator in den Strahlengang zwischen Schlitz und Probe gestellt und um definierte Winkel rotiert werden [1].	17
4	Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops. Die durch eine Glühkathode emittierten Elektronen werden durch eine Anode beschleunigt und an den Spulen fokussiert. Herausgeschlagene Sekundärelektronen stellen die Messgröße dar.	18
5	Schematische Darstellung eines Atomkraftmikroskops [2]. . .	20
6	Schematische Darstellung der Synthese von Kolloiden aus Polystyrol.	21
7	Schematische Darstellung des HF-Reaktors.	24
8	Reaktives Ionenstrahlätzen. In der Entladungskammer werden Ionen des Gases erzeugt. Diese werden durch ein Gitter in Richtung des Substrats beschleunigt [1].	25
9	Vergleich von unterschiedlichen Sauerstoffflüssen A) 5 sccm B) 10 sccm jeweils 190 Watt und 2 min.	27
10	Bildung von Ringen nach HF-Plasma aus Sauerstoff: 190 W, 10 sccm, 2 min.	28
11	Behandlung mit HF-Plasma aus Argon: 5 sccm, 190 W, A)4 min B)10 min C)12 min.	29
12	Ergebnisse nach einem Plasmagemisch.	30
13	Bildung von Ringen nach HF- Plasma aus Argon und Sauerstoff.	31
14	Wirkung von unterschiedlichen Gasparametern mit identischer Ätzzeit (2 min).	31
15	Aufnahme von Ätzreihen.	32
16	Zweistufige Plasmabehandlung. Dadurch Erhaltung von Kugelform und Lage.	33

17	Vergleich von 2 Chargen mit zweistufige Plasmabehandlung, $d_{\text{Koll}} = 180\text{nm}$, $t_{\text{Plasma}} = 30\text{sek}$, 5 sccm Ar, 1 sccm O ₂	34
18	Schematische Herstellung von Nanosicheln: 1) Isolierte Kolloide, 2) Bedampfen von Gold unter einem Winkel, 3) Ätzen von Gold, 4) Entfernen der Kolloide.	34
19	Herstellbare Strukturen durch Variation des Bedampfungswinkels A) 30° B) 40°.	35
20	Nicht entfernte Kolloide.	36
21	Untersuchung der Schichtdicke und Homogenität nach jeweils ein- und dreimaligem Aufschleudern.	37
22	AFM Aufnahmen. Aufnahme der Topographie nach jeweils ein- und dreimaligem Aufschleudern.	38
23	REM Aufnahmen von Nanosicheln als Doppelschicht mit einer Verdrehung von A) 0°, B) 45° und C) 45°.	39
24	Spektrum einer Schicht Nanosicheln ohne dielektrische Deckschicht.	40
25	Spektren von UV-VIS Messungen vor und nach Beschichtung mit Dielektrikum.	41
26	Spektren von UV-VIS Messungen an drei Proben mit jeweils zwei Lagen Nanosicheln. A, C, E, Erste Lage: Spektren mit unpolarisiertem Licht der Proben mit einer eingedeckten Lage Nanosicheln; A, C, E, Zweite Lage: Spektren mit unpolarisiertem Licht der Proben mit zwei Lagen Nanosicheln (letztetere eingedeckt); B, D, F: Spektren mit polarisiertem Licht der Proben mit zwei Lagen Nanosicheln (letztetere eingedeckt).	42

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Diplomarbeit wird die Entwicklung chiraler Metamaterialien beschrieben. Es handelt sich um periodische Anordnungen nanoskopischer sichelförmiger Objekte aus Metall in drei Dimensionen. Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Größenreduktion von Polystyrol Kolloiden. Hierbei wurde eingehend auf die Wirkung von Hochfrequenz-Plasmen auf Polystyrol Kolloiden eingegangen. Die plasmainduzierte Größenreduktion wurde so optimiert, dass die vorliegende Ordnung und Kugelform weitestgehend erhalten bleibt, und eine minimale Reaktivität gegenüber dem Substrat aufweist. Ausgehend hiervon konnten isolierte Kolloide als Maske für Lithographie verwendet werden, um Nanosicheln aus Gold mit bisher unerreichten Packungen herzustellen. Dies stellt den zweiten Teil der Experimente dar. Nach dem Eindecken der Nanosicheln mit einer ca. 30 nm dicken dielektrischen Schicht war es möglich, die Prozedur zu wiederholen. Der Herstellungsprozess erlaubt, die Ausrichtung der Nanosicheln in jeder Lage festzulegen. Das Ensemble zeigt optische Resonanzen, die von denen der isolierten Hörnchen-Strukturen leicht abweichen, was sich zum Teil durch Kopplung der Einzelresonatoren und zum Teil durch die Einbettung in ein hochbrechendes Medium erklären lässt.

2 Einleitung

2.1 Nahfeldeffekte

Metallische Strukturen in der Größenordnung und unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts zeigen plasmonische Resonanzen. Diese Resonanzen hängen von der Größe [3] der Partikel ab. Nanostrukturen mit Ecken und Kanten bilden bei elektromagnetischer Anregung hohe Nahfelder. Veränderungen der Form [4] und Umgebung [5] rufen spektrale Verschiebungen der Resonanzen hervor. Diese Strukturen können als Antennen betrachtet werden, da sie einfallende elektrische Felder lokal um mehrere Größenordnungen verstärken. Diese Eigenschaft kann für unterschiedliche Anwendungen genutzt werden, wie Oberflächen-Verstärkte Ramanspektroskopie [6], Plasmonen-verstärkte Fluoreszenzspektroskopie [7] [8], chemische und biologische Sensorik [9] und Nahfeldmikroskopie [10].

2.2 Fernfeldeffekte

Nanostrukturierte Objekte aus Metall zeigen auch im Fernfeld außergewöhnliche Effekte. Die Anordnung mehrerer dieser Objekte zu einem effektiven Medium kann zu gemittelten dielektrischen Eigenschaften führen, die in der Natur nicht vorkommen (Metamaterial). Negative Brechzahlen [11], Superlinsen [12], chirale Metamaterialien [13] und elektromagnetische Hüllen [14] sind die prominentesten Beispiele. Eine Anforderung für die Herstellung von Metamaterialien ist, dass die Größe und Form der Nanostrukturen reproduzierbar und gezielt einstellbar sein sollen. Hierzu wurde erfolgreich Elektronenstrahlolithographie eingesetzt. Diese Methode durchbricht die Begrenzung der optischen Lithographie, indem Strukturen mit fokussierten Elektronenstrahlen hergestellt werden [15]. Mit fokussiertem Ionenstrahlätzen konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden [16]. Aufgrund des zeitlichen und finanziellen Aufwands eignen sich diese zwei Methoden jedoch nicht für die Massenproduktion.

2.3 Kolloidlithographie

Kolloidlithographie bietet einen hervorragenden Ausgangspunkt für Metamaterialien. Hierbei werden Kolloide als Maske für Strukturierungsprozesse verwendet. So konnten bisher mit allein stehenden Kolloiden Scheiben [17], Ringe [4], und sichelförmige Metallstrukturen [18] hergestellt werden, die sämtlich optische Resonanzen zeigen.

Anstelle von allein stehenden Kolloiden wurden auch hexagonal dichtest gepackte Monolagen als Maske verwendet und durch deren Zwischenräume Metall aufgedampft [19]. Diese Methode wurde im Laufe der Jahre optimiert [20] [21] [22]. Hexagonal dicht gepackte Monolagen konnten auch auf Goldschichten aufgebracht werden. Durch reaktives Ionenstrahlätzen konnten Nanoscheiben mit hoher Oberflächendeckung hergestellt werden [23].

3 Theorie

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den grundlegenden Aspekten, die zum Verständnis dieser Arbeit nötig sind. In Kapitel 2.1 werden Methoden zur Erzeugung von Gasentladungen vorgestellt um das Verhalten von Teilchen in Plasmen näher zu bringen. Wie es zu linearen Polarisationen kommen kann, wird in Kapitel 2.3 dargestellt. Die Ausbreitung von Licht in Materie wird in Kapitel 2.4 anhand der klassischen Elektrodynamik beschrieben. Die Propagation von Licht in Materie wird von deren Materialeigenschaften bestimmt, welche zur Lösung der Maxwell-Gleichungen herangezogen werden. Wechselwirkungen von Gold mit Licht wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Eine Definition der dielektrischen Funktion von Gold findet in Kapitel 2.5 statt. Auf Effekten an Grenzflächen zwischen Gold und Dielektrikum wird in Kapitel 2.6 eingegangen. Zu guter Letzt werden die in Nanosicheln aus Gold auftretenden Effekte in Kapitel 2.7 erklärt.

3.1 Plasma

Ein Plasma ist ein quasineutrales Gemisch aus freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen eines Gases. Diese Teilchen befinden sich untereinander in ständiger Wechselwirkung. Die Erzeugung von Niederdruckplasmen ($p < 100 \text{ Pa}$) beruht auf der Ionisation von Gasen durch Elektronenstoß. Zur Anregung von Plasmen wurden in diesem Kapitel zwei Methoden verwendet, welche neben den grundlegenden Effekten im folgenden erklärt werden. Eine umfangreichere Abhandlung der Thematik kann in [24] nachgelesen werden.

3.1.1 Trägerdichte und Ionisierungsgrad

Wenn das Plasma pro Volumeneinheit n_e Elektronen und n_i einfach positiv geladene Ionen enthält, so lautet die Bedingung der Quasineutralität $n_e = n_i \equiv n$. Hierbei bezeichnet n die Trägerdichte, also die Anzahl der Trägerpaare pro m^{-3} . Übliche Werte betragen bei einer Glimmentladung $n = 10^{14} \dots 10^{17} \text{ m}^{-3}$.

Der Ionisierungsgrad α ist durch

$$\alpha = \frac{n}{n + n_n} \quad (1)$$

definiert, wobei n_n die Anzahldichte der Neutralteilchen bedeutet.

3.1.2 Beweglichkeiten von Ladungsträgern

Die Beweglichkeit μ ist durch das Verhältnis der Driftgeschwindigkeit v_{dj} eines Ladungsträgers j zur elektrischen Feldstärke E definiert: $v_{dj} = \mu_j E$. Wenn die Frequenz ν_j der unelastischen Stöße des Ladungsträgers so groß ist, dass seine Driftgeschwindigkeit klein gegen seine thermische Geschwindigkeit ist, so gilt:

$$\mu_j = \frac{e}{m_j \nu_j}, \quad (2)$$

wobei m_j die Masse des Ladungsträgers und e die Elementarladung ist. Die Beweglichkeit ist wegen $m_e \ll m_i$ bedeutend größer als die der Ionen.

3.1.3 Kollektive Phänomene

Die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern führen zu einem kollektiven Verhalten des Plasmas. Drei Kenngrößen sind hierbei von Bedeutung: Debye-Länge, Plasmafrequenz, Kritischer Ionisationsgrad.

Die Debye-Länge

$$l_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ist ein Maß für die Reichweite der Coulomb-Kräfte im Plasma. Sie ergibt sich aus der Bedingung, dass im Abstand l_D vom Ort eines Ladungsträgers dessen Coulombfeld durch der anderen Ladungsträger abgeschirmt ist. Innerhalb einer Kugel vom Radius l_D um ein geladenes Teilchen ist die Bedingung der Quasineutralität gestört. Ein Plasma kann nicht in einem Raum mit Abmessungen kleiner als l_D existieren.

Die Plasmafrequenz

$$\nu_P = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}, \quad [s^{-1}] \quad (4)$$

ist die Frequenz, mit der die Elektronen als Ensemble gegenüber den als ruhend vorausgesetzten Ionen Plasmaschwingungen ausführen. Letztere können sich ausbilden, wenn ν_P groß gegen die Frequenz ν_{ea} unelastischer Stöße der Elektronen gegen Neutralteilchen ist.

Der Kritische Ionisationsgrad

$$\alpha_c \approx 1,8 \cdot 10^{16} \sigma_{ea}(m^2)[kT_e(eV)]^2 \quad (5)$$

erlaubt eine Aussage darüber, ob Elektron-Atom-Stöße (ν_{ea}) oder Elektron-Elektron-Stöße (ν_{ee}) dominieren. Je nachdem, ob $\alpha < \alpha_c$ ist $\nu_{ee} < \nu_{ea}$ oder $\alpha > \alpha_c$ ist $\nu_{ee} > \nu_{ea}$

3.1.4 Raumladungsschichten und Ströme auf Elektroden im Plasma

Wird eine nicht leitende Wand in das Plasma gebracht, so lädt sie sich gegenüber diesem negativ auf. Die Rate, mit der die Elektronen auftreffen, ist nämlich höher als die der Ionen. Später folgende Elektronen werden von der Wand abgestoßen, und die Ionen angezogen. Daher werden das Potential, die Ladungsträgerdichten und die Teilchengeschwindigkeiten in der Nähe von Wänden und Elektroden gegenüber dem ungestörten Plasma verändert.

3.1.5 Gleichstrom-Entladungen

Bei dieser Methode werden die von einer Kaltkathode (ungeheizte Kathode) emittierten Elektronen in einem elektrischen Gleichfeld beschleunigt. Wird die Spannung erhöht und erreicht die Durchbruchsspannung (U_b), so zündet das Plasma.

