

Kapitel 6

Annäherung eines Gold-Kolloids an eine Grenzfläche: Modifikation der Plasmon-Resonanz

Der strahlende Zerfall eines angeregten Systems hängt nicht nur von den intrinsischen Eigenschaften dieses Systems ab, sondern auch von seiner lokalen Umgebung. Werden die Randbedingungen für das elektromagnetische Feld z.B. durch die Anwesenheit einer Grenzfläche geändert, so ändert sich auch das Modenspektrum des Feldes, und gemäß Fermi's Goldener Regel wird dadurch die spontane Emission beeinflusst, was 1946 von PURCELL für den Mikrowellen-Bereich formuliert wurde [Purcell, 1946].

Dieser Zusammenhang basiert auf einem quantenmechanischen Konzept; das Problem lässt sich aber auch klassisch formulieren: SOMMERFELD hat 1909 mit dem Modell eines oszillierenden Dipols vor einer teilweise reflektierenden Grenzfläche die Frage der Radio-wellenausbreitung nahe der Erdoberfläche behandelt [Sommerfeld, 1909].

Experimentell wurde der Einfluss von veränderten Randbedingungen auf die spontane Emission von DREXHAGE und Mitarbeitern demonstriert [Drexhage, 1974]: sie untersuchten die Abstandsabhängigkeit der Lebensdauer von Eu^{3+} -Ionen vor einer metallischen Oberfläche, indem der Abstand mit Monolagen transparenter organischer Moleküle variiert wurde. Mit Abwandlungen dieser Methode wurden bis heute viele Aspekte des Verhaltens von fluoreszierenden Systemen vor Grenzflächen systematisch untersucht; einen Überblick über Methoden und Ergebnisse bietet [Barnes, 1998]. CHANCE, PROCK und SILBEY haben den Zusammenhang zwischen SOMMERFELDS Ansatz und den Experimenten von DREXHAGE erkannt: Mit einer Theorie basierend auf einem klassischen Dipol vor einem Spiegel konnten die beobachteten Oszillationen in der Lebensdauer erklärt werden [Chance et al., 1978]. Diese Theorie sagt auch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Dipols voraus, allerdings ist der Effekt zu klein, um mit den von DREXHAGE verwendeten Eu-dotierten Filmen untersucht zu werden. Diese Frequenzverschiebung wurde daher 1984 erstmals an einem völlig anderen System beobachtet [Holland and Hall, 1984]:

Gold- und Silber-Insellfilme wurden auf einer Quarzschicht über einem Spiegel erzeugt und deren Reflektivität bei variierender Quarz-Schichtdicke spektral untersucht (Abb. 6.1 a)), wobei die Plasmonen-Resonanzen der Metallinseln als Dipole betrachtet wurden. Mit der hier entwickelten Sonde und ihrer beliebigen Positionierbarkeit relativ zu einer Oberfläche besteht nun erstmals die Möglichkeit, diese Effekte für ein einzelnes, optisch charakterisiertes Gold-Nanopartikel zu untersuchen (Abb. 6.1 b)).

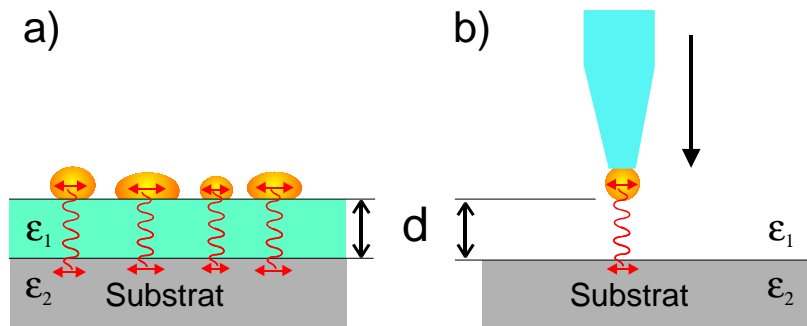


Abbildung 6.1: a) Messung der abstandsabhängigen Frequenzverschiebung über einer Grenzfläche mit den Plasmonen-Resonanzen eines Metall-Inselfilms [Holland and Hall, 1984]. Die Veränderung des Abstands erfolgte über die Herstellung mehrerer Proben mit unterschiedlich dicken transparenten Abstandsschichten. b) Die hier entwickelte Sonde bietet einen neuen Zugang zu dieser Fragestellung.

6.1 Ein Dipol vor einer Grenzfläche

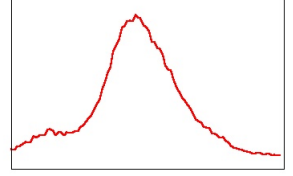
Um die Experimente von DREXHAGE quantitativ zu erklären, haben CHANCE, PROCK und SILBEY das klassische Modell einer oszillierenden Ladungsverteilung vor einer Grenzfläche erfolgreich auf das Problem der molekularen Fluoreszenz angewendet [Chance et al., 1978]. In diesem Modell wird die oszillierende Ladung als getriebener harmonischer Oszillator behandelt, auf den als externe treibende Kraft sein eigenes, durch die Grenzfläche reflektiertes Feld wirkt. Das Dipolmoment p gehorcht damit der Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2p}{dt^2} + b_0 \frac{dp}{dt} + \omega_0^2 p = \frac{Q^2}{m} E_r, \quad (6.1)$$

mit der ungestörten Resonanzfrequenz ω_0 , der effektiven Masse m und der Ladung Q . E_r bezeichnet das reflektierte Feld am Ort des Dipols und b_0 ist die Dämpfungskonstante des freien Oszillators ohne Grenzfläche. Das reflektierte Feld verrichtet Arbeit an dem Dipol, beide schwingen also mit der gleichen komplexen Frequenz. Die Bewegungsgleichung 6.1 wird daher mit dem Ansatz

$$p = p_0 e^{-\left(\frac{i\omega+b}{2}\right)t} \quad \text{und} \quad E_r = E_0 e^{-\left(\frac{i\omega+b}{2}\right)t} \quad (6.2)$$

6.1 Ein Dipol vor einer Grenzfläche



gelöst, wobei ω und b nun die durch die Gegenwart der Grenzfläche modifizierte Frequenz und Dämpfungskonstante bezeichnen. Unter der Annahme $\Delta\omega = \omega - \omega_0 \ll \omega_0$ findet man [Chance et al., 1978]

$$\frac{b}{b_0} = 1 + \frac{Q^2}{m\omega p_0 b_0} \text{Im}(E_0), \quad (6.3)$$

$$\Delta\omega \approx \frac{b^2}{8\omega} - \frac{bb_0}{4\omega_0} - \frac{Q^2}{2m\omega_0 p_0} \text{Re}(E_0). \quad (6.4)$$

Um die modifizierte Zerfallsrate b des Dipols zu erhalten, muss also das durch die Grenzfläche reflektierte Feld E_0 an seinem Ort bestimmt werden. In [Chance et al., 1978] wird das Dipol-Feld in Zylinderwellen entwickelt, wobei die Dipolorientierungen parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) betrachtet wurden. Jede andere Orientierung kann als Kombination dieser Komponenten betrachtet werden. Für die modifizierten Zerfallsraten ergeben sich

$$b_{\perp, \parallel} = b_0(1 - q\Sigma_{\perp, \parallel}), \quad (6.5)$$

wobei die Quanteneffizienz q das Verhältnis von strahlender Zerfallsrate b_{rad} zu Gesamtzerfallsrate b_0 beschreibt:

$$q = \frac{b_{rad}}{b_0}. \quad (6.6)$$

In den Parametern Σ_{\perp} und Σ_{\parallel} steckt das reflektierte Feld am Ort des Dipols; sie sind gegeben durch

$$\Sigma_{\perp} = 1 - \frac{3}{2} \cdot \text{Im} \int_0^{\infty} (1 - r_{1,2}^p e^{-2\beta}) \frac{u^3}{l_1} du \quad (6.7)$$

$$\Sigma_{\parallel} = 1 - \frac{3}{4} \cdot \text{Im} \int_0^{\infty} \left\{ (1 + r_{1,2}^s e^{-2\beta}) + (1 - u^2) (1 + r_{1,2}^p e^{-2\beta}) \right\} \frac{u}{l_1} du. \quad (6.8)$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf das Medium oberhalb und unterhalb der Grenzfläche. Die Integrationsvariable u ist die Komponente des Wellenvektors in der Ebene der Grenzfläche, normiert auf den Wellenvektor k_1 im Medium darüber. Der Phasenwinkel $\beta = kl_1 n_1 z$ beschreibt die Phasenverschiebung auf dem Weg vom Emitter im Abstand z zur Grenzfläche und zurück. Der Parameter $l_1 = -i(1 - u^2)^{1/2}$ ist verbunden mit der Wellenvektorkomponente senkrecht zur Grenzfläche. Die Fresnel-Reflektionskoeffizienten $r_{1,2}^p$ und $r_{1,2}^s$ sind mit den komplexen Brechungsindizes n_1 und n_2 der beiden Medien und mit $l_2 = -i((n_1/n_2)^2 - u^2)^{1/2}$ gegeben:

$$r_{1,2}^p = \frac{l_2 n_1^2 - l_1 n_2^2}{l_2 n_1^2 + l_1 n_2^2} \quad \text{und} \quad r_{1,2}^s = \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2}. \quad (6.9)$$

Mit den Gleichungen 6.5, 6.7 und 6.8 lassen sich bei Kenntnis der Brechungsindizes der beiden Medien die Zerfallsraten und die Frequenzverschiebung mittels numerischer

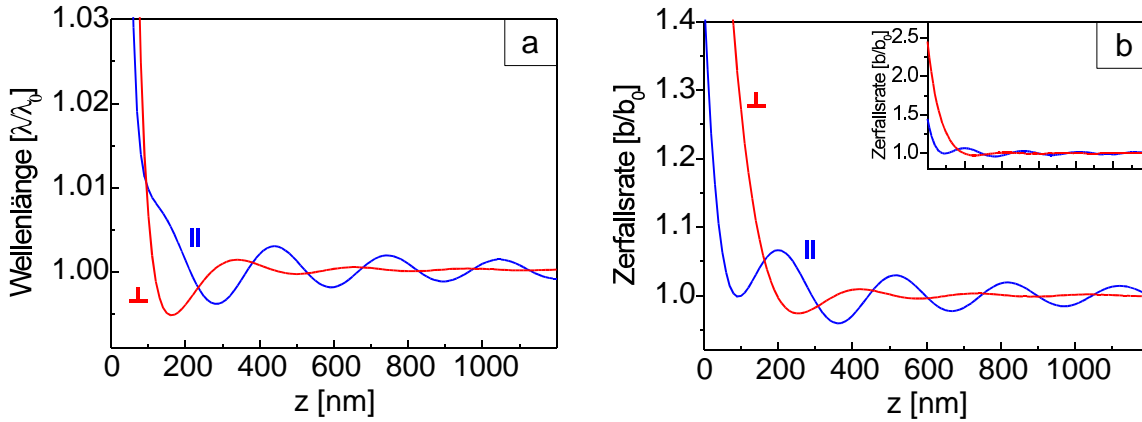


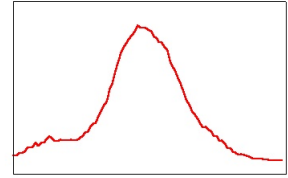
Abbildung 6.2: a) Resonanzwellenlänge eines Dipols über einem Glassubstrat ($n=1.5$) in Abhängigkeit des Abstandes für die Orientierungen parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Grenzfläche. Für die Rechnung wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 600 \text{ nm}$ und eine Quanteneffizienz von $q = 1$ verwendet. b) Zerfallsrate des Dipols für die gleichen Bedingungen wie in a). Im Kästchen sind die gleichen Daten mit größerer Ordinatenkala abgebildet.

Integration als Funktion des Abstands z berechnen.

Abbildung 6.2 zeigt exemplarisch eine Rechnung für einen Dipol über einem Glassubstrat. Man erkennt sowohl für die Resonanzwellenlänge als auch für die Zerfallsrate für größere Abstände abklingende Modulationen mit der Periode $\lambda/2$, wobei in beiden Fällen die Effekte für die Polarisation parallel zum Substrat stärker ausgeprägt sind. Diese Modulation ist durch die Phasenänderung des reflektierten Feldes bedingt. Für kleine Abstände zeigt sich für beide Polarisierungen eine Rotverschiebung, sowie eine Zunahme der Zerfallsrate. Die Zunahme der Zerfallsrate¹ hat je nach Material des Substrats verschiedene Ursachen. Bei einem Dielektrikum befindet sich der Dipol für Abstände kleiner als λ in einer Umgebung mit größerem effektiven Brechungsindex; entsprechend verkürzt sich die Wellenlänge und die Modendichte des elektromagnetischen Feldes wird erhöht, was zu einer erhöhten Zerfallsrate führt. Auf Metallfilmen können zudem durch die hohen k -Vektoren des Dipol-Nahfeldes Oberflächenplasmonen angeregt werden; an Multischicht-Systemen kann der Emittor an Wellenleiter-Moden koppeln. Diese Effekte wurden experimentell und theoretisch mit den oben erwähnten Europium-Film-Systemen untersucht; eine sehr umfassende Diskussion findet sich in [Barnes, 1998].

Man erkennt in Abbildung 6.2 a), dass die Frequenz- oder Energieverschiebung deutlich geringer ist als die Veränderung der Zerfallsrate. Aufgrund der inhomogenen Verbreiterung

¹Nur für einen perfekten, verlustfreien Spiegel $r_{12}^{s,p} = -1$ wird die Zerfallsrate für die parallele Polarisation bis auf Null reduziert.



kann dieser Effekt daher nicht an den Europium-dotierten Filmen und ähnlichen Ensembles gemessen werden. Nur die Verwendung von einzelnen, freien Emittlern, ermöglicht die direkte Messung der Frequenzverschiebung [Sandoghdar et al., 1992]. Diese lassen sich zwar einzeln in Fallen aufbewahren und untersuchen, man kann sie aber nicht in kontrollierter Weise in die Nähe von Oberflächen bringen.

Mit dem hier entwickelten System ist das für einen klassischen Dipol zum ersten Mal möglich geworden.

6.2 Experiment

6.2.1 Durchführung

Im Experiment soll also ein einzelnes Gold-Nanopartikel an eine Grenzfläche angenähert werden und dabei die Wechselwirkung des Plasmons mit seinem von dieser Grenzfläche reflektierten Strahlungsfeld untersucht werden. Als Grenzfläche wurde die Oberfläche eines Deckglases gewählt, da in Transmission detektiert wird (vgl. Abb. 2.1) und daher ein transparentes Substrat erforderlich ist. Eine Sonde mit einem zuvor gemäß Kapitel 5 charakterisierten Gold-Nanopartikel wird an ein gereinigtes Glassubstrat bis auf einige μm angenähert und auf der optischen Achse des Mikroskopobjektivs zentriert. Der Ausgang des Scherkraft-Regelkreises wird für dieses Experiment an das Piezo-Stellelement im Scherkraft-Kopf (vgl. Abb. 2.11) angelegt; der Sollwert der Regelung wird so eingestellt, dass die Sonde ausgefahren wird und, da sie noch nicht in Kontakt mit der Oberfläche kommen kann, in dieser Position verharret. Dann wird der bewegliche Spiegel (K1 in Abb. 2.1) in den Strahlengang eingebracht und das Streulicht des Goldpartikels in die Faser zum Spektrometer eingekoppelt. Für den Fall eines nicht-sphärischen Teilchens wird die Polarisation auf eine der in der Tomografiemessung ermittelten Hauptachsen eingestellt. Nun kann das Glassubstrat von unten mit dem in das Mikroskop integrierten Piezoelement an die Sonde angenähert werden, während das Goldkolloid ortsfest gegenüber dem Detektionsstrahlengang positioniert bleibt. Für die Annäherung werden

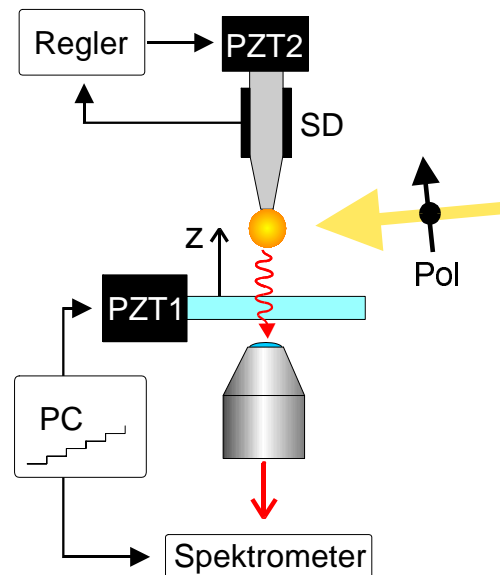


Abbildung 6.3: Schema zum Experiment. PZT1 und PZT2: Piezostellelemente; Pol: Polarisator; PC: Messrechner; SD: Scherkraft-Detektion

durch den Meßcomputer entsprechende Spannungsschritte an das Piezoelement angelegt, wobei bei jedem Schritt ein Trigger-Signal für das Spektrometer ausgegeben wird. So wird die Glasoberfläche langsam an das Goldkolloid angenähert, während bei jedem Schritt ein Streuspektrum des Teilchens aufgenommen wird. Sobald die Glasoberfläche in den Scherkraft-Wechselwirkungsbereich der Sonde eintritt, wird der Abstand über den Regelkreis konstant gehalten und der Annäherungsvorgang ist beendet. Das Goldpartikel befindet sich nun in Scherkraft-Distanz² über der Probe.

6.2.2 Auswertung der Spektren

Entsprechend der gewünschten Ortsauflösung werden bei dieser Art der Messung einige hundert Streuspektren aufgenommen; für die in Abschnitt 7.3 behandelte zweidimensionale Abbildung sind es mehrere tausend Spektren. Grundsätzlich kann zur Auswertung der Spektren wie in Abschnitt 5.2 beschrieben eine Anpassungsfunktion aus der MIE-Theorie in quasistatischer Näherung mit Strahlungsdämpfung erstellt werden (vgl. z.B. Abb. 5.2). Das ist jedoch mit beträchtlichem Rechenaufwand verbunden und daher für die Auswertung von einigen hundert bis tausend Spektren nicht mit vertretbarem Zeitaufwand möglich. Es muss also eine analytische Anpassungsfunktion gefunden werden, die die Streuspektren möglichst gut wiedergibt, und aus der sich die Parameter *Linienbreite*, *Resonanzwellenlänge* und *Intensität* gewinnen lassen.

Für Resonanzen, die symmetrisch zu ihrem Zentrum verlaufen, hat eine Lorentz-Funktion

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (6.10)$$

mit dem Hintergrund y_0 , der Linienbreite w (Gesamtbreite bei halbem Maximalwert), dem Maximum bei x_c und der Fläche unter der Kurve A (entspricht der Streuintensität) die beste Übereinstimmung ergeben. Dieser symmetrische Verlauf ist gegeben für Plasmonen, die aufgrund des umgebenden Mediums oder durch die elliptische Form des Kolloids rotverschoben sind (vgl. z.B. Abbildungen 4.6 und 4.9). Abbildung 6.4 a) zeigt ein Beispiel für eine solche Resonanz mit der entsprechenden Lorentz-Fitfunktion.

