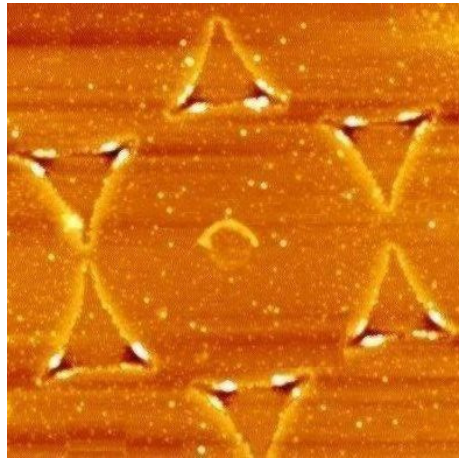


Nahfeldphotographie mit kurzen Laserpulsen



Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz

Fachbereich Physik

vorgelegt von

Juliane König-Birk

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 2007
Referent: Prof. Dr. P. Leiderer
Referentin: Prof. Dr. E. Scheer

Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS)
URL: <http://www.ub.uni-konstanz.de/kops/volltexte/2007/4388/>
URN: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-opus-43883>

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Kapitel 1 Grundlagen	3
1.1 Das Fernfeld	5
1.2 Optische Nahfelder	5
1.2.1 Berechnungs- und Simulationsmethoden	6
1.2.2 Experimenteller Nachweis	7
Kapitel 2 Stand der Forschung	9
2.1 Sphärische Partikel	9
2.2 Stäbchenförmige Strukturen	13
2.3 Nanodrähte	17
2.4 Dreieckige Strukturen	20
Kapitel 3 Experimentelle Voraussetzungen	25
3.1 Probenpräparation	25
3.2 Experimenteller Aufbau	28
3.3 Probenauswertung	31
Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion	33
4.1 Substratmaterial und Abbildungsmechanismus	33
4.2 Nahfelder sphärischer Partikel	36
4.2.1 Einzelne Polystyrolpartikel auf Silizium	36
4.2.2 Regelmäßige Anordnung von PS-Partikeln auf Silizium	42
4.2.3 Regelmäßige Anordnung von PS-Partikeln auf Glas	44
4.2.4 Polystyrolpartikel auf dünnen Filmen	46
4.2.5 Goldkolloide	49
4.3 Scheibenförmige Strukturen	51
4.4 Stäbchenförmige Strukturen	55
4.5 Nahfelder dreieckiger Strukturen	56
4.5.1 Regelmäßig angeordnete Dreiecke	57
4.5.2 Einzeldreiecke	63
Kapitel 5 Ausblick	73
Zusammenfassung	77
Literaturverzeichnis	79
Danksagung	85

Einleitung

Schon vor hundert Jahren beschäftigte Gustav Mie sich mit der Streuung von Licht an sphärischen Partikeln. 1908 veröffentlichte er eine Lösung der Maxwell-Gleichungen für dieses Problem [Mie08]. Inzwischen ist man neben den sphärischen Partikeln auch zur Herstellung wesentlich komplexerer Strukturen übergegangen. So findet die Nahfeldoptik dieser Strukturen in den Bereichen des SNOMs („scanning near-field optical microscope“) seit den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts ihren Einsatz ([Lew84] und [Poh84]). Jüngeren Datums ist die Forschung auf dem Gebiet „Plasmonics“. Dabei handelt es sich um die gezielte Manipulation von Oberflächenplasmonen auf metallischen Nanostrukturen.

Spezielle Anwendungen der Nahfeldoptik sind z.B. Nahfeldantennen für die optische Datenspeicherung und die Nanostrukturierung von Oberflächen. Im Folgenden soll der in dieser Arbeit verwendete Prozess der Strukturierung von Oberflächen mittels Nahfeldern, bei dem man Partikel mit dem Laser bestrahlt und Strukturen erhält, die deutlich kleiner als die verwendeten Partikel und die Laserwellenlänge sind, mit diesen beiden Beispielen verglichen werden.

So gibt es zur Strukturierung von Oberflächen die Methode des Mikro- bzw. Nanomachinings. Dabei wird jedes Loch einzeln in das Substrat geschrieben, was zeitintensiv ist. Im Vergleich dazu liefert die in dieser Arbeit verwendete Methode, bei der regelmäßig angeordnete Strukturen gleichzeitig bestrahlt werden können, eine schnelle, parallele Strukturierung großflächiger Gebiete. Die sonstigen Anforderungen, die an die Nanomachining-Prozesse gestellt werden, können auch von der hier vorgestellten Methode erfüllt werden. Insbesondere die Möglichkeit, verschiedene Strukturen in unterschiedlichste Substrate schreiben zu können, ist auch hier gegeben.

Im Bereich der Datenspeicherung geht es nicht um großflächige Anwendungen, sondern um die Nahfelder einzelner, kleiner Strukturen. Da man bei der Datenspeicherung schon seit Jahrzehnten einer immer weitergehenden Miniaturisierung unterworfen ist, hofft man mit der optischen Datenspeicherung über Nahfelder Speicherdichten von 1Tb/in^2 erhalten zu können [Mat04]. Bisher erreicht man mit den konventionellen optischen Datenspeichermethoden Dichten von 20Gb/in^2 . Der limitierende Faktor ist dabei die Beugungsbegrenzung des verwendeten fokussierten Laserstrahls. Um die größtmögliche Datenspeicherdichte zu erhalten, muss eine Form der optischen Nahfeld-Antenne gefunden werden, die ein starkes Nahfeld an einer Spitze und gleichzeitig eine lange Lebensdauer aufweist.

Abseits dieser Anwendung werden Nahfeld-Antennen in der optischen Nahfeld-Mikroskopie und -Spektroskopie eingesetzt. Beim aperturlosen SNOM werden meist metallische Spitzen eingesetzt und mit einem Laser beleuchtet. Die Energie der einfallenden elektromagnetischen Welle soll in eine räumlich möglichst eng begrenzte Energie umgesetzt werden [Kap07]. Die Größe dieses begrenzten Gebietes hängt ganz wesentlich von der Spitzengeometrie ab. Daher ist es wichtig, die Form des Nahfeldes zu kennen.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode kann als Ergänzung zum SNOM verstanden werden. In Analogie zu den Nahfeldern um einen Hertzschen Dipol erwartet man Nahfelder um jede Nanostruktur. Bisher wurden diese immer mit dem SNOM abgebildet. Hier wird nun eine alternative Methode mit kurzen Laserpulsen vorgestellt. Die zu untersuchenden Strukturen werden auf eine photosensitive Schicht aufgebracht und mit einem Femtosekunden-Laser bestrahlt. Dessen Intensität wird so gewählt, dass das Substrat abseits der Partikel nicht beschädigt wird. Die Substratoberfläche wird nur durch die lokale Intensitätsüberhöhung durch die Nahfelder der Strukturen ablatiert. Folglich entstehen unter und rund um die Strukturen Löcher im Substrat. Nach der Laserbestrahlung wird die modifizierte Oberfläche mit dem AFM (Rasterkraftmikroskop) untersucht. Damit können also - als Ergänzung zum SNOM - auch Nahfelder im Substrat unter den Partikeln abgebildet werden.

In dieser Arbeit werden zunächst die nötigen Grundlagen zum Verständnis von optischen Nahfeldern und damit auch die Abgrenzung zum Fernfeld besprochen. Danach folgt eine kurze Darstellung der gängigen Berechnungs-, Simulations- und experimentellen Nachweismethoden des Nahfeldes. Im Kapitel „Stand der Forschung“ werden aktuelle theoretische und experimentelle Forschungsergebnisse für all die Strukturen vorgestellt, die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Nach einer Beschreibung der experimentellen Voraussetzungen folgen die im Experiment erhaltenen Ergebnisse, ihre Interpretation und eine Diskussion der Daten. Abschließend wird ein Ausblick über noch offene physikalische und technische Fragen und eine Zusammenfassung gegeben.

Kapitel 1 Grundlagen

Bei optischen Anwendungen in Industrie und Technik ist die Beugungsbegrenzung ein wichtiger Faktor. Schon 1873 veröffentlichte Abbe in [Abb73], dass zwei Objekte im Mikroskop nur getrennt wahrgenommen werden können, wenn gilt:

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin(\vartheta/2)}$$

mit Wellenlänge λ , Öffnungswinkel ϑ und Abstand Δx der beiden Objekte.

Im Jahre 1928 zeigte E. H. Synge, dass Auflösungen kleiner als die Wellenlänge durchaus möglich sind, wenn man z.B. ein kleines Loch mit 10^{-6} cm Durchmesser in einem Silberfilm mit Licht bestrahlt [Syn28].

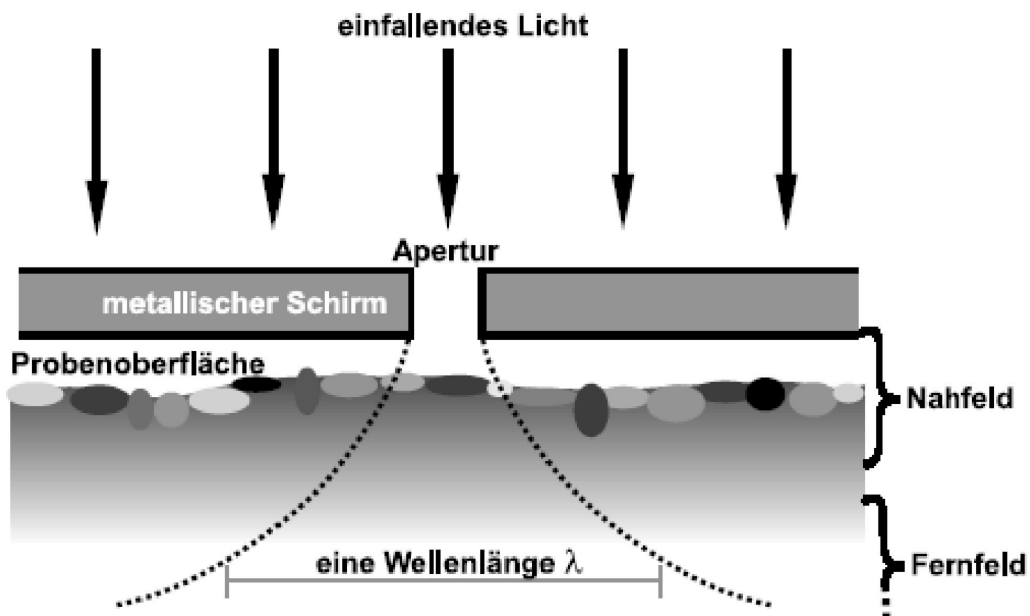


Abbildung 1.1: Auflösungen kleiner als die Wellenlänge sind möglich. [Lac97]

In Abbildung 1.1 sieht man, dass es eine Aufteilung in Nah- und Fernfeld gibt. Als optisches Nahfeld der Apertur bezeichnet man hier den Bereich, der in der Größenordnung der Wellenlänge liegt [Lac97]. Für das Nahfeld eines schwingenden Hertzschen Dipols gilt $kr \ll 1$ (Wellenzahl $k=2\pi/\lambda$). Für andere Objekte gibt es aber offensichtlich keine ganz klare Definition, welchen Bereich man nun als optisches Nahfeld bezeichnet. Ganz allgemein wird in [Poh01] nämlich die Anregung und Ausbreitung von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern in Strukturen, die klein gegenüber der Wellenlänge sind, als Nahfeldoptik bezeichnet. Und in [Oht04] wird die Ausdehnung des Nahfeldes eines Teilchens mit dessen Radius a beschrieben wie man in Abbildung 1.2 sehen kann.

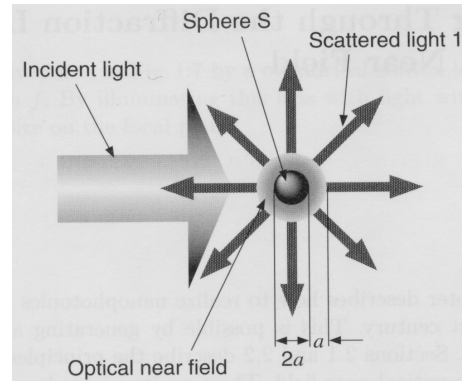


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des optischen Nahfeldes eines sphärischen Partikels nach der Definition von [Oht04].