Die aus dem Feld aufgenommene Energie der Elektronen reicht zur Ionisation von Atomen aus. Da bei jedem Ionisierungsakt ein Elektron frei wird und auch dieses aus dem Feld Energie aufnehmen und andere Atome ionisieren kann, bildet sich eine Elektronenlawine. Diese nimmt entlang des Feldes exponentiell an Intensität zu, wobei der Ionisierungskoeffizient eine Funktion des Verhältnisses der elektrischen Feldstärke E zum Druck p ist.

Die entstandenen positiven Ionen treffen auf die Kathode auf und lösen neue Elektronen aus. Mit der Ausbeute Gamma (γ) wird die Elektronenausbeute pro eintreffendem Ion beschrieben, üblich ist $\gamma = 0,1$. Auf diese Weise wächst der Entladungsstrom rasch an. Die Entladung brennt selbstständig, wenn die an der Kathode startenden Elektronen gerade so viele Ionen erzeugen, dass diese an der Kathode gleich viele Elektronen wie zuvor auslösen (Townsend-Kriterium). Dies erfolgt bei der Durchbruchsspannung U_b bei gegebenem Gas und Elektrodenmaterial erweist sich dies als Funktion des Produktes aus Druck p und Elektrodenabstand d .

Mit steigender Stromstärke wird die Ionisation begünstigt. Dadurch sinkt die Spannung U gegenüber der Durchbruchspannung U_b , und es wird der Bereich der normalen Glimmentladung durchlaufen. Hierbei sind die Spannung U und die Stromdichte j konstant. Die Bedeckung der Elektrodenfläche ist der Stromstärke proportional. Eine Erhöhung der Stromstärke bei vollständiger Bedeckung der Elektrode führt zur anomalen Glimmentladung. In der Glimmentladung bildet sich eine durch den Zustand der Quasineutralität gekennzeichnete Plasmasäule aus. Diese liegt gegenüber der Kathode auf positivem Potential. Der steile Potentialanstieg im Kathodendunkelraum wird durch eine positive Raumladung verursacht. Hier erhalten die Elektronen die zur Ionisation erforderliche Energie.

3.1.6 Hochfrequenz-Entladungen

Zur Hochfrequenz-Plasmaerzeugung (HF) erhalten die Elektronen die zur Ionisation erforderliche Energie durch ein anliegendes HF-Feld. Das HF-Feld wird entweder induktiv als Wirbelfeld oder Kapazitiv über zwei Elektroden zugeführt. Letzteres kann entweder innerhalb des Vakuumgefäßes oder außerhalb einer dielektrischen Gefäßwand angeordnet sein. In einer HF-Entladung fließen nur Verschiebungsströme, dadurch können die Elektroden durchaus mit Isolatoren belegt sein. Dadurch ist mit dieser Technik, im Gegensatz zu DC-Entladungen, folgendes möglich:

- Aus nichtleitenden Stoffen durch Sputtern oder Ionenplattieren Schichten zu erzeugen

- Reaktive Plasmaprozesse auszuführen, bei denen isolierende Schichten auf den Elektroden entstehen (Plasma-aktiviertes CVD, Plasmapolymerisationen)
- Nichtleitende Schichten durch Plasmaätzen abzutragen

Das Sputtern in einer HF-Gasentladung funktioniert folgenderweise: das Target T ist über eine Kapazität mit dem Pol einer HF-Quelle verbunden, die metallische Gegenelektrode ist geerdet. Während einer positiven Halbwelle erreichen aufgrund ihrer Beweglichkeit viel mehr Elektronen das Target, als Ionen bei einer negativen Halbwelle. Die Bedingung der Quasineutralität verlangt jedoch, dass auf eine gleichstrommäßig isolierte Elektrode im zeitlichen Mittel ebenso viele Elektronen wie Ionen einströmen. Da dies nicht zutrifft bildet sich am Target eine negative Gleichspannungsaufladung relativ zum Plasma. Im stationären Zustand kann der Betrag der DC-Biasspannung U_T bei geeignetem Anpassungsnetzwerk nur wenig kleiner sein als die Amplitude des HF-Spannungsabfalls zwischen Plasma und Target. Die Frequenz der HF-Spannung wird so hoch gewählt (13,56 MHz), dass die Ionen diese zeitlichen Variationen nicht folgen können, sondern nur die Elektronen. Es fließen dann also fast während der ganzen HF-Periode Ionen zum Target. Nur in einem kurzen Zeitabschnitt, in dem das Target positiv gegenüber dem Plasma ist, fließt ein relativ hoher Elektronenstrom. Das Target wird also praktisch kontinuierlich mit Ionen bombardiert. Visuell scheint die Entladung wie eine Gleichstromentladung mit einem Dunkelraum, d. h. einer positiven Raumladungsschicht über jeder Elektrode.

3.2 Chiralität

Chiralität bezeichnet den Sachverhalt, dass eine Struktur oder ein Körper mit seinem Spiegelbild nicht in Deckung gebracht werden kann. Als einfaches Beispiel seien die Hände eines Menschen betrachtet. Werden diese übereinander gelegt, so können sie nicht durch Drehung in Deckung gebracht werden.

3.3 Lineare Polarisation von Licht

Licht kann als eine transversale elektromagnetische Welle betrachtet werden [25]. Das elektrische Feld oder die optische Schwingung liegt in der sogenannten Schwingungsebene, welche den elektrischen Feldvektor \vec{E} und den Propagationsvektor \vec{k} in Ausbreitungsrichtung enthält. Zur Beschreibung von linearer Polarisation werden zwei harmonische, linear polarisierte Lichtwellen gleicher Frequenz, die sich durch denselben Raumbereich in dieselbe Richtung bewegen ($\vec{k} \parallel \hat{e}_z$) aufgeschrieben:

$$\vec{E}_x(z, t) = \hat{e}_x E_{0x} \cos(k_z z - \omega t) \quad (6)$$

$$\vec{E}_y(z, t) = \hat{e}_y E_{0y} \cos(k_z z - \omega t + \epsilon) \quad (7)$$

Hier beschreibt ϵ den relativen Phasenwinkel zwischen den beiden Wellen. Die resultierende optische Welle ist die vektorielle Summe der beiden zueinander senkrecht stehenden Wellen:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_x(z, t) + \vec{E}_y(z, t). \quad (8)$$

Ist $\epsilon = 0$ oder ein ganzzahliges Vielfaches von $\pm 2\pi$, so sind die Wellen in Phase. In diesem Fall wird Gleichung (8) zu:

$$\vec{E} = (\hat{e}_x E_{0x} + \hat{e}_y E_{0y}). \quad (9)$$

Die resultierende Welle hat dann eine feste Amplitude ($\hat{e}_x E_{0x} + \hat{e}_y E_{0y}$), sie ist also linear polarisiert. Das E-Feld durchläuft einen vollständigen Schwingungszyklus, während die Welle längs der z-Achse eine Wellenlänge voranschreitet. Ist ϵ ein ungeradzahliges Vielfaches von $\pm\pi$, so sind die Wellen außer Phase.

$$\vec{E} = (\hat{e}_x E_{0x} - \hat{e}_y E_{0y}) \cos(kz - \omega t). \quad (10)$$

Diese Welle ist wieder linear polarisiert, die Schwingungsebene wurde jedoch gedreht.

3.4 Elektromagnetische Wellen in Materie

Zur Beschreibung von Licht in Materie werden die Maxwell'schen Gleichungen vorgestellt [26]. Im isotropen und homogenen Medium lauten sie:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (11)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (12)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (13)$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 0 \quad (14)$$

Hierbei beschreibt \vec{E} das elektrische Feld, \vec{B} die magnetische Induktion, \vec{H} die elektrische Feldstärke und \vec{D} die dielektrische Verschiebung. Diese Gleichungen lassen sich erst dann lösen, wenn \vec{D} und \vec{H} als Funktion von \vec{E} und \vec{B} bekannt sind. Diese Zusammenhänge werden durch die Materialgleichungen ausgedrückt. Es sei angedeutet, dass diese Zusammenhänge nicht zwingend einfach sind und von der Vorgeschichte des Materials (z. B. Hysterese) abhängen können. Außerdem können sie nichtlinear sein. In unserem Fall wird ein lineares Verhalten des Materials angenommen. Mit dieser Annahme verknüpft die dielektrische Funktion ϵ den Zusammenhang zwischen \vec{D} und \vec{E}

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}. \quad (15)$$

Hierbei beschreibt $\epsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion und ϵ_0 die Permittivität in Vakuum. Analog dazu der Zusammenhang zwischen \vec{B} und \vec{H}

$$\vec{B} = \mu_0 \mu(\omega) \vec{H} \quad (16)$$

Wobei μ die magnetische Permeabilität und μ_0 die Permeabilität im Vakuum darstellen. Bei Betrachtung von homogenen und isotropen Medien, können die Maxwell-Gleichungen als Funktionen der Zeit und des Orts gelöst und als ebenen Wellen dargestellt werden.

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \Re \left(\vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)} \right) \quad (17)$$

$$\vec{H}(\vec{x}, t) = \Re \left(\vec{H}_0 \cdot e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)} \right) \quad (18)$$

In beiden Gleichungen ist die vollständige Information enthalten und eine Darstellung kann von der anderen mithilfe von folgenden Beziehungen berechnet werden:

$$\vec{E}_0 = \frac{1}{\mu\mu_0\omega} \cdot \vec{k} \times \vec{H}_0 \quad (19)$$

$$\vec{E}_0 = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0\omega} \cdot \vec{k} \times \vec{H}_0 \quad (20)$$

Aus den Maxwell-Gleichungen wird ersichtlich, dass bei einer gegebenen Kreisfrequenz der Betrag von \vec{k} durch die Dispersionsrelation festgelegt wird.

$$\frac{\omega^2}{|\vec{k}|} = \frac{1}{\mu\mu_0\epsilon\epsilon_0} = \frac{c^2}{n^2} \quad (21)$$

Mit c als Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und n als Brechungsindex. In nichtmagnetischen Medien ($\mu = 1$) ergibt sich

$$|\vec{k}| = \omega \cdot \sqrt{\epsilon\epsilon_0\mu_0} = k_0 \cdot \sqrt{\epsilon} = k_0 \cdot n \quad (22)$$

Eine Darstellung durch die Wellenlänge ist jedoch anschaulicher

$$\lambda = \frac{2 \cdot \pi}{|\vec{k}|}. \quad (23)$$

3.5 Dielektrische Funktion von Gold

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird die Wechselwirkung von Licht mit Goldstrukturen gemessen. Zur Beschreibung der optischen Antwort von isotropen und homogenen Materialien ist eine Definition der dielektrischen Funktion [27] $\epsilon(\omega)$ vonnöten.

Hier werden zwei Klassen von Materialien mit unterschiedlichen ϵ vorgestellt: Metalle und Dielektrika.

Im Dielektrikum sind die Elektronen stark an den Kern gebunden. Hier nimmt ϵ kleine positive Werte an. Metalle hingegen verfügen über quasi-freie Elektronen, deren Antwort auf ein externes elektrisches Feld über das Drude-Modell genähert werden kann.

Die optische Antwort ist abhängig von der anregenden Wellenlänge. Daher

wird die dielektrische Funktion von Metallen als Funktion der Frequenz des anregenden elektrischen Feldes dargestellt.

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} \quad (24)$$

Mit der Relaxationszeit τ , und der Plasmafrequenz ω_p gegeben durch

$$\omega_p = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}. \quad (25)$$

Mit der Elektronendichte n_e , Elementarladung e und der effektiven Elektronenmasse m_e . Für Gold gilt $\tau = 1,4 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$ und $\omega_p = 1,22 \cdot 10^{16} \text{s}^{-1}$.