Die für Mie-Spektren von sphärischen Goldkolloiden typische asymmetrische Form (vgl. Abb. 4.4 und 4.7) wird durch die Lorentz-Funktion allerdings nicht wiedergegeben. Für Spektren dieser Art kann die aus der Statistik bekannte Funktion

$$y = y_0 + Ae^{(-\exp(-z)-z+1)} \quad \text{mit} \quad z = \frac{x - x_c}{w} \quad (6.11)$$

verwendet werden. Die Parameter entsprechen denen von Gleichung 6.10, mit dem Unterschied, dass w hier die halbe Breite bei halbem Maximum bezeichnet. Ein Beispiel

²Um die Sonde nicht zu beschädigen, wird der Sollwert der Regelung sehr klein gewählt; entsprechend dringt das Partikel nur wenig in den Scherkraft-Wechselwirkungsbereich ein: abgeschätzt werden 10-20 nm.

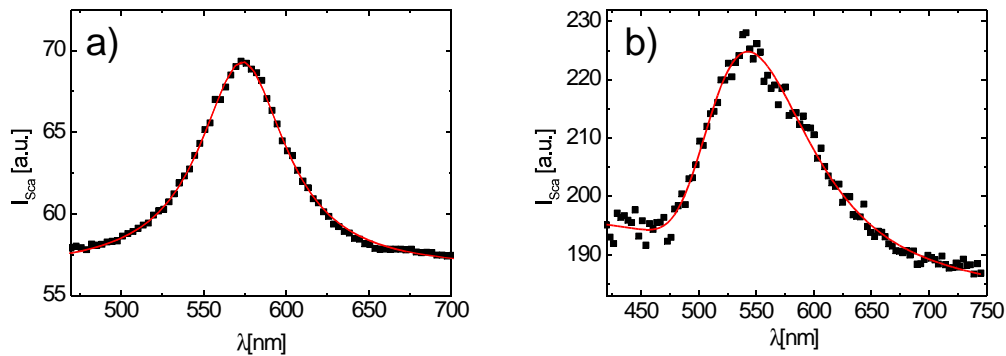
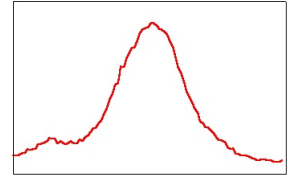


Abbildung 6.4: Beispiele zur Datenauswertung durch Anpassung analytischer Funktionen. a) Das Streuspektrum eines Goldkolloids wurde durch eine Lorentz-Funktion angenähert. Symmetrische Resonanzen dieser Art werden für die langen Achsen von elliptischen Partikeln oder für Kolloide im Größenbereich um 100 nm beobachtet. b) Typisches unsymmetrische Streuspektrum eines Goldkolloids. Zur Anpassung an die Daten wurde Gleichung 6.11 verwendet.

für ein Streuspektrum, an das diese Funktion angepasst wurde, ist in Abb. 6.4 b) gezeigt. Die charakteristischen Merkmale der Spektren werden durch die jeweilige Funktion gut wiedergegeben. Beide Funktionen verwenden nur 4 freie Parameter, was den Rechenaufwand bei der Auswertung von vielen Spektren nacheinander in vertretbaren Grenzen hält.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die verwendeten Funktionen nicht mit einer Aussage über den physikalischen Ursprung des Streuspektrums verknüpft sind; solche Aussagen³ sind für Goldkolloide nur mit der MIE-Theorie bzw. ihren Abwandlungen möglich. Die verwendeten Funktionen dienen lediglich dazu, aus einer großen Zahl von gemessenen Spektren jeweils die Parameter Linienbreite, Resonanzwellenlänge und Streuintensität zu gewinnen, denn in der Veränderung dieser Parameter äußert sich die Wechselwirkung des Plasmons mit seiner Umgebung.

³wie z.B. die Bestimmung der Depolarisierungsfaktoren und damit der Teilchenform in Kapitel 5.

6.3 Wechselwirkung des Plasmons mit seinem reflektierten Feld

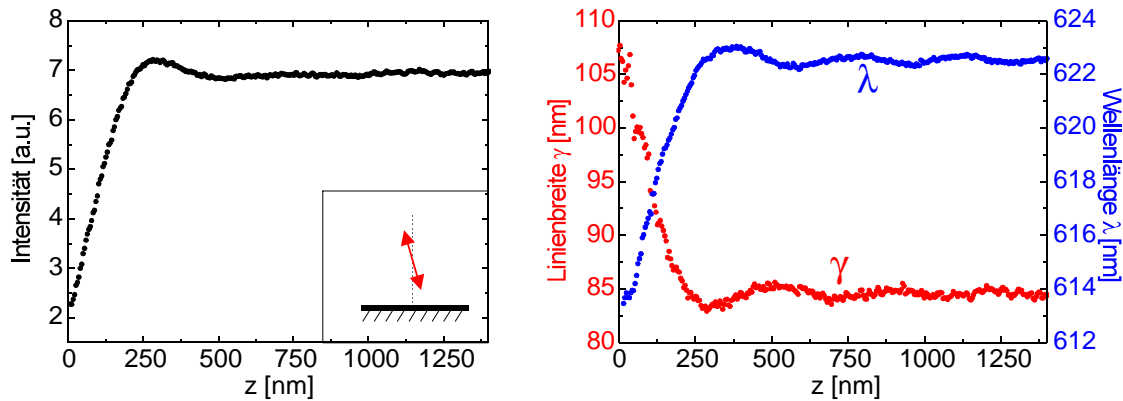


Abbildung 6.5: Modifikation der spektralen Eigenschaften eines Goldkolloids bei der Annäherung an eine Glasoberfläche ($n=1.5$). Links die Streuintensität, rechts Linienbreite γ und Resonanzwellenlänge λ der Plasmon-Resonanz. Links im Kästchen ist die Orientierung des Dipols relativ zur Oberfläche eingezeichnet. Es handelt sich um die Anregung der langen Achse des Ellipsoids, dessen Resonanzen in Abb. 5.2 b) zu sehen sind. Ihre Orientierung ist aus der Tomografiemessung bekannt, sie ist um 10° gegen die Normale verkippt.

Die Annäherung an die Glas/Luft-Grenzfläche wurde für verschiedene Goldkolloide durchgeführt, die zuvor mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Verfahren charakterisiert wurden. Einige Beispiele werden hier vorgestellt und diskutiert.

Abbildung 6.5 zeigt zunächst alle bei einer solchen Messung gewonnenen Parameter im Überblick. Bei dem verwendeten Partikel handelt es sich um den Ellipsoid, dessen Eigenresonanzen in Abbildung 5.2 b) zu sehen sind. Die Polarisation wurde so eingestellt, dass die Resonanz seiner langen Achse angeregt wird; diese ist um 10° gegen die Normale verkippt.

Links ist der Verlauf der Streuintensität abgebildet, rechts die Linienbreite γ und die Resonanzwellenlänge λ . Die Streuintensität sinkt bei der Annäherung an die Grenzfläche ab, was schon auf eine erhöhte Zerfallsrate schließen lässt. Sowohl in γ als auch in λ erkennt man die Oszillationen bei größeren Abständen, die vom Dipol-Modell in Abschnitt 6.1 vorhergesagt werden; die Wechselwirkung des Partikel-Plasmons mit seinem von der Grenzfläche reflektierten Feld kann also tatsächlich beobachtet werden.

Bei einem Vergleich der Messung mit den in Abbildung 6.2 gezeigten theoretischen Kurven erkennt man zunächst, dass der Verlauf der Linienbreite (In Abbildung 6.2 b) ist die Zerfallsrate b abgebildet; es gilt $b = \frac{\gamma \omega}{\lambda^2}$) qualitativ übereinstimmt. Bei der Resonanzwellenlänge λ zeigt sich aber eine deutliche Abweichung: für Abstände $< \lambda/2$ wird eine

6.3 Wechselwirkung des Plasmons mit dem reflektierten Feld

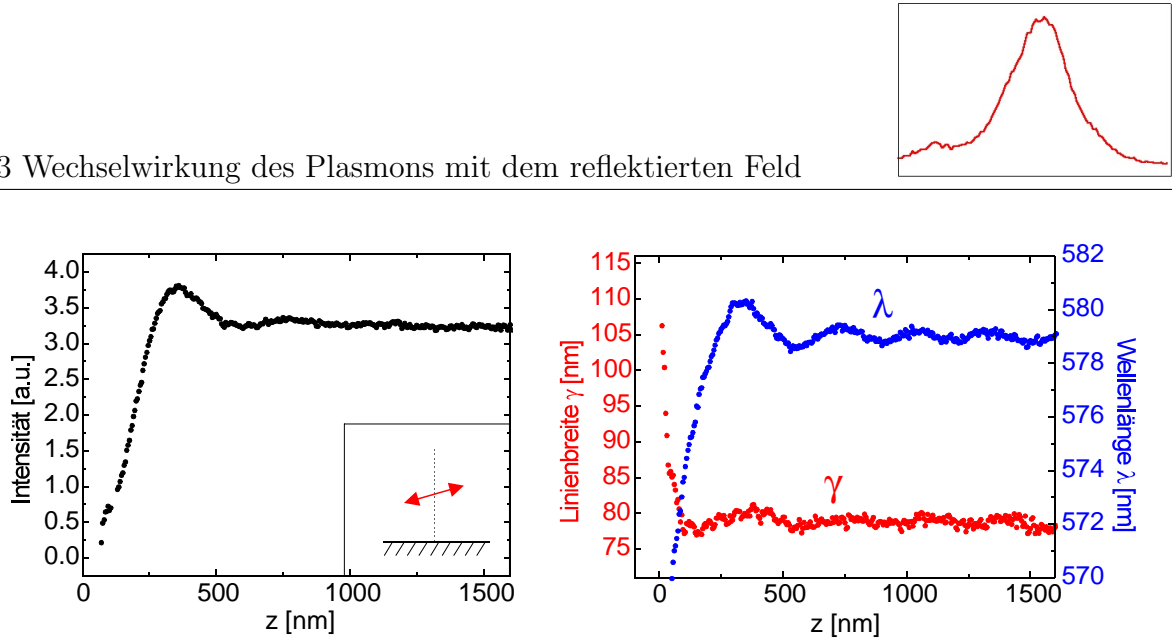


Abbildung 6.6: Wie Abbildung 6.5, nun mit der Anregung der mittleren Achse des Ellipsoids (grüne Resonanz in Abb. 5.2 b)). Sie ist um 10° gegen die Oberfläche geneigt.

Blauverschiebung gemessen, während das Dipol-Modell eine Rotverschiebung voraussagt. Auf diesen Effekt wird im Verlauf dieses Kapitels noch ausführlich eingegangen; zunächst sollen die Messungen für den Bereich $> \lambda/2$ analysiert werden.

In Abbildung 6.6 sind die Annäherungskurven für die Polarisation senkrecht zu der von Messung 6.5 gezeigt. Dabei wird die mittlere Achse des Ellipsoids und damit die grüne Resonanz in Abbildung 5.2 b) angeregt. Die Modulation in der Wellenlänge ist stärker als in Abbildung 6.5. Das ist in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie: für den fast parallelen Dipol wird eine stärkere Modulation in λ vorausgesagt als für den fast senkrechten (vgl. Abb. 6.2 a)). Auch bei dieser Messung zeigt sich die deutliche Blauverschiebung für kleine Abstände. Der Verlauf der Resonanzwellenlänge soll nun genauer betrachtet werden, da die Effekte dort am deutlichsten sind. In Abbildung 6.7 werden die Annäherungskurven für λ und γ aus Abbildung 6.5 und 6.6 gemeinsam gezeigt. Für größere Abstände wurden theoretische Kurven gemäß dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen Modell an den Verlauf der Resonanzwellenlänge angepasst (Abbildung 6.7 a) und c)). In der z -Achse wurde ein Skalierungsfaktor von einigen Prozent zugelassen, um Piezo-Nichtlinearitäten zu berücksichtigen, sowie ein konstanter z -Wert, da die absolute Null-Position aufgrund der Scherkraft-Regelung nicht genau bekannt ist. Ansonsten wurde nur die Quanteneffizienz q als freier Parameter variiert, um den Verlauf der Modulation für große Abstände möglichst gut wiederzugeben. Dabei ergeben sich für die lange Achse a und die mittlere Achse b die Werte

$$q_a = 60 \pm 5\% \quad \text{und} \quad q_b = 35 \pm 7\%.$$

Um diese Werte mit theoretischen Vorhersagen zu vergleichen, kann man mit der Mie-Theorie Streu- und Extinktionsspektren für die jeweilige Teilchenachse berechnen und über die entsprechende Resonanz integrieren. Das Verhältnis dieser Intensitäten stellt die

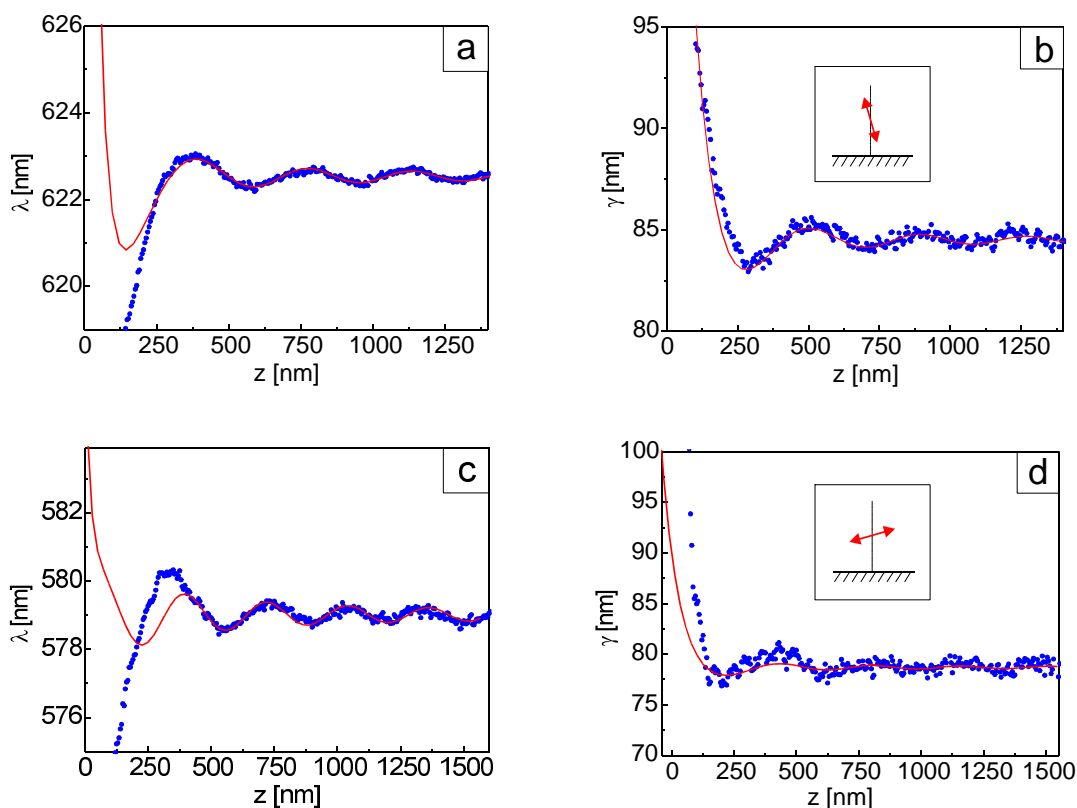


Abbildung 6.7: a) und b): Annäherungskurven der Resonanzwellenlänge λ und der Linienbreite γ aus Abbildung 6.5. c) und d): Wie a) und b), nun aus Abbildung 6.6. Im Kästchen in b) und d) ist die Orientierung des Dipols bei der Messung eingezeichnet. Für den Bereich $z > 400$ nm wurde in a) und c) das in Abschnitt 6.1 beschriebene Dipol-Modell angepasst. Sehr deutlich ist die Abweichung von diesem Modell für kleinere Abstände. Die theoretischen Kurven für γ in b) und d) wurden mit der aus a) und c) erhaltenen Quanteneffizienz berechnet.

Quanteneffizienz des Teilchens dar. Unter Berücksichtigung des spektralen Verlaufs der Weisslichtquelle erhält man Werte von

$$q_a^{Mie} \simeq 68 \% \quad \text{und} \quad q_b^{Mie} \simeq 30 \%.$$

Das ist eine qualitativ sehr gute Übereinstimmung mit den aus den Annäherungskurven bestimmten Werten. Damit konnte erstmals die Quanteneffizienz eines einzelnen Metall-Nanopartikels experimentell bestimmt werden.

Die so erhaltenen Quanteneffizienzen wurden für die Berechnung der theoretischen Kurven in Abbildung 6.7 b) und d) verwendet. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung für größere Abstände.