Am Beispiel eines schwingenden Dipols lassen sich die Unterschiede zwischen Nah- und Fernfeld leicht erkennen. Das elektrische Dipolmoment sei $\mathbf{p}$ und $\mathbf{n}=\mathbf{r}/r$ der radiale Einheitsvektor. Für die magnetische Induktion $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ und das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ gilt [Nol04]:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 \mu_r}{4\pi} u k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr} \right) (\mathbf{n} \times \mathbf{p})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{ikr}}{r} \left\{ k^2 [(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}] + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{r} - ik \right) [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \right\}$$

$$\text{mit } u = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_r \mu_0}} \text{ und Wellenzahl } k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Die magnetische Induktion ist also transversal zu $\mathbf{n}$ polarisiert, das elektrische Feld hat auch longitudinale Komponenten.

In den folgenden zwei Kapiteln wird anhand dieser Formeln der Unterschied zwischen Nah- und Fernfeld dargelegt werden.

1.1 Das Fernfeld

Betrachten wir nun das Fernfeld, in dem $kr \gg 1$ und damit $\frac{k^2}{r} \gg \frac{k}{r^2} \gg \frac{1}{r^3}$ gilt, so erhält man:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) \approx \frac{\mu_0 \mu_r}{4\pi} u k^2 \frac{e^{ikr}}{r} (\mathbf{n} \times \mathbf{p})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) \approx u (\mathbf{B}(\mathbf{r}) \times \mathbf{n})$$

Hier handelt es sich also um ein typisches Strahlungsfeld. In dieser sog. Strahlungszone ist auch $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ transversal zu $\mathbf{n}$.

1.2 Optische Nahfelder

Hier geht man auch wieder von einem Hertzschen Dipol aus. Für das Nahfeld gilt $kr \ll 1$ und somit $\frac{k^2}{r} \ll \frac{k}{r^2} \ll \frac{1}{r^3}$. Daher kann man $e^{ikr} \approx 1$ nähern. Für die Felder erhält man damit:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) \approx \frac{\mu_0 \mu_r}{4\pi} u \frac{ik}{r^2} (\mathbf{n} \times \mathbf{p})$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{r^3}$$

Mit den oben genannten Bedingungen für k und r erkennt man, dass das elektrische Feld in der Nahzone dominiert. Sieht man von der Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$ ab, so ist $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ gleich dem elektrostatischen Dipolfeld. Da der $1/r^3$ Anteil des Feldes in der Nahzone überwiegt, die Intensität also mit der sechsten Potenz von r abnimmt, erreichen diese Anteile das Fernfeld gar nicht. Folglich spricht man hier von einem nicht-strahlenden/nicht-propagierenden Feld.

Die konkrete Nahfeldverteilung eines Objektes hängt von dessen Struktur, Größe, Form usw. ab. Weiter spielt für die Nahfeldverstärkung das umgebende Material eine Rolle. Als Beispiel finden sich hierzu Berechnungen für Goldpartikel auf verschiedenen Substraten in [Ned06]. Dort wird auch am expliziten Beispiel von sphärischen Goldpartikeln auf einer SiO_2 -Oberfläche gezeigt, dass der Verstärkungsfaktor des Nahfeldes für zwei benachbarte Objekte gleich dem eines einzelnen ist, wenn diese beiden einen Abstand in der Größe des Partikeldurchmessers haben. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen aus obigen Formeln.

Anschaulich kann man sich die Entstehung des Nahfeldes wie folgt vorstellen [Oht04]: Trifft Licht auf ein Partikel, so werden die Elektronen und Kerne auf Grund der Coulombkräfte des eingestrahnten Lichts ausgelenkt. Es entstehen also elektrische Dipole. Die Ausrichtung der einzelnen Dipolmomente hängt von ihrer Coulombwechselwirkung untereinander ab, d.h. von der Form, Größe und Struktur des Partikels.

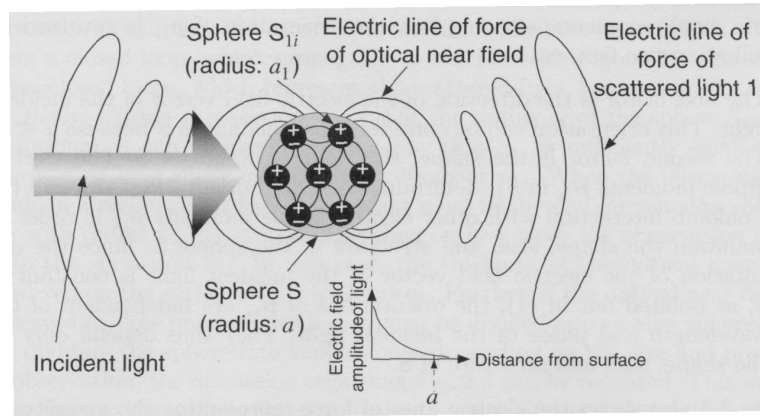


Abbildung 1.3: Entstehung des optischen Nahfeldes am Beispiel eines sphärischen Partikels. [Oht04]

Die elektrischen Feldlinien in Abbildung 1.3 repräsentieren die Stärke und Ausrichtung der Coulombkräfte und verknüpfen die elektrischen Dipolmomente miteinander. Die Feldlinien finden sich nicht nur innerhalb, sondern auch an der Oberfläche des Partikels. Dieses elektrische Feld außerhalb des Partikels entspricht dem optischen Nahfeld. Ist nun der Radius des Partikels kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, so kann die Richtung des elektrischen Feldvektors des Partikels als konstant angenommen werden. Folglich ist die Orientierung der Dipolmomente unabhängig von der Wellenlänge und damit auch die Ausdehnung des optischen Nahfeldes. Es bleibt als einzige räumliche Größe, die hier noch eine Rolle spielt, der Radius des Partikels. Somit ist die Ausdehnung des Nahfeldes mit dem Partikelradius verknüpft.

1.2.1 Berechnungs- und Simulationsmethoden

Es gibt verschiedene analytische (Mie-Theorie, Green's function method) und numerische Ansätze, Nahfelder darzustellen. Hier sollen kurz die gängigsten erwähnt werden.

Bei den Berechnungsmethoden wird meistens die Mie-Theorie verwendet, da für die Methode der Greensfunktion viel Computerleistung erforderlich ist [Kru02] und die dafür nötige dyadische Greensfunktion nur schwer zu konstruieren ist [Mar95]. Allerdings versagen Berechnungen mit der Mie-Theorie bei komplexen geometrischen Problemen komplett [Liz06]. Eine kurze, übersichtliche Beschreibung findet sich z.B. in [Ras05] und [Mün01].

Die multiple multipole method (MMP) bietet einen semi-analytischen Zugang zur Lösung der Maxwell-Gleichungen. Der große Vorteil der geringen nötigen Computerleistung steht dem Nachteil gegenüber, dass hier ein großer Aufwand durch den Benutzer betrieben werden muss, um die Parameter richtig zu wählen [Kru02]. Bei MMP wird das Feld in homogene Bereiche aufgeteilt, die in eine Reihe von Basisfunktionen entwickelt werden [Chr04]. Dann werden Punkte, für die die elektrischen und magnetischen Stetigkeitsbedingungen erfüllt sein müssen, auf den Rändern der Bereiche festgelegt. Für komplexe Geometrien ist dies sehr aufwändig.

Eine rein numerische Methode zur Berechnung von Streu- und Absorptionsverhalten von Partikeln mit beliebiger Form ist die sogenannte „discrete-dipole approximation“ (DDA) [Dra88]. Dabei werden die Partikel jeweils durch eine Anzahl kleinerer Elemente dargestellt, die mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinander interagieren [Liz06]. Für Partikel mit großem Brechungsindex ist DDA allerdings ungenau [Dra94].

Bei FEM (finite element method) und FDTD (finite difference time domain method) handelt es sich um numerische Algorithmen zur Lösung der Maxwell-Gleichungen [Sen04]. 1966 schlug Yee [Yee66] erstmals vor, die ersten beiden zeitabhängigen Maxwell-Gleichungen eines isotropen Mediums durch einen äquivalenten Satz von „finite difference equations“ zu ersetzen. D.h., dass man dann in Zeit und Raum ein Set von solchen Gleichungen bekommt [Kaw02]. Yee stellt die elektrischen und magnetischen Felder als Gitter dar. Die Gitterpunkte müssen die Rand- und Stetigkeitsbedingungen erfüllen und die linearen Dimensionen des Gitters dürfen nur einen Bruchteil der Wellenlänge betragen. Obwohl hier eine relativ große Computerleistung von Nöten ist [Kru02], wenn die Gitterpunkte eng gesetzt werden sollen, wird bevorzugt mit FDTD simuliert, da diese eine Lösung von elektromagnetischen Problemen mit komplexer Geometrie und inhomogenen Materialien erlaubt [Sen04].

1.2.2 Experimenteller Nachweis

Optische Nahfelder können auf unterschiedlichem Wege sichtbar gemacht werden. Zum einen gibt es die verschiedenen Arten der sog. scanning microscopy, z.B. das photon scanning tunneling microscope (PSTM) und das scanning near-field optical microscope. Letzteres kommt sowohl mit Apertur (SNOM) als auch aperturlos (ASNOM oder s-SNOM) zum Einsatz [Hil02, Hub05]. Bei diesen Mikroskopen wird jeweils ein streuendes Objekt dem Nahfeld angenähert. So lassen sich nicht propagierende Feldanteile in propagierende umwandeln und detektieren. Abbildung 1.4 zeigt dazu schematisch die Funktionsweise des SNOM.

Der erklärte Nachteil dieser Methode ist, dass durch die Annäherung der Sonde das Nahfeld verändert wird. So misst man letzten Endes das Nahfeld des Systems Sonde-Objekt.

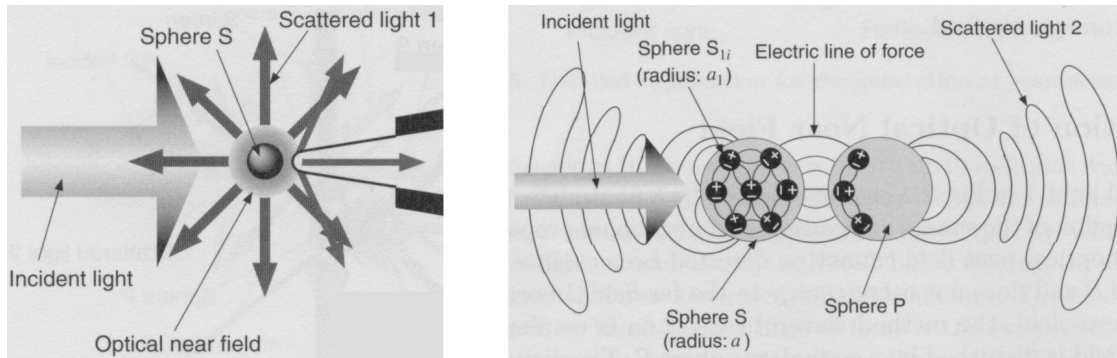


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung zur Detektion des optischen Nahfelds. [Oht04]

Zum anderen wurden deshalb Methoden entwickelt, die das Nahfeld auf einer Art photographischen Platte festhalten und diese später auslesen. Hier gibt es z.B. photochemische Techniken, die einen Argon-Laser oder einen Nd:YAG-Laser zur Bestrahlung verwenden [Hub05]. Weiter gibt es die in dieser Arbeit verwendete Methode, bei der ultrakurze Laserpulse zum Einsatz kommen. Das Auslesen des Nahfelds geschieht in beiden Fällen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM). Weitere Einzelheiten werden in Kapitel 2 und Kapitel 3 besprochen.

Kapitel 2 Stand der Forschung

In diesem Kapitel soll ein Überblick über aktuelle theoretische und experimentelle Arbeiten zum Thema optische Nahfelder gegeben werden. Insbesondere werden Ergebnisse vorgestellt, die sich in einem thematisch eng verwandten Gebiet zu eigenen Arbeiten befinden. Eine grundlegende Einteilung der theoretischen Berechnungs- und experimentellen Nachweismethoden für optische Nahfelder findet sich bereits in Kapitel 1.2.1.