3.6 Oberflächenplasmonen an glatten Oberflächen

An einer Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum kann es zu kollektiven Oszillationen des quasi-freien Elektronengases im Metall kommen [28]. Die Frequenz ω dieser Oszillationen hängt vom Vektor k_x ab und zeichnet sich durch die Dispersionsrelation $\omega(k_x)$ aus. Diese Ladungsfluktuationen

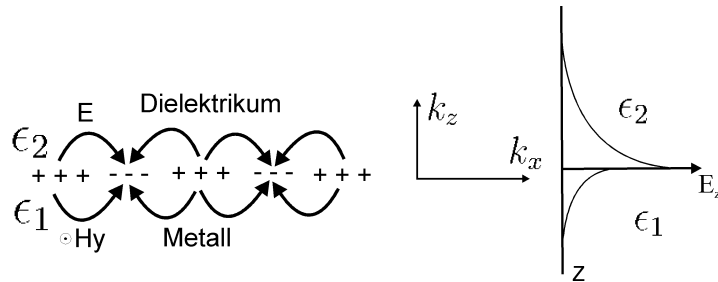


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Ladungsfluktuationen an einer Oberfläche entlang der x -Achse und Feldabfall in unterschiedlichen Dielektrika.

treten mit transversalen und longitudinalen elektromagnetischen Feldern in Erscheinung, welche bei $|z| \rightarrow \infty$ gegen Null tendieren (s. Abb. 1). Wie bei Oberflächenwellen typisch ist, hat das Feld ihr Maximum an der Grenzfläche ($z = 0$) und fällt exponentiell in beiden Medien ab. Die Feldverteilung wird durch

$$E = E_0^\pm e^{+i(k_x x \pm k_z z - \omega t)} \quad (26)$$

Beschrieben. Wobei + für $z \geq 0$ und - für $z < 0$ stehen und k_z der imaginäre Wellenvektor ist, was den exponentiellen Abfall des Feldes E_z hervorruft. Der Wellenvektor k_x liegt parallel zur x-Achse und ist durch $k_x = 2\pi/\lambda_P$ definiert. Hierbei beschreibt λ_P die Wellenlänge der Plasmaoszillation. Durch einsetzen der Feldverteilung von $\vec{H}(x, z)$ in die Helmholtzgleichung kann folgender Ausdruck erhalten werden:

$$k_{zi} = \left[\epsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_x^2 \right]^{1/2} \quad (27)$$

λ_0 steht für die anregende Wellenlänge und die Indizes beziehen sich auf 1: Gold und 2: Luft. Die Abhängigkeit von x führt zu

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left(\frac{\epsilon_1(\lambda_0) \epsilon_2}{\epsilon_1(\lambda_0) + \epsilon_2} \right)^{1/2}. \quad (28)$$

Wenn reelle ω und ϵ_2 angenommen werden, folgt ein komplexer Wellenvektor k_x .

$$k_x = k'_x + ik''_x, \text{ mit} \quad (29)$$

$$k'_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (30)$$

$$k''_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\epsilon''_1}{2(\epsilon'_1)^2} \quad (31)$$

3.6.1 Feldreichweite der Oberflächenplasmonen

Die Wellenvektoren k_{z1} und k_{z2} sind überwiegend imaginär, da $\omega/c < k_x$ und $\epsilon_1 < \epsilon_2$ sind. Wie vorher erwähnt wurde nimmt die Amplitude des Oberflächenplasmons exponentiell ab wegen $\exp(-|k_{zi}| |z|)$. Die erreichbare Tiefe bis das Feld auf $1/e$ abfällt wird durch \hat{z}_i beschrieben.

$$\text{InMedium } \epsilon_1 : \quad \hat{z}_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon'_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1'^2} \right)^{1/2} \quad (32)$$

$$\text{InMedium } \epsilon_2 : \quad \hat{z}_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon'_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2^2} \right)^{1/2} \quad (33)$$

3.6.2 Propagationslänge der Oberflächenplasmonen

Die Intensität der Oberflächenplasmonen, welche entlang einer Oberfläche propagieren, nimmt exponentiell ab. Die Länge L_i nach der die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist wird durch folgende Beziehung beschrieben.

$$L_i = (2k_x'')^{-1} \quad (34)$$

3.7 Effekte in Nanosicheln

Wie bereits erwähnt wurde, können die quasi-freien Elektronen in metallischen Strukturen der Größenordnung und unterhalb der Wellenlänge resonant angeregt werden. Die Resonanzen von Nanosicheln lassen sich folgenderweise verstehen: vor- und rücklaufende Elektronen bilden stehende Wellen bei Erfüllung der Resonatorbedingungen [18]. Bei Betrachtung eines Stabs können Resonanzen auftreten wenn folgende Bedingung

$$n \frac{\lambda_s}{2} = L \quad (35)$$

erfüllt wird. Hier beschreibt n die Ordnung der Resonanz, L die Länge der Struktur und λ_s die Wellenlänge der von der Geometrie unterstützten Mode. Die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen sind jedoch keine rechteckigen

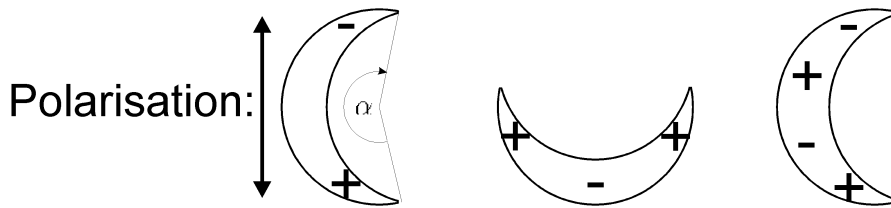


Abbildung 2: Schematische Darstellung der zu erwartenden Moden.

Stäbe, daher ist die Beschreibung komplexer. Die Länge einer Nanosichel kann durch folgender Beziehung

$$l_{Koll} = \frac{d_{Koll}}{2} \cdot \alpha \quad (36)$$

beschrieben werden. Wobei d_{Koll} für den Durchmesser der Maske steht und α der in Abb. 2 dargestellte geometrische Parameter ist. Wenn die Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{k})$ für die geführten Moden im betrachteten Wellenlängenbereich linear ist, wird eine konstante Anzahl von λ_{res}/l_c erwartet.

4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist das Erstellen von Doppellagen aus Nanosicheln mit hoher Packungsdichte und Ordnung mittels Kolloidlithographie. Als Ausgangsmaterial dienen Monolagen aus Polystyrol, welche gezielt in ihrem Durchmesser reduziert werden sollen. Dabei sollen die Kolloide sowohl ihre Kugelform als auch ihre Lage behalten. Bei Herstellung von Nanosicheln anhand von reduzierten Kolloiden erhalten die Strukturen eine definierte Ausrichtung. Diese Ausrichtung soll in jeder erzielten Lage durch definierten Winkeln variiert und auf Resonanzen untersucht werden.

5 Messtechnik

5.1 UV-VIS Spektroskopie

Die Extinktion wurde mit einem Spektrometer gemessen (UV/VIS/NIR Spektrometer: Lambda 900, Perkin Elmer, Boston USA). Abb. 3 zeigt den prin-

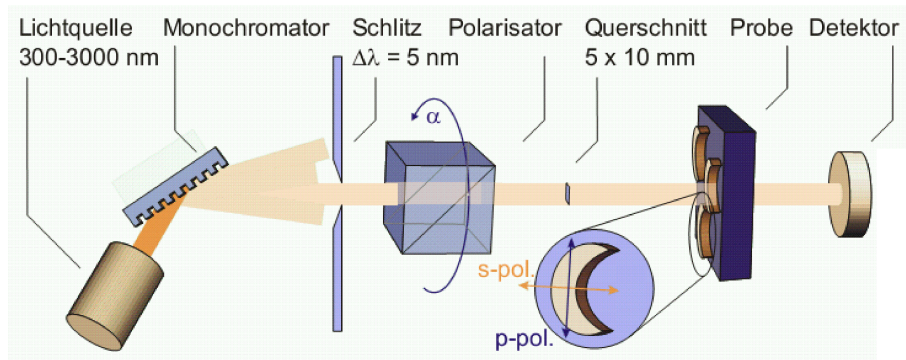


Abbildung 3: UV/VIS/NIR-Messanordnung. Das Licht wird von einer Quelle auf einen Monochromator gerichtet und ein Strahl selektiert. Das Licht tritt durch die Probe und wird im Detektor gemessen. Zusätzlich kann ein Polarisator in den Strahlengang zwischen Schlitz und Probe gestellt und um definierte Winkel rotiert werden [1].

ziellen Aufbau. Dabei wird die Transmission $T = I/I_0$ von transparenten Proben BK7 gemessen. Ein Monochromator fährt das Lichtspektrum durch. Ein zusätzlicher Glan-Thompson-Polarisator kann in den Strahlengang zwischen Schlitz und Probe gestellt werden, um die Polarisation des einfallenden Lichts zu definieren. Über eine Software wird das Spektrometer angesteuert und ausgelesen. Dabei lassen sich der Monochromator und der Winkel α des Polarisators automatisiert durchfahren. Hauptstrahl und Referenzstrahl werden automatisch ausgewertet. Zunächst wird das Extinktionsspektrum mit unpolarisiertem Licht gemessen, d. h. ohne Polarisator. Das gemessene Signal setzt sich aus der Lichtintensität der Lampe und den durch die optischen Elemente verursachten Änderungen zusammen. Daher wurde zunächst das Spektrum eines gereinigten Substrates als Referenz aufgenommen und das Spektrum hierauf normiert.

5.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der geätzten Kolloide wurde Rasterelektronenmikroskopie (Gemini 1530, LEO) eingesetzt. In Abb. 4 ist das Grundprinzip in schemati-

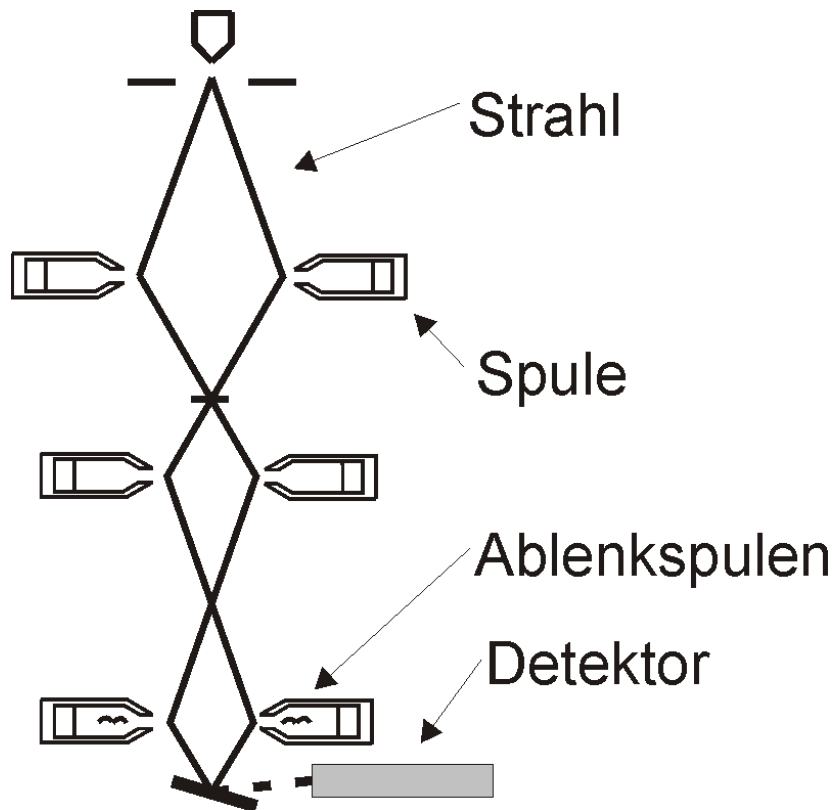


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops. Die durch eine Glühkathode emittierten Elektronen werden durch eine Anode beschleunigt und an den Spulen fokussiert. Herausgeschlagene Sekundärelektronen stellen die Messgröße dar.

scher Weise gezeigt. Im obersten Bereich des Mikroskops befindet sich eine Elektronenkanone. Sie besteht aus einer Glühkathode und einer um die Spannung U beschleunigenden Anode. Der typische Bereich von U beträgt zwischen einigen hundert Volt bis zur Größenordnung 50 kV. Die wesentliche Voraussetzung der Elektronenmikroskopie kann in der Entwicklung von magnetisch fokussierenden Linsen gesehen werden. Diese Linsen bestehen im Wesentlichen aus einem durch eine Spule erregten Magnetringkern,

der in seinem zentralen Bereich ein inhomogenes Magnetfeld generiert. Die unterste Magnetlinse enthält zwei Paare von Zusatzspulen, die eine Magnetfeldkomponente in horizontaler Richtung aufbauen. Damit kommt es im Sinne von Lorentz-Kräften zu einer Strahlablenkung. Diese Eigenschaft in Kombination mit sägezahnförmigen Spulenströmen erlaubt eine rasterförmige Abtastung der Probe. Durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit der zu analysierenden Probe entstehen Sekundärelektronen, welche die Messgröße darstellen. Diese werden über ein positiv geladenes Gitter an einen Detektor geleitet. Als Ausgangssignal entsteht ein elektrisches Signal. Seine Höhe ist der Zahl der emittierten Sekundärelektronen proportional. Der sich verändernde Momentanwert bei der Rasterung wird zur Herstellung des xy-gesteuerten Bildpunktes einer Bildröhre verwendet. Die erzielte Vergrößerung lässt sich über Regelung der Spulenströme verändern. Hierbei ist der Vergrößerungsfaktor dem Strom verkehrt proportional. Die Auflösung wird jedoch durch den Strahldurchmesser begrenzt. Weiteres kann in [29] nachgelesen werden.

5.3 Rasterkraftmikroskopie

Zur Analyse der Topographie wurde Rasterkraftmikroskopie eingesetzt (Dimension 3100, Veeco).

Der Grundgedanke besteht darin, die oberflächlichen Atomen der untersuchten Probe mittels einer Sonde nachzuweisen, die selbst aus einem Einzelatom besteht. Sie nutzt die mechanische Kraftwirkung zwischen Spitze und Probe, wobei zwei Fälle unterscheidbar sind:

- Anziehende Van der Waals'sche Kräfte, die bei atomaren Abständen d vorherrschen.
- Abstoßende Kräfte, die bei geringem Abstand vorherrschen und sich damit plausibel machen lassen, dass sich Elektronen einander berührender Schalen abstoßen.