Abbildung 6.8 zeigt ein weiteres Beispiel. Hier wurde ein Gold-Sphäroid angenähert, dessen längere Achse bei der Messung um ca. 20° gegen die Oberfläche geneigt war. Aus

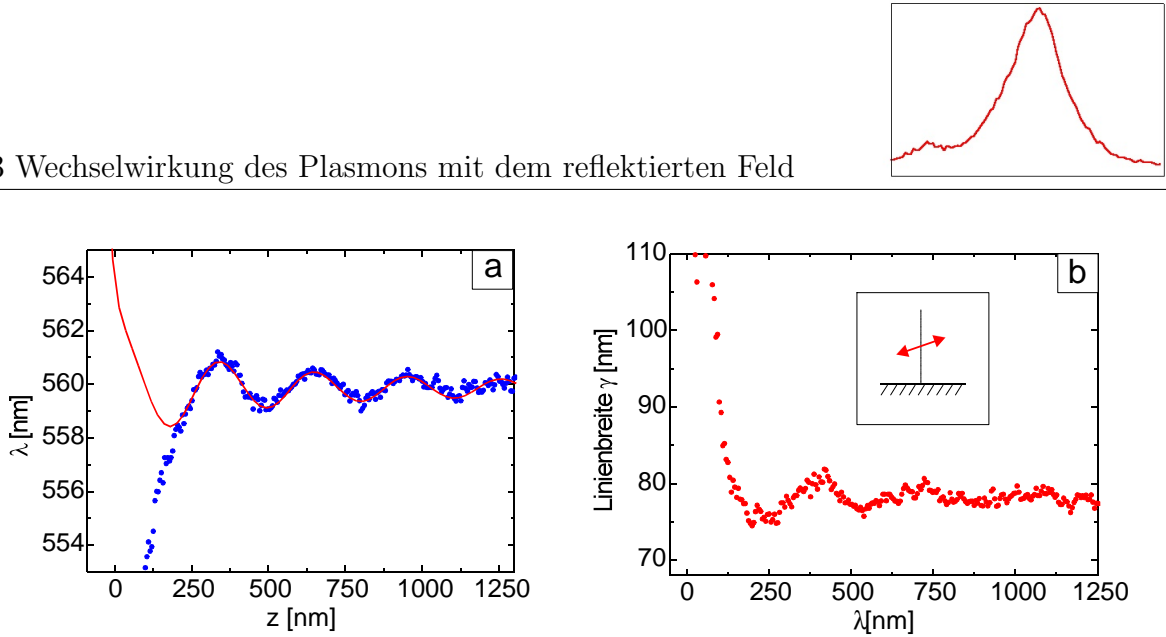


Abbildung 6.8: a) Verlauf der Resonanzwellenlänge mit theoretischer Kurve für die Resonanz der längeren Achse eines Sphäroids. Die Polarisation ist um 20° gegen die Horizontale geneigt. b) Verlauf der Linienbreite.

der Tomografiemessung wurde seine Exzentrizität bestimmt und damit die Achsenlänge zu 85 nm abgeschätzt. Auch hier erkennt man die Oszillationen in Linienbreite und Resonanzwellenlänge. Durch Anpassen des Dipol-Modells für größere Abstände an den Verlauf der Wellenlänge kann man wieder die Quanteneffizienz des Plasmons bestimmen; sie ergibt sich zu $q = 45 \pm 5 \%$. Die aus der MIE-Theorie gewonnene Quanteneffizienz beträgt $q^{Mie} \simeq 40 \%$; auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Blauverschiebung für $z < \lambda/2$

Die hier vorgestellten Messungen und viele weitere haben gezeigt, dass sich die Plasmon-Resonanz der Goldkolloide für große Abstände von der Grenzfläche wie ein Dipol verhält. Bei allen Messungen weicht aber das Verhalten für kleine Abstände von dem eines idealen Dipols ab. Diese Abweichung wird besonders deutlich im Verhalten der Resonanzwellenlänge: die beobachtete Blauverschiebung der Resonanz lässt sich im Rahmen des Dipol-Modells nicht erklären. Im Unterschied zu einem idealen, punktförmigen Dipol haben die hier verwendeten Goldkolloide aber eine endliche Ausdehnung. Theoretische Arbeiten sagen für Partikel endlicher Ausdehnung in der Nähe von Substraten die Anregung höherer Multipol-Ordnungen durch das im Substrat induzierte Feld voraus ([Ruppin, 1992], und Referenzen darin). Für Ensembles von Natrium-Partikeln wurde dieser Substrat-Effekt in Form einer zusätzlichen Schulter auf der hochfrequenten Seite der Resonanz beobachtet [Beitia et al., 1999] und theoretisch verifiziert [Roman-Velazquez et al., 2000]. Möglicherweise sind ähnliche Effekte für die hier beobachtete Blauverschiebung verantwortlich. Wenn tatsächlich die Anregung höherer Multipole für die effektive Blauverschiebung der Resonanzkurve verantwortlich ist, dann sollte die Linienverbreiterung früher einsetzen bzw. stärker ausfallen, als durch das Dipol-Modell vorhergesagt. In Abbildung 6.7 b) und d) kann man dieses

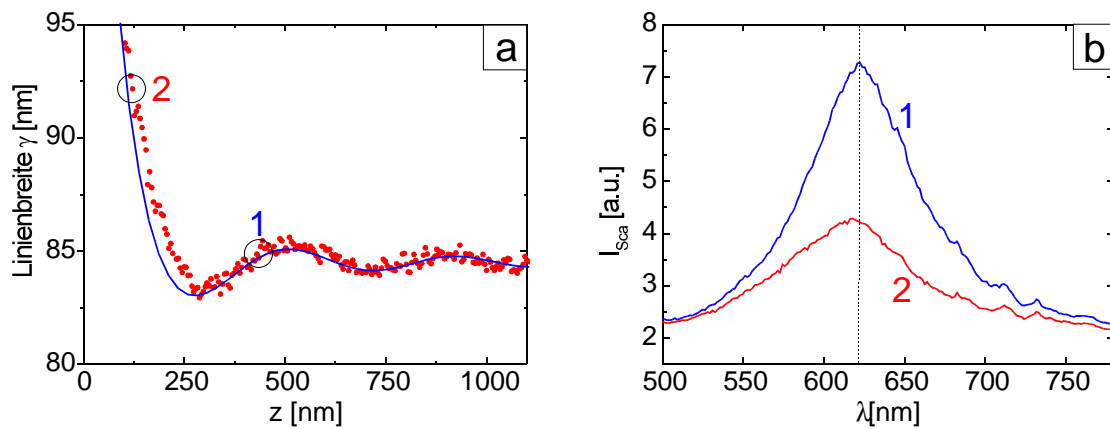


Abbildung 6.9: a) Ausschnitt aus der Annäherungskurve für die Linienbreite aus Abb. 6.7 b) Die Streuspektren an den mit (1) und (2) markierten Positionen der Annäherung. Spektrum (2) zeigt eine asymmetrische Verbreiterung zu kürzeren Wellenlängen. Weitere Diskussion im Text.

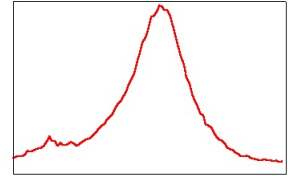
Verhalten erkennen. Beide Kurven zeigen eine Unstetigkeit und einen steileren Anstieg der Linienbreite als die theoretischen Kurven, wobei dieser Effekt in 6.7 b) ausgeprägter ist. Die Ursache könnte eine zusätzliche Anregung höherer Moden auf der blauen Seite des Spektrums sein.

Abbildung 6.9 zeigt einen Ausschnitt aus der Kurve in In Abbildung 6.7 sowie zwei Spektren, die an den eingezeichneten Punkten aufgenommen wurden. Spektrum (1) zeigt eine symmetrische Resonanz, während Spektrum (2) asymmetrisch zu kürzeren Wellenlängen verbreitert ist. Auch diese „Schulter“ könnte ein Hinweis auf eine (oder mehrere) höhere Multipol-Moden sein. Genauere Aussagen werden aber nur durch theoretische Untersuchungen möglich. Derzeit befasst sich LAVINIA ROGOBETE in Zusammenarbeit mit OLIVIER MARTIN an der ETH Zürich mit der numerischen Simulation dieses Experiments.

Im Experiment kann man die beobachteten Effekte dadurch verstärken, dass man die Reflektivität der Grenzfläche erhöht. Man kann das Glassubstrat mit einem dünnen Metallfilm bedampfen, so dass immer noch ein großer Teil des Streulichts transmittiert wird, aber die Reflektivität und damit die zu erwartenden Effekte verstärkt werden. Auch Messungen dieser Art wurden durchgeführt, und wie erwartet wurden dabei stärkere Oszillationen in den Signalen beobachtet. Die dielektrischen Eigenschaften von ultradünnen Metallfilmen hängen aber sehr stark von der Dicke und den Herstellungsparametern ab [Worthing et al., 1999]; man kann folglich nicht einfach Literaturwerte übernehmen. Der quantitative Vergleich mit dem theoretischen Modell ist dadurch kaum möglich, daher werden diese Messungen hier nicht vorgestellt.

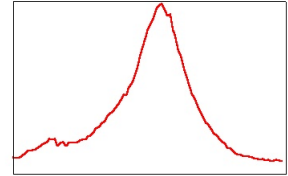
Man könnte aber die Partikel-Plasmonen an einen optisch dichten Spiegel annähern.

6.3 Wechselwirkung des Plasmons mit dem reflektierten Feld



Dies würde einen völlig anderen optischen Aufbau des Experiments erfordern, da dann in Reflektion detektiert werden muss, ist aber prinzipiell durchführbar.

Dass das die grundsätzliche Methode dieser Arbeit, die Spektroskopie an einem beliebig positionierbaren Nanopartikel, zu einer neuen Klasse von Experimenten führen kann, wurde hier eindrucksvoll demonstriert. Die Wechselwirkung eines einzelnen Plasmon-Partikels mit seinem eigenen „Spiegelbild“ konnte erstmals in einem Experiment mit Lehrbuchcharakter beobachtet werden. Die Möglichkeiten gehen aber über die Demonstration dieser Effekte hinaus: durch die Beobachtung der Frequenzverschiebung konnte eine Aussage über die Quanteneffizienz eines einzelnen Nanopartikels gemacht werden, eine Größe, die sich experimentell bisher nicht direkt bestimmen lässt. Zudem wurden für kleine Abstände Effekte beobachtet, die so noch nicht bekannt sind. Hier sind in Zukunft noch neue Erkenntnisse von dieser Art Experiment zu erwarten.



Kapitel 7

Ein Gold-Nanopartikel als lokale optische Sonde

7.1 Optische Nahfeldmikroskopie

Im Jahre 1873 formulierte ERNST ABBE seine Theorie der Mikroskopischen Auflösung [Abbe, 1873]. Er erkannte, dass die Beugung an der endlichen Blendenöffnung eines optischen Instruments sowie an der untersuchten Struktur zu einer begrenzten Auflösung in der Abbildung durch dieses Instrument führt. Der mit einem optischen System noch aufzulösende Abstand zweier Punkte ist durch

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \alpha} \quad (7.1)$$

gegeben, wobei λ die Beleuchtungswellenlänge bezeichnet und α den maximalen Öffnungswinkel des optischen Systems¹.

Dies schien lange Zeit die Grenze der optischen Mikroskopie zu sein, bis EDWARD H. SYNGE 1928 seine Ideen darlegte, wie auch wenige Nanometer große Objekte optisch abgebildet werden könnten [Synge, 1928]. Die Grundidee besteht darin, eine Lichtquelle, deren Abmessung kleiner als die Lichtwellenlänge ist, sehr nahe über die zu untersuchende Oberfläche zu bewegen. Die optische Auflösung ist dann nicht mehr durch die Lichtwellenlänge begrenzt, sondern durch die Größe der Quelle und deren Abstand zur Probe. Rückblickend betrachtet besaß er einen bemerkenswerten Weitblick, denn sein Vorschlag, diese Lichtquelle durch ein winziges Loch in einem Metallfilm zu implementieren, ist den heute gängigsten Nahfeldsonden, den metallbedampften Faserspitzen, sehr ähnlich [Paesler and Moyer, 1996]. Aufgrund der hohen technologischen Anforderungen wurde SYNGES Idee aber erst 1972 von ASH und NICHOLS im Mikrowellenbereich umgesetzt [Ash and Nichols, 1972]; sie demonstrierten dabei erstmals eine nicht mehr durch

¹Man beachte, dass diese über die Beugung an einem Gitter hergeleitete Auflösung im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Kriterien ein *absolute*s Kriterium ist.

Beugung begrenzte Auflösung von $\lambda/60$. Weitere 10 Jahre später gelang nahezu gleichzeitig die erste Demonstration im optischen Spektralbereich durch die Gruppen um DIETER POHL [Pohl et al., 1984] und AARON LEWIS [Lewis et al., 1983, Lewis et al., 1984]. Damit war das Gebiet der Optischen Nahfeldmikroskopie (engl.: Scanning Near-field Optical Microscopy, SNOM) begründet und eine Fülle verschiedener Sonden und Methoden haben sich seitdem entwickelt [Paesler and Moyer, 1996]. Hier soll nur ein kurzer Überblick über die Grundlagen der Nahfeldoptik sowie über die wichtigsten Methoden und deren Vor- und Nachteile gegeben werden.

Grundlagen der Nahfeldoptik Das Grundprinzip der Nahfeldoptischen Mikroskopie besteht in der Umwandlung von nichtpropagierenden evaneszenten Feldern in propagierende Wellen, die mit lichtempfindlichen Detektoren erfasst werden können. Warum dadurch eine optische Auflösung unterhalb der Beugungsgrenze möglich wird, lässt sich verstehen, wenn man das Feld in der Ebene über der Oberfläche einer Probe ($z > 0$) betrachtet, die von unten ($z < 0$) beleuchtet wird. Für die Entwicklung dieses Feldes nach ebenen Wellen findet man [Greffet and Carminati, 1997]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{\parallel}, z_0) = \int \mathbf{e}(\mathbf{k}_{\parallel}) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel} + i\gamma z_0) d\mathbf{k}_{\parallel} \quad \text{mit} \quad \gamma = \sqrt{k_0^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2}. \quad (7.2)$$

$\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$ und $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$ sind zweidimensionale Orts- und Wellenvektoren in der Probenebene, es gilt $k_0 = \omega/c$ und γ bezeichnet den Anteil des Wellenvektors in z-Richtung. Gleichung 7.2 beschreibt das Feld in der Probenebene als Überlagerung von ebenen Wellen, von denen jede einen Wellenvektor $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_{\parallel}, \gamma)$ und eine komplexe Amplitude $\mathbf{e}(\mathbf{k}_{\parallel})$ besitzt.

Für geringe räumliche Variationen des Feldes ($|\mathbf{k}_{\parallel}| < k_0$) in der Probenebene ist γ reell und der Exponent in Gleichung 7.2 bildet nur einen Phasenfaktor. Die zugehörige ebene Welle propagiert mit der durch ihren \mathbf{k} -Vektor definierten Richtung von der Oberfläche weg. Das ist für hohe räumliche Frequenzen ($|\mathbf{k}_{\parallel}| > k_0$) nicht mehr der Fall: γ wird imaginär und die Exponentialfunktion in (7.2) wird zu einem Dämpfungsfaktor $e^{-\text{Im}(\gamma)z_0}$. Die entsprechende ebene Welle propagiert also nur in der (x,y)-Ebene und klingt in z-Richtung exponentiell ab: es handelt sich um eine evaneszente Welle. Sie kann nicht mit einem klassischen Mikroskop beobachtet werden und trägt folglich nicht zum Bild der Probe bei.

Zweck jeder nahfeldoptischen Sonde ist also die Nutzbarmachung dieser evaneszenten Felder für die Abbildung. Bei den Apertursonden werden die evaneszenten Felder an der Apertur erzeugt und von den Strukturen der Probe in propagierende Wellen umgewandelt, die dann detektiert werden können (Abbildung 7.1 a)). Bei der aperturlosen Nahfeldmikroskopie wird dagegen die Probe global beleuchtet und die durch die Probenstrukturen erzeugten evaneszenten Felder werden von einer Sonde lokal in Fernfeld-Moden gestreut (Abbildung 7.1 b)). Während die Auflösung einer Apertursonde also von der Größe der

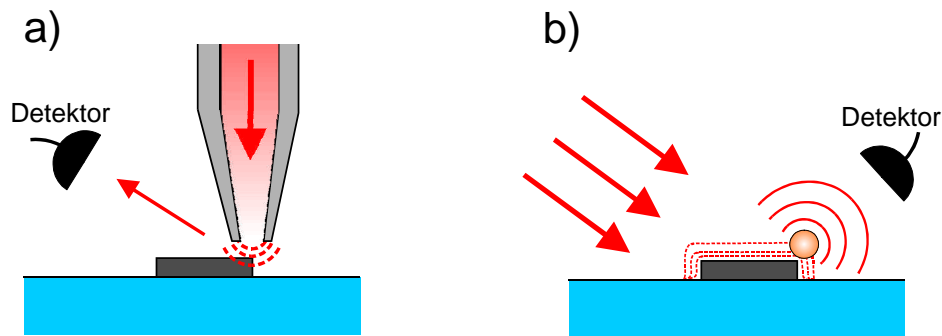
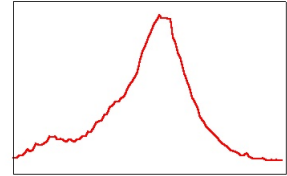


Abbildung 7.1: a) Prinzip einer Apertursonde: die evaneszenten Felder an der nanoskopischen Öffnung werden von den Strukturen der Probe in propagierende Wellen umgewandelt und im Fernfeld detektiert. b) Prinzip einer Streusonde: die Probe wird global beleuchtet und die an den Probenstrukturen entstehenden evaneszenten Felder werden durch die Sonde in propagierende Wellen umgewandelt.

Öffnung abhängt, sollte sie für die Streusonde durch die Größe des Streuzentrums bestimmt werden.

Apertursonden Die von SYNGE vorgeschlagene und von POHL und LEWIS demonstrierte Sonde bestehend aus einem nanoskopischen Loch in einem Metallfilm wurde Anfang der 90er Jahre zu der heute gebräuchlichsten Form der Nahfeldsonde weiterentwickelt [Betzig et al., 1991]: eine optische Faser wird zu einer Spitze ausgezogen und diese dann so bedampft, dass nur ein kleines Loch (die Apertur) am Ende der Spitze frei bleibt. Koppelt man Licht in die Faser ein, so bildet diese Apertur die nanoskopische Lichtquelle. Die Fasern können z.B. mithilfe der Scherkraft-Abstandsregelung (siehe Abschnitt 2.3.2) über eine Oberfläche gerastert werden. Alternativ zum thermischen Ziehen werden die Fasern heute auch zu Spitzen geätzt [Stöckle et al., 1999]; dies führt zu einem größeren Öffnungswinkel des Spitzenkonus und damit zu einer höheren Transmission.

Die theoretisch erreichbare Auflösung dieser Sondenart ist beschränkt [Novotny et al., 1995]: aufgrund der Eindringtiefe des Lichts in die Metallbeschichtung kann die „effektive“ Apertur, also die tatsächliche Ausdehnung der Lichtquelle, nicht kleiner als ungefähr 30 nm werden. Die typische Auflösung, die im täglichen Laboreinsatz erreicht wird, liegt aber wegen der zum Teil wenig reproduzierbaren Herstellung dieser Sonden und anderen technischen Problemen eher bei 70 bis 100 nm. Zudem sind die Sonden sehr empfindlich und insbesondere die Aperturen können im Einsatz leicht zerstört werden. Dies ist wohl einer der Gründe, warum SNOM noch keine weite Verbreitung gefunden hat, obwohl die Idee einer optischen Abbildung ohne Beugungsbeschränkung im Zeitalter der Nanowissenschaften interessanter als je zuvor ist. Seit einigen Jahren gibt es daher Versuche, mit den Methoden der Mikrofabrikation

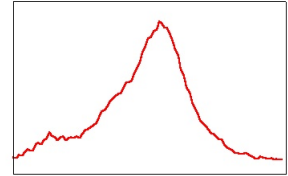
Sonden herzustellen, die reproduzierbare Aperturen aufweisen und insgesamt robuster und vielseitig einsetzbar sind. Im Rahmen eines Verbundprojekts des BMBF² wurden solche Sonden in Zusammenarbeit mit Industriepartnern entwickelt und mit dem in Abschnitt 2.1 vorgestellten Aufbau eingesetzt [Stopka et al., 2000].