2.1 Sphärische Partikel

Für die Berechnung einer Nahfeldverteilung eines sphärischen Partikels gibt es mehrere Ansätze. Ein entscheidender Unterschied ist, ob es sich um ein freies Teilchen oder um ein Partikel auf einer Oberfläche handelt.

Interessanterweise ähneln sich die Nahfeldverteilungen für diese beiden Fälle, obwohl man annehmen könnte, dass die optischen Eigenschaften des Substrats einen Einfluss haben. Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2 zeigen die Nahfelder für Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 320nm bzw. 800nm. Die Polarisation des eingestrahlten Lichts ist in beiden Fällen die gleiche. Die Mie-Berechnungen in Abbildung 2.1 folgen den numerischen Algorithmen in [Bar90] und wurden von H.-J. Münzer leicht modifiziert, um den hier gegebenen Anforderungen zu entsprechen. Es handelt sich um Berechnungen zu freien Partikeln, also ohne Berücksichtigung des Substrates. In Abbildung 2.2 dagegen wurde bei der Berechnung mittels der multiplen Multipolmethode die Substratoberfläche mit berücksichtigt. Die Bilder zeigen die Nahfeldverteilung 10nm über dem Substrat. Eine genauere Beschreibung findet sich in [Mün01]. Alle vier Bilder zeigen eine Doppelkeulenstruktur entlang der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts.

Dies findet man auch für Kolloidpartikel aus Gold. Hierfür wurden Mie-Berechnungen mit dem für Abbildung 2.1 verwendeten Programm erstellt. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 4.2.5.

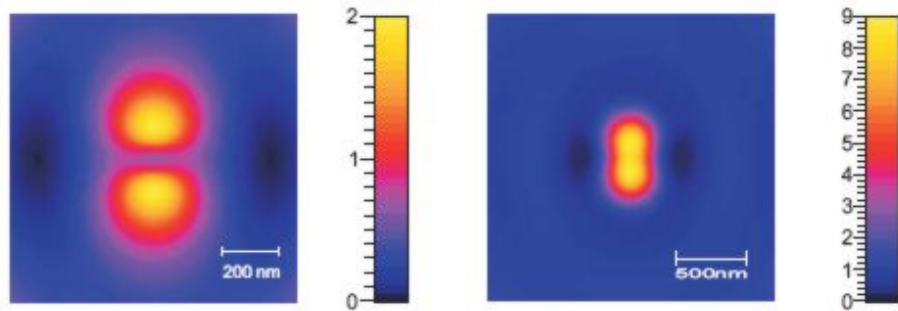


Abbildung 2.1: Mie-Berechnungen für ein Polystyrolpartikel mit 320nm Durchmesser (links) und 800nm Durchmesser (rechts). Polarisationsrichtung vertikal. [Mün01]

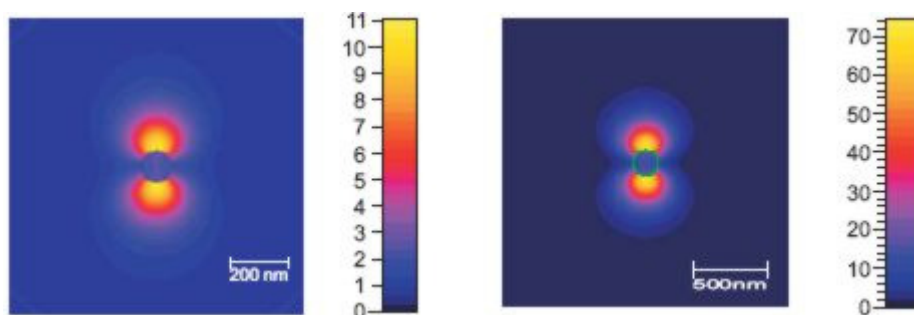


Abbildung 2.2: Multiple Multipole-Berechnungen (10nm über dem Substrat) für ein Polystyrolpartikel auf einer Siliziumoberfläche für 320nm (links) und 800nm (rechts) Durchmesser. Polarisationsrichtung vertikal. [Mün01]

Berechnet man mit der multiplen Multipol-Methode das Nahfeld eines Polystyrolteilchens im Substrat (10nm unter der Oberfläche), so ergibt sich immer eine runde oder elliptische Verteilung und keine Doppelkeulenstruktur (Abbildung 2.3).

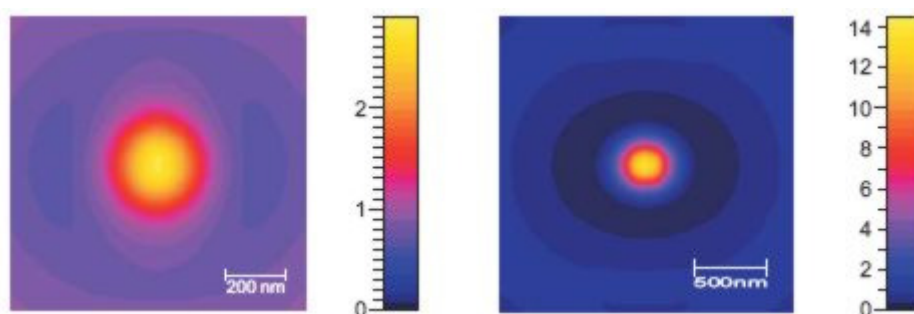


Abbildung 2.3: Multiple Multipole-Berechnungen (10nm unter dem Substrat) für ein Polystyrolpartikel auf einer Siliziumoberfläche für 320nm (links) und 800nm (rechts) Durchmesser. Polarisationsrichtung vertikal. [Mün01]

Vergleicht man diese Berechnungen mit experimentellen Daten [Mün01], so zeigt sich nur für große (800nm) Partikel eine relativ gute Übereinstimmung. Abbildung 2.4 zeigt AFM-Aufnahmen von Löchern im Siliziumsubstrat, die bei der Bestrahlung von PS-Partikeln mit einem fs-Laser entstanden (der gleiche fs-Laser wurde auch für die Experimente in Kapitel

4 verwendet). Die Intensitätsverteilung des Nahfeldes der Partikel wird in das Substrat gebrannt. Dieser Abbildungsmechanismus wird in Kapitel 4.1 genauer beschrieben.

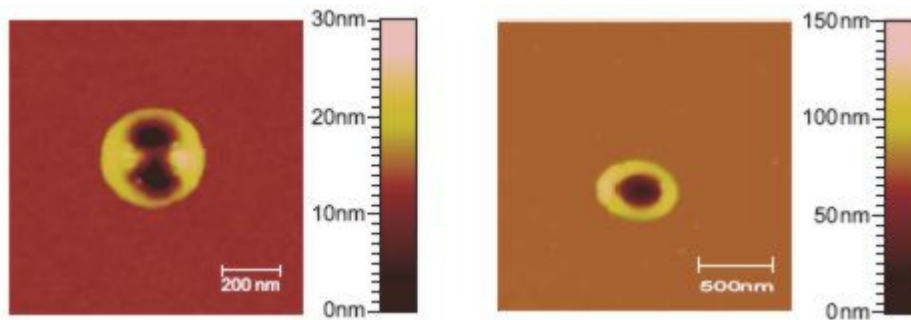


Abbildung 2.4: AFM-Bilder von Nahfeldern von Polystyrolteilchen auf Silizium. 320nm Durchmesser (links) bzw. 800nm (rechts). [Mün01]

Es werden auch Löcher gefunden, wenn Partikel auf einer Oberfläche mit einem ns-Laser (z.B. [Mos01, Wat01]) bestrahlt werden. Dabei lässt sich aber nicht klar trennen, welche Strukturen durch das Nahfeld oder durch thermische Effekte zu Stande kamen. Da sich der Wärmeabtrag über das Substrat im Vergleich zum ns-Laser-Beschuss verändert, wenn man mehrere Sekunden lang mit einer Xe-Bogenlampe bestrahlt, kann man die entstandenen Strukturen hier klar auf Nahfeldeffekte zurückführen ([Kik02a, Kik02b]). Bei der Bestrahlung mittels fs-Laserpulsen spielen thermische Effekte auf Grund der kurzen Zeitskala keine Rolle.

Bisher wurden in diesem Kapitel nur einzeln vorkommende Partikel behandelt. Befinden sich allerdings zwei oder mehr Partikel in nicht zu großem Abstand voneinander, so wird dies zu Kopplungseffekten und damit zu anderem Streu-, Absorptions- und Nahfeldverhalten führen (Abbildung 2.5).

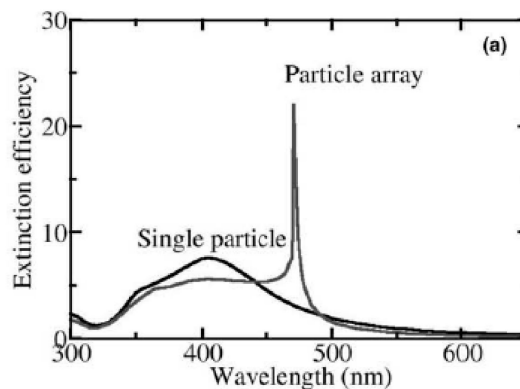


Abbildung 2.5: Absorptionsspektrum eines einzelnen silbernen Nanopartikels ($r=50\text{nm}$) und einer regelmäßigen Anordnung solcher Partikel im Abstand von 470nm. [Zou05]

Abbildung 2.6 zeigt das experimentell ermittelte Absorptionsverhalten von Partikelpaaren aus Gold, die jeweils regelmäßig auf einer Oberfläche angeordnet sind.

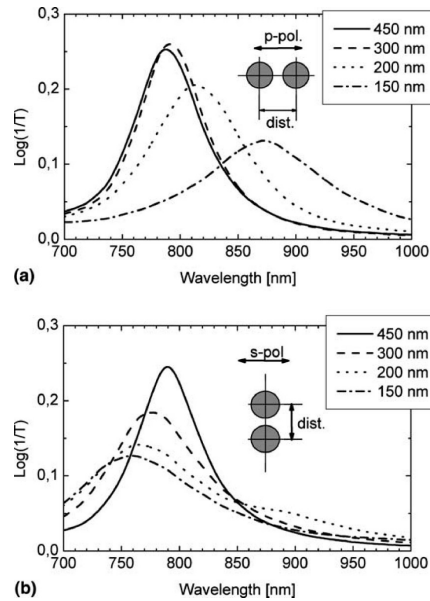


Abbildung 2.6: Absorptionsspektrum von regelmäßig angeordneten Goldpartikelpaaren. Variiert wird der Partikelabstand. Das eingestrahlte Licht ist (a) parallel zur Paarachse, (b) orthogonal dazu. [Rec03]

Um zu sehen, wann die Nahfeldwechselwirkung eine Rolle spielt, wird das Spektrum der Goldpartikelpaare betrachtet und der Abstand der beiden Kolloide variiert. 450 nm sind als minimaler Abstand von Nöten, um eine Wechselwirkung der Nahfelder noch vernachlässigen zu können [Rec03].

Gerade diese Wechselwirkung über die Nahfeldkopplung wird anhand einer Kette von Silbernanopartikeln in Berechnungen bei [Qui98] untersucht. Dort wird die Annahme gemacht, dass nur ein Partikel dieser Kette mit Licht bestrahlt werden kann. In Abbildung 2.7 sieht man, dass die Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes entscheidend von der Polarisationsrichtung des eingestrahlichten Lichts abhängt.

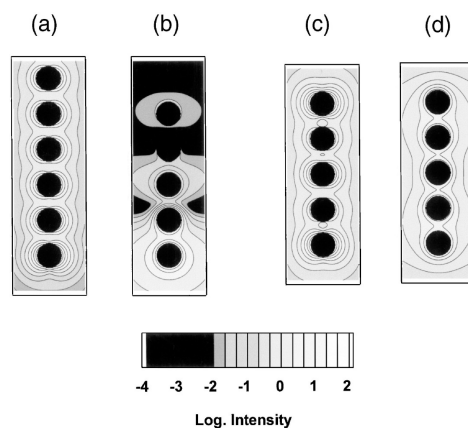


Abbildung 2.7: Berechnete Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes entlang einer Kette aus Ag-Nanopartikeln ($r=25\text{nm}$) für eine Polarisationsrichtung des eingestrahlichten Lichts (a) entlang einer Kette, (b) orthogonal dazu. (c) und (d) ebenso, aber mit einer Kette bestehend aus genau 5 Partikeln. [Qui98]

Die Kopplung einer regelmäßigen Anordnung von Goldnanopartikeln auf einem Platinsubstrat wird bei [Ned07] betrachtet. Es zeigt sich, dass die Feldverteilung nicht mehr in allen Partikeln gleich aussieht, wenn diese in direkten Kontakt miteinander auf dem Substrat angeordnet sind (Abbildung 2.8).