In allen Kontakt-Messmethoden steht die Messspitze in direktem mechanischem Kontakt. Da sich die Orbitale der Atome in der Spitze und an der

Probenoberfläche nicht überdecken können (Pauli-Prinzip) entstehen starke abstoßende Kräfte. Näheres kann in [29] nachgelesen werden. In Abb. 5

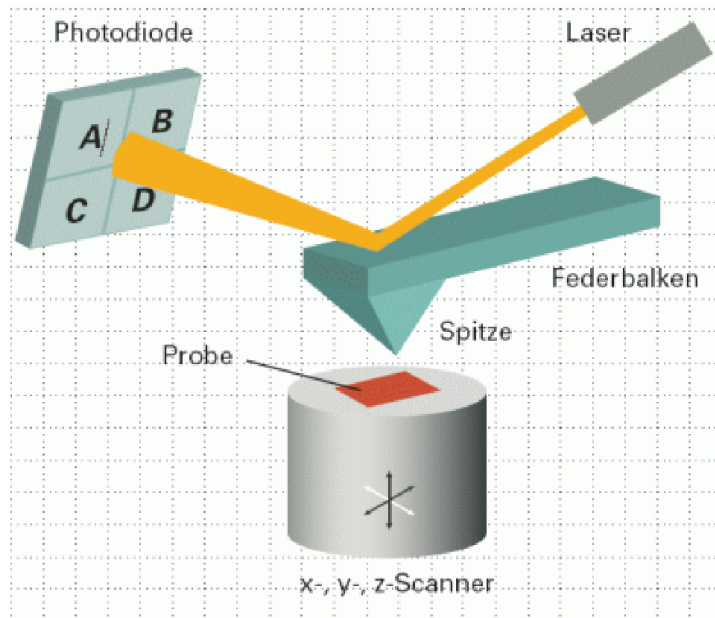


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Atomkraftmikroskops [2].

ist eine schematische Darstellung des Messprinzips gezeigt. Auf die Spitze einwirkende Kräfte rufen Verbiegungen des Hebelarms hervor, wodurch der Laser abgelenkt wird. Ablenkungen des Lasers werden mit einer Photodiode gemessen.

6 Probenpräparation

6.1 Synthese von Kolloiden

Die Reaktion wird in einem Dreihalskolben bei 70°C durchgeführt. Der wasserlösliche Initiator Kaliumperoxodisulfat wird thermisch in zwei Radikalfragmente gespalten. Wasserlösliches p-Styrolsulfonsäure (Weg A) und schwerlösliches Styrol (Weg B) polymerisieren mit dem ionischen Initiator. Zu Beginn läuft die Reaktion vorzugsweise nach Weg A aus Abb. 6.

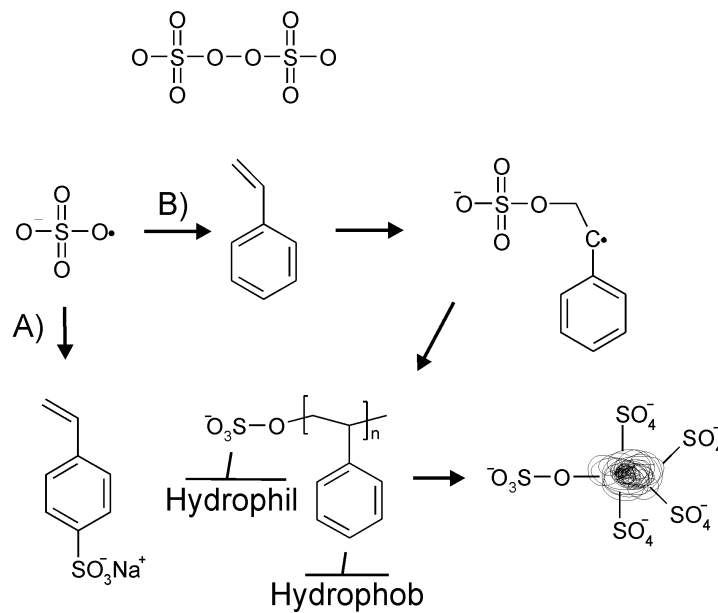


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Synthese von Kolloiden aus Polystyrol.

Nach einiger Zeit ist der Comonomer aufgebraucht - es wird nur zu ca. 0,7 %₀ zugesetzt- und die Reaktion läuft danach nach Weg B. Ab einer gewissen Länge der polymerisierten Ketten werden diese amphiphil und fangen an sich zu knäulen. Dies wird als homogene Nukleation bezeichnet. Im weiteren Verlauf findet die Reaktion in den nukleierten Mizellen statt. Dabei wird das verbleibende Monomer bis zur vollständigen Umsetzung in den Mizellen polymerisiert.

6.2 Reinigung der Substrate

Als Substrat wurden Objektträger (BK7) des Herstellers Menzel-Glas verwendet (76 mm · 26 mm · 1 mm). Die Gläser wurden halbiert und nach folgender Prozedur in Färbeboxen gereinigt:

- 10 Mal mit ultrareinem Wasser (MilliQ-Wasser) gespült
- 15 Minuten in 2% igen Detergens (Hellmanex, Hellma, Mülheim D) Lösung im Ultraschallbad behandelt
- 15 Mal mit ultrareinem Wasser gespült
- 1 Mal mit Ethanol (CHROMASOLV[®] 99,8 %, Sigma-Aldrich) gespült
- Abschließend mit Stickstoff (5.0, Linde) getrocknet

6.3 Funktionalisierung der Substrate

Das Aufbringen von Polystyrol-Kolloiden auf Glas erfordert eine vorherige Behandlung der Oberfläche. Es wird entweder eine kationische Silanschicht aufgebracht oder mit DC-Plasma behandelt. Diese ermöglicht durch elektrostatische Anziehungskräfte eine optimale Verteilung der Dispersion. Bei Durchmessern von $d > 1 \mu\text{m}$ ist keine Silanisierung notwendig. Hierzu wurde ein DC-Plasma aus Sauerstoff mit Argon verwendet. Zur Herstellung einer kationischen Silanschicht wurden folgende Schritte durchgeführt:

- DC-Plasma: 0,1 mbar Sauerstoff, 0,9 mbar Argon, 300 Watt, 10 min
- 4 ml von N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium Chlorid 50% in Methanol (Hersteller: ABCR, Karlsruhe; CAS: 35141-36-7) mit 200 ml ultrareinem Wasser gemischt
- Lösung für 20 min mit einem Rührfisch gerührt
- Gefiltert (Porengröße: 40 μm)
- Lösung zu den Objektträgern gegeben

- Für ca. 50 min inkubiert
- 1 Mal mit ultrareinem Wasser gespült
- 1 Mal mit Ethanol absolut gespült
- Mit Stickstoff getrocknet
- Für eine Stunde bei 100 °C gebacken

6.4 Herstellung der Kolloid-Monolagen

Auf die nach Kapitel 6.3 behandelten Substrate wurden 50 μl der vorher ausgesuchten Kolloiddispersion pipettiert. Die Dispersion wurde durch Verkippen des Substrats verteilt. Mittels Aufschleudern (Headway, PM 101D R485, Texas USA) wurden bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 4000 rpm für 20 Sekunden die überschüssigen Kolloide entfernt. Zur Herstellung einer hexagonal dicht gepackten Monolage wurde das Glas mit den ungeordneten Kolloiden unter einem Winkel von ca. 30 Grad in eine wässrige Lösung (950 ml ultrareinem Wasser + 50 ml Ammoniak + $5 \cdot 10^{-4}$ M Natriumdodecylsulfat) getaucht. An der Oberfläche bildete sich eine Monolage mit hoher Packung und Ordnung, welche mit einem neuen Objektträger aufgenommen wurde. Dies ermöglichte die Herstellung von Monolagen aus Polystyrolkolloiden mit einer Fläche von ca. 1 cm^2 [30].

6.5 Ätzen der Monolagen

Das Ätzen der Monolage erfolgte mittels einer Hochfrequenz Gasentladung. Der Plasma Reaktor besteht aus einem 30 cm langen und 10 cm breiten Glaszylinder mit zwei Ringelektroden. Die Hochfrequenz wird von einem luftgekühlten Generator der Firma Eni erzeugt. Die Hochfrequenz wird über einem Anpassungsnetzwerk zur Elektrode gekoppelt (s. Abb. 7). Der erreichbare Enddruck beträgt $8 \cdot 10^{-3}$ mbar, welcher durch eine Drehschieberpumpe (Trivac 16BCS) der Firma Leybold erzielt wird. Der Fluss der Ätzgase wird über einen Gas flow controller (Multigas Controller 647B) der

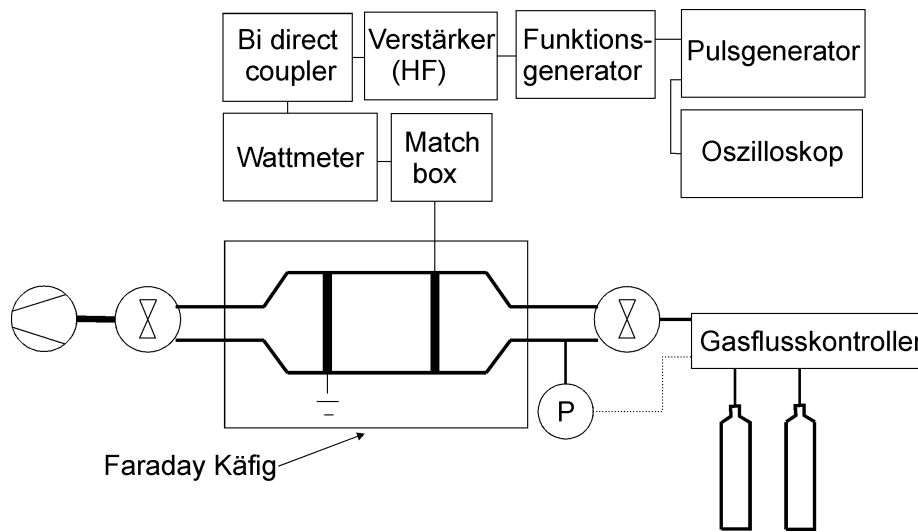


Abbildung 7: Schematische Darstellung des HF-Reaktors.

Firma MKS eingestellt.

6.6 Gold-Bedampfung

Zur Herstellung von Nanosicheln ist das Aufdampfen von Gold unter einem Winkel nötig. Hierfür wurden die Proben mithilfe von Winkelhaltern bedampft, vgl. Abb 18. Als Haftvermittler zwischen Glas (BK7) und Gold diente eine 1 nm dicke Chromschicht. Beide Metalle wurden unter Hochvakuum thermisch verdampft (Auto 306, Edwards, Sussex UK). Das Schichtwachstum der Metallschichten wird mit einem Schwingquarz gemessen.

6.7 Entfernung von Gold

Die abzutragende Goldschicht wird durch reaktives Ionenstrahl-Ätzen entfernt (Anlage: RR-I SQ76 Roth & Rau, Wüstenbrand). Hierzu werden Ionen erzeugt, beschleunigt und nach dem Neutralisieren treffen diese auf die Probe. In Abb. 8 kann eine schematische Darstellung der Anlage betrachtet werden. Durch eine DC-Gasentladung werden Ar-Ionen erzeugt, welche nach Durchgang durch das Gitter beschleunigt werden. Zwischen Beschleu-

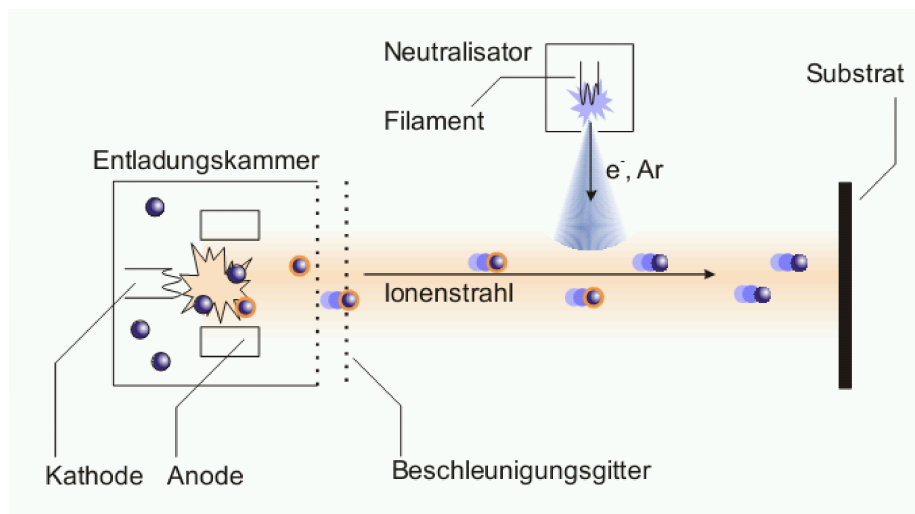


Abbildung 8: Reaktives Ionenstrahlätzen. In der Entladungskammer werden Ionen des Gases erzeugt. Diese werden durch ein Gitter in Richtung des Substrats beschleunigt [1].

Das Beschleunigungsgitter und die Probe werden mit Elektronen und Argonatomen injiziert. Auf diese Weise wird verhindert, dass sich isolierende Proben elektrostatisch aufladen und dabei den Ionenstrahl verzerren.