Streusonden Bei der Nahfeldmikroskopie mit Streusonden (oft auch als aperturlose Sonden bezeichnet) wird die Probe im Fernfeld beleuchtet und die an den Strukturen der Probe entstehenden evaneszenten Felder werden durch eine Sonde in propagierende Wellen umgewandelt (siehe Abb. 7.1 b)), die wiederum im Fernfeld detektiert werden. Das in Abbildung 7.1 b) skizzierte Ideal einer solchen Sonde, nämlich ein wohldefiniertes, nanoskopisches Teilchen lässt sich allerdings nur schwer realisieren. Die bereits in Kapitel 3 diskutierte Möglichkeit, Nanopartikel mit optischen Pinzetten zu bewegen, kommt diesem Prinzip sehr nahe, ist aber im praktischen Einsatz vielen Einschränkungen unterworfen (siehe Kapitel 3). Als Streusonden haben sich daher metallische Spitzen aus der Rastertunnelmikroskopie [Kawata and Inouye, 1995, Bachelot et al., 1997, Gleyzes et al., 1995] oder dielektrische AFM-Spitzen (AFM: Atomic Force Microscope) [Zenhausern et al., 1994] bzw. metallbedampfte AFM-Spitzen [Knoll and Keilmann, 1997, Hillenbrand and Keilmann, 2000] durchgesetzt. Da normalerweise die gesamte Sonde ein starkes Streusignal liefert, wird der Abstand zwischen Spitze und Probe moduliert, um dann mittels Lock-In-Detektion das Nahfeld-Streusignal vom Hintergrund zu trennen. Bei zusätzlicher interferometrischer Detektion wurde bereits von Auflösungen im nm-Bereich berichtet [Zenhausern et al., 1995], wobei die Interpretation dieser Ergebnisse hinsichtlich möglicher nicht-optischer Kontrastmechanismen schwer fällt. Mittlerweile werden mit metallbedampften AFM-Spitzen und interferometrischer Detektion Amplitude und Phase des Nahfelds detektiert [Hillenbrand and Keilmann, 2000], und systematische Untersuchungen zeigen dabei optische Auflösungen im Bereich von einigen 10 nm. [Hillenbrand and Keilmann, 2002]

In den Bereich der Streusonden lässt sich auch der wohl früheste Vorschlag einer aperturlosen Sonde einordnen: bereits 1985 skizzierte WESSEL die Idee einer optischen Sonde bestehend aus einem metallischen Nanopartikel [Wessel, 1985]. Sowohl die geometrische Feldüberhöhung an einem länglichen Partikel als auch die Plasmon-Resonanz sollte zur Signalgewinnung ausgenutzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine solche Sonde erstmals experimentell realisiert werden.

Aktive Sonden Die aktiven Sonden kommen der Idee einer nanoskopischen Lichtquelle wohl am nächsten. Sie bestehen aus einer kleinen Menge eines fluoreszierenden Stoffes, dessen Fluoreszenzlicht mit Filtern von dem kurzwelligeren Anregungslicht getrennt werden kann [Lieberman et al., 1990, Kramper et al., 1999, Kühn et al., 2001]. In der räumlichen Ausdehnung wird die Grenze mit der Verwendung eines einzelnen Moleküls als Lichtquelle erreicht [Sandoghdar and Mlynek, 1999, Michaelis et al., 2000].

²Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie



Bildentstehung und Bildinterpretation Die Abbildung in der Nahfeldoptik basiert auf der Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit nanoskopischen Strukturen. Dabei sind die Mechanismen der Bildentstehung sehr komplex, da sich die Wechselwirkung nicht wie z.B. beim Rastertunnelmikroskop auf die unmittelbare Umgebung der Sonde beschränkt. Grundlegende Konzepte aus der Fernfeld-Optik wie z.B. die Reflektion an der Grenzfläche eines Objekts sind nicht auf die Nanometer-Skala übertragbar. Das macht die theoretische Modellierung des Problems sehr schwierig und erfordert den Einsatz numerischer Verfahren. Ein Überblick über verschiedene theoretische Methoden findet sich in [Greffet and Carminati, 1997].

Ein wichtiger Parameter der Abbildung ist die Polarisierung: das gleiche Objekt kann bei Änderung der Beleuchtungs- und/oder Detektionspolarisation völlig unterschiedliche Bilder erzeugen [Betzig et al., 1992b]. Es hat sich als allgemeine Tendenz gezeigt, dass die Probenstruktur bei der Polarisationsrichtung senkrecht zur Oberfläche (p-Polarisation) im optischen Bild gut wiedergegeben wird, während die Polarisierung parallel zur Oberfläche zu einer schlechteren Auflösung führt ([Greffet and Carminati, 1997] und Referenzen darin).

Weitere Schwierigkeiten in der Bildinterpretation ergeben sich aus der Vermischung zweier grundsätzlich verschiedener Wechselwirkungen: in vielen SNOM-Konfigurationen kann es zu einem Übersprechen des Topografiesignals auf das optische Signal kommen. Fast alle Sondentypen erzeugen außer den für die Abbildung erforderlichen evaneszenten Feldern auch propagierende Moden; folgt nun die Sonde der Topografie der Probe (der Abstand zwischen Sonde und Probe wird also konstant gehalten, engl.: *constant-gap mode*), so werden diese propagierenden Felder entsprechend der Proben-Topografie moduliert. Diese Problematik wurde sowohl experimentell [Sandoghdar et al., 1997, Hecht et al., 1997] als auch theoretisch [Carminati et al., 1997] untersucht. Man kann diese „Topografieartefakte“ durch abrastern der Probe in konstantem Abstand (engl.: *constant-height mode*) vermeiden, allerdings geht dabei die oft wertvolle Topografieinformation verloren. Sehr viel aufwändiger sind dreidimensionale Rastervorgänge [Jordan et al., 1999, Hillenbrand and Keilmann, 2000], sie liefern aber außer der Topografieinformation auch das Nahfeldsignal in verschiedenen Höhen über der Probe.

Eine einfachere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer Testprobe, die Nanostrukturen definierter Größe und hohem optischen Kontrast enthält, deren Oberfläche aber völlig glatt ist [Kalkbrenner et al., 2000]. Damit lässt sich die echte optische Auflösung einer unbekanntes Nahfeldsonde sofort feststellen, ohne dass Topografieeffekte berücksichtigt werden müssen. Generell ist es gerade in der Nahfeldoptik aufgrund der komplexen Bildentstehung sehr wichtig, unbekanntes Sonden zunächst an bekannten Proben zu charakterisieren.

7.2 Das Goldpartikel als Streusonde

Berücksichtigt man den geringen Beitrag der Trägersonde zum Signal des Goldkolloids (vgl. Abb. 3.5), dann kommt die hier entwickelte Sonde dem in Abbildung 7.1 b) skizzierten Ideal einer Streusonde sehr nahe. In einem ersten Demonstrationsexperiment [Kalkbrenner et al., 2001] sollte daher ein Gold-Nanopartikel als Streusonde für eine nahfeldoptische Abbildung verwendet werden. Als Testprobe wurde für dieses Experiment ein einige μm großes Loch in einem dünnen Metallfilm auf einem Glassubstrat gewählt. An der Metall-Glas-Kante können sehr gut die Abbildungseigenschaften der Sonde überprüft werden. Das Loch bietet dabei den Vorteil, dass es diese Kante in allen Orientierung in der Probenebene gleichzeitig anbietet. Damit können z.B. bei polarisationsabhängigen Messungen verschiedene Orientierungen der Polarisation relativ zur Metallkante innerhalb einer Messung untersucht werden. Zudem lässt sich diese Art der Probe relativ leicht herstellen.

Herstellung der Testprobe

Analog zu dem in Kapitel 3.2 für die Goldkolloide beschriebenen Verfahren werden zunächst Latex-Kolloide des gewünschten Durchmessers (1-3 μm , Hersteller *Interfacial Dynamics*) auf ein gereinigtes Glassubstrat aufgeschleudert. Wiederum wird eine Verteilung von einzelnen, deutlich voneinander getrennt liegenden Kugeln angestrebt, so dass in Vorversuchen die entsprechenden Parameter (Drehzahl, Konzentration) ermittelt werden. Aufgrund der Teilchengröße lässt sich das Ergebnis leicht im Dunkelfeldmikroskop überprüfen.

Diese Probe wird nun in einer Hochvakuum-Beschichtungsanlage (*Balzers Baltec BAE 250*) mit dem gewünschten Metall bedampft, wobei die Filmdicke mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmeßsystem kontrolliert wird. Die auf dem Substrat liegenden Latex-Kolloide wirken nun als Masken für den Metalldampf. Nach dem Bedampfungsvorgang wird die Probe in spektroskopischem Ethanol in ein Ultraschallbad gelegt; dort werden die Kolloide durch einen kurzen Impuls vom Substrat gelöst. Der Metallfilm verbleibt dabei auf dem Substrat und weist nun die durch die Kolloide abgeschatteten Löcher auf. Die Probe wird dann mit Stickstoff abgeblasen und kann eingesetzt werden. Untersuchungen mit dem Kraftmikroskop haben ergeben, dass die Kantensteilheit der Metall-Glas-Grenze für Filmdicken von 10-20 nm im Bereich von 10 nm liegt³. Abbildung 7.3 a) zeigt die Scherkraft-Aufnahme der im hier vorgestellten Demonstrationsexperiment verwendeten Probe. Es handelt sich um ein 3 μm -Loch in einem 7 nm dicken Aluminium-Film.

³Das entspricht dem typischen Krümmungsradius kommerzieller AFM-Spitzen; genauere Angaben sind daher nicht möglich.

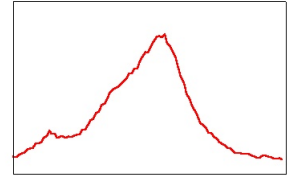


Abbildung der Testprobe im Nahfeld

Für das Demonstrationsexperiment wurde die in Abbildung 7.2 skizzierte Anordnung verwendet. Die gemäß Kapitel 3 hergestellte Sonde kann mit dem Farbstofflaser von der Seite beleuchtet werden. Dazu wird eine single-mode Faser direkt mit dem Mikropositioniersystem der Dunkelfeldbeleuchtung (vgl. Abb. 2.4) bis auf etwa $200\ \mu\text{m}$ von der Seite angenähert und damit der Rasterbereich der Probe homogen ausgeleuchtet. Die Sonde mit dem Goldpartikel wird bis auf einige $10\ \mu\text{m}$ an die Probe angenähert und wie in Abschnitt 3.4 beschrieben auf die optische Achse des Mikroskops zentriert. Dann wird der Umlenkspiegel ($K2$ in Abb. 2.1) in den Strahlengang gebracht und so das Streulicht der Sonde aus dem Mikroskop ausgekoppelt. Mithilfe einer CCD-Kamera wird das variable Pinhole so positioniert, dass das Bild der Sonde darin zentriert wird. Anschließend wird das Streulicht des Goldkolloids mit dem Photomultiplier detektiert und anhand dieses Signals der Pinhole-Durchmesser so optimiert, dass nur das zentrale Maximum des Bildes erfasst wird. So wird bei der Messung das Streulicht von der Probe bestmöglich unterdrückt. Jetzt kann die Probe mit dem Piezoscanner an die Sonde angenähert werden, ohne dass die Justage verloren geht. Hier zeigt sich der Vorteil der bewegten Probe und der relativ zum gesamten Detektionssystem fest positionierten Sonde.

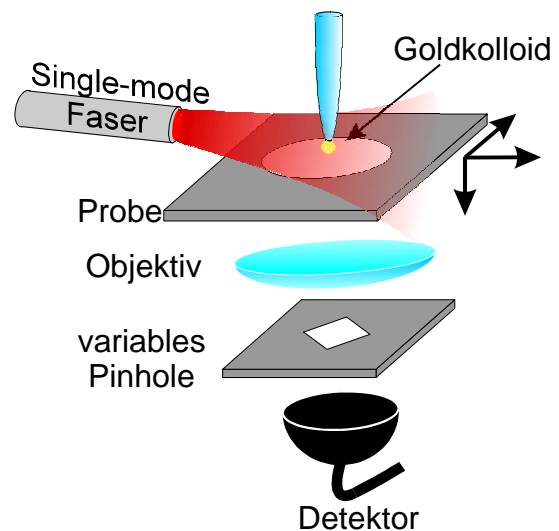


Abbildung 7.2: Schema zur Verwendung eines Goldkolloids als aperturlose Nahfeldsonde.

Für das Demonstrationsexperiment wurde gemäß Abschnitt 3 eine Sonde mit einem $100\ \text{nm}$ Goldkolloid hergestellt. Die Emissionswellenlänge des Farbstofflaser wurde auf die Resonanz des Kolloids eingestellt, um das größtmögliche Streusignal zu erhalten ($\lambda = 610\ \text{nm}$ im vorliegenden Fall). Nach der oben beschriebenen Justage wurde die Probe auf Scherkraft-Distanz an die Sonde angenähert und das Loch abgerastert (Abb. 7.3 a)). Abbildung 7.3 b) zeigt das direkt detektierte Streulicht von Sonde und Probe. Man kann das Bild des Lochs bereits erkennen, das Signal wird aber vom Streulicht der senkrecht zur Beleuchtung orientierten Kanten dominiert (die Beleuchtungsrichtung ist in Abbildung (Abb. 7.3 d) eingezeichnet). Daher wurde im nächsten Schritt die Sonde von der Probe zurückgezogen und der Rastervorgang unter ansonsten identischen Bedingungen wiederholt. Das Ergebnis dieser Messung sieht man in Abbildung 7.3 c). Es handelt sich im Prinzip um eine Faltung der Streulichtquelle (die Lochkante) mit der

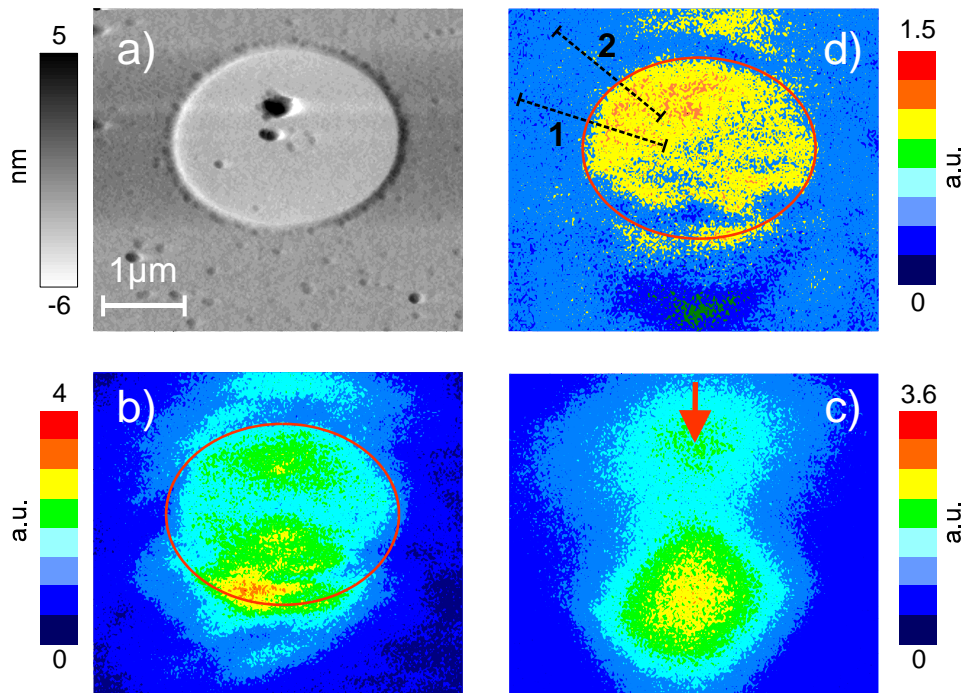
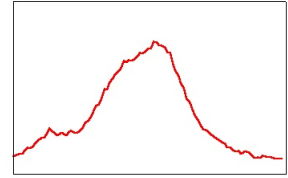


Abbildung 7.3: a) Topografiesignal der Testprobe bestehend aus einem $3\ \mu\text{m}$ -Loch in einem $7\ \text{nm}$ dicken Aluminium-Film. b) Simultan aufgezeichnetes optisches Signal. c) Optisches Signal mit zurückgezogener Spitze. d) Signal c) subtrahiert von Signal b). Der rote Pfeil in d) deutet die Beleuchtungsrichtung an. Nähere Erläuterungen im Text.

Abbildungsfunktion des Systems $\{\text{Objektiv} + \text{Pinhole}\}$; man erkennt dementsprechend zwei ausgedehnte Intensitätsmaxima am Ort der Ober- und Unterkante des Lochs. Dieser Fernfeld-Hintergrund, der nur von der Probe stammt, wird nun vom Gesamtsignal b) abgezogen, um das Nahfeld-Streusignal des Goldteilchens zu gewinnen. Das Ergebnis dieser Operation ist in Abbildung 7.3 d) zu sehen. In Bereichen mit relativ geringem Hintergrundbeitrag (im oberen Teil des Bildes) ist die Kontur des Lochs gut wiedergegeben. Man muss sich bei der Analyse der Ergebnisse darüber im klaren sein, dass bei dieser Vorgehensweise Intensitäten voneinander subtrahiert werden; das bedeutet, dass der Interferenzterm der überlagerten Felder nicht berücksichtigt wird. Da die Probe mit einer auf dieser Längenskala kohärenten Lichtquelle (Laser) beleuchtet wurde und folglich Interferenzen auftreten können, muss man mit Fehlern im endgültigen Bild rechnen. Tatsächlich erkennt man diese Interferenzen, die durch die Nichtberücksichtigung der Mischterme bei der Subtraktion in das engültige Bild übertragen werden: im Bereich der höchsten Hintergrund-Intensität (Abb. 7.3 c)) in der unteren Hälfte des Lochs zeigen sich in Abbildung 7.3 d) Andeutungen von Interferenzringen. Analysiert man deren Abstand anhand des Längenmaßstabs, so findet man eine Periode von ungefähr $320 \pm 30\ \text{nm}$, was



in etwa der halben Wellenlänge des verwendeten Laserlichts ($\lambda = 610 \text{ nm}$) entspricht (eine genauere Analyse ist aufgrund des schwachen Interferenzsignal nicht möglich). Die weitere Analyse der Abbildung wird sich daher auf den dadurch nicht beeinflussten Bereich im Bild beschränken.

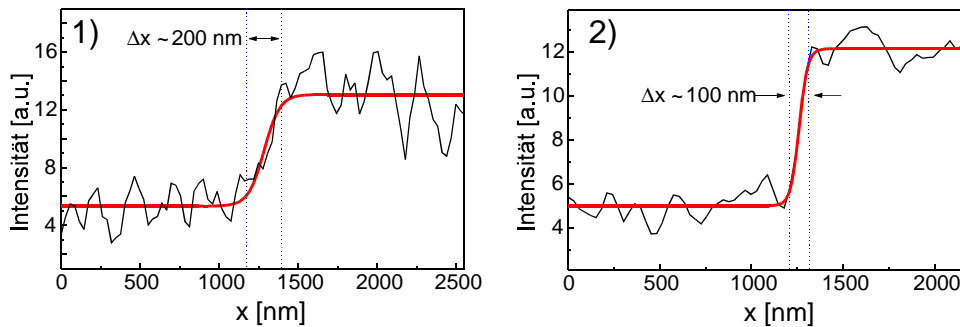


Abbildung 7.4: Die in Abbildung 7.3 d) eingezeichneten Querschnitte 1) und 2) über die Glas/Metall-Kante. Zur quantitativen Analyse der Flankensteilheit wurden $\tanh[(x - x_0)/\Delta l]$ -Funktionen an die Daten angepasst.