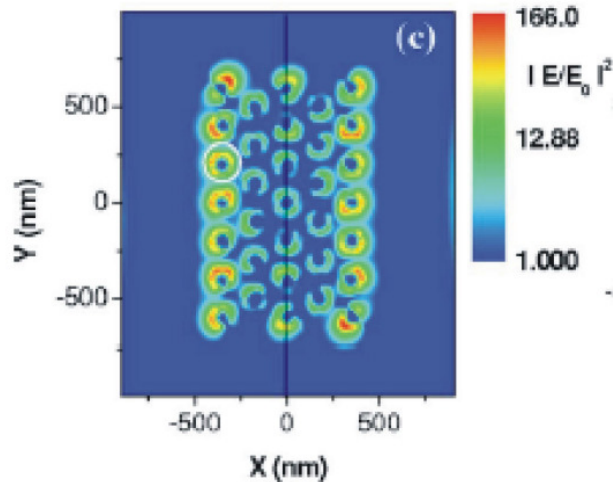


Abbildung 2.8: Mittels FDTD berechnete elektrische Feldverteilung von Goldnanopartikeln (100nm Radius) auf einem Platin-Substrat. Die Partikel liegen dicht aneinander. Dargestellt ist die Feldverteilung in der Substratebene. Das eingestrahlte Laserlicht ist zirkular polarisiert. [Ned07]

Dies wird mit den speziellen Eigenschaften der Wechselwirkung kleiner Teilchen mit elektromagnetischen Feldern erklärt. Dabei kann der Absorptionsquerschnitt der Partikel deutlich größer sein als ihr Durchmesser. In einer regelmäßigen Anordnung ist dieser Querschnitt auf Grund der Nachbarpartikel eingeschränkt. Damit ändert sich auch die Amplitude des Nahfeldes [Ned07]. Dies erklärt, warum die Randpartikel, die nicht auf allen Seiten nächste Nachbarn vorfinden, eine andere elektrische Nahfeldverteilung zeigen als die Partikel in der Mitte der Anordnung in Abbildung 2.8.

2.2 Stäbchenförmige Strukturen

In Kapitel 2.1 hatte man gesehen, dass sich für bestimmte Durchmesser der runden Partikel eine Nahfeldverteilung in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichts ergibt. Dies sollte bei stäbchenförmigen Strukturen eine noch viel größere Rolle spielen, da diese ja nicht mehr rotationssymmetrisch sind.

Berechnungen mit der FDTD-Methode zeigen für Goldellipsoide eine Nahfeldverstärkung an den Enden des Stäbchens, wenn die Polarisationsrichtung entlang des Stäbchens verläuft. Ist diese quer dazu, findet sich die größte Feldverstärkung entlang der langen Seiten (Abbildung 2.9).

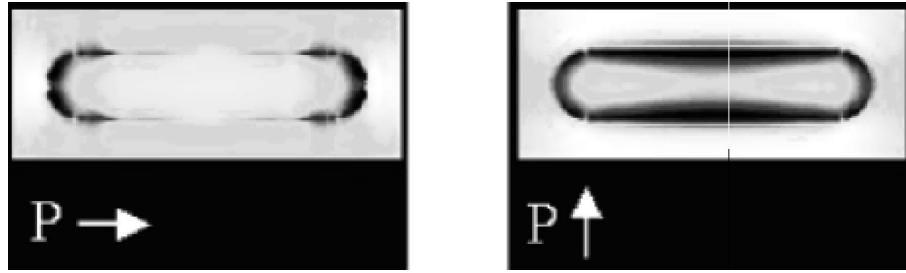


Abbildung 2.9: Nahfeldverteilung (berechnet) entlang eines Goldellipsoids auf einem Glassubstrat. Das umgebende Material ist ein Polymer. [Hub05]

Im Gegensatz dazu zeigen Experimente und Berechnungen von [Hoh05] an Goldstäbchen, dass sich je nach eingestrahelter Wellenlänge Moden auf den Stäbchen ausbilden können (Abbildung 2.10 b1 und c). Hier wird das optische Nahfeld mit einer dielektrischen Faser aufgenommen, während kontinuierlich mit einem Titan:Saphir-Laser bestrahlt wird. Die Stäbchengometrie ist dabei so gewählt, dass eine Plasmonresonanz im Spektralbereich des Lasers liegt.

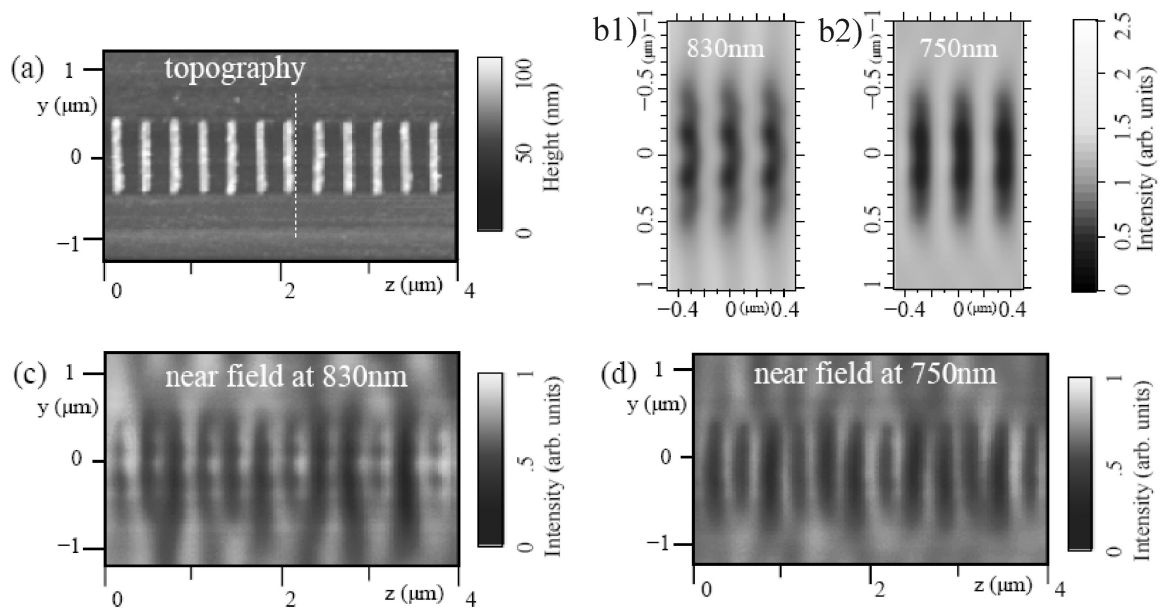


Abbildung 2.10: Topographie (a) und experimentell gefundene Nahfeldverteilungen (c,d) in Goldnanostäbchen ($25 \times 800 \times 80 \text{ nm}$). Polarisation vertikal. Berechnungen für eine unendlich ausgedehnte regelmäßige Anordnung dieser Stäbchen (b1, b2). [Hoh05]

Dass die auftretenden Moden von [Hub05] nicht gesehen werden, mag an der Stäbchengometrie liegen. Geht man nämlich von der einfachsten Antenne, einem $\lambda/2$ Dipol aus, so kann dessen Länge mit

$$l = \left(n + \frac{1}{2} \right) \lambda$$

beschrieben werden.

Für Goldstäbchen von 220nm Länge berechnet [Kap07] mit der FEM-Methode, dass die $\lambda/2$ -Mode nicht, wie erwartet bei einer Anregungswellenlänge von 440nm auftritt, sondern erst bei 1298nm (Abbildung 2.11). Diese Verschiebung wird mit der Tatsache begründet, dass in obiger Formel von einer vernachlässigbaren Dicke und perfekter Leitfähigkeit ausgegangen wird. Dies ist bei den Goldstäbchen beides nicht der Fall. Auch [Cal02] stellt eine solche Verschiebung bei exakten Berechnungen über eine erweiterte Methode der Mie-Theorie fest.

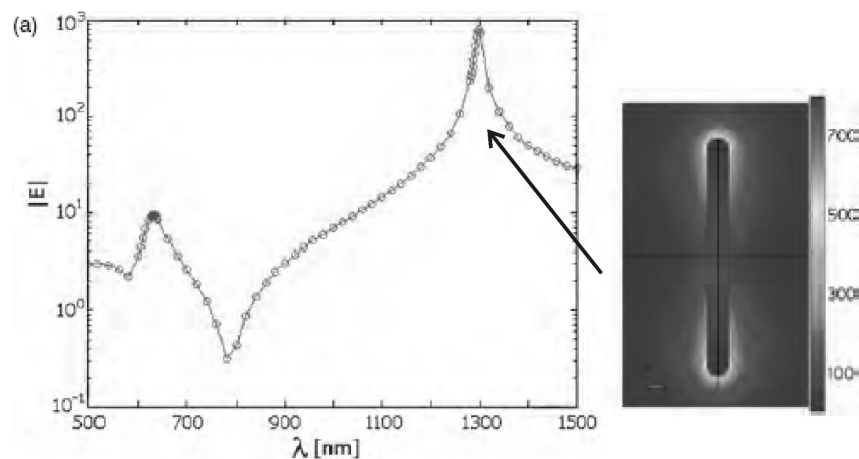


Abbildung 2.11: Links: Feldüberhöhung an der Spitze eines Goldstäbchens mit 220nm Länge und 20nm Dicke, rechts: Feldverteilung, die der $\lambda/2$ -Mode entspricht bei $\lambda=1298$ nm Anregungswellenlänge. [Kap07]

Experimentell bestätigt [Hub05] seine eigenen Berechnungen. Es werden Goldstäbchen auf Glas aufgebracht und mit einem photosensitiven Polymerfilm bedeckt. Dieser wird nach der Laserbestrahlung mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht und das Nahfeld somit abgebildet.

In Abbildung 2.12 a und c sieht man die gute Übereinstimmung mit den berechneten Feldverteilungen (Abbildung 2.9) für die jeweilige Polarisationsrichtung. Dass im Experiment die von [Hoh05] gesehenen Moden hier nicht auftreten, kann einerseits - wie oben bereits beschrieben - an der Stäbchenlänge in Verbindung mit der verwendeten Anregungswellenlänge liegen. Da sich nach Abbildung 2.13 das Absorptionsmaximum in Abhängigkeit vom Brechungsindex des umgebenden Materials ändert, wird sich auch die Feldverteilung ändern, wenn man die Stäbchen mit einem Polymerfilm bedeckt. Andererseits kann es sein, dass die Moden mit der bei [Hub05] verwendeten Methode einfach nicht detektierbar sind, da hier eine bestimmte Energie notwendig ist, um das Substrat zu modifizieren. Diese Energie wird von der in Abbildung 2.10 auftretenden Feldverteilung eventuell gar nicht erreicht.

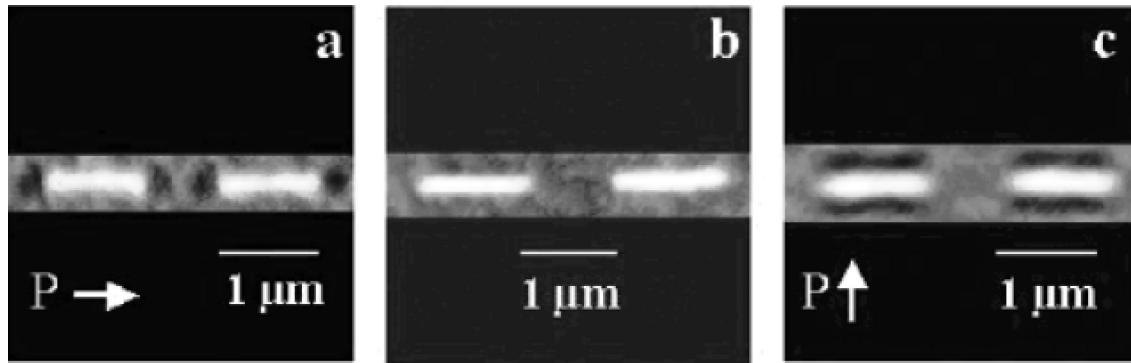


Abbildung 2.12: AFM-Bilder von unbestrahlten (b) und bestrahlten (a und c) Goldstäbchen. Die Pfeile geben die Polarisationsrichtung an. [Hub05]

Die Feldverteilung um die stäbchenförmigen Partikel sollte sich verändern lassen, wenn man das Substratmaterial, die Richtung der Beleuchtung (wie in Abbildung 2.12 gezeigt) oder Partikelgröße, –abstand und –material verändert.