6.8 Herstellung der Zwischenschicht

Auf die erste Lage von Nanosäulen soll eine Schicht aufgebracht werden, welche optische Eigenschaften von Glas aufweist. Die Beschichtung soll als Abstandhalter zwischen der ersten und zweiten Lage Nanosäulen dienen. Diese Zwischenschicht wird mit einem Sol-Gel-Verfahren erzeugt. Die Herstellung beinhaltet folgende Schritte:

- 10 ml 0,1 M HCl + 100 ml EtOH + 10 ml Tetraethylorthosilicat (CAS:78 – 10 – 4)
- 60 min Prähydrolysieren (reagieren lassen)
- Filtern / Porengröße: 0,45 μm
- Aufschleudern: 3000 rpm, 60 s

- 1 Stunde bei 100 °C backen

7 Plasmainduzierte Größenreduktion von Polystyrol-Kolloiden

7.1 Einleitung

Das Reduzieren von Monolagen aus Polystyrol-Kolloiden wurde bereits erfolgreich mittels RIE durchgeführt. Hierbei wurden isolierte Kolloide zur Herstellung von Nanotellern aus Gold verwendet [23]. Das Ätzen von Kolloiden war in diesem Fall jedoch mit einer großen Streuung der Durchmesser verbunden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden maximale Dichten von isolierten, periodisch angeordneten Kolloiden mittels HF-Plasmen erzielt. Zur Herstellung von Nanosicheln sind jedoch der Erhalt der Kugelform und Position zwingend erforderlich. Um diese Ziele zu erreichen, wurde zunächst das Verfahren der Plasmainduzierten Größenreduktion optimiert.

7.2 Einstufige HF-Plasmabehandlungen

7.2.1 Sauerstoff-Plasma

Es wurde mit den zur Verfügung stehenden Gasen Sauerstoff, Argon und mit einem Gemisch aus beiden Gasen eine Kugel-Monolage mit $1,1 \mu\text{m}$ Anfangsdurchmesser der Kolloide geätzt. In Abb. 9 A und Abb. 9 B sind geätzte

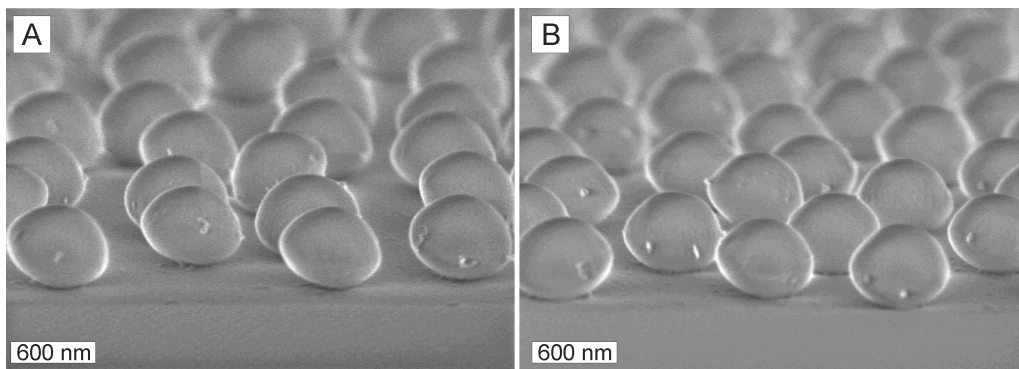


Abbildung 9: Vergleich von unterschiedlichen Sauerstoffflüssen A) 5 sccm B) 10 sccm jeweils 190 Watt und 2 min.

Kolloide gezeigt. Diese wurden in einem HF-Plasma aus Sauerstoff bei 190

Watt in ihrem Durchmesser reduziert. Für den Ätzprozess wurde bei Abb. 9A einen Fluss von 5 sccm O_2 und bei Abb. 9 B 10 sccm eingestellt. Nach gleicher Ätzzeit (2 Min.) unterscheiden sich diese kaum. Es fällt jedoch auf, dass die Kolloide weder Position noch Kugelform behalten haben. Außerdem sind die Berührungspunkte zu den ehemaligen nächsten Partnern sichtbar. Darüberhinaus konnte ein weiterer Effekt beobachtet werden. In Abb. 10 ist

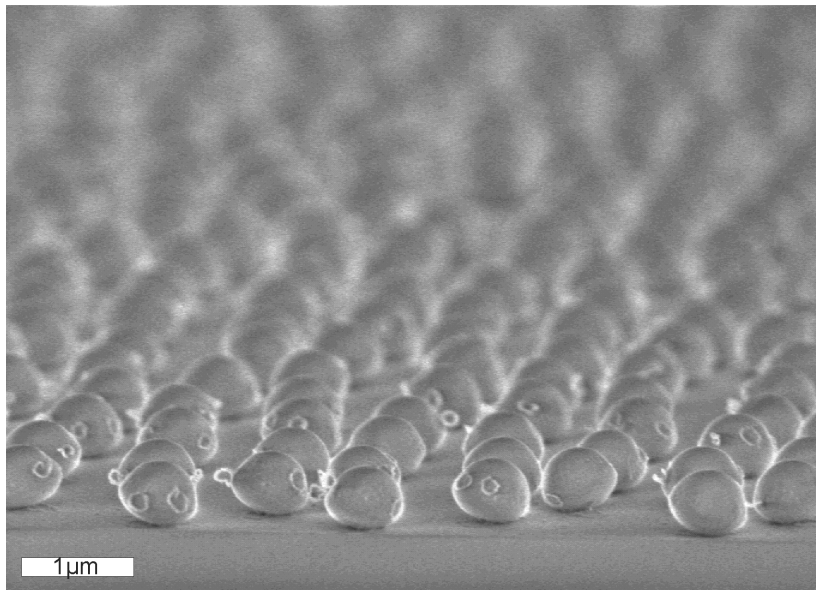


Abbildung 10: Bildung von Ringen nach HF-Plasma aus Sauerstoff: 190 W, 10 sccm, 2 min.

die Bildung von Ringen an den ehemaligen Berührungspunkten zum nächsten Partner zu sehen. Vermutlich bestehen die Ringe aus Tensiden, die während der Synthese der Kolloide entstehen. Wie es ausgerechnet zur Bildung von Ringen kommt lässt sich folgendermaßen erklären: Durch Kapillarkräfte bilden sich Kapillarbrücken zwischen den Kolloiden. Da sich die Kolloide an dieser Stelle der Monolage berühren, können die Kapillarbrücken hier nicht die Kontaktstelle völlig bedecken. Während der Verdunstung des Wassers konzentriert sich das gelöste Tensid an diesen Punkten auf. Dies stellt später die Öffnung des Rings dar. Sobald die Kolloide in ihrem Durchmesser reduziert werden wirken Zugkräfte auf die Kapillarbrücken. Wird mit Plasma weiter geätzt so reißt entweder die Kapillarbrücke an einer Seite ab,

oder sie zieht das am Substrat weniger stark haftende Kolloid mit sich bis der Ätzprozess eingestellt wird. Letzteres erklärt die Deformation der Ringe und die Verschiebung der Kolloide auf dem Substrat. Reißt der Ring früh ab, bleibt die Innenöffnung rund. Haftet er hingegen an zwei Kolloiden so ähnelt die Innenöffnung aufgrund der Zugkräfte einer Ellipse.

7.2.2 Argon HF-Plasmen

Als nächstes wird ein HF-Plasma aus Argon getestet. Hierbei wurden mit einem Fluss von 5 sccm Ar (5.0, Linde) und einer Leistung von 190 Watt Kolloide mit einem Durchmesser von $1,1 \mu\text{m}$ reduziert. In Abb. 11 A sehen

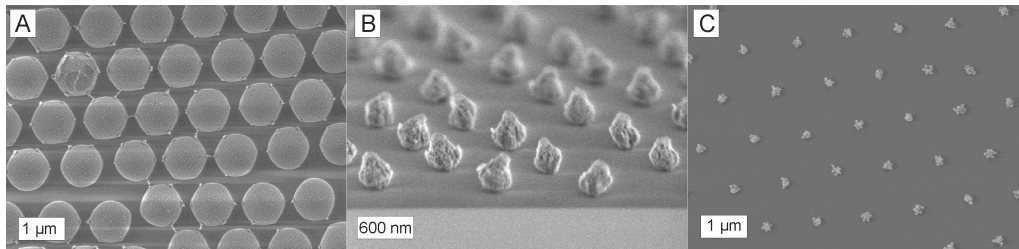


Abbildung 11: Behandlung mit HF-Plasma aus Argon: 5 sccm, 190 W, A)4 min B)10 min C)12 min.

wir die Folgen des Plasmas nach 4 Minuten Ätzzeit. Wie in Abb. 11 B gesehen werden kann, nimmt die Rauigkeit mit der Behandlungszeit zu. Nach 10 Minuten verlieren die Kolloide ihre Kugelform, was sie für eine Verwendung als Maske unbrauchbar machen. Es fällt jedoch auf, dass die Kolloide während diesem Prozess ihre Lage bis zum Ende erhalten (Abb. 11 C).

7.2.3 Sauerstoff-Argon HF-Plasmen

Als erster Versuch, die positiven Effekte von Sauerstoff- und Argon-Plasma zu kombinieren wurde ein gemischtes Plasma untersucht. Es wurde eine Leistung von 190 Watt für eine Dauer von 2 Minuten ausgewählt. Zwei unterschiedliche Gasflüsse wurden untersucht. Es wurden Flüsse von 10 sccm

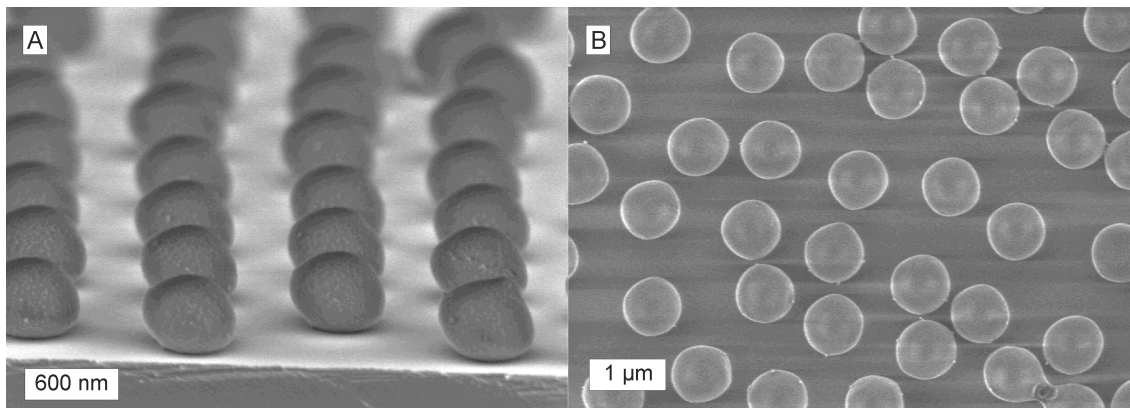


Abbildung 12: Ergebnisse nach einem Plasmagemisch.

Ar mit 5 sccm O₂ und 9 sccm Ar mit 3 sccm O₂, also Faktoren 2 : 1 und 3 : 1, getestet. In beiden Fällen finden sich sowohl Bereiche wie in Abb. 12 A gezeigt, in denen perfekt geordnete Objekte mit glatter Oberfläche erzeugt werden, als auch ungeordnete Bereiche wie in Abb. 12 B zu sehen ist.

Eine Plasmabehandlung mit einem Gemisch aus Sauerstoff und Argon gibt also keine Garantie für den vollständigen Erhalt der Ordnung. Genau wie bei Sauerstoffplasmen konnte hier auch die Bildung von Ringen beobachtet werden. In Abb. 13 ist eine besonders schöne Darstellung dieser Gebilde zu sehen. Bei genauerem Betrachten der Abb. 9 A und B können an den ehemaligen Berührungspunkten Reste von Kapillarbrücken gesehen werden. Zwar bildeten sich hier keine Ringe, aber die Kolloide wurden trotzdem verschoben. Dass sich hier keine Ringe bildeten könnte dadurch erklärt werden, dass sich die Kolloide nicht berührten. Erwünscht ist jedoch, dass die Monolagen ihre Ordnung nach einer Plasmabehandlung behalten.

7.3 Optimierung der Ätzprozesse

Zur quantitativ kontrollierten Prozessführung ist eine Kalibrierung der Ätzraten nötig. Dies wurde mit den zur Verfügung stehenden Gasen Sauerstoff, Argon und mit einem Gemisch aus beiden Gasen an Monolagen mit 1,1 μm als Anfangsdurchmesser der Kolloide ausgeführt. Die Leistung des HF-Plasmas betrug 190 Watt und wurde für 2 Minuten aufrechterhalten. An

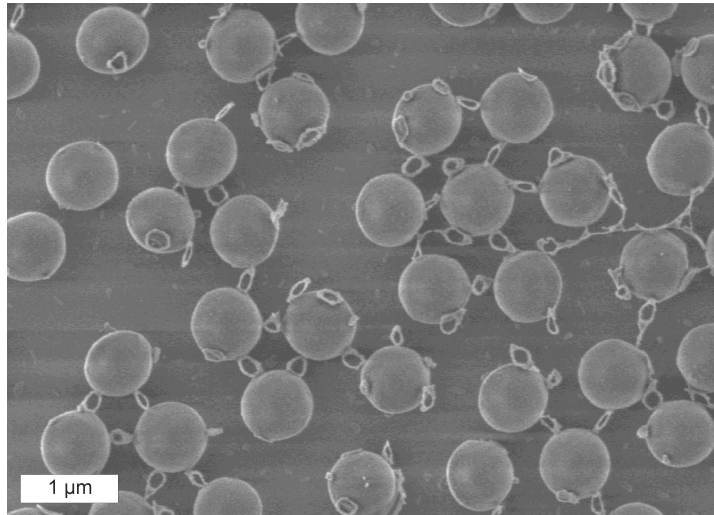


Abbildung 13: Bildung von Ringen nach HF- Plasma aus Argon und Sauerstoff.