Zur Abschätzung der Auflösung wurden im Datensatz von Abbildung 7.3 d) Querschnitte über die Position der Metallkante gelegt. Das Ansteigen der Intensität beim Übergang vom Metallfilm zum Glassubstrat wurde mit der Funktion $\tanh(\frac{x-x_0}{\Delta l})$ angepasst, wobei x_0 und Δl als freie Parameter zugelassen werden. Dann wird als Maß der Auflösung die Länge Δx bestimmt, über die die so erstellte Fitfunktion von 10% ihres Maximalwertes auf 90% ansteigt⁴. Abbildung 7.4 zeigt zwei solche Querschnitte mit ihren Fitfunktionen, die eine abgebildete Kantensteilheit von 100 nm bzw. 200 nm ergeben.

Bemerkenswert bei diesem Demonstrationsexperiment ist nicht die erreichte Auflösung: sie liegt wie erwartet im Bereich der Größe des verwendeten Teilchens (100 nm). Im Gegensatz zu allen bekannten Experimenten mit Streusonden konnte hier aber auf jegliches Lock-In-Demodulationsverfahren verzichtet werden. Damit wird der vielversprechende Ansatz eines resonanten Nanopartikels definierter Geometrie an einer dielektrischen Sonde unterstrichen: da die Trägersonde selbst keinen signifikanten Beitrag zum Streusignal liefert (vgl. Abb. 3.5), stammt das Signal von dem bei idealer Sondenherstellung im Nahfeldbereich gerasterten Goldpartikel.

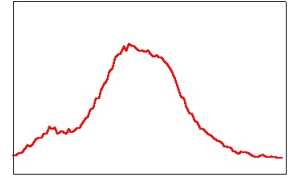
Bei diesem Experiment wurde die Resonanz des Goldteilchens nur indirekt durch die Verstärkung des Streusignals relativ zu dem der Spitze ausgenutzt. Man könnte die Plasmon-Resonanz aber auch gezielt verwenden, um das Hintergrundsignal der Probe besser zu eliminieren: dazu kann man die Probe mit zwei Laserquellen bei unterschiedlichen

⁴Dieses Kriterium ist so willkürlich wie das Sparrow-Kriterium aus Abschnitt 2.2.1; man könnte ebenso Δx für das Ansteigen der Intensität von 30% auf 70% definieren, was aber mit Blick auf Ursache und Verlauf des Intensitätsanstiegs nicht sinnvoll erscheint.

Wellenlängen beleuchten, wobei eine Quelle (hier z.B. der Farbstoff-Laser) auf die Resonanz des Goldkolloids abgestimmt wird und die zweite neben der Resonanz gewählt wird (z.B. der Pumplaser des Farbstofflasers, ein Ar-Ionen-Laser bei 514 nm). Nun kann man mit dichroischen Strahlteilern und zwei identischen Detektoren die Streusignale beider Wellenlängen gleichzeitig aufzeichnen. Subtrahiert man diese beiden Signale voneinander, so sollte im Idealfall nur das resonant verstärkte Streulicht des Goldteilchens übrigbleiben⁵.

Die Detektion der Streuspektren einzelner Goldpartikel kombiniert mit der Rasterbewegung dieses Partikels eröffnet aber eine ganz andere Möglichkeit der Mikroskopie mithilfe der Plasmonen-Resonanz des Teilchens. Dieses Verfahren wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

⁵vorausgesetzt, die Probe zeigt in diesem Spektralbereich kein stark frequenzabhängiges Streusignal



7.3 Das Goldpartikel als Plasmonensonde

In Kapitel 6 wurde die Veränderung der Plasmonenresonanz eines einzelnen Gold-Nanopartikels bei der Annäherung an eine Grenzfläche untersucht. Das Partikel wurde also in der Richtung senkrecht zum Substrat als Sonde für sein eigenes Streufeld verwendet, das an der Grenzfläche reflektiert wird. Die deutlichen Effekte, die dabei in der Linienbreite und der spektralen Position der Resonanz beobachtet werden konnten, lassen die Vermutung zu, dass sich die Wechselwirkung der Plasmonenresonanz mit der lokalen Umgebung des Goldpartikels auch in zwei Dimensionen abbilden lässt. Die experimentelle Realisierung dieser neuartigen Abbildungsmethode wird hier vorgestellt.

7.3.1 Mikroskopie mit der Plasmon-Resonanz

Um das Plasmon des Goldkolloids als Sonde zu verwenden, wird das Kolloid am Ende seiner Trägerspitze im Scherkraftmodus über die abzubildende Probe gerastert. Die experimentelle Anordnung entspricht der in Abbildung 7.2, nur erfolgt nun die Beleuchtung des Rasterbereichs durch die Weisslichtquelle. Während des Rastervorgangs wird bei jedem Pixel ein Streuspektrum aufgenommen, indem die Spektrometer-Steuerung durch das Messprogramm getriggert wird. Nach der Messung werden diese Spektren wie in Abschnitt 6.2.2 ausgewertet und Parameter wie die Linienbreite oder die Resonanzwellenlänge können dann jedem Pixel zugeordnet werden. Man erhält also nicht mehr nur eine Abbildung der Probe durch die gestreute Intensität, sondern z.B. auch durch die Linienbreite des Plasmons.

Dieser Ablauf ist hinsichtlich der Datenerfassung, des Speicherbedarfs und der Rechenleistung zur Auswertung deutlich aufwändiger als die einfache Detektion der Intensität, daher müssen bei der Menge der Messpunkte pro Bild Kompromisse eingegangen werden. Außerdem ist hier die effiziente Weisslicht-Dunkelfeldbeleuchtung und Signaldetektion von entscheidender Bedeutung: bei einer Integrationszeit pro Spektrum von einer Sekunde⁶ würde ein Messung mit 60 mal 60 Bildpunkten eine Stunde dauern. Um die Messzeit hinsichtlich möglicher Driftvorgänge im experimentellen Aufbau möglichst kurz zu halten, wurden die Spektren in der Regel mit Integrationszeiten von 200-300 ms aufgenommen.

Zunächst wurde eine ähnliche Probe wie in Abschnitt 7.2 hergestellt, bestehend aus 2 μm großen Löchern in einem 7 nm dicken Chrom-Film. Chrom wurde ausgewählt, da Chrom-Nanopartikel ein vergleichsweise flaches Streuspektrum zeigen [Kreibig and Vollmer, 1995]. Damit wird ein Hintergrund mit flachem Streuspektrum von

⁶Zum Vergleich: in [Sönnichsen et al., 2000b] werden für Streuspektren an einzelnen Gold-Partikeln im Größenbereich 70-260 nm bei Anregung unter total-interner Reflektion Integrationszeiten von > 30 Sekunden angegeben.

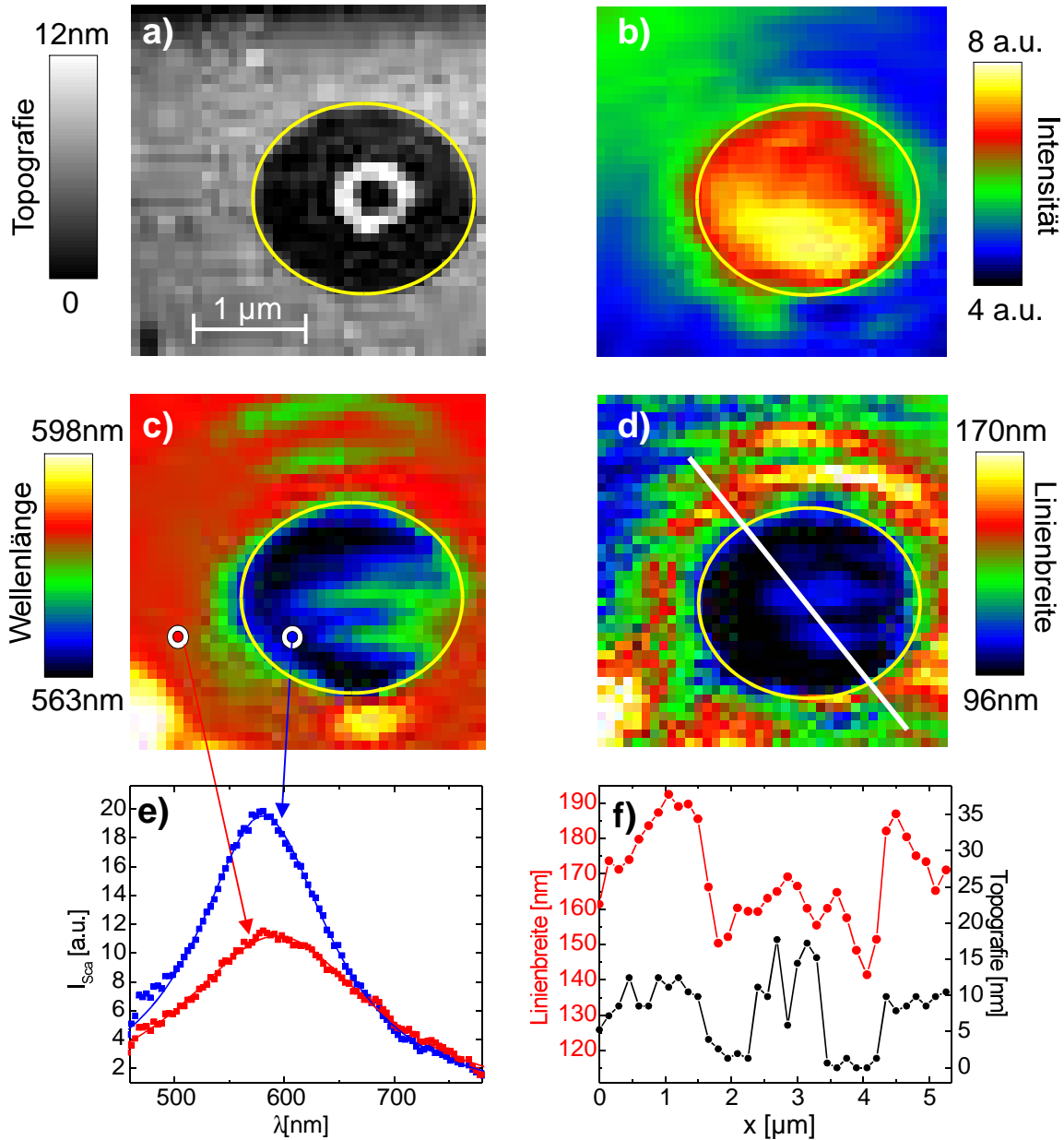
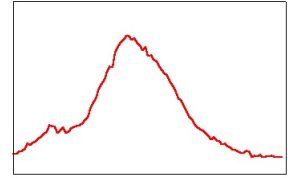


Abbildung 7.5: a) Topografieabbildung eines $2\mu\text{m}$ -Lochs in einem 7nm dicken Chrom-Film. Der Ring in der Mitte des Lochs stammt vom Herstellungsprozess der Probe. b) An jedem Pixel der Messung in a) wurde ein Streuspektrum des als Sonde verwendeten Goldkolloids aufgezeichnet und wie im Text beschrieben ausgewertet. Hier wurde von der Streuintensität auf der Resonanz die Intensität neben der Resonanz subtrahiert. c) Resonanzwellenlänge des Plasmons d) Linienbreite des Plasmons. e) Die in d) markierten Spektren mit den entsprechenden Lorentz-Fitfunktionen. f) Der in d) eingezeichnete Querschnitt durch die Meßdaten. Die Beleuchtung erfolgte im Bild von oben mit p-polarisiertem Licht.



der Probe gewährleistet, selbst wenn es beim Bedampfen des Substrats zu körnigen Strukturen im Film kommt.

Dann wurde eine Sonde mit einem 100 nm Goldkolloid hergestellt. Die Sonde wurde nicht durch eine vollständige Tomographiemessung charakterisiert, sondern nur anhand von einzelnen Spektren bei s- und p-polarisierter Anregung. Diese Spektren lassen auf keine signifikante Abweichung des Kolloids von der Kugelform schließen. Gemäß der in Abschnitt 7.2 beschriebenen Vorgehensweise wurde die Sonde an die Probe angenähert und das Streulicht des Kolloids wurde in die Detektionsfaser eingekoppelt. Die Probe wurde dann mit 40 mal 40 Bildpunkten im Scherkraftmodus abgebildet, während an jedem Bildpunkt mit dem Spektrometer ein Streuspektrum aufgezeichnet wurde. Abbildung 7.5 a) zeigt die Topografie der Probe; deutlich sichtbar ist das Loch im Chrom-Film sowie ein Ring im Zentrum des Lochs, der vom Ablösevorgang der Latex-Kugel bei der Probenherstellung stammt. Die aufgezeichneten Spektren wurden wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben durch Anpassen von Lorentz-Funktionen ausgewertet.

In Abbildung 7.5 b) ist zunächst die Streuintensität abgebildet. Dabei wurde die auf Seite 94 diskutierte Idee zur Verringerung des Hintergrundsignals von der Probe umgesetzt: die Streuintensität im Spektrum neben der Resonanz wurde von der Intensität auf der Resonanz subtrahiert. Verglichen mit der Situation bei der Beleuchtung mit EINER Wellenlänge in Abbildung 7.3 b) haben sich die störenden Hintergrundbeiträge durch die Streuung an den Kanten des Chromfilms deutlich reduziert. Man erkennt allerdings, dass die Kante nicht sehr scharf wiedergegeben wird. In Abbildung 7.3 c) wird die Resonanzwellenlänge gezeigt. Hier wird die Chrom-Kante in einer Rotverschiebung über dem Chrom deutlich besser reproduziert. Abbildung 7.3 d) zeigt die Linienbreite des Plasmons. Hier wird das Loch im Chromfilm am deutlichsten wiedergegeben, wobei die Resonanz über dem Chrom im Mittel etwa 30 nm breiter als über dem Glassubstrat ist. Abbildung 7.5 e) zeigt exemplarisch zwei in c) eingezeichnete Spektren sowie die entsprechenden Lorentz-Fitfunktionen. Man erkennt die Verbreiterung und Rotverschiebung des Plasmons über dem Metallfilm. Abbildung f) zeigt dieses Verhalten zusammen mit der Topografie der Probe in dem in d) eingezeichneten Querschnitt. Auch hier wird deutlich, dass die Metallkante in der Abbildung durch die Plasmonen-Linienbreite gut reproduziert wird. Die quantitative Angabe einer Auflösung erscheint angesichts der geringen Pixelanzahl nicht angebracht, sie liegt aber offensichtlich unter der Beugungsgrenze.

Die Testprobe kann also durch die Veränderungen der spektralen Eigenschaften des Plasmons abgebildet werden. Die Verbreiterung und Rotverschiebung der Resonanz über dem Metallfilm lässt sich dabei mit einem zusätzlichen Energieverlust der Plasmonschwingung verstehen. Ein solcher Verlustkanal kann beispielsweise durch Anregung von Oberflächenplasmonen-Polaritonen im Metallfilm auftreten [Worthing et al., 1999, Amos and Barnes, 1997]. Betrachtet man die Abbildungen 7.5 c) und d) genauer, so erkennt man am oberen Rand des Lochs interferenzartige Ringe. Es handelt sich dabei möglicherweise um interferierende Oberflächenplasmonen-Polaritonen, die vom Sondenplasmon

im Nahfeld angeregt werden können und von der Kante des Lochs reflektiert werden [Sönnichsen et al., 2000a]. Dementsprechend wird das Sondenplasmon immer dann besonders stark verbreitert, wenn es viel Energie an das Oberflächenplasmon verliert. Diese Effekte könnten auch die geringe Kantenschärfe der Abbildung durch die Intensität (Abb. 7.5 b)) erklären: die Lichtenergie der Oberflächenplasmonen kann an der Kante teilweise abgestrahlt werden und trägt so im Rasterbild an einer Stelle zum Intensitätssignal bei, an der es schon „dunkel“ sein sollte.

Nachdem in Kapitel 6 die starke Abstandsabhängigkeit der spektralen Eigenschaften des Partikel-Plasmons demonstriert wurden, müssen die hier vorgestellten Messungen diesbezüglich kritisch betrachtet werden, denn grundsätzlich kann es zu einem Übersprechen der Proben-Topografie auf diese Signale kommen. Ein Übersprechen des Topografiesignals auf die Linienbreite und Resonanzwellenlänge kann hier aber ausgeschlossen werden: am Ort des aus Latex-Rückständen bestehenden Rings im Zentrum des Lochs beobachtet man nur eine geringe Veränderung der Resonanz, obwohl die Topografie deutlich ausgeprägter ist. Zudem müsste sich dieser Effekt entsprechend der Topografie in einer *geringeren* Linienbreite über dem Metall äußern.

Diese Messung zeigt also bereits deutlich, dass die Plasmon-Resonanz des Goldkolloids äußerst empfindlich auf die lokale Umgebung des Teilchens reagiert und dass sie tatsächlich als Sonde eingesetzt werden kann.

Abbildung 7.6 zeigt eine weitere Messung an einer Chrom-Glas-Kante. Hier wurde ein größeres Loch (6 μm Durchmesser) und ein kleinerer Rasterbereich gewählt, um die Abbildung der Kante bei gleicher Anzahl von Bildpunkten quantitativer untersuchen zu können.

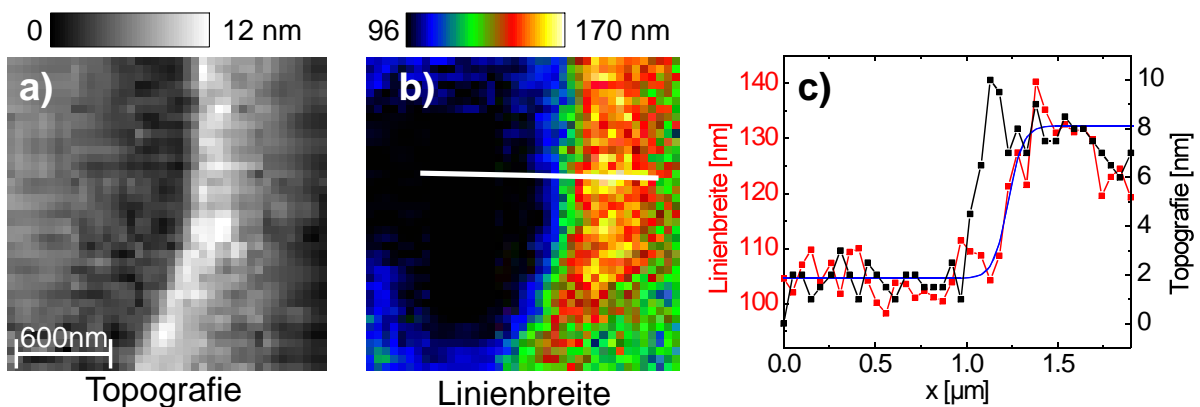
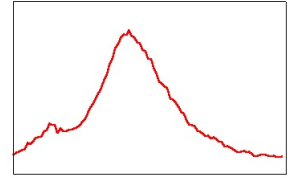


Abbildung 7.6: a) Scherkraftabbildung der Kante eines 7 nm-Chromfilms auf einem Glassubstrat. b) Plasmon-Linienbreite des zur Abbildung verwendeten 80 nm-Goldkolloids. Die Beleuchtung erfolgte mit *p*-polarisiertem Licht. c) Der in b) eingezeichnete Querschnitt in Topografie und Linienbreite. An das Linienbreiten-Signal wurde wie in Abb. 7.4 eine *tanh*-Funktion angepasst. Die Kantenteilheit der Abbildung ergibt sich zu $\Delta l = 80 \pm 30 \text{ nm}$.