In Abbildung 2.13 ist die Wellenlängenverschiebung des Absorptionsmaximums als Funktion des Brechungsindex des umgebenden Materials dargestellt. Diese Veränderung des Absorptionsmaximums wird hier für Goldscheiben und zwei Stäbchenformen mit unterschiedlichem Seitenverhältnis gezeigt: Das Maximum verschiebt sich jeweils linear mit der Veränderung des Brechungsindex [Han03].

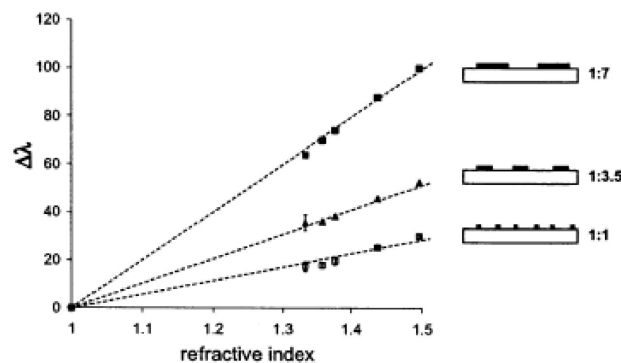


Abbildung 2.13: Verschiebung des Absorptionsmaximums als Funktion des Brechungsindex des umgebenden Materials für Goldstäbchen mit 3 verschiedenen Seitenverhältnissen. [Han03]

Wenn sich das Absorptionsspektrum je nach Brechungsindex des umgebenden Materials so deutlich ändert, wird sich auch das Emissionsspektrum ändern und damit die Feldverteilung der Partikel. Dies war bereits in geringerer Ausprägung bei den Berechnungen zu den sphärischen Partikeln in Kapitel 2.1 zu erkennen. Des Weiteren lässt sich aus Abbildung 2.13 ablesen, dass sich die Absorption für verschiedene Partikelformen unterschiedlich verhält.

Untersucht man dagegen immer die gleiche Partikelform und verändert nur die Gitterkonstante der regelmäßigen Teilchenanordnung, so ergibt sich - wie schon in Kapitel 2.1 für sphärische Partikel - ebenfalls ein anderes Absorptionsspektrum (Abbildung 2.14).

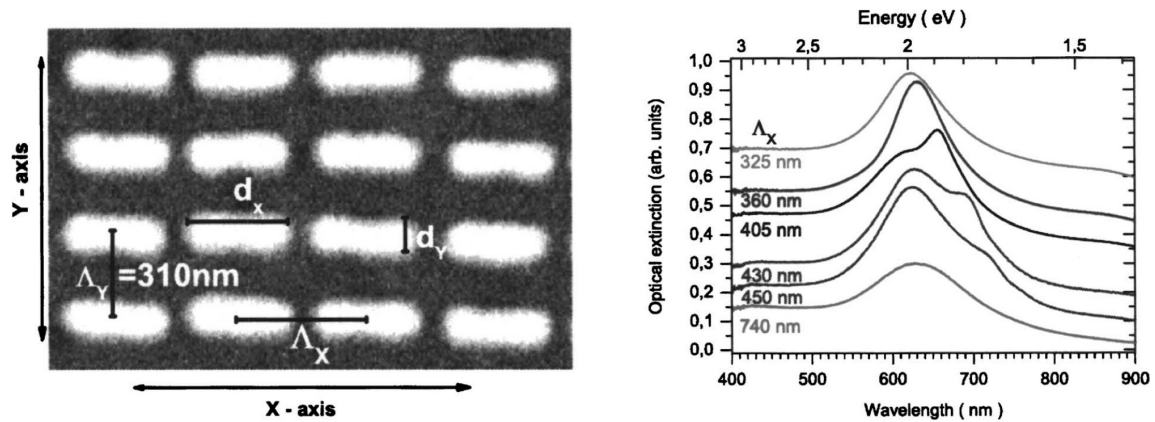


Abbildung 2.14: SEM-Bild elliptischer Goldpartikel (links), Absorptionsspektrum dieser Partikel für verschiedene Gitterkonstanten Λ_x bei konstantem Λ_y . Die Polarisation liegt entlang der Y-Achse. [Fel05]

Durch die Variation im Abstand, verändert sich die Kopplung der Goldellipsen untereinander [Fel05].

2.3 Nanodrähte

Der Begriff Nanodrähte wird hier für Strukturen verwendet, die in den Abbildungen zweidimensional dargestellt werden, da sie eine Translationssymmetrie entlang der dritten Achse besitzen [Kot01a].

Im Gegensatz zu den Berechnungen bei den sphärischen Partikeln zeigt sich hier keine Vorzugsrichtung bei vollkommen runden Drähten (Abbildung 2.15 (a)). Sobald der Querschnitt aber nur ein bisschen vom Kreis abweicht, bilden sich Bereiche mit höherer Feldamplitude aus (Abbildung 2.15 (b) und (c)). Die genaue Verteilung der Feldamplitude hängt außerdem von der Ausbreitungsrichtung des eingestrahlt Lichts ab. Die Abbildung 2.15 (d) und (e) zeigen dies für einen Nanodraht mit quadratischem Querschnitt. Die Polarisationsrichtung des eingestrahlt, linear polarisierten Lichts liegt für dieses gesamte Unterkapitel senkrecht zur translationssymmetrischen Achse.

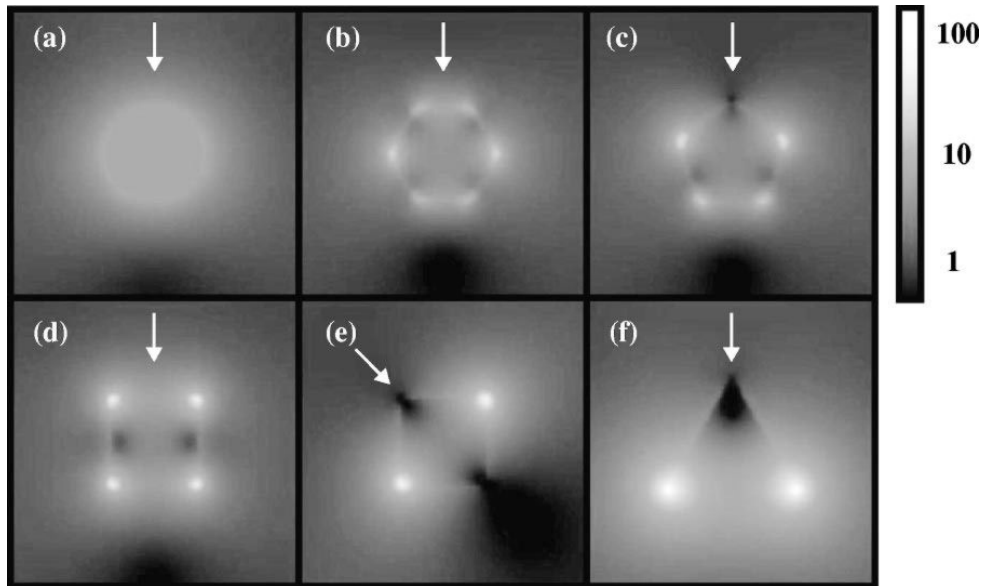


Abbildung 2.15: Berechnete Feldamplituden für die Hauptresonanz der Drähte (20nm Durchmesser). Der Pfeil gibt die Ausbreitungsrichtung des eingestrahlt Lichtes an. [Kot01a]

Neben der Hauptresonanz berechnet [Roc03] für Zylinder durchaus Nahfeldanregungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts (Abbildung 2.16).

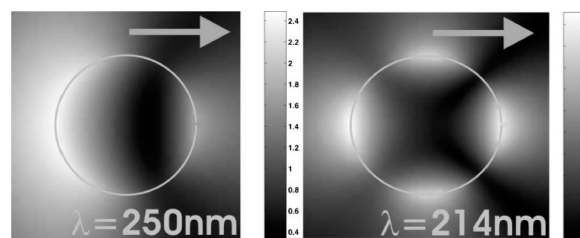


Abbildung 2.16: Berechnete Nahfeldamplitude eines silbernen Nanodrahts mit $r=25\text{nm}$. [Roc03]

Ebenso wie bei den sphärischen Nanopartikeln zeigt sich auch bei den Zylindern eine andere Nahfeldverteilung, wenn zwei miteinander wechselwirken (Abbildung 2.17).

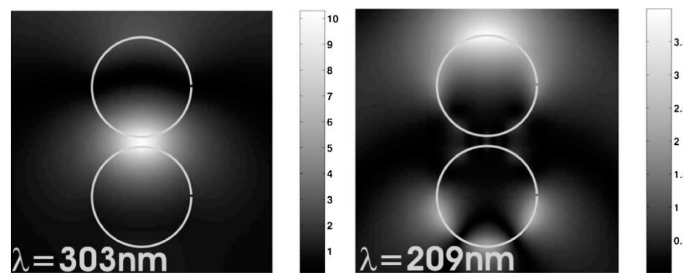


Abbildung 2.17: Berechnete Nahfeldamplitude von Nanozylindern ($r=25\text{nm}$) bei Bestrahlung von oben bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Abstand d der beiden Drähte: $d=5\text{nm}$. [Roc03]

Nanodrähte mit dreieckigem Querschnitt zeigen wie die zylindrischen Drähte aus Abbildung 2.16 eine Änderung der Feldverteilung in Abhängigkeit von der eingestrahnten Lichtwellenlänge. In Abbildung 2.18 ist die Verteilung der Feldamplitude bei gleicher Einstrahlungsrichtung für die Hauptresonanz (a) und zwei weitere Wellenlängen dargestellt. Man erkennt eine deutliche Verschiebung der maximalen Feldamplitude von den beiden Spitzen, die nicht bestrahlt werden (Abbildung 2.18 (a) und (b)), zur bestrahlten Dreiecks- spitze (Abbildung 2.18 (c)) hin.

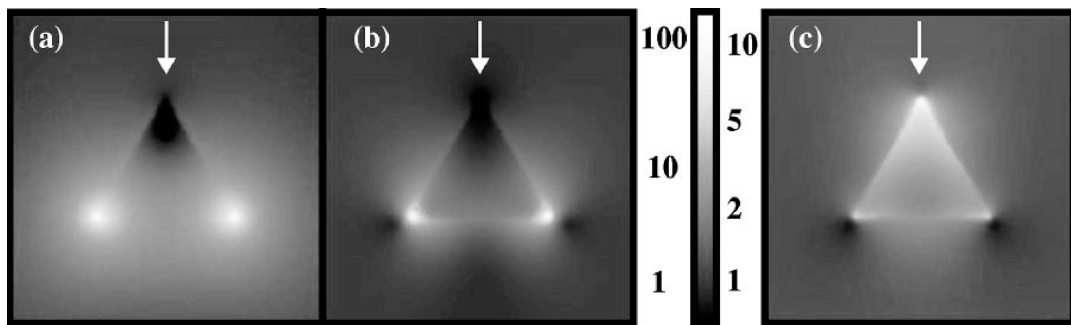


Abbildung 2.18: Berechnete Verteilung der Feldamplitude a) Hauptresonanz, $\lambda=385\text{nm}$, b) $\lambda=358\text{nm}$, c) $\lambda=329\text{nm}$. [Kot01a]

Ändert man nun die Einstrahlungsrichtung und lässt das Licht auf eine Kante einfallen, so ändert sich auch die Feldverteilung (Abbildung 2.19): Die dritte Spitze, an der bisher keine Feldverstärkung auftrat, zeigt diese nun auch.