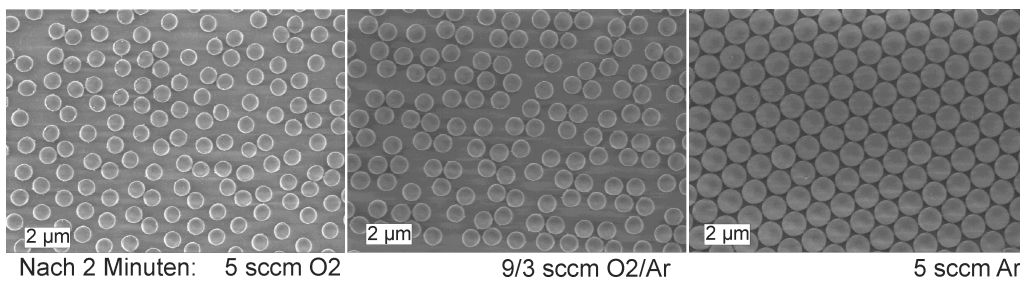


Abbildung 14: Wirkung von unterschiedlichen Gasparametern mit identischer Ätzzeit (2 min).

Abb. 14 erkennen wir, dass Sauerstoff eine höhere Ätzrate für Polystyrol hat als Argon. Um mehr Information über die Ätzraten zu erlangen wurde dieses

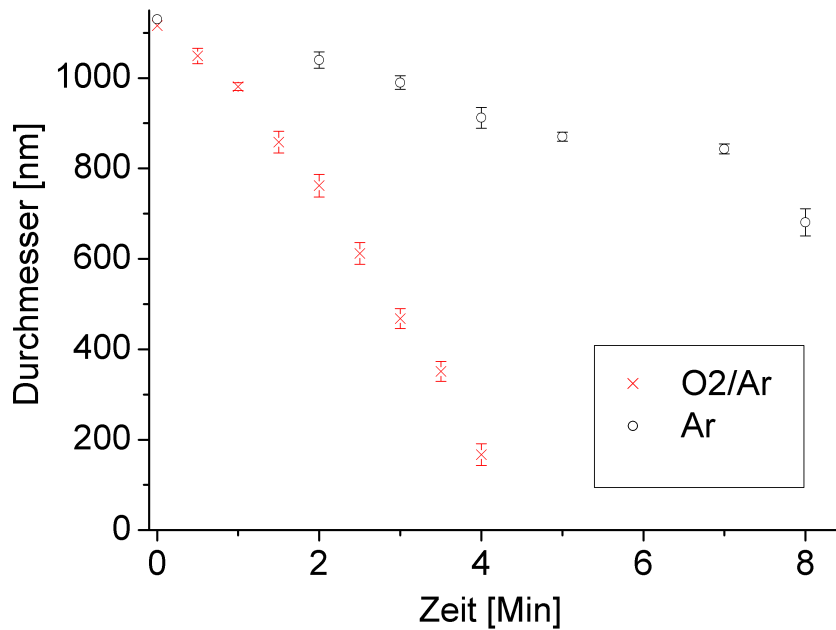


Abbildung 15: Aufnahme von Ätzreihen.

Experiment mit unterschiedlichen Ätzzeiten gefahren. Als Ätzgase dienen Argon mit einem Fluss von 5 sccm und ein Gemisch aus Argon (3 sccm) mit Sauerstoff (9 sccm). Die Durchmesser der geätzten Kolloide wurden mittels REM erfasst. In Abb. 15 können die unterschiedlichen Reaktivitäten der verwendeten Plasmen gegenüber Polystyrol betrachtet werden. Im Fall von Sauerstoff-Argon-Plasma konnte eine Ätzrate von $2,5 \text{ nm/s} \pm 0,5 \text{ nm/s}$ in den ersten 2,5 Minuten festgestellt werden. Wird das Verfahren fortgesetzt, so bieten sich die Kolloide in Folge der Reduzierung keinen gegenseitigen Schutz mehr an, und die Ätzrate nimmt bis auf $6 \text{ nm/s} \pm 0,5 \text{ nm/s}$ zu. Für den Fall eines Argon-Plasmas konnte eine Ätzrate von $0,8 \text{ nm/s}$ festgestellt werden.

7.3.1 Zweistufige Plasmabehandlung

Aus diesen Erkenntnissen wurde ein Verfahren entwickelt, in dem sowohl Platz als auch Kugelform der Kolloide erhalten bleibt. Zum Erhalt der Plätze wurde mit Argon (5 sccm, $t = 1,5$ min) geätzt bis die Kugeln sich nicht mehr berührten. Fortgefahren wurde mit einem Sauerstoff-Argon (5 sccm Ar, 1 sccm O_2) Plasma, dies verhinderte den Verlust der Kugelform. Mit

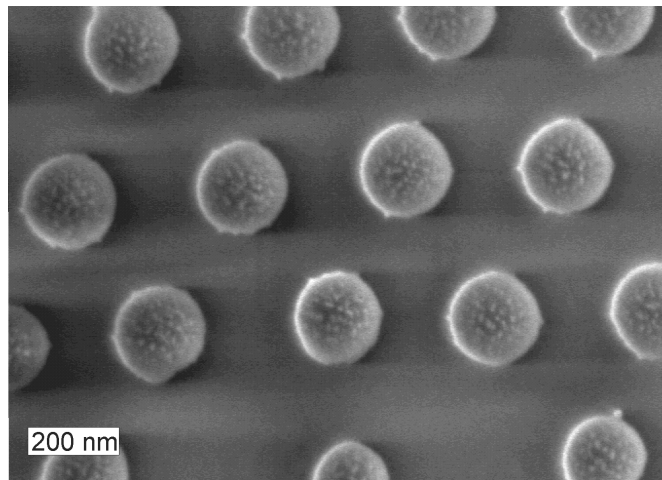


Abbildung 16: Zweistufige Plasmabehandlung. Dadurch Erhaltung von Kugelform und Lage.

diesem Verfahren konnten erfolgreich Monolagen aus Polystyrol Kolloiden mit folgenden Durchmessern reduziert werden: $1,1 \mu\text{m}$; 360 nm ; 300 nm ; 260 nm und 220 nm . Ein Beispiel hierzu kann in Abb. 16 betrachtet werden. Dabei wurde eine Monolage aus Kolloiden mit einem Durchmesser von 360 nm auf ca. 200 nm reduziert. Dies gelang mit einem HF-Plasma aus Argon (5 sccm) für 1,5 Minuten und anschließend mit einem Gemisch aus 5 sccm Ar und 1 sccm O_2 für 0,5 min. Bei Kolloiden mit einem Durchmesser von 180 nm ist die Anwendung dieses Verfahrens nicht erforderlich damit Platz und Form erhalten bleiben. Das Ätzen mit einem Gemisch aus Sauerstoff und Argon (1 sccm O_2 , 5 sccm Ar) bei einer Leistung von 130 Watt lieferte reproduzierbare Ergebnisse. Bei Vergleich von 2 unterschiedlichen Chargen, die für 30 Sekunden behandelt (s. Abb. 17) wurden, konnte eine Abweichung der Durchmesser von ca. 5 nm gemessen werden.

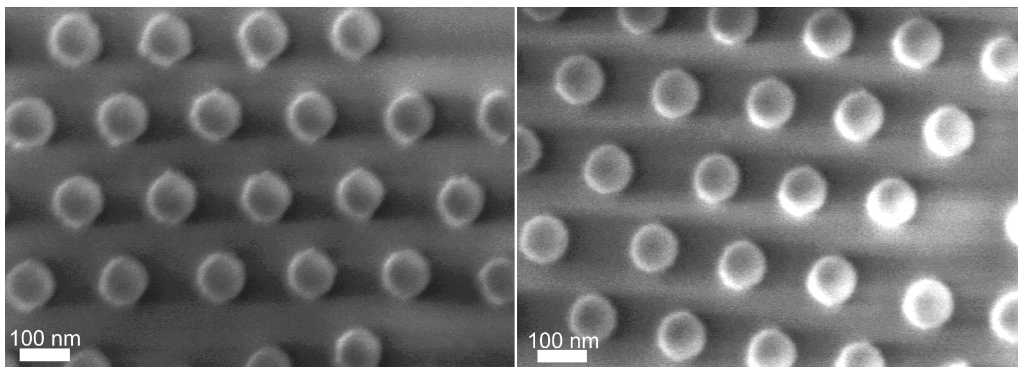


Abbildung 17: Vergleich von 2 Chargen mit zweistufige Plasmabehandlung, $d_{\text{Koll}} = 180\text{nm}$, $t_{\text{Plasma}} = 30\text{sek}$, 5 sccm Ar, 1 sccm O_2 .

8 Herstellung der Nanosicheln

Sobald Kolloide unter Behaltung ihrer Kugelform und Lage in ihrem Durchmesser reduziert vorliegen, können sie als Maske benutzt werden. Zur Her-

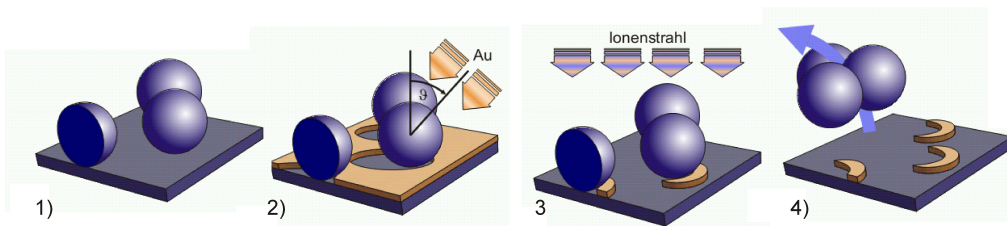


Abbildung 18: Schematische Herstellung von Nanosicheln: 1) Isolierte Kolloide, 2) Bedampfen von Gold unter einem Winkel, 3) Ätzen von Gold, 4) Entfernen der Kolloide.

stellung der Nanosicheln mittels Kolloidlithographie ist das Bedampfen von Gold unter einem Winkel nötig. Hierfür wurden Halterungen benutzt, welche einen Winkel θ von 20° , 30° und 40° gegenüber der Horizontalen aufweisen. Das Ätzen mittels Ionenstrahl Lithographie wird nach Kapitel 4.7 mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

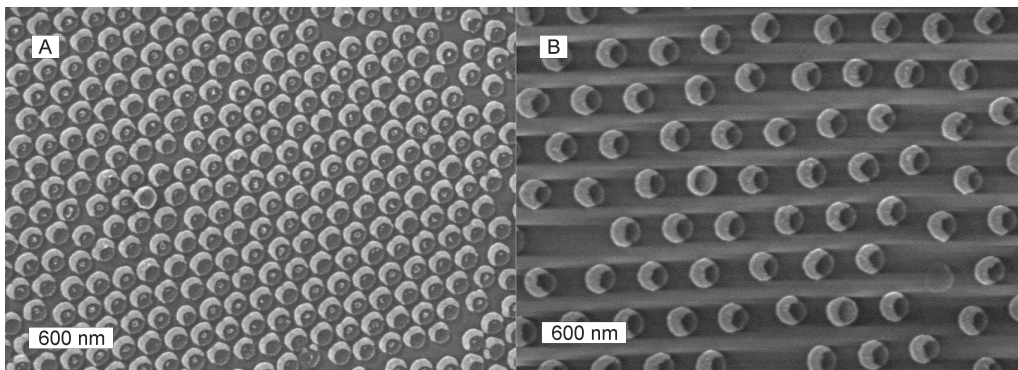


Abbildung 19: Herstellbare Strukturen durch Variation des Bedampfungswinkels A) 30° B) 40°.

Druck vor Ätzen:	$8 \cdot 10^{-7}$ mbar
Gasfluss am Neutralisator:	Ar, 4 sccm
Gasfluss in Ionisationskammer:	Ar, 2 sccm
Arbeitsdruck:	$4,5 \cdot 10^{-4}$ mbar
Kathodenstrom:	9,67 A
Entladung:	0,4 A / 100 V
Strahl:	26 mA / 250 V
Beschleuniger:	7 mA / 250 V
PBN:	29 mA / 42 V
Probe:	0,13 mA
Zeit:	5 Min

Das Entfernen der Maske erwies sich als komplizierter als gedacht. Es ist bekannt, dass Polystyrol sich in Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan (DCM) löst. Die mit Plasma behandelten Kolloide werden jedoch derart vernetzt, dass diese sich nicht mehr auflösen. Um die bereits als Maske verwendeten Kolloide zu entfernen wurden folgende Experimente durchgeführt und mittels REM untersucht:

- THF für 15 Minuten
- THF für 15 Minuten anschließend Ultraschallbad für 5 Minuten
- THF über Nacht
- THF über Nacht anschließend Ultraschallbad für 5 Minuten

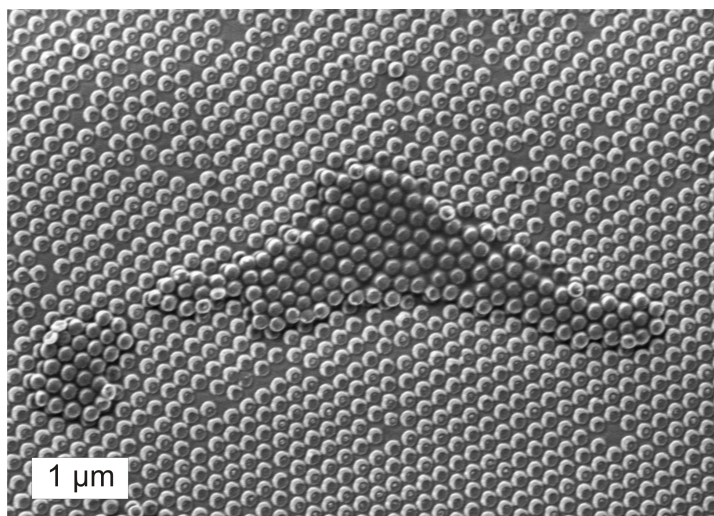


Abbildung 20: Nicht entfernte Kolloide.