Für diese Messung wurde eine Sonde mit einem 80 nm-Kolloid gewählt. Wiederum zeigt sich die in der Topografie sichtbare Kante auch in der Abbildung durch die Linienbreite der Resonanz (Abb. 7.6 b)). Der in c) abgebildete Querschnitt über die Kante zeigt einen leichten Versatz gegenüber der Topografie. Das erklärt sich dadurch, dass möglicherweise das Sondenpartikel seitlich an der Sondenspitze sitzt und somit Topografie und optisches Signal von leicht unterschiedlichen Positionen erfasst werden. An die Veränderung der Linienbreite wurde wie in Abbildung 7.4 eine Tangens-hyperbolicus-Funktion angepasst, um die Kantensteilheit in der Abbildung zu bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von $\Delta l = 80 \pm 30$ nm, was etwa der Ausdehnung des Goldpartikels entspricht.

7.3.2 Ortsaufgelöste Abbildung der Wechselwirkung mit einem Silberkolloid

Insbesondere für Silber- und Goldcluster sind die veränderten optischen Eigenschaften von Aggregaten dieser Partikel im Vergleich zu denen eines einzelnen Teilchens bekannt. Die Plasmon-Resonanz des Einzelteilchens kann durch die elektromagnetische Kopplung zwischen den Teilchen in neue Moden aufgespalten werden, was zu veränderten Streuspektren führt. Für Aggregate von bis zu einigen 10 Partikeln wurden diese Spektren mit einer generalisierten MIE-Theorie berechnet und mit gemessenen Spektren ähnlicher Aggregate verglichen ([Kreibig and Vollmer, 1995], Kapitel 2.2.3 und Referenzen darin). Das Interesse an der Wechselwirkung kleiner Metallpartikel untereinander ist aber nicht mehr nur auf die Farbeffekte an Kolloid-Proben mit zufällig angeordneten Partikeln beschränkt. Für potentielle Anwendungen im Bereich der integrierten Optik wurde z.B. vorgeschlagen, über Ketten aus benachbarten Silber-Nanopartikeln optische Energie auf Sub-Wellenlängenskala zu transportieren [Quinten et al., 1998]. Die Kopplung der

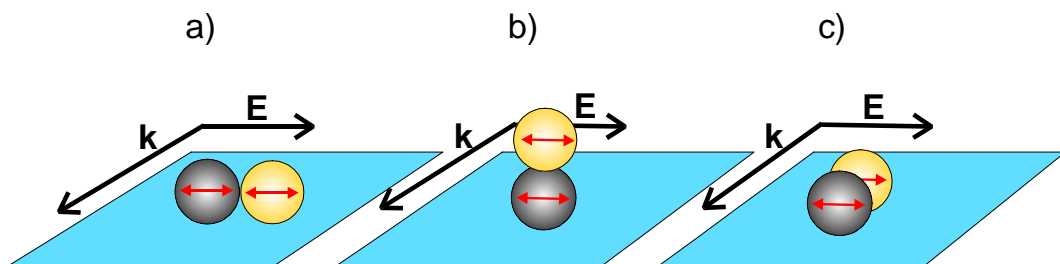


Abbildung 7.7: Die drei fundamentalen Orientierungen von zwei Partikeln relativ zueinander und zum eingestrahlichten Feld. Die Richtung des Feldes entspricht der im Experiment. Situation a) und b) führen auch bei Partikeln unterschiedlicher Materialien zu neuen Moden [Quinten, 1998]. a) wird als longitudinale Mode bezeichnet, b) als transversale. In c) treten zusätzlich Retardierungseffekte auf [Kottmann and Martin, 2001].

einzelnen Partikel-Plasmonen innerhalb einer Kette aus Goldteilchen wurde experimentell anhand der starken Veränderung des Nahfeldbereichs im Vergleich mit einem einzelnen Partikel demonstriert [Krenn et al., 1999a].

Bisher gibt es aber nur wenige Experimente zur Kopplung einzelner Partikel-Plasmonen, da man auf die Herstellung von Nanopartikeln in festen Positionen und Abständen zueinander angewiesen ist [Krenn et al., 1997]. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Sonde bietet nun zusammen mit dem in Abschnitt 7.3.1 vorgestellten Abbildungsverfahren eine neue Möglichkeit zur Untersuchung der Wechselwirkung zweier Partikel-Plasmonen. Dazu kann ein Teilchen auf dem Substrat deponiert werden, während sich das zweite als Sondenpartikel an der Faserspitze relativ dazu positionieren lässt. Es gibt dabei grundsätzlich die drei in Abbildung 7.7 skizzierten fundamentalen Orientierungen der Partikel zueinander und relativ zum eingestrahlten Feld, die zu unterschiedlichen spektralen Eigenschaften der Plasmonen führen sollten. Alle diese Orientierungen lassen sich bei einer Rasterabbildung des einen Teilchens durch das andere im Zuge einer Messung untersuchen. Ein solches Experiment soll hier mit einem Silber-Kolloid als Probenpartikel und einem Goldkolloid als Sondenpartikel erstmals demonstriert werden.

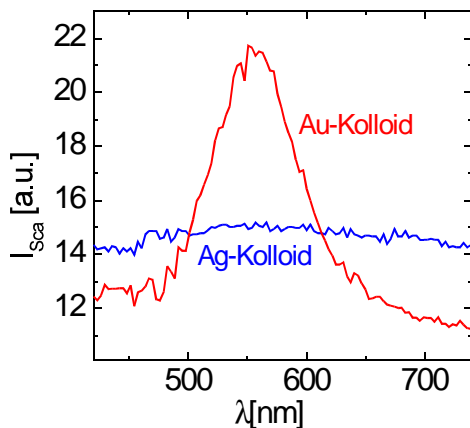


Abbildung 7.8: *Streuspektren der im Experiment verwendeten Partikel.*

verwendeten Goldkolloids bei vergleichbaren Integrationszeiten. Grundsätzlich erwartet man die fundamentale Plasmon-Resonanz für Silberkolloide im Wellenlängenbereich um 400 nm, allerdings sollten nach berechneten Spektren bei der hier vorliegenden Größe die ersten zwei Moden schon stark rotverschoben und verbreitert sein. Der flache Verlauf des Spektrums hat seine Ursache möglicherweise im Überlapp mehrerer Moden. Die

Ein Silberteilchen wurde als Probe ausgewählt, um im Spektralbereich der Gold-Resonanz einen möglichst flachen spektralen Hintergrund zu gewährleisten. Damit sollte bei dieser ersten Demonstration die möglichst genaue Auswertung des Sonden-Plasmons ohne Störung durch das Streusignal des Probenpartikels gewährleistet werden. Silber-Kolloide⁷ mit einem mittleren Durchmesser von 100 nm wurden gemäß dem in Abschnitt 3.2 für die Goldkolloide beschriebenen Verfahren auf ein gereinigtes Deckglas aufgeschleudert. Auf dieser Probe wurde aus oben angeführten Gründen ein möglichst gering streuendes Partikel mit flachem Spektrum im Bereich der Gold-Resonanz ausgewählt. Abbildung 7.8 zeigt das Spektrum des Silberpartikels zusammen mit dem Spektrum des als Sonde

⁷Zur Verfügung gestellt von V. Deckert, ETH Zürich

7.3 Das Goldpartikel als Plasmonensonde

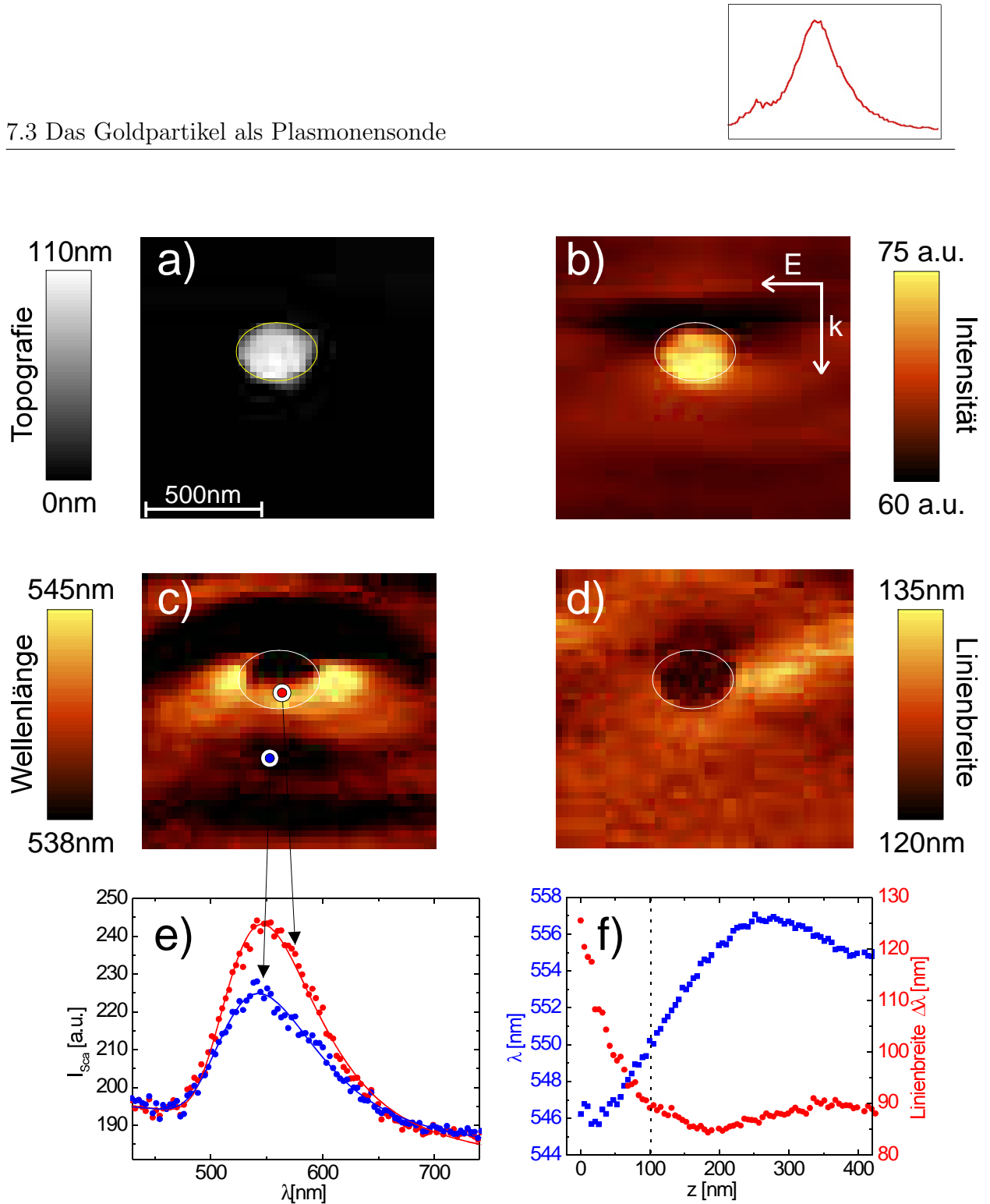
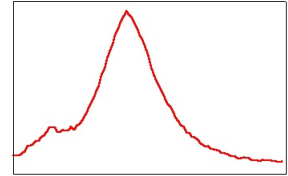


Abbildung 7.9: a) Topographie des im Scherkraftmodus abgebildeten Silber-Kolloids. b) Streuintensität des Goldkolloids, das als Sonde verwendet wurde. Die Beleuchtung erfolgte im Bild von oben mit Polarisation in der Substratebene. c) Spektrale Position der Resonanz des Goldkolloids. d) Linienbreite der Resonanz. e) Streuspektren, die an den in c) eingezeichneten Punkten gemessen wurden mit Fitfunktionen. f) Annäherungskurven an ein reines Glassubstrat für Linienbreite und spektrale Position der Resonanz. Die Höhe des Probenpartikels über dem Glassubstrat ist gestrichelt eingezeichnet.

optischen Eigenschaften des als Sonde verwendeten Goldpartikels wurden wie in Kapitel 5 beschrieben mit einer Tomografiemessung untersucht. Dabei wurden zwei Resonanzen gefunden, es handelt sich also um einen Sphäroid. Die Resonanz der zwei entarteten Achsen ist in Abbildung 7.8 dargestellt; sie wurde auch für die im Folgenden gezeigten Messungen verwendet. Die zweite Resonanz (hier nicht gezeigt) befindet sich bei einer Wellenlänge von etwa 450 nm, stammt also von einer relativ zur Kugel verkürzten Achse. Es handelt sich damit bei dem Sondenpartikel um einen oblaten Sphäroid. Mit der Information der Tomografie-Messung wurde die Sondenspitze so ausgerichtet, dass die Resonanz unter s-Polarisation angeregt werden kann.

Das Silber-Partikel wurde im Scherkraftmodus abgebildet und wie in Abschnitt 7.3.1 wurde an jedem Bildpunkt der Messung ein Streuspektrum aufgezeichnet. Die Auswertung der Spektren erfolgte wiederum gemäß Abschnitt 6.2.2. Die Polarisation der Beleuchtung wurde parallel zur Substratebene eingestellt. Das Ergebnis dieser Messung wird in Abbildung 7.9 gezeigt; ausgewertet wurde die Streuintensität (b), die spektrale Position der Resonanz (c) und die Linienbreite (d).

Diskussion Betrachtet man zunächst die Streuintensität, so fällt eine direkte Übereinstimmung mit der Scherkraftabbildung des Probenpartikels auf. Das liegt zum Teil daran, dass die Plasmon-Resonanz des Goldpartikels nicht nur mit dem Silberpartikel wechselwirkt, sondern, wie in Kapitel 6 ausführlich gezeigt, auch mit dem Substrat. Das bedeutet, dass sich die spektralen Eigenschaften des Plasmons schon allein dadurch ändern, dass das Sondenpartikel der Topografie des Probenpartikels folgt und sich dabei vom Substrat entfernt. Dieser Effekt ist zumindest zum Teil für die Bildentstehung am Ort des Probenpartikels verantwortlich. So zeigt etwa die Abbildung des Probenkolloids in der Linienbreite (d) eine Kontur, die der Topografieabbildung entspricht und die einen solchen Mechanismus vermuten lässt. Zur Abschätzung dieses Verhaltens sind in Abbildung 7.9 f) die Annäherungskurven an ein Glassubstrat für Resonanzwellenlänge und Linienbreite gezeigt, wobei die Höhe des Silberpartikels gestrichelt eingezeichnet ist. Die Linienbreite verringert sich bei dieser Höhe über dem Substrat von etwa 125 nm auf 90 nm. In Abbildung 7.9 d) zeigt sich eine minimale Linienbreite am Ort des Probenpartikels von etwa 127 nm. Das bedeutet, dass nicht nur dieses Topografie-Übersprechen die Abbildung bestimmt, sondern dass auch die Wechselwirkung mit dem Probenkolloid einen Einfluss auf die Linienbreite des Sonden-Plasmons hat, was auch zu erwarten ist. Allerdings lassen sich die unterschiedlichen Beiträge nur schwer quantitativ angeben. Interessant ist jedoch die Veränderung der Resonanzwellenlänge in Bild c): Man erkennt eine deutliche Rotverschiebung rechts und links neben dem Silberkolloid. Diese Rotverschiebung lässt sich mit den Rechnungen in [Quinten, 1998] verstehen. Dort wird die Wechselwirkung eines Silberkolloids (Durchmesser 40 nm) mit Kolloiden verschiedener anderer Materialien, unter anderem Gold, für die in Abbildung 7.7 skizzierten Orien-



tierungen berechnet. Der in a) vorliegende Fall wird als longitudinale Mode bezeichnet, da dort das Feld und die gemeinsame Teilchenachse in einer Richtung liegen. Für diese Situation ergibt sich in [Quinten, 1998] eine Rotverschiebung der Resonanzen beider Partikel. Diese Rotverschiebung wird hier an genau den Stellen beobachtet, die zu einer solchen longitudinalen Mode führen.

Die transversale Mode, bei der die gemeinsame Teilchenachse senkrecht zum eingestrahlten Feld steht, führt diesen Rechnungen zufolge zu einer Blauverschiebung. Im Experiment wird diese Stellung erreicht, wenn sich das Sondenpartikel auf dem Probenpartikel befindet (vgl. Abb. 7.7 b)). In Abbildung 7.9 c) erkennt man eine Blauverschiebung am Ort des Probenteilchens, allerdings wird die Interpretation durch die Abstandsabhängigkeit der Resonanzwellenlänge an dieser Stelle erschwert (vgl. Abb. 7.9 f)). Für die Positionen vor und hinter dem Probenpartikel (Abb. 7.7 c)) besteht eine Phasenverschiebung des Feldes am Ort der beiden Partikel. Die dadurch auftretenden Retardierungseffekte wurden an einfachen Modellsystemen berechnet [Kottmann and Martin, 2001], es existiert aber noch keine Arbeit, deren Vorhersagen sich auf dieses Experiment übertragen lassen.

Mit dieser Messung konnte gezeigt werden, dass mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sonde und dem neuartigen Mikroskopie-Prinzip die Wechselwirkung zweier metallischer Nanopartikel orts aufgelöst abgebildet werden kann. Diese Wechselwirkung ist sehr komplex und es existieren erst wenige theoretische Behandlungen und keine Experimente, die zur Analyse herangezogen werden können. Die Interpretation der Messung muss sich daher auf qualitative Aussagen beschränken. Nach der erfolgreichen Demonstration des Verfahrens besteht nun Handlungsbedarf von theoretischer Seite. Weiterreichende Untersuchungen der Kopplung zweier Plasmon-Teilchen unter Einbeziehung der Retardierungseffekte und Anregung höherer Multipole sind nun erforderlich.

Es lassen sich aber auch einige Vereinfachungen des experimentellen Systems denken. So lässt sich der zusätzliche Effekt der Wechselwirkung mit dem vom Substrat reflektierten Feld durch eine Rastermessung in konstanter Höhe über dem Probenpartikel vermeiden. Eine sehr attraktive Möglichkeit wäre die Durchführung des Experiments in Immersionsflüssigkeit: der Substrateinfluss würde dadurch völlig ausgeschaltet, und man könnte die Wechselwirkung von zwei ansonsten unbeeinflussten Nanopartikeln studieren. Die dazu nötige Scherkräfte-Regelung in Flüssigkeit wurde für Wasser bereits demonstriert [Rensen et al., 2000].