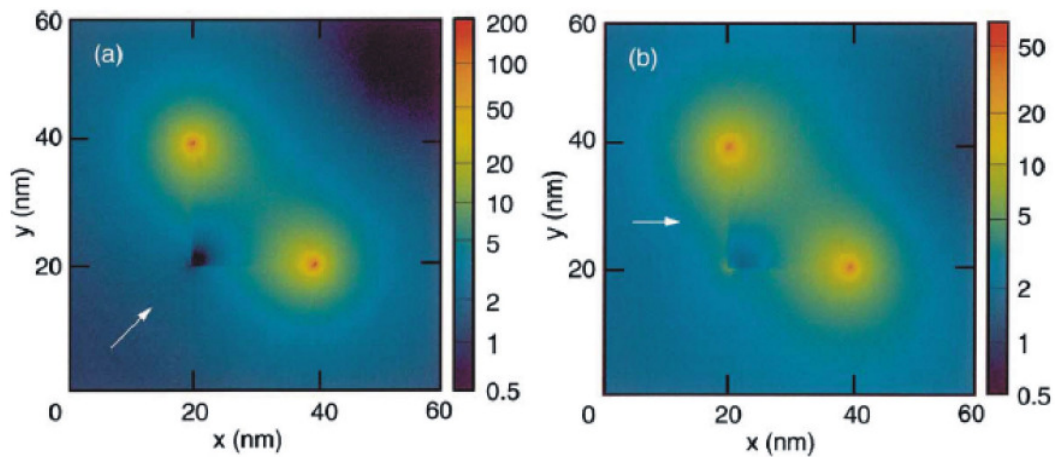


Abbildung 2.19: Berechnete Feldverteilung bei $\lambda=412\text{nm}$ für verschiedene Einstrahlungsrichtungen. [Kot01b]

Ganz anders sieht die Situation aus, wenn zwar auf eine Spitze eingestrahlt wird, aber mit einer Wellenlänge, die sich deutlich von der in Abbildung 2.19 unterscheidet. Dies entspricht ungefähr den Berechnungen in Abbildung 2.18, nur dass man sich noch weiter von der Hauptresonanz entfernt. In Abbildung 2.20 sieht man, dass nun an der bestrahlten Spitze die größte Feldverstärkung auftritt.

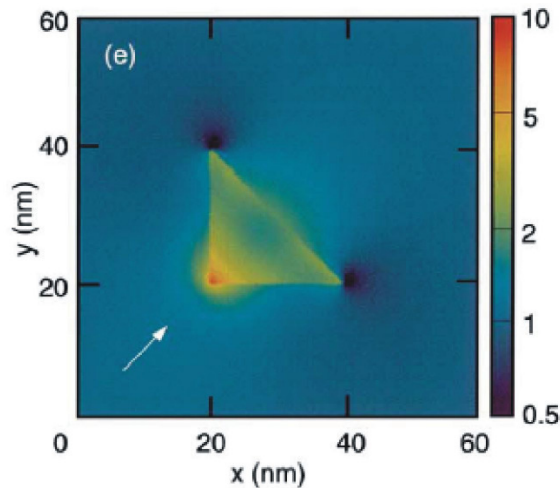


Abbildung 2.20: Berechnete Feldverteilung bei $\lambda=329\text{nm}$. Die größte Feldverstärkung findet sich an der bestrahlten Spitze. [Kot01b]

2.4 Dreieckige Strukturen

In diesem Kapitel geht man von den Nanodrähten zu flachen, dreieckigen Strukturen über, indem man die quasi unendliche Ausdehnung der dritten Achse beschneidet. [Mat04] geht davon aus, dass sich eine Datenspeicherung mittels der optischen Nahfelder solch flacher, dreieckiger Strukturen in nicht allzu ferner Zukunft gegenüber der herkömmlichen Technik mittels Fokussierung eines Lasers durchsetzen könnte, da mit dieser neuen Technik die Datenspuren z.B. auf DVDs enger gesetzt und damit größere Datenmengen gespeichert werden können.

Abbildung 2.21 zeigt die optische Nahfeldverteilung von flachen, fast dreieckigen Strukturen, die von [Mat04] mittels der FDTD-Methode berechnet wurde. Befindet sich die Struktur in der Nähe eines Aufnahmemediums, in diesem Fall TbFeCo, so ist die Intensität des Nahfelds deutlich größer (Abbildung 2.21 (b)). Mit Aufnahmemedium steigt also die Abklinglänge des Nahfelds an. Dies liegt vermutlich daran, dass eine Bildladung im Medium induziert wird und es zu Wechselwirkungen der beiden Ladungen kommt [Mat04].

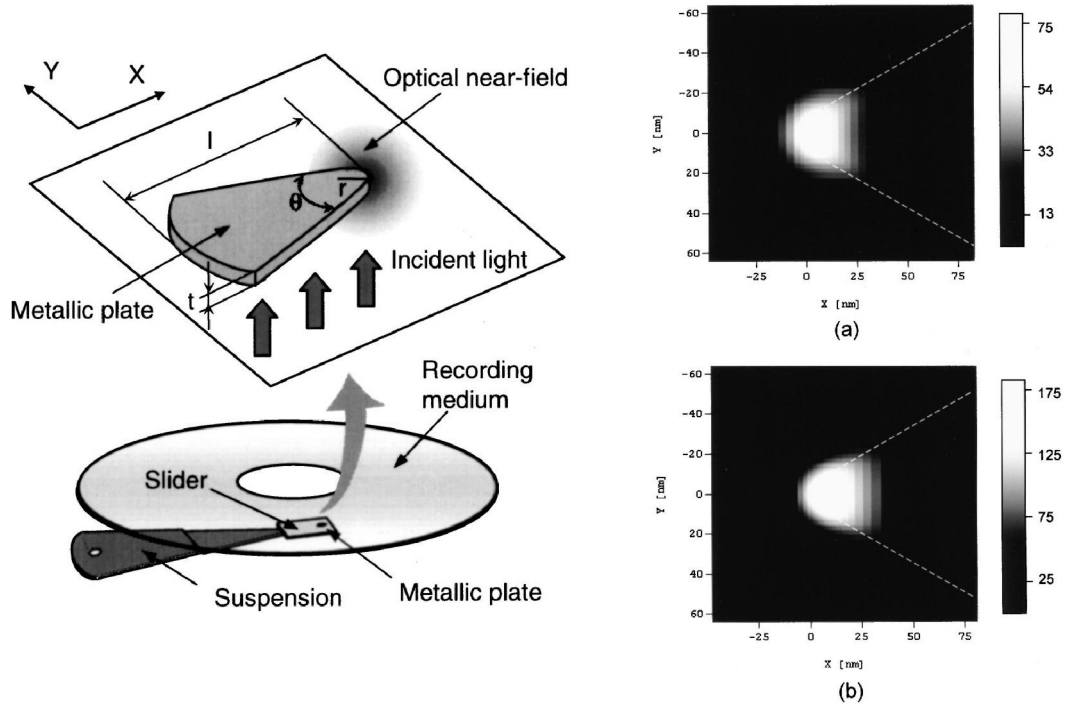


Abbildung 2.21: Beinahe dreieckige Struktur (links) und ihre berechnete Nahfeldverteilung (rechts) ohne Aufnahmemechanismus (a) bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda=780\text{nm}$ und (b) mit Aufnahmemechanismus bei $\lambda=830\text{nm}$ (entspricht jeweils der Resonanzwellenlänge des Plasmons). [Mat04]

Betrachtet man zwei solcher fast dreieckiger Strukturen in geringem Abstand voneinander, so sieht man, dass in der Mitte zwischen den beiden Strukturen ein optisches Nahfeld entsteht (Abbildung 2.22). Da die Ladungen, die sich an den Dreiecksspitzen konzentrieren, miteinander in Wechselwirkung treten, verschiebt sich das Maximum der Feldverteilung von den Spitzen zur Mitte zwischen den Dreiecken hin [Mat04].

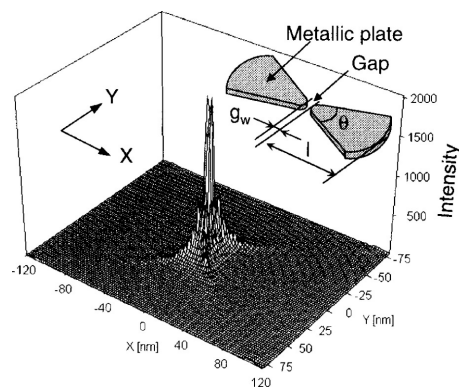


Abbildung 2.22: Intensitätsverteilung des Nahfelds von zwei metallischen Strukturen, die einen Abstand von 5nm zueinander haben bei einer Länge von $l=200\text{nm}$ und einer Bestrahlungswellenlänge von 830nm . Die Berechnungsebene befindet sich 2nm von den Strukturen entfernt. [Mat04]

Die Herstellung von dreieckigen Nanostrukturen ist z.B. chemisch nach der prinzipiellen Methode von [Sau04] aus einer Lösung möglich. In Abbildung 2.23 (A) sind so gewonnene Nanoprismen zu sehen. (B) zeigt das Absorptionsspektrum dieser Partikel im Vergleich zu DDA-Berechnungen. Theorie und Experiment stimmen dabei recht gut überein, insbesondere in Bezug auf das Absorptionsmaximum im infraroten Spektralbereich.

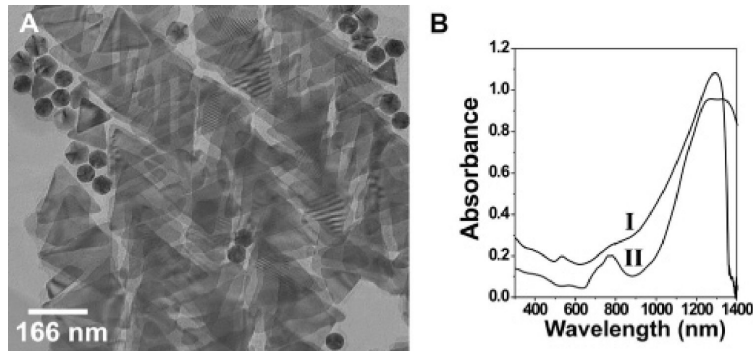


Abbildung 2.23: (A) TEM-Bild von Nanoprismen aus Gold, (B) experimentell ermitteltes Spektrum dieser Prismen (I) und DDA-Berechnung (II). [Mil05]

Für ein einzelnes Dreieck aus Silber, das mit Licht, dessen Polarisation entlang einer Kante liegt, bestrahlt wird, ergibt sich nach [Zou05] eine Feldüberhöhung an den Spitzen, die an diese Kante grenzen. Abbildung 2.24 (b) zeigt die DDA-Berechnungen hierzu.

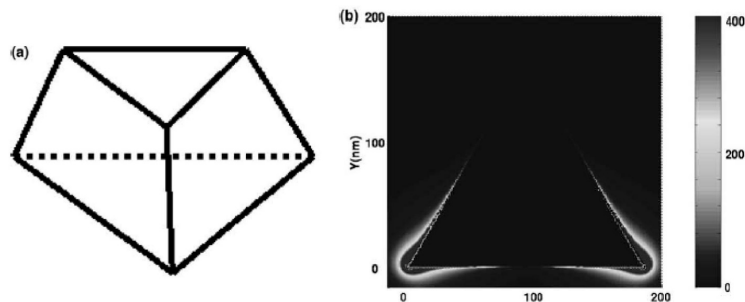


Abbildung 2.24: (a) Silberdreieck und (b) berechnetes $|E|^2$ der Bodenplatte bei $\lambda=646\text{nm}$. [Zou05]

Bei den Berechnungen wird außer Acht gelassen, dass sich noch Chemikalienreste an den aus der Lösung gewonnenen Prismen befinden könnten.

Bei [Hua06] werden die regelmäßigen Dreiecksanordnungen mit einem fs-Laserpuls bestrahlt. Die Absorption dieses Pulses geschieht damit schneller als das Schmelzen der Teilchen. Die Dreieckspartikel fliegen weg und behalten dabei ihre Form (Abbildung 2.25 (B)).