- DCM über Nacht anschließend Ultraschalbad für 5 Minuten
- Gekocht in einem Soxhlet (s. Anhang) über Nacht

Mit keinem dieser Schritte konnten die Kolloide gelöst werden. Als optimale Lösung wurde das Abziehen mit Tesafilm identifiziert. Hierbei wird Tesafilm mithilfe von Druckluft (1 bar) auf die Probe gepresst und anschließend von Hand entfernt. Dieses Verfahren wird 3 bis 4 Mal wiederholt, nicht öfter, weil sich dann das Gold löst. Mit dieser Methode bleiben jedoch trotzdem etwa 5 % der Kolloide zurück (s. Abb. 20).

8.1 Herstellung und Analyse der Zwischenschicht

Die Zwischenschicht dient als Abstandhalter zwischen der ersten und zweiten Lage von Nanosichteln. Diese Schicht soll einerseits glatt genug sein, um das Herstellen einer zweiten Lage von Nanosichteln zu ermöglichen, andererseits soll sie möglichst dünn sein. Die Herstellung der Schicht erfolgte nach einem Sol-Gel-Verfahren, vgl. Kapitel 4.8. Die Schichtdicke kann dadurch beeinflusst werden, indem mehrmals Lösung aufgeschleudert wird.

In Abb. 21 sind 2 Schichten mit unterschiedlichen Dicken auf Glas (BK7) dargestellt. Für die Abbildungen wurden die Proben gebrochen, gezeigt sind

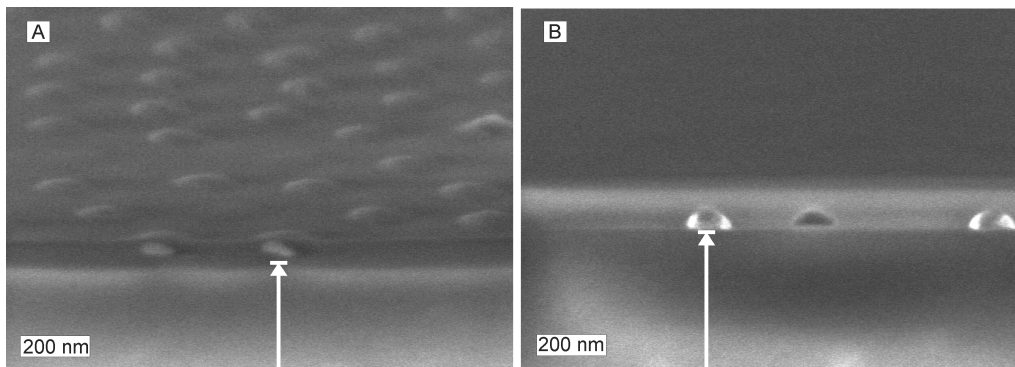


Abbildung 21: Untersuchung der Schichtdicke und Homogenität nach jeweils ein- und dreimaligem Aufschleudern.

Bruchkanten. Entlang des Pfeils ist die Bruchkante des Substrats zu sehen. Die Spitze des Pfeils zeigt auf die beschichtete Nanosichel der entsprechenden Probe. Abbildung 21 A zeigt eine gebackene Schicht nach einmaligem Schleudern. Die erzielte Dicke beträgt bei diesem Prozess je nach Stelle $40 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$. Es ist deutlich zu sehen, dass keine ebene Schicht entsteht, sondern sich oberhalb der ersten Lage Hörnchen kleine Erhebungen bilden. In Abb. 21 B wurde jeweils 3 Mal Lösung aufgetragen und geschleudert, was eine Dicke von ca. $110 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ergibt. Das Ende des Pfeils zeigt ein eingedecktes Kolloid mit zwei hellen Punkten, welche die Spitzen einer Sichel sind. Da das vollständige Entfernen der Kolloide nicht garantiert werden kann, wurde hierbei auch auf isolierten Kolloiden beschichtet. Um die Oberflächentopographie, sowohl über Nanosicheln als auch über verbliebenen Kugeln zu quantifizieren, wurde Rastkraftmikroskopie eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine quantitative Methode zur Aufnahme der Topographie. In Abb. 22 ist eine nach Kapitel 6.8 eingedeckte Probe zu sehen. Die ursprüngliche Monolage, dessen Kolloide einen Durchmesser von A) 180 nm und B) 360 nm besaßen, wurde in einem HF-Plasma auf ca. 110 nm Kugeldurchmesser reduziert. Anschließend wurde 1 nm Chrom als Haftvermittler und 40 nm Gold unter einem Winkel von 30° thermisch aufgedampft. Das Abtragen des Metals und erstellen der Nanosicheln erfolgte nach Kapitel 4.7, während die Kolloide mit Tesafilm entfernt wurden. Letzt-

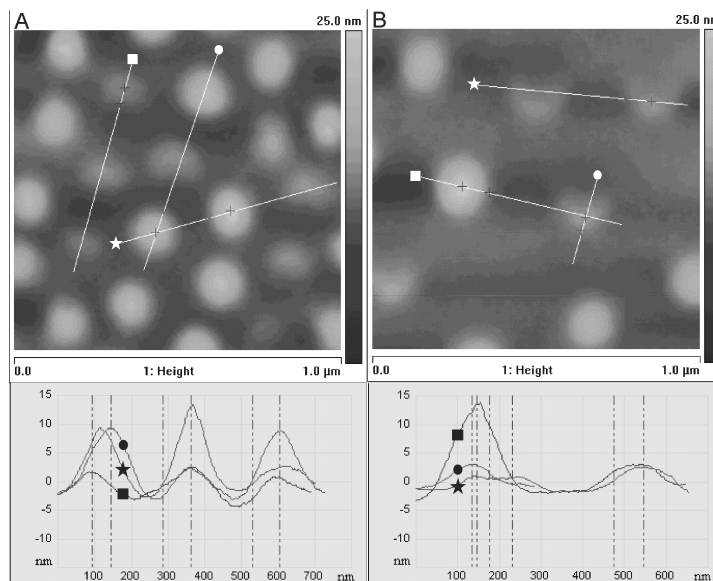


Abbildung 22: AFM Aufnahmen. Aufnahme der Topographie nach jeweils ein- und dreimaligem Aufschießern.

endlich wurde die Probe nach Kapitel 4.8 einfach beschichtet und mittels AFM auf Rauigkeit untersucht. In Abb. 22 sind eingedeckte Nanosicheln und Kolloide zu erkennen. Außerdem wurden Höhenprofile aufgenommen. Sowohl Kolloide als auch die Nanosicheln wurden eingedeckt. Aus den Höhenprofilen dieser Proben ist zu entnehmen, dass der Abstand zwischen Berg und Tal bei Nanosicheln ca. 5 Nanometer beträgt. Kolloidfreie Stellen, welche ein Mal nach Kapitel 6.8 einfach beschichtet wurden, können also zur Herstellung einer zweiten Lage von Nanosicheln verwendet werden.

8.2 Herstellung der Nanosicheln auf Zwischenschicht

Die Herstellung der zweiten Lage Nanosicheln erfolgte im Wesentlichen nach Kapitel 6. Hierbei wurde jedoch die Öffnung der Nanosicheln gegenüber der ersten Lage um den Winkel φ rotiert. In Abb. 23 sind REM Aufnahmen von Nanosicheln auf einer nach Kapitel 6.8 aufgeschleuderten Schicht zu sehen. Durch eine Beschleunigungsspannung von 3 kV des REM ist nicht nur die obere, sondern auch die eingedeckte Lage, von Nanosicheln zu sehen.

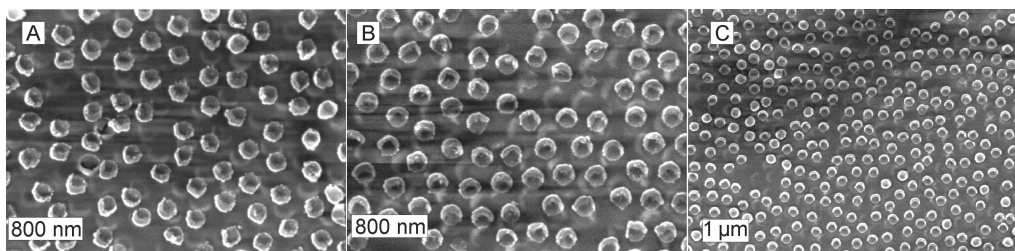


Abbildung 23: REM Aufnahmen von Nanosicheln als Doppelschicht mit einer Verdrehung von A) 0° , B) 45° und C) 45° .

In Abb. 23 A beträgt die Verdrehung (φ) 0° in B) 40° und in C) 45° . Da an mehreren Stellen Kolloide mitbeschichtet wurden, ist die Flächenbedeckung der Monolage und der daraus folgenden Nanosicheln in der zweiten Lage nicht optimal. Es ist jedoch Beweis erbracht, dass solche Strukturen prinzipiell herstellbar sind.

8.3 UV-VIS Messungen

Metallische Strukturen in der Größenordnung und unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts zeigen plasmonische Resonanzen. Diese Resonanzen hängen unter anderem von der Größe und Umgebung [3] der Partikel ab. Da es sich hier um optische Resonatoren handelt wird eine optische Charakterisierung der Strukturen vorgenommen. Bei komplexen Strukturen treten mehrere Resonanzen auf, welche durch Polarisationsänderungen des Lichts gezielt angeregt werden können. In Abb. 24 sind drei Spektren der in Abb. 19 B gezeigten Probe dargestellt. In Abb. 24 A wurde mit unpolarisiertem Licht angeregt. Hierbei werden alle von der Struktur unterstützten Moden angeregt. In Abb. 24 B wurde mit polarisiertem Licht gearbeitet. Aufgrund der Symmetrie wurden zwei Einstellungen des Polarisators angefahren. Anregendes Feld quer zur Nanosichel wird u Polarisation genannt sonst c. Hierbei werden die Moden selektiv angeregt. Wird das umgebende Medium verändert, so ruft dies eine Änderung der Optischen Antwort der Probe hervor. Lokale Änderungen des Brechungsindex, wie z. B. Polystyrol Kolloiden an den Spitzen einer Nanosichel können Spektroskopisch verfolgt werden. Die theoretische Beschreibung hierzu wurde von A. Unger verfasst

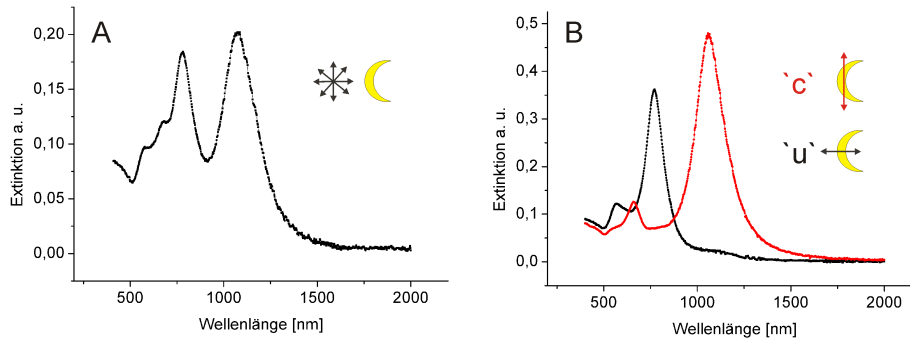


Abbildung 24: Spektrum einer Schicht Nanosicheln ohne dielektrische Deckschicht.

und befindet sich im Anhang. In dieser Arbeit werden jedoch Nanosicheln mit einer glasähnlichen Schicht eingedeckt.

In Abb. 25 kann das Spektrum einer unbeschichteten und nach Kapitel 4.8 einfach beschichteten Probe verglichen werden. Diese Beschichtung führt zu einer Erhöhung des umgebenden Brechungsindex, was eine Rotverschiebung der Spektren verursacht.