Zu Beginn dieser Arbeit war nicht klar, ob man überhaupt ein optisches Signal von einem Gold-Nanopartikel am Ende einer Rastersondenspitze bekommen würde. Dass man nun die Wechselwirkung seines Plasmons mit der lokalen Umgebung zu einer neuartigen Art der Abbildung verwenden kann, lässt weitere spannende Experimente erwarten.

Kapitel 8

Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Plasmon-Resonanz *einzelner* Gold-Nanopartikel untersucht und durch die Wechselwirkung mit ihrer lokalen Umgebung *modifiziert*. Dazu wurde ein Goldkolloid gezielt an einer Rastersondenspitze befestigt, um die beliebige Positionierbarkeit auf Nanometerskala zu erreichen. In Kombination mit der Spektroskopie an diesem Goldteilchen konnte so seine Plasmon-Resonanz als Sensor eingesetzt werden. Um dies zu erreichen, wurde zunächst ein experimenteller Aufbau erstellt, der die flexible Kombination von Rastersondenmikroskopie, optischer Mikroskopie und Einzelteilchen-Spektroskopie ermöglicht. Anschließend wurde eine Methode zur gezielten Befestigung eines einzelnen Gold-Nanopartikels am Ende einer Glasfaser-Spitze entwickelt. Während dieses Verfahren die Voraussetzung für die Experimente dieser Arbeit ist, erscheint die Befestigung eines Nanopartikels an einer Rastersondenspitze auch für ganz andere Gebiete vielversprechend. So kann man sich etwa vorstellen, einen einzelnen Quantenpunkt an einer Spitze zu befestigen und diesen als aktive Sonde für die Nahfeldmikroskopie zu verwenden. Man könnte den Quantenpunkt auch gezielt an die Moden eines Mikroresonators koppeln und so einen Mikrolaser realisieren.

Für die Spektroskopie wurde ein effizientes Anregungs- und Detektionssystem entwickelt, das die Detektion der Plasmon-Resonanzen einzelner Goldpartikel mit geringen Integrationszeiten ermöglicht und das sich mit der Rastersondenmikroskopie kombinieren lässt. Damit wurden die individuellen Goldkolloide vor und nach der Befestigung an der SONDENSpitze untersucht und es wurde gezeigt, dass die Sonde auf das Signal des Goldpartikels kaum Einfluss hat. So wurde die Voraussetzung für eine neue Klasse von Experimenten geschaffen: ein quasi-freies Nanoteilchen mit ausgeprägter Plasmon-Resonanz, das sich nahezu beliebig relativ zu Grenzflächen oder anderen Nanopartikeln positionieren lässt. Um noch weitere Informationen über die Eigenschaften dieses Teilchens an der SONDENSpitze zu erhalten, wurde ein neuartiges Charakterisierungsverfahren entwickelt: die Plasmonen-Tomografie. Dabei werden durch Drehen der Sonde und der Anregungspolarisation optische Schnitte durch das Partikel gelegt, die Aufschluss über seine Form geben. Auf diese Weise können kugelförmige Teilchen, Sphäroide und Ellipsoide an den unterschiedlichen Resonanzen ihrer Hauptachsen identifiziert und deren Achsenverhältnisse angegeben werden. Zusätzlich kann die absolute Orientierung eines nicht-sphärischen

Partikels im Raum bestimmt werden. So erhält man mit einem rein optischen, zerstörungsfreien Verfahren eine Fülle von Informationen über ein einzelnes Metall-Nanopartikel. Dass die Kombination der Spektroskopie an einem einzelnen Goldpartikel zusammen mit seiner fast beliebigen Positionierbarkeit interessante Experimente ermöglicht, wurde zunächst mit der Annäherung des Teilchens an eine Grenzfläche demonstriert. Dabei konnte erstmals die Wechselwirkung eines einzelnen Partikel-Plasmons mit seinem eigenen Strahlungsfeld anhand der Frequenzverschiebung beobachtet werden. Für größere Abstände verhalten sich die untersuchten Partikel dabei wie Dipole, und mit Kenntnis der Achsenorientierung aus Tomografiemessungen konnte die Frequenzverschiebung mit einem klassischen Dipol-Modell verglichen werden. Damit wurde die Quanteneffizienz des Plasmons bestimmt; eine Größe, die sich normalerweise auch an Ensembles nur mit großem Aufwand messen lässt, wurde hier erstmals für ein einzelnes Nanopartikel gewonnen. Die gefundenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen der MIE-Theorie. Für kleine Abstände zeigt sich eine deutliche Blauverschiebung der Resonanz, die sich im Rahmen eines Dipol-Modells nicht erklären lässt. Diese Blauverschiebung hat ihre Ursache möglicherweise in der Anregung höherer Moden im Nahbereich der Grenzfläche. Hier müssen auch auf theoretischer Seite noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um diesen Effekt quantitativ zu verstehen.

Optische Nahfeldmikroskopie

In einem Demonstrationsexperiment wurde das Streulicht eines 100 nm-Goldpartikels bei kohärenter Beleuchtung für eine optische Abbildung im Nahfeld verwendet. Man kann sich nun weiterführende Experimente auf dem Gebiet der Nahfeldmikroskopie vorstellen, mit denen grundsätzliche Fragen der Abbildung durch Streusonden untersucht werden können. Die gängigen aperturlosen Streusonden in Form von Kraftmikroskop-Spitzen werden für theoretische Betrachtungen normalerweise durch eine polarisierbare Kugel mit dem Radius der Spitze angenähert [Zenhausen et al., 1995, Knoll and Keilmann, 1999]. Diese starke Vereinfachung kann nun mit einem Nanopartikel definierter Form und Größe experimentell umgesetzt werden. Durch Variation der Teilchengröße kann der Abbildungsmechanismus der aperturlosen Nahfeldmikroskopie dann systematisch untersucht werden. Die Positionierbarkeit des Goldkolloids zusammen mit der Detektion seiner Plasmon-Resonanz bietet aber noch eine ganz andere Möglichkeit der Abbildung. Durch Aufnahme eines Spektrums an jedem Bildpunkt und Auswertung hinsichtlich der spektralen Eigenschaften lässt sich die Wechselwirkung des Partikel-Plasmons mit seiner lokalen Umgebung orts aufgelöst untersuchen. Dieses Verfahren wurde zunächst an Testproben demonstriert, die tatsächlich durch Veränderung der spektralen Eigenschaften der Resonanz abgebildet wurden. Diese Art der Abbildung wurde für ein einzelnes Molekül als Sonde vorgeschlagen und theoretisch untersucht [Henkel and Sandoghdar, 1998]; sie wurde nun mit einem Partikel-Plasmon erstmals experimentell realisiert.

Wechselwirkung einzelner Nanopartikel

Eine interessante Fragestellung, auf die sich die hier erarbeiteten Methoden direkt anwenden lassen, ist die Wechselwirkung zwischen einzelnen Nanopartikeln. Metallische Nanostrukturen werden mehr und mehr auf ihre Eignung zum Transport von Lichtenergie auf Subwellenlängen-Skala untersucht. Diese Fragestellung gewinnt im Zeitalter der hochintegrierten Optik eine immer größere Bedeutung. Die Kopplung von Lichtenergie in einen Gold-Nanodraht durch ein Gold-Nanopartikel wurde bereits experimentell und theoretisch untersucht [Krenn et al., 1999b]. Derzeit müssen solche Strukturen noch lithografisch in festem Abstand zueinander hergestellt werden. Mit der hier entwickelten Sonde kann nun beispielsweise die Kopplung in den Nanodraht orts aufgelöst untersucht werden. In diesem konkreten Beispiel könnte man sogar durch die Positionierbarkeit des Partikels die Kopplung ein- und ausschalten.

Um zu demonstrieren, dass mit dieser neuen Art der Abbildung die Wechselwirkung zweier individueller Nanopartikel orts aufgelöst untersucht werden kann, wurde ein Silberpartikel mit einem Goldkolloid abgebildet. So erhält man in einer Messung die spektralen Eigenschaften des Gold-Plasmons in Abhängigkeit seiner relativen Position zu dem Silberkolloid. Die genaue Analyse einer solchen Abbildung gestaltet sich noch schwierig, da es auf theoretischer Seite kaum Arbeiten gibt, die diese Situation behandeln. Qualitative Zusammenhänge konnten aber bereits mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden.

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie

Ein immer weiter wachsendes Gebiet, zu dem sowohl die hier vorgestellte Sonde als auch die Methoden zur Charakterisierung und Manipulation der Plasmon-Resonanz in naher Zukunft einen entscheidenden Beitrag leisten können, ist die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS). Die Raman-Spektroskopie ist aus der chemischen Analyse nicht mehr wegzudenken, da die Schwingungsbanden der analysierten Moleküle einen charakteristischen „Fingerabdruck“ der Substanz bilden. Allerdings geht diese chemische Sensitivität einher mit einem sehr geringen Streuquerschnitt. An verschiedenen nanostrukturierten Oberflächen kann man jedoch Verstärkungen von bis zu sechs Größenordnungen erhalten [Moskovits, 1985], so zum Beispiel an metallischen Inselfilmen oder Metall-Kolloid-Filmen. Man unterscheidet zwischen chemischen Effekten, wenn durch die Metalloberfläche die molekulare Polarisierbarkeit des Adsorbats beeinflusst wird, und der elektromagnetischen Verstärkung. Diese kann wiederum durch die geometrische Feldüberhöhung an kleinen Strukturen eines Metallfilms oder aber durch Plasmon-Resonanzen (oder durch eine Kombination von beidem) hervorgerufen werden. Bisher ist man darauf angewiesen, dass sich einige der zu untersuchenden Moleküle in der Nähe eines solchen „hot spot“ befinden (Abb. 8.1 a)). In den letzten Jahren wurde versucht, mit metallbedampften Rastersondenspitzen die Ortsauflösung mit der Raman-Spektroskopie zu kombinieren [Stöckle et al., 2000, Hayazawa et al., 2000]. Dieser Ansatz lässt sich nun im wahrsten Sinn des Wortes „auf die Spitze treiben“: Mit den hier entwickelten Verfahren kann ein Raman-aktives Nanopartikel an der Rastersonde befestigt

werden (Abb. 8.1 b)). Da man mit der Plasmonen-Tomografie nicht nur die Elliptizität direkt nachweisen, sondern auch die Orientierung des Partikels an der Sonde bestimmen kann, kann man die hohe Feldverstärkung von elliptischen Plasmonen-Partikeln an den Enden ihrer langen Achsen gezielt ausnutzen.

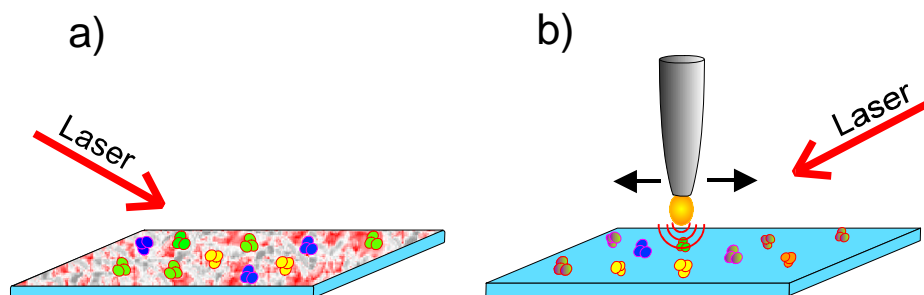


Abbildung 8.1: a) Typische SERS-Konfiguration: die nötige Feldüberhöhung wird durch statistisch verteilte Strukturen in rauen Metallfilmen oder Kolloidfilmen erzeugt. b) Mit einem geeigneten Metall-Nanopartikel als Sonde wird die hohe chemische Sensitivität von SERS mit der Ortsauflösung der Rastersondenmikroskopie kombiniert.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben in den letzten Jahren gezeigt, dass hohe SERS-Aktivitäten auch insbesondere zwischen zwei metallischen Nanopartikeln auftreten können. Diese Fragestellung lässt sich ganz analog zu dem in Abschnitt 7.3.2 durchgeführten Experiment zur Wechselwirkung zwischen zwei Nanopartikeln untersuchen.

Auch die Frage der Unterscheidung von chemischem und elektromagnetischem SERS kann betrachtet werden, denn im Scherkraft-Modus kann das Nanopartikel bis auf kürzeste Distanzen an die Probe angenähert werden, ohne dass es zu direktem chemischen Kontakt kommt.

Die hier entwickelten Verfahren können also viele Beiträge zur oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie leisten. Der wichtigste dabei wird sicherlich die laterale Auflösung sein, denn gerade im Zeitalter der Nanobiologie kann die chemische Empfindlichkeit von SERS zusammen mit der lateralen Auflösung der Rastersondenmikroskopie neue Erkenntnisse liefern.

Im Jahre 1985, als die Beugungsbeschränkung für optische Wellenlängen gerade überwunden war, hatte WESSEL seinen Vorschlag zur Verwendung eines einzelnen Nanopartikels als optische Sonde gemacht [Wessel, 1985]. Diese Sonde konnte nun im Rahmen dieser Arbeit erstmals realisiert werden. Auf die weitere Entwicklung darf man gespannt sein, denn auch über die Leistungsfähigkeit der Sonde in der Raman-Mikroskopie hat WESSEL sich Gedanken gemacht:

„...thus excellent signals are projected for measurements made with 5 nm spatial resolution.“

Literaturverzeichnis

- [Abbe, 1873] E. Abbe. *Beiträge zur Theorie der Mikroskope und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Archiv f. Mikroskopie **9** (1873), 413-468.
- [Adam et al., 2000] P.-M. Adam, S. Benrezzak, J. L. Bijeon, P. Royer. *Localized surface plasmons on nanometric gold particles observed with an apertureless scanning near-field optical microscope*. J. Appl. Phys. **88** (2000), 6919.
- [Amos and Barnes, 1997] R. M. Amos, W. L. Barnes. *Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions close to a thin metall mirror*. Phys. Rev. B **55** (1997), 7249-7254.
- [Ash and Nichols, 1972] E. A. Ash, G. Nichols. *Super-Resolution Aperture Scanning Microscope*. Nature **237** (1972), 510.
- [Ashkin et al., 1986] A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, S. Chu. *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*. Opt. Lett. **11** (1986), 288.
- [Bachelot et al., 1997] R. Bachelot, P. Gleyzes, A. C. Boccara. *Reflection mode scanning near field optical microscopy using an apertureless metallic tip*. Appl. Opt. **36** (1997), 2160-2170.
- [Barenz et al., 1996] J. Barenz, O. Hollricher, O. Marti. *An easy-to use non-optical shear-force distance control for near-field optical microscopes*. Rev. Sci. Instrum. **67** (1996), 1912.
- [Barnes, 1998] W.L. Barnes. *Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density (Topical review)*. J. Mod. Optics **45** (1998), 661-699.
- [Beitia et al., 1999] C. Beitia, Y. Borensztein, R. Lazzari, J. Nieto, R.G. Barrera. *Substrate-induced multipolar resonances in supported free-electron metal spheres*. Phys. Rev. B **60** (1999), 6018.
- [Betzig et al., 1992a] E. Betzig, P.L. Finn, J.S Weiner. *Combined Shear Force and Near-Field Scanning Optical Microscope*. Appl. Phys. Lett. **60** (1992), 2484.

- [Betzig et al., 1991] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak. *Breaking the Diffraction Barrier: Optical Microscopy on a Nanometric Scale*. Science **251** (1991), 1468–1470.
- [Betzig et al., 1992b] E. Betzig, J. K. Trautman, J. S. Weiner, T. D. Harris, R. Wolfe. *Polarization Contrast in Near-Field Scanning Optical Microscopy*. Appl. Opt **31** (1992), 4563–4568.
- [Bohren and Huffman, 1983] C.F. Bohren, D.R. Huffman (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York.
- [British Museum, 2002] British Museum (2002). <http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/lycurguscup/>. Homepage des British Museum, London.
- [Brunner et al., 1999] R. Brunner, O. Marti, O. Hollricher. *Influence of environmental conditions on shear-force distance control in near-field optical microscopy*. J. Appl. Phys. **86** (1999), 7100–7106.
- [Carminati et al., 1997] R. Carminati, A. Madrazo, M. Nieto-Vesperinas, J.-J. Greffet. *Optical content and resolution of near-field optical images: Influence of the operating mode*. J. Appl. Phys. **82** (1997), 501–509.
- [Chance et al., 1978] R.R. Chance, A. Prock, R. Silbey. *Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces*. In *Advances in chemical Physics* (Wiley, New York) **37** (1978), 1.
- [Chen, 1992] C.J. Chen. *Electromechanical deflections of piezoelectric tubes with quartered electrodes*. Appl. Phys. Lett **60** (1992), 132.
- [Corle and Kino, 1996] T. Corle, G. Kino (1996). *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems*. Academic Press, San Diego.
- [David, 1939] E. David. *Die Deutung der Anomalien der optischen Konstanten in dünnen Metallfilmen*. Z. Physik **114** (1939), 389.
- [Decher, 2000] G. Decher (2000). *Universität Louis Pasteur, Strasbourg*. Private Mitteilung.
- [Drexhage, 1974] K.H. Drexhage. in *Progress in Optics XII*, editet by E. Wolf. North-Holland, Amsterdam (1974), 165.
- [Freeman et al., 1995] R.D. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M. B. Hommer, M.A. Jackson P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan. *Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates*. Science **267** (1995), 1629.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Gans, 1912] R. Gans. *Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen*. Ann. Physik **37** (1912), 881.
- [Gleyzes et al., 1995] P. Gleyzes, A.C. Boccarda, R. Bachelot. *Near-field optical microscopy using a metallic vibrating tip*. Ultramicroscopy **57** (1995), 318.
- [Grabar et al., 1996] K.C. Grabar, P.C. Smith, M.D. Musick, J.A. Davis, D.G. Walter, M.A. Jackson, A.P. Guthrie, M.J. Natan. *Kinetic Control of Interparticle Spacing in Au Colloid-Based Surfaces: Rational Nanometer-Scale Architecture*. J. Am. Chem. Soc. **118** (1996), 1148.
- [Greffet and Carminati, 1997] J.-J. Greffet, R. Carminati. *Image formation in near-field optics*. Prog. in Surf. Sci. **56** (1997), 133-237.
- [Gregor et al., 1996] M. J. Gregor, P. G. Blome, J. Schofer, R. G. Ulbrich. *Probe-surface interaction in near-field optical microscopy: the nonlinear bending force mechanism*. Appl. Phys. Lett. **68** (1996), 307-309.
- [Gu and Ke, 1999] M. Gu, P.C. Ke. *Image enhancement in near-field scanning optical microscopy with laser-trapped metallic particles*. Opt. Lett. **24** (1999), 74.
- [Hayat, 1989] M.A. Hayat (1989). *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications*. Academic Press.
- [Hayazawa et al., 2000] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata. *Metallized tip amplification of near-field Raman scattering*. Opt. Comm. **183** (2000), 333.
- [Hecht et al., 1997] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, L. Novotny. *Facts and artifacts in near field optical microscopy*. J. Appl. Phys. **81** (1997), 2492-2497.
- [Henkel and Sandoghdar, 1998] C. Henkel, V. Sandoghdar. *Single molecule spectroscopy near structured dielectrics*. Opt. Comm. **158** (1998), 250.
- [Hillenbrand and Keilmann, 2000] R. Hillenbrand, F. Keilmann. *Complex optical constants on a subwavelength scale*. Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 3029.
- [Hillenbrand and Keilmann, 2002] R. Hillenbrand, F. Keilmann. *Material-specific mapping of metal/semiconductor/dielectric nanosystems at 10 nm resolution by backscattering near-field optical microscopy*. Appl. Phys. Lett. **80** (2002), 25.
- [Holland and Hall, 1984] W.R. Holland, D.G. Hall. *Frequency shifts of an electric-dipole resonance near a conducting surface*. Phys. Rev. Lett. **52** (1984), 1041.
- [Hörber, 2001] J.K.H. Hörber (2001). *Nanometer scale science and technology*, volume Course CXLIV of *Proceedings of the international school of physics Enrico Fermi*, chapter Local probe techniques in biology page 253. IOS Press.

- [Jackson, 1982] J.D. Jackson (1982). *Classical Electrodynamics*. de Gruyter.
- [Johnson and Christy, 1972] P.B. Johnson, R.W. Christy. *Optical Constants of the Noble Metals*. Phys. Rev. B **6** (1972), 4370.
- [Jordan et al., 1999] C. E. Jordan, S. J. Stranick, L. J. Richter, R. R. Cavanagh. *Removing optical artifacts in near-field scanning optical microscopy by using a three-dimensional scanning mode*. J. Appl. Phys. **86** (1999), 2785.
- [Junno et al., 1995] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson. *Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett. **66** (1995), 3627.
- [Kalkbrenner et al., 2000] T. Kalkbrenner, M. Graf, C. Durkan, J. Mlynek, V. Sandoghdar. *High-contrast topography-free sample for near-field optical microscopy*. Appl. Phys. Lett. **76** (2000), 1206.
- [Kalkbrenner et al., 2001] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, V. Sandoghdar. *A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy*. Journal of Microsc. **202** (2001), 72.
- [Kalkbrenner and Sandoghdar, 2002a] T. Kalkbrenner, V. Sandoghdar. *Modification of the plasmon resonances of a single gold nanoparticle*. to be published (2002).
- [Kalkbrenner and Sandoghdar, 2002b] T. Kalkbrenner, V. Sandoghdar. *The plasmon resonance of a single gold nanoparticle as a local probe*. to be published (2002).
- [Karrai et al., 1995] K. Karrai, G. Kolb, G. Abstreiter, A. Schmeller. *Optical near-field induced current microscopy*. Ultramicroscopy **61** (1995), 299-304.
- [Kawata and Inouye, 1995] S. Kawata, Y. Inouye. *Scanning probe optical microscopy using a metallic probe tip*. Ultramicroscopy **57** (1995), 313-317.
- [Kawata et al., 1994] S. Kawata, Y. Inouye, T. Suguira. *Near-Field Scanning Optical Microscope with a Laser Trapped Probe*. Jpn. J. of Appl. Phys. **33** (1994), 1725.
- [Klar et al., 1998] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel, J. Feldmann. *Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles*. Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 4249.
- [Kneipp et al., 1997] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld. *Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS)*. Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1667.
- [Knoll and Keilmann, 1997] B. Knoll, F. Keilmann. *Scanning microscopy by mid-infrared near-field scattering*. Appl. Phys. **A 66** (1997), 477.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Knoll and Keilmann, 1999] B. Knoll, F. Keilmann. *Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy*. *Nature* **399** (1999), 134.
- [Kottmann and Martin, 2001] J.P. Kottmann, O. Martin. *Retardation-induced plasmon resonances in coupled nanoparticles*. *Opt. Lett.* **26** (2001), 1096.
- [Kramper et al., 1999] P. Kramper, A. Jebens, T. Müller, J. Mlynek, V. Sandoghdar. *A novel fabrication method for fluorescence-based apertureless scanning near field optical microscope probes*. *J. Microscopy* **194** (1999), 340–343.
- [Kreibig et al., 1987] U. Kreibig, B. Schmitz, H.D. Breuer. *Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles*. *Phys. Rev. B* **36** (1987), 5027.
- [Kreibig and Vollmer, 1995] U. Kreibig, M. Vollmer (1995). *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer.
- [Krenn and Aussenegg, 2002] J.R. Krenn, F.R. Aussenegg. *Nanooptik mit metallischen Strukturen*. *Phys. Journal* **3** (2002), 39.
- [Krenn et al., 1999a] J.R. Krenn, A. Dereux, J.C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F.R. Aussenegg, C. Girard. *Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles*. *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 2590.
- [Krenn et al., 1999b] J.R. Krenn, J.C. Weeber, A. Dereux, E. Bourillot, J.P. Goudonnet, B. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, C. Girard. *Direct observation of localized surface plasmon coupling*. *Phys. Rev. B* **60** (1999), 5029.
- [Krenn et al., 1997] J. Krenn, R. Wolf, A. Leitner, F.R. Aussenegg. *Near-field optical imaging the surface plasmon fields of lithographically designed nanostructures*. *Opt. Comm.* **137** (1997), 46.
- [Kühn, 2001] Sergei Kühn (2001). *Organische und anorganische Nanokristalle als aktive, aperturlose Sonden für die optische Nahfeldmikroskopie*. Diplomarbeit, Universität Konstanz.
- [Kühn et al., 2001] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.-Ph. Poizat, V. Sandoghdar. *Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near-field microscopy*. *J. of Microsc.* **202** (2001), 2.
- [Landolt and Börnstein, 1971] H. Landolt, R. Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik; Band 2*. Springer (1971).
- [Lee and Meisel, 1982] P.C. Lee, D. Meisel. *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols*. *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 3391.

- [Lewis et al., 1984] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. Muray. *Development of a 500 Å spatial resolution microscope*. Ultramicroscopy **13** (1984), 227.
- [Lewis et al., 1983] A. Lewis, M. Isaacson, A. Muray, A. Harootunian. *Scanning optical microscopy with 500 Å spatial resolution*. J. of Biophys. **41** (1983), 4051.
- [Lieberman et al., 1990] K. Lieberman, S. Harush, A. Lewis, R. Kopelman. *A light source smaller than the optical wavelength*. Science **247** (1990), 59.
- [Malmqvist and Hertz, 1992] L. Malmqvist, H.M. Hertz. *Trapped particle optical microscopy*. Opt. Comm. **94** (1992), 19.
- [Manoharan et al., 2000] H.C. Manoharan, C.P. Lutz, D.M. Eigler. *Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure*. Nature **403** (2000), 512.
- [Martin et al., 2001] Y. C. Martin, H. F. Hamann, H. K. Wickramasinghe. *Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy*. J. of Appl. Phys. **89** (2001), 5774.
- [Meier, 1985] Markus. S. Meier (1985). *Oberflächenverstärkung auf wechselwirkenden Metallteilchen*. Dissertation ETH Zürich.
- [Messinger et al., 1981] B.J. Messinger, K.U. von Raben, R.K. Chang, P.W. Barber. *Local fields at the surface of noble-metal microspheres*. Phys. Rev. B **24** (1981), 649.
- [Michaelis et al., 2000] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, V. Sandoghdar. *Optical microscopy with a single molecule light-source*. Nature **405** (2000), 325–328.
- [Mie, 1908] G. Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. Phys. **25** (1908).
- [Moskovits, 1985] M. Moskovits. *Surface Enhanced Spectroscopy*. Rev. Mod. Phys. **57** (1985), 783.
- [M.U.T. GmbH, 2002] M.U.T. GmbH (2002). *Lichttechnische Eigenschaften einer Bogenlampe*. Internet-Kompendium unter <http://www.mut.gmbh.de/lis/KnowledgeBase>.
- [Nie and Emory, 1997] S. Nie, S.R. Emory. *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering*. Science **275** (1997), 1102.
- [Novotny et al., 1995] L. Novotny, D. W. Pohl, B. Hecht. *Scanning Near-Field Optical Probe with Ultrasmall Spot Size*. Opt. Lett. **20** (1995), 970–972.
- [Okamoto and Yamaguchi, 1997] T. Okamoto, I. Yamaguchi. *Near-Field Scanning Optical Microscope Using a Gold Particle*. Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997), L166.
- [Okamoto et al., 2000] T. Okamoto, I. Yamaguchi, T. Kobayashi. *Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates*. Opt. Lett. **25** (2000), 372.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Paesler and Moyer, 1996] Michael A. Paesler, Patrick J. Moyer (1996). *Near-Field Optics; Theory, Instrumentation and Applications*. Wiley, Canada.
- [Pohl et al., 1984] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz. *Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett. **44** (1984), 651-653.
- [Purcell, 1946] E.M. Purcell. *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*. Phys. Rev. **69** ((1946)), 681.
- [Quinten, 1998] M. Quinten. *Optical response of aggregates of clusters with different dielectric functions*. Appl. Phys. B **67** (1998), 101.
- [Quinten et al., 1998] M. Quinten, A. Leitner, J.R. Krenn, F.R. Aussenegg. *Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles*. Opt. Lett **23** (1998), 1331.
- [Ramstein, 2000] Marcus Ramstein (2000). *Manipulation und optische Charakterisierung einzelner Gold-Nanopartikel*. Diplomarbeit, Universität Konstanz.
- [Rensen et al., 2000] W.H.J. Rensen, N.F. van Hulst, S.B. Kämmer. *Imaging soft samples in liquid with tuning fork based shear force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **77** (2000), 1557.
- [Roman-Velazquez et al., 2000] C.E. Roman-Velazquez, C. Noguez, R.G. Barrera. *Substrate effects on the optical properties of spheroidal nanoparticles*. Phys. Rev. B **61** (2000), 10427.
- [Ruppin, 1992] R. Ruppin. *Optical absorption by a small sphere above a substrate with inclusion of nonlocal effects*. Phys. Rev. B **45** (1992), 11209.
- [Sandoghdar and Mlynek, 1999] V. Sandoghdar, J. Mlynek. *Prospects of apertureless SNOM with active probes*. J. Opt. Soc. Am. A: Pure Appl. Opt. **1** (1999), 523–530.
- [Sandoghdar et al., 1992] V. Sandoghdar, C.I. Sukenik, E.A. Hinds, S. Haroche. *Direct measurement of the van der waals interaction between an atom and its images in a micron-sized cavity*. Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 3432.
- [Sandoghdar et al., 1997] V. Sandoghdar, S. Wegscheider, G. Krausch, J. Mlynek. *Reflection Scanning Near-Field Optical Microscopy with Uncoated Fiber Tips: How good is the resolution really?* J. Appl. Phys. **81** (1997), 2499-2503.
- [Schmitt et al., 1997] J. Schmitt, G. Decher, W.J. Dressick, S.L. Brandow, R.E. Geer, R. Shashidhar, J.M. Calvert. *Metal Nanoparticle/Polymer Superlattice Films: Fabrication and Control of Layer Structure*. Adv. Materials **9** (1997), 61.
- [Schulz et al., 2000] S. Schulz, D.R. Smith, D.A. Schulz. *Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels*. PNAS **97** (2000), 996.

- [Siedentopf and Zsigmondy, 1904] H. Siedentopf, R.A. Zsigmondy. *Über die Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser*. Ann. d. Physik **10** (1904), 1-39.
- [Sommerfeld, 1909] A. Sommerfeld. *Über die Ausbreitung von Wellen in der Drahtlosen Telegraphie*. Ann. der Physik **28** (1909), 665.
- [Sönnichsen et al., 2000a] C. Sönnichsen, A.C. Duch, G. Steininger, M. Koch, G. von Plessen, J. Feldmann. *Launching surface Plasmons into nanoholes in metal films*. Appl. Phys. Lett. **76** (2000), 140.
- [Sönnichsen et al., 2002] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, P. Mulvaney. *Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods*. Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 077402.
- [Sönnichsen et al., 2000b] C. Sönnichsen, 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, M. Möller. *Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy*. Appl. Phys. Lett. **77** (2000), 2949.
- [Stöckle et al., 1999] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, U.P. Wild. *High-quality near-field optical probes by tube etching*. Appl. Phys. Lett. **75** (1999), 160.
- [Stöckle et al., 2000] R.M. Stöckle, Y.D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi. *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced raman spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **318** (2000), 131.
- [Stopka et al., 2000] M. Stopka, D. Drews, K. Mayr, M. Lacher, W. Ehrfeld and T. Kalkbrenner, M. Graf, V. Sandoghdar, J. Mlynek. *Multifunctional AFM/SNOM Cantilever Probes: Fabrication and Measurements*. Microelectr. Eng. **53** (2000), 183.
- [Synge, 1928] E. H. Synge. *A Suggested Method for Extending Microscopic Resolution into the Ultramicroscopic Region*. Phil. Mag. **6** (1928), 356.
- [Tonks, 1931] L. Tonks. *Plasma-electron resonance, plasma resonance and plasma shape*. Phys. Review **38** (1931), 1219.
- [Wegscheider, 1998] Stephan Wegscheider (1998). *Optische Strukturierung von Oberflächen ohne Beugungsbeschränkung*. Dissertation, Universität Konstanz.
- [Wessel, 1985] J. Wessel. *Surface-enhanced optical microscopy*. J. Opt. Soc. Am. **B 2** (1985), 1538.
- [Wokaun et al., 1982] A. Wokaun, J.P. Gordon, P.F. Liao. *Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering*. Phys. Rev. Lett. **48** (1982), 957.
- [Worthing et al., 1999] P.T. Worthing, R.M. Amos, W.L. Barnes. *Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions embedded within a dielectric layer above a silver substrate*. Phys. Rev. A **59** (1999), 865.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Yang and Yu, 1997] Z. Yang, H. Yu. *Preserving a Globular Protein Shape on Glass Slides: A Self-Assembled Monolayer Approach*. *Advanced Mat.* **9** (1997), 426.
- [Zenhausern et al., 1995] F. Zenhausern, Y. Martin, H. K. Wickramasinghe. *Scanning Interferometric Apertureless Microscopy: Optical Imaging at 10 Angstrom Resolution*. *Science* **269** (1995), 1083.
- [Zenhausern et al., 1994] F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe. *Apertureless near-field optical microscope*. *Appl- Phys. Lett.* **65** (1994), 1623-1625.
- [Zsigmondy and Thiessen, 1925] R.A. Zsigmondy, P.A. Thiessen (1925). *Das kolloidale Gold*. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.

Danksagung

Die letzten Seiten sollen all denen gewidmet sein, die mich bei dieser Arbeit auf vielfältige Weise unterstützt haben.

Ich möchte mich an erster Stelle ganz herzlich bei der Nano-Optik Gruppe bedanken! Durch die positive Stimmung, die immergegenwärtige Hilfsbereitschaft, aber auch die gemeinsamen Unternehmungen sind die letzten Jahre zu einer einzigartigen Zeit für mich geworden. Obwohl die Gruppe aus Individuen bestand, die zum Teil nicht unterschiedlicher in ihrer Art hätten sein können, haben doch alle immer an einem Strang gezogen! Die Gruppe wäre nicht so gewesen ohne ihren Chef, Prof. Vahid Sandoghdar! Sein unerschütterlicher Optimismus und sein Enthusiasmus haben mich immer wieder angespornt. Ich danke ihm für spannende Jahre in der Forschung. Mit ihm habe ich gelernt, verrückte Ideen zu entwickeln und diese dann umzusetzen...

Prof. Jürgen Mlynek danke ich für all das, was er mir mit auf den Weg gegeben hat. Obwohl er die vorliegende Arbeit aufgrund seiner neuen Aufgaben kaum mehr mitverfolgen konnte, hat er mich doch stark in all dem geprägt, was nicht direkt im Labor passiert und was dennoch so wichtig ist.

Meinen beiden Diplomanden danke ich für ihre zuverlässige und selbstständige Arbeit, auf die ich immer bauen konnte. Markus Graf wird in dieser Dissertation nicht viel von seinem Projekt wiederfinden, aber mit ihm zusammen habe ich mich überhaupt erst in die Nano-Optik und die Rastersondenmikroskopie eingearbeitet. Marcus Ramstein hat sich mit mir auf die schwierige Aufgabe eingelassen, dieses verflixte Nanopartikel kontrolliert an die Spitze zu bringen.

Meinem „Dauer-Hiwi“ Phillip Olk 8)= danke ich für unzählige kleine Goldkugeln auf blitzblanken Deckgläsern, für einen gutgelaunt-fröhlich-geistreichen Spruch an jedem(!) Morgen beim Eintreten ins Labor und für den hübschen Pfeil auf Seite 60.

Christian Hettich und Patrick Kramper waren meine Doktoranden-Kollegen der ersten Stunde. Ihnen danke ich für die gute Kameradschaft in all den Jahren in Büro, Labor, Kneipe und auf der Piste! Christian verdanke ich außerdem einige Mathematica-files, die ich modifizieren durfte und die ich mittlerweile sogar zum Teil verstehe! Mit Patrick hatte ich immer einen tiefsinnigen Gedankenaustausch in gepflegter Sprache.

Jens Michaelis hat mich auf meinen ersten Schritten mit dem SNOM begleitet und mir später durch kritisches Hinterfragen meiner Experimente oft neue Denkanstöße gegeben.

Ein großes Dankeschön gebührt Carmen Schmitt, die in unermüdlichem Einsatz das Korrekturlesen dieser Arbeit übernommen hat. Ich wünsche ihr, dass sie bald ihre eigene Traum-Doktorarbeit findet und nicht mehr nur andere Arbeiten begutachten muss.

Mit Hannes Schniepp hatte ich immer eine gute Zeit im gemeinsamen Labor...ausserdem hat er *ScanCDSee* programmiert – danke!

Sergei Kühn danke ich für das variable Pinhole und außerdem für sein Vertrauen in „mein“ Experiment...als mein Nachfolger muss er all das verwirklichen, was ich im Ausblick beschreibe!

Stefan Eggert hat immer dafür gesorgt, dass ich bei Stefan „Götzi“ Götzingen mit der besseren Scherkraftregelung angeben konnte. Götzi und all den anderen Nanos sowie Ute Hentzen und allen anderen auf P 8 danke ich einfach dafür, dass sie da waren und P 8 zu dem gemacht haben, was es war.

Der Carl-Zeiss-Schott-Förderstiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Lebensgefährtin Kerstin danke ich für ihr Vertrauen in meine Arbeit über all die Jahre. Meine Zeit im Labor hätte ohne unser privates Glück nicht so schön sein können!

Allen oben genannten und denjenigen, die ich vergessen habe, ein ganz herzliches

Danke!