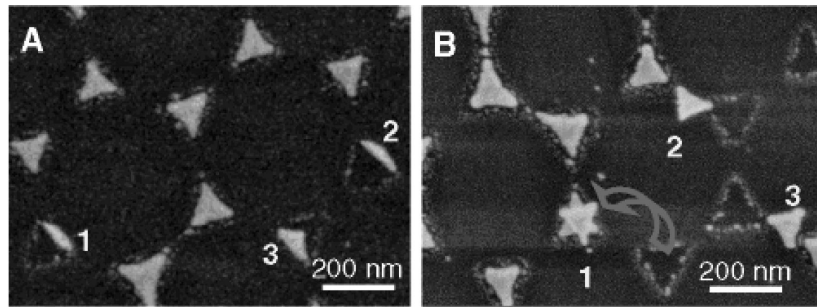


Abbildung 2.25: Bewegung von Golddreiecken auf einem Quarzsubstrat. Fs-Laserpulsenergie (A) $4,1 \text{ mJ/cm}^2$, (B) $5,1 \text{ mJ/cm}^2$. [Hua06]

Laut [Hua06] können die Dreiecke bei geringer Laserenergie noch nicht wegfliegen, sie stellen sich lediglich an ihrer bisherigen Position auf die Kante (Abbildung 2.25 (A)).

Solche Dreiecksanordnungen sind z.B. in [Maa02] und [Maa03] mit einem SNOM bestrahlt und die resultierenden Feldverteilungen untersucht und über die dyadische Greensfunktion berechnet worden.

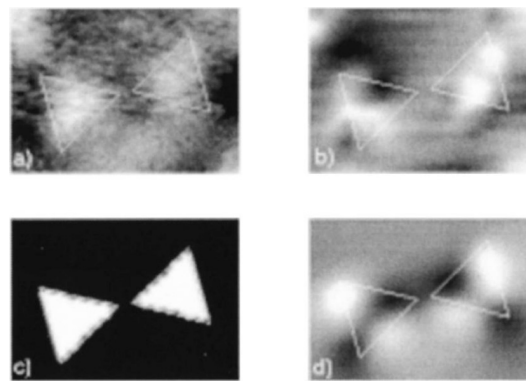


Abbildung 2.26: 20nm hohe Dreiecksstruktur aus Gold. (a) SFM-Bild, (b) gleichzeitig aufgenommenes SNOM-Bild, (c) Profil der numerischen Probe, (d) simuliertes SNOM-Bild von (c). [Maa03]

Es zeigt sich, dass Experiment und Berechnung in etwa übereinstimmen. In Abbildung 2.26 (b) und (d) sind ungefähr an den gleichen Stellen die hellen Punkte zu sehen, jeweils an der Außenkante der Dreiecke und in der Mitte einer weiteren Kante.

Da die Monolagen, die zur Herstellung der Dreiecksstrukturen verwendet werden, Unregelmäßigkeiten wie z.B. Korngrenzen aufweisen, ergeben sich neben dreieckigen auch anders geformte, u. U. viereckige, Partikel. Diese werden bei [Gon03] ebenso bestrahlt und mit dem „confocal scanning microscope“ (CSM) untersucht. Es werden zwei verschiedene Orientierungen der Probe betrachtet, wobei in einem Fall um 30° gedreht wird.

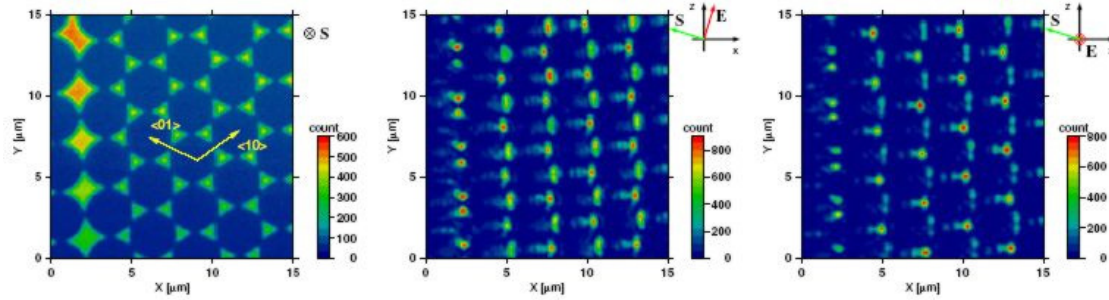


Abbildung 2.27: CSM-Bilder von Goldstrukturen (a), bestrahlt mit (b) p-polarisiertem und (c) s-polarisiertem Licht. [Gon03]

In Abbildung 2.27 (b) ist zu sehen, dass jedes Dreieck eine Überhöhung nahe der vertikalen Kante aufweist, wenn man mit p-polarisiertem Licht bestrahlt. Die viereckigen Strukturen zeigen diese Überhöhung an der oberen und unteren Ecke. Dies behalten sie auch bei s-polarisiertem Licht bei. Anders verhalten sich die Dreiecksstrukturen: Bei diesen hat jedes zweite zwei Überhöhungen entlang der vertikalen Kante (Abbildung 2.27 (c)). Wird die Probe um 30° gedreht, erscheinen die stärksten Überhöhungen an den Ecken, die in y-Richtung zeigen (Abbildung 2.28 (b) und (c)). Die viereckigen Strukturen haben an ihren vertikalen Kanten diese Überhöhungen. Dies gilt hier sowohl für p- als auch für s-polarisiertes Licht.

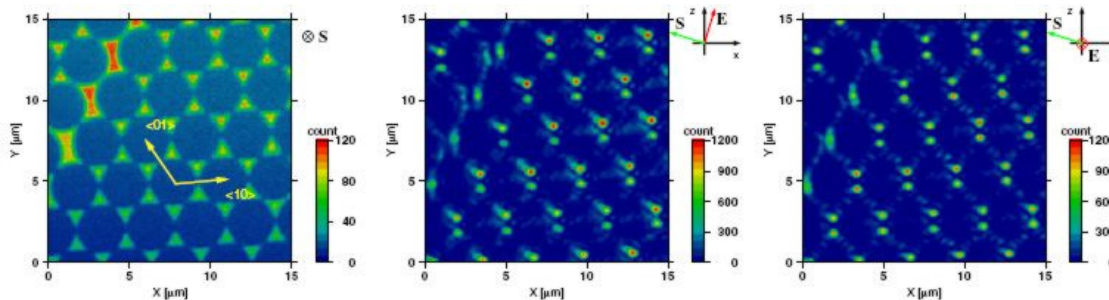


Abbildung 2.28: (a) CSM-Bilder von Goldstrukturen, die um 30° gedreht wurden im Vergleich zu Abbildung 2.27, bestrahlt mit (b) p-polarisiertem und (c) s-polarisiertem Licht. [Gon03]

Bei [Bar02] wurden erste Experimente mit ebensolchen regelmäßig angeordneten Dreiecksstrukturen für zwei verschiedene Größen durchgeführt. Die Golddreiecke auf Silizium wurden mit einem fs-Laser beschossen. Anschließende AFM-Aufnahmen zeigen eine Vertiefung an den beiden Spitzen, die an der Kante liegen, welche sich entlang der Polarisationsrichtung befindet. Diese Experimente lieferten unter Anderem den Anstoß für weitere Untersuchungen, wie sie in Kapitel 4 beschrieben werden.

Kapitel 3 Experimentelle Voraussetzungen

3.1 Probenpräparation

Hauptsächlich werden Siliziumsubstrate verwendet, auf deren Oberfläche sich einzelne Partikel oder Kolloidpartikelmonolagen befinden. Letztere werden dann mit Gold bedampft, so dass man schließlich Substrate erhält, die mit Golddreiecken bedeckt sind.

Auf alle verwendeten Substrate wurde eine kolloidale Suspension aufgebracht. Dabei handelt es sich um Kolloidpartikel in wässriger Lösung. Um eine Haufenbildung der Partikel zu vermeiden und eine gute Benetzung des Substrats zu erreichen ist es wichtig, dass die Substrate eine hydrophile Oberfläche vorweisen, die außerdem gut gereinigt ist. Anfangs wurde dies über das Standardverfahren des RCA-Cleanings [Ker70, Ker90] erreicht. Damit können sowohl organische als auch anorganische Verschmutzungen von der Probenoberfläche entfernt werden. Da hierbei aber verschiedene Chemikalien zum Einsatz kommen und somit bei jedem dieser Schritte auch eine Verunreinigung möglich ist, wurde später auf ein Verfahren mit Sauerstoffplasma umgestellt, das mindestens gleich saubere und hydrophile Substrate liefert.

Um einzelne Partikel auf der Substratoberfläche zu deponieren, d.h. mindestens zwei Partikeldurchmesser Abstand zueinander, wurde die kolloidale Suspension mittels Spincoating aufgebracht. Eine andere Methode um einzelne Kolloidpartikel oder Monolagen zu erhalten, ist das Verdampfen eines Suspensionstropfens in einer speziellen Verdampferbox [Mic95, Rak97]. Durch das Schrägstellen der Box trocknet der Suspensionstropfen von oben her ein und liefert so immer einen Nukleationskeim für die weitere Kristallisation. Je nach Größe der Partikel sind die Optimierungsparameter für eine möglichst großflächige Monolage oder möglichst einzeln liegende Partikel die Konzentration der Suspension und die Verdampfungsrate. Letztere lässt sich durch die Temperatur in der Verdampferbox, den Neigungswinkel und die Luftfeuchtigkeit variieren. Ein guter Überblick über die verschiedenen Parameter findet sich bei [Bur99].

Um regelmäßig angeordnete Dreiecksstrukturen auf den Proben zu bekommen, werden die Partikelmonolagen mit Gold bedampft. Vom Prinzip her handelt es sich um die ersten drei Schritte der Probenherstellung in [Fis81]. Beim Aufdampfen ist darauf zu achten, dass die Aufdampfquelle möglichst punktförmig ist und sich senkrecht unter den zu bedampfenden Substraten befindet. Andernfalls kommt es zum Ausschmieren der gewünschten Strukturen [Bur99]. Um das Spreiten des Goldes auf dem Wolfram-Schiffchen zu vermeiden, wird mit kolloidalem Graphit eine Begrenzung um das Gold gezogen. Nach dem Aufdampfen wird die Monolage entfernt. So erhält man schließlich regelmäßig angeordnete Dreiecke mit

einer Kantensteilheit von ca. 90% (Abbildung 3.1). Dies entspricht einem Winkel von ca. 42° .

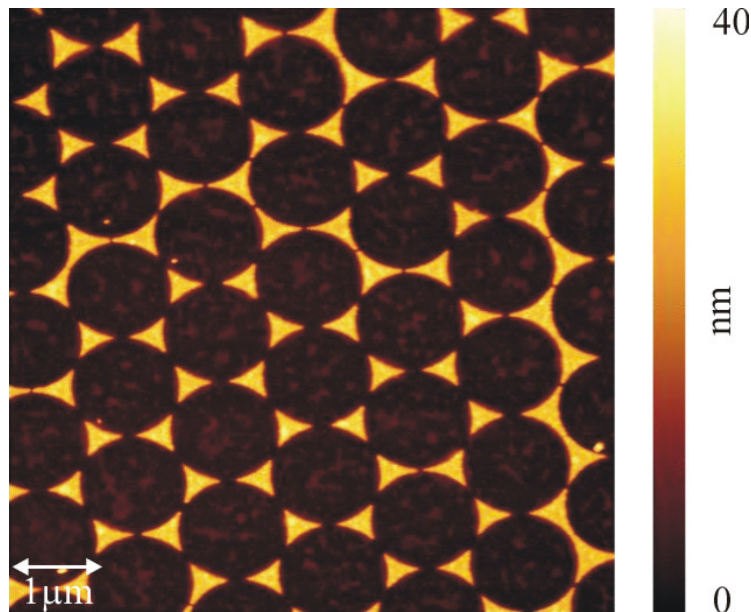


Abbildung 3.1: *Golddreiecke auf einem Siliziumsubstrat.*

Will man nun einzelne Dreiecke oder spezielle Anordnungen von Dreiecken auf der Oberfläche haben, so wird die Probe mit der regelmäßigen, dichten Konfiguration mit einem Nanosekundenlaser beschossen. Die Energie des Lasers reicht aus, um die Dreiecke zu schmelzen und somit einen Entnetzungsvorgang einsetzen zu lassen. Die Dreiecksstrukturen ziehen sich zu einer Kugel zusammen [Bur99]. Somit erfährt der Schwerpunkt eine immense Beschleunigung; die Strukturen heben von der Substratoberfläche ab und können mittels Druckluft abgeblasen werden.

Der Nanosekundenlaser liefert ein Interferenzmuster mit einstellbarem Interferenzstreifenabstand (genauere Beschreibung bei [Rie07]). So kann man durch Drehen der Probe und nochmaligen Beschuss einzelne Dreiecke herstellen. Einzeln heißt, dass mindestens die nächsten Nachbarn aus der ursprünglichen, regelmäßigen Anordnung fehlen.

Abbildung 3.2 zeigt eine Probe nach dem Beschuss mit dem ns-Laser. Es ist erstens eine spezielle Anordnung der noch vorhandenen Golddreiecke zu sehen, zweitens erkennt man die Stellen, an denen vor dem Laserbeschuss Dreiecke lagen und drittens sind Ringe zu sehen. Diese befinden sich immer in der Mitte einer hexagonalen Dreiecksanordnung. Bei diesen Ringen handelt es sich um Rückstände aus der kolloidalen Suspension. Trocknet der Suspensionstropfen ein, sammeln sich Verunreinigungen an den Auflagepunkten der Kolloidpartikel. Beim Ablösen der Partikel verbleiben diese Rückstände zum größten Teil auf dem Substrat.

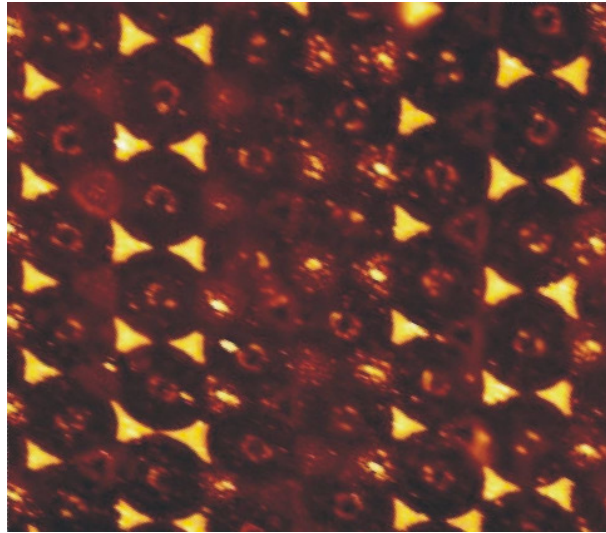


Abbildung 3.2: *Au-Dreiecke auf Si, beschossen mit ns-Laser-Interferenzmuster.*

Mittels der Interferenzstreifenmethode können in kürzester Zeit fast beliebige Anordnungen von Dreiecken erzielt werden. Prinzipiell ist das natürlich auch mit Elektronenstrahlolithographie möglich. Allerdings ist diese Methode zeitintensiv und die Schärfe der Spitzen der Dreiecke ist begrenzt, siehe Abbildung 3.3.

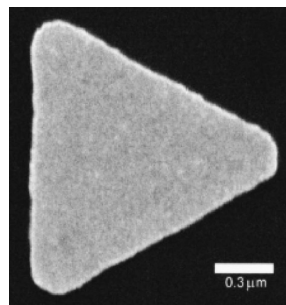


Abbildung 3.3: *Mittels Elektronenstrahlolithographie hergestelltes Golddreieck auf Silizium. [Cro03]*

Weitere Versuche, Einzeldreiecke zu erhalten, erwiesen sich als nicht praktikabel:

- Bringt man Dreiecksstrukturen in Lösung und versucht, diese z.B. mittels Spincoating wieder auf eine Oberfläche zu bringen, so erhält man meist nur Bruchstücke oder gewellte Strukturen oder Dreiecke, die auf einer Kante stehen.
- Legt man Masken auf die Monolage der sphärischen Partikel, so bedampft man nur selten wirklich drei Partikel (entspricht einem Dreieck, siehe Abbildung 3.4). Zudem variiert die Höhe der Dreiecke von einer Kante zur nächsten auf Grund von Abschattungseffekten durch die Aufdampfmasken.

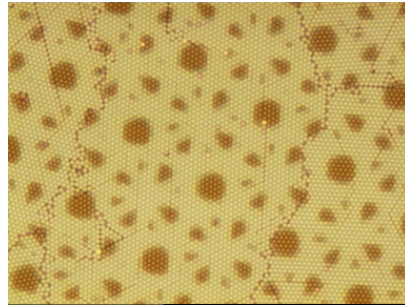


Abbildung 3.4: *Partikelmonolage durch zwei gekreuzte TEM-Netzchen bedampft.*

- Man sollte auch einzelne Dreiecke erhalten, wenn man eine Monolage großer sphärischer Partikel als Maske verwendet und sehr viel kleinere sphärische Partikel in die Zwischenräume füllt. Allerdings lagern sich die kleinen Partikel meist nicht so an die großen an, dass man in den Zwischenräumen der großen gerade 3 kleine bedampfen kann. Oft erhält man lediglich Dreiecksteile nach dem Bedampfen.
- Auch der umgekehrte Weg, erst eine Monolage von kleinen Partikeln eintrocknen zu lassen und darauf als Maske eine Monolage der großen aufzubringen, erwies sich als nicht praktikabel.

3.2 Experimenteller Aufbau

Alle verwendeten Proben wurden mit einem Femtosekunden-Laser beschossen. Dabei handelt es sich um einen Titan:Saphir-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda=800\text{nm}$ und einer Energie von ca. 3mJ. Die Pulsdauer beträgt 180fs. Eine genauere Beschreibung des Lasersystems findet sich bei [Mün01].

Durch die Bestrahlung mit dem Laserlicht entstehen optische Nahfelder um und unter den Strukturen auf der Probe. Diese Nahfelder sollen Löcher in der Substratoberfläche hinterlassen, so dass man diese mit dem Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, kurz AFM) abbilden kann. Diese Methode wurde von uns „optical near-field photography“ genannt.

Da die Energie des verwendeten Lasersystems nicht ausreicht, wird eine Linse in den Strahl eingebracht (Abbildung 3.6). Die Probe ist nun so im Strahlengang zu positionieren, dass die Nahfelder abgebildet werden können und die Substratoberfläche an Stellen wo keine Partikel liegen, unbeschädigt bleibt.

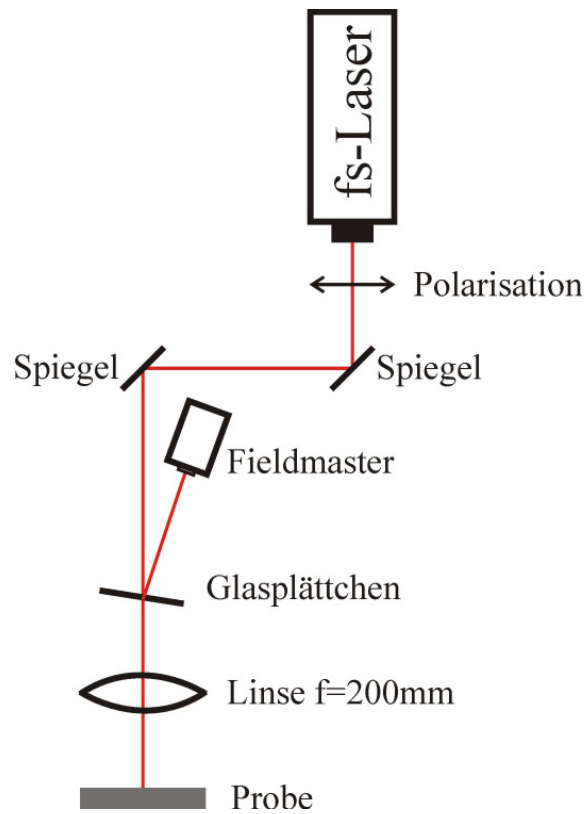


Abbildung 3.5: Experimenteller Aufbau

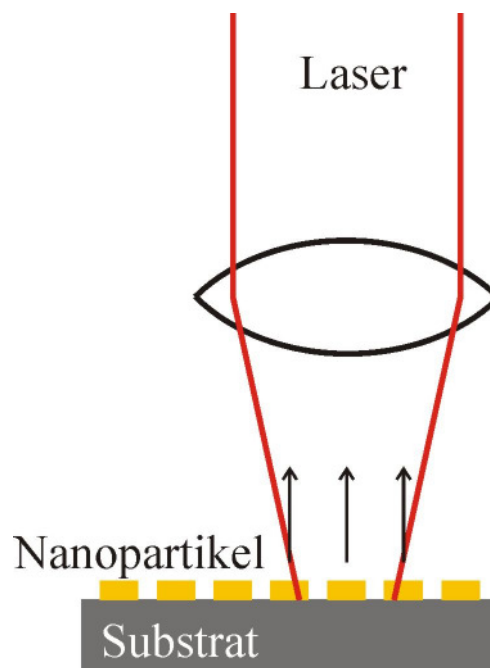


Abbildung 3.6: Fokussierung des Lasers auf die Substratoberfläche und damit verbundenes Ablösen der Nanopartikel.

Da das Lasersystem nicht immer einzelne Pulse liefert, muss dies vor jedem Experiment mittels einer Diode und eines Oszilloskops überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden, indem man die Auskoppelzeit am Laser verschiebt.

Um die Energie eines einzelnen Schusses messen zu können, wird ein kleiner Teil des Laserstrahls mittels eines Glasplättchens ausgekoppelt.

Die Intensitätsverteilung des Strahls ist von Schuss zu Schuss weitgehend konstant. Also wird vor der Probenbestrahlung mit einer Kamera an der Stelle der Probe die Topografie aufgenommen. Rastert man bei der Auswertung die Probe dann von außen zur Laserfleckmitte hin ab, so nimmt die Laserintensität zur Mitte hin stets zu. Abbildung 3.7 zeigt das farblich invertierte Kamerabild eines Schusses: Je größer die Laserintensität, desto dunkler wird diese Stelle dargestellt. Für das Auge scheint die Intensität in der Laserfleckmitte über einen größeren Bereich konstant zu sein. Abbildung 3.8 zeigt den tatsächlichen Verlauf. Bei dieser Abbildung handelt es sich um einen horizontalen Querschnitt durch eine Kameraaufnahme der Lasertopografie.

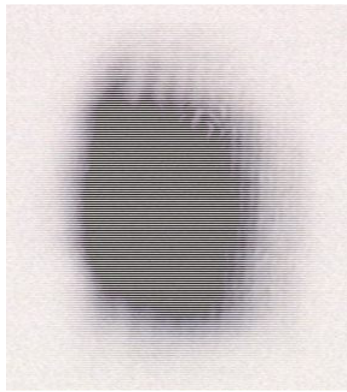


Abbildung 3.7: Kamerabild der Topografie des verwendeten fs-Lasers.

Geht man davon aus, dass der Anstieg in den markierten Flanken linear verläuft, so kann man über die Aufnahme eines Eichmaßstabs den Faktor bestimmen, um den die Laserintensität pro μm zunimmt. Für die linke Flanke ergibt sich dabei ein Faktor von ca. 0,03 und für die rechte von ca. 0,015 pro μm .

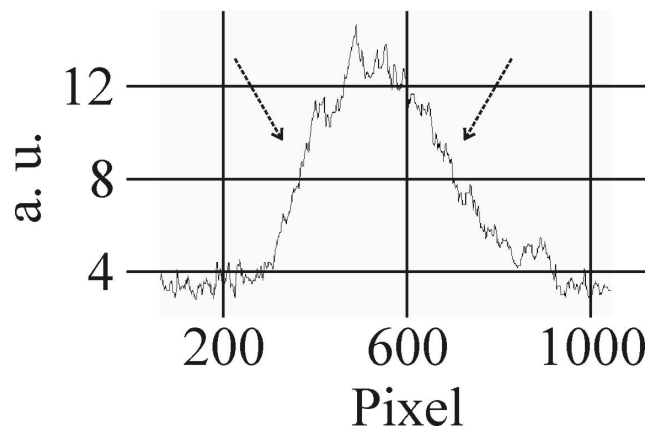


Abbildung 3.8: Typischer horizontaler Querschnitt durch ein Lasertopografie-Bild. In den markierten Flanken wird ein linearer Anstieg genähert.

Das Laserlicht ist in horizontaler Richtung