Es wurden UV-VIS Messungen mit den in Abb. 23 gezeigten Proben vorgenommen. Hierbei handelt es sich um Proben mit zwei Lagen aus Nanosicheln mit einem Abstand von ca. 35 nm und einem Winkel φ von 0° , 40° und 45° zueinander. Da die gezeigten Proben nicht mit ihrem Spiegelbild durch Drehung in Deckung gebracht werden können, sind sie chiral. Hierzu wurden jeweils ein unpolarisiertes Spektrum und zwei Spektren mit polarisiertem Licht, also die Polarisationen c und u, aufgenommen. Die mit unpolarisiertem Licht aufgenommenen Spektren sind in Abb. 26 A, C und E und mit polarisiertem Licht sind in Abb. 26 B, D und F zu sehen. Die in Abb. 26 A, C und E gezeigten Spektren sind so zu verstehen, dass der Werdegang der Probe aufgenommen wurde. Die Bezeichnung 'Erste Lage' bezieht sich auf das Spektrum der Probe mit einer, mit 35 nm Dielektrikum, eingedeckten Lage Nanosicheln. Die Bezeichnung 'Zweite Lage' bedeutet, dass das Spektrum der Probe über zwei Lagen Nanosicheln verfügt. Die oberste Lage Nanosicheln liegt in Dielektrikum eingebettet vor, damit die Resonanzen

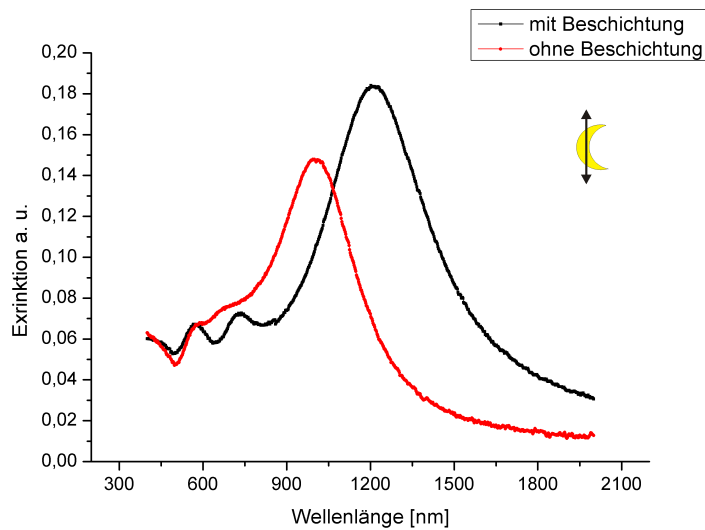


Abbildung 25: Spektren von UV-VIS Messungen vor und nach Beschichtung mit Dielektrikum.

der beiden Lagen bei denselben Wellenlängen angeregt werden. Zu dieser Anordnung sind die entsprechenden Spektren mit polarisiertem Licht aufgenommen worden. Erfreulich ist hier, dass auch bei einer Doppellage von Nanosicheln die zu erwartenden Resonanzen auftreten. Abbildung B zeigt eine Verstärkte Extinktion, da beide Lagen dieselbe Ausrichtung haben. In Abb. D sind Resonanzen zu sehen, welche Komponentenweise einen Beitrag zur Extinktion geben. Die Verdrehung der Strukturen beträgt hier 40° . In Abb. F spielt die Geometrie der Probe eine große Rolle. Durch den Winkel (45°), den die Nanosicheln zueinander haben, ruft die Einstellung des Polarisators bis auf einen kleinen Unterschied ein ähnliche Spektren hervor. Dass die zwei Spektren nicht deckungsgleich sind, kann mehrere Gründe haben. So z. B. kann nicht garantiert werden, dass exakt an derselben Stelle gemessen wird, oder dass der Winkel φ eine nicht zu vernachlässigbare Abweichung hat. An den unpolarisierten Spektren wird ersichtlich, dass die Verschiebung der Resonanzen Wellenlängenabhängig ist. Je größer die Wellenlängen bei denen Resonanzen auftreten desto größer ist die Verschiebung. An den in Abb. 26 mit unpolarisiertem Licht gezeigten Spektren konnte eine

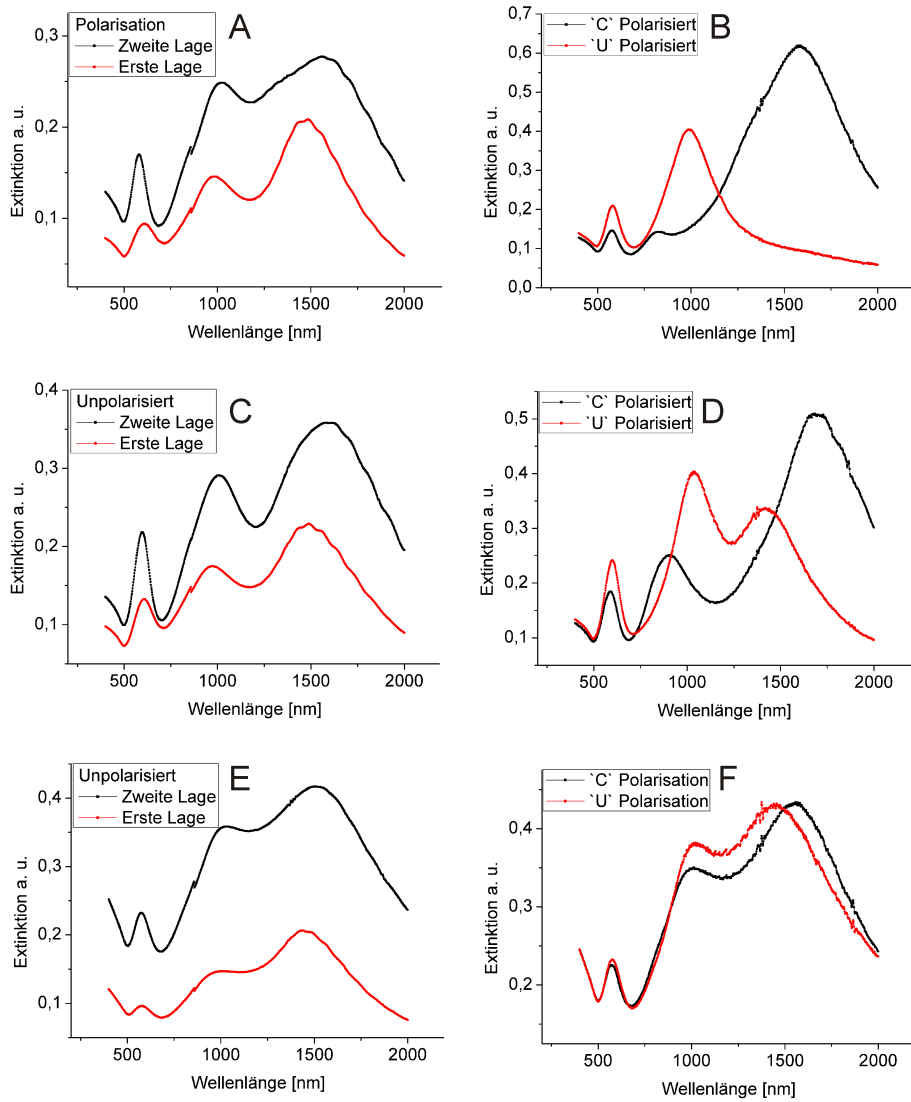


Abbildung 26: Spektren von UV-VIS Messungen an drei Proben mit jeweils zwei Lagen Nanosicheln. A, C, E, Erste Lage: Spektren mit unpolarisiertem Licht der Proben mit einer eingedeckten Lage Nanosicheln; A, C, E, Zweite Lage: Spektren mit unpolarisiertem Licht der Proben mit zwei Lagen Nanosicheln (letztere eingedeckt); B, D, F: Spektren mit polarisiertem Licht der Proben mit zwei Lagen Nanosicheln (letztere eingedeckt).

höhere Extinktion beobachtet werden. Dies erklärt sich dadurch, dass sich eine höhere Anzahl von Nanosicheln im Strahl des Spektrometers befinden.

Literatur

- [1] H. Rochholz. *Plasmonenresonanzen von sichelförmigen metallischen Nanoobjekten*. PhD thesis, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2005.
- [2] CINSAT. *Universität Kassel*, 24:1, 2008.
- [3] U. Kreibig. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.
- [4] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Kall, G. W. Bryant, and F. J. G. de Abajo. Optical properties of gold nanorings. *Physical Review Letters*, 90(5):057401, February 2003.
- [5] C. Soennichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z. H. Chan, J. P. Spatz, and M. Moller. Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *Applied Physics Letters*, 77(19):2949–2951, November 2000.
- [6] W. Knoll, M. R. PHILPOTT, J. D. SWALEN, and A. GIRLANDO. Surface-plasmon enhanced raman-spectra of monolayer assemblies. *Journal Of Chemical Physics*, 77(5):2254–2259, 1982.
- [7] D. A. WEITZ, S. GAROFF, and T. J. GRAMILA. Excitation-spectra of surface-enhanced raman-scattering on silver-island films. *Optics Letters*, 7(4):168–170, 1982.
- [8] A. Champion and P. Kambhampati. Surface-enhanced raman scattering. *Chemical Society Reviews*, 27(4):241–250, July 1998.
- [9] W. Knoll. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves. *Annual Review Of Physical Chemistry*, 49:569–638, 1998.
- [10] D. W. Pohl, W. DENK, and M. LANZ. Optical stethoscopy - image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*, 44(7):651–653, 1984.

- [11] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz. Experimental verification of a negative index of refraction. *Science*, 292(5514):77–79, April 2001.
- [12] M. C. K. Wiltshire, J. B. Pendry, and J. V. Hajnal. Sub-wavelength imaging at radio frequency. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 18(22):L315–L321, June 2006.
- [13] M. Decker, M. W. Klein, M. Wegener, and S. Linden. Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials. *Optics Letters*, 32(7):856–858, April 2007.
- [14] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies. *Science*, 314(5801):977–980, November 2006.
- [15] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino, and W. E. Moerner. Gap-dependent optical coupling of single 'bowtie' nanoantennas resonant in the visible. *Nano Letters*, 4(5):957–961, May 2004.
- [16] P. Muehlschlegel, H. J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl. Resonant optical antennas. *Science*, 308(5728):1607–1609, June 2005.
- [17] P. Hanarp, M. Käll, and D. S. Sutherland. Optical properties of short range ordered arrays of nanometer gold disks prepared by colloidal lithography. *Journal Of Physical Chemistry B*, 107(24):5768–5772, June 2003.
- [18] H. Rochholz, N. Bocchio, and M. Kreiter. Tuning resonances on crescent-shaped noble-metal nanoparticles. *New Journal Of Physics*, 9:53, March 2007.
- [19] U. C. Fischer and H. P. Zingsheim. Sub-microscopic pattern replication with visible-light. *Journal Of Vacuum Science & Technology*, 19(4):881–885, 1981.

- [20] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne. Fabrication and optical properties of angle-resolved nanostructures. *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society*, 222:U89–U89, August 2001.
- [21] A. Kosiorek, W. Kandulski, P. Chudzinski, K. Kempa, and M. Giersig. Shadow nanosphere lithography: Simulation and experiment. *Nano Letters*, 4(7):1359–1363, July 2004.
- [22] X. Y. Zhang, C. R. Yonzon, and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography fabricated plasmonic materials and their applications. *Journal Of Materials Research*, 21(5):1083–1092, May 2006.
- [23] Y. B. Zheng, B. K. Juluri, X. L. Mao, T. R. Walker, and T. J. Huang. Systematic investigation of localized surface plasmon resonance of long-range ordered au nanodisk arrays. *Journal Of Applied Physics*, 103(1):014308, January 2008.
- [24] R. A. Haefel. *Oberflächen- und Dünnschicht- Technologie*. Springer, 1987.
- [25] Eugene Hecht. *Optik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 2001.
- [26] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 1983.
- [27] N. Mermin N. Ashcroft. *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.
- [28] H. Raether. *Surface Plasmons*. Springer, 1988.
- [29] H. G. Scheibel. Biophysik. *Fachhochschule Wiesbaden*, 1:120, 2007.
- [30] M. Retsch et al. Fabrication of large area, transferable colloidal monolayers utilizing self-assembly at the air-water interface. *Langmuir* 2008.
- [31] V. G. Veselago. Electrodynamics of substances with simultaneously negative values of sigma and mu. *Soviet Physics Uspekhi-Ussr*, 10(4):509–&, 1968.

9 Danksagung

Ich danke Prof. Wolfgang Knoll für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in seinem Arbeitskreis zu absolvieren.

Danke an Max Kreiter für die unbürokratische Aufnahme in seiner Gruppe und für die umfangreiche Betreuung.

Ich bedanke mich bei Prof. Bauer für die Betreuung während dieser Arbeit.

Für die freundliche Unterstützung während Experimenten und Messungen bedanke ich mich bei Andreas Unger.

Mein besonderer Dank geht an Markus Retsch für die vielen Monologen, REM-Aufnahmen und Gedankenaustausch.

Danke an Gunnar Glasser für REM-Aufnahmen.

Danke an Noelia Bocchio für die umfangreiche Unterstützung während dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei Renate Förch für die Erlaubnis zur freien Benutzung der Plasmareaktoren.

10 Anhang

- Aussichten
- Perturbation Theory

Aussichten

Chirale Stoffe bzw. Materialien zeichnen sich oft durch eine optische Aktivität aus. Aufgrund des engen Zeitrahmens konnten Polarisationsänderungen nicht gemessen werden. Dies soll im Anschluss erfolgen. Die vorgestellte Methode zur Herstellung von dicht angeordneten Nanosicheln bietet einen hervorragenden Ausgangspunkt für Sensorik und Grundlagenforschung an. Auftretende Nahfelder bedeuten eine starke Wechselwirkung mit der Umgebung. Diese Anwendung kann als Grundlage für neuartige Sensoren dienen. Durch die hohe Partikelbedeckung können linkshändige Materialien entwickelt werden. Diese weisen neuartige Eigenschaften auf [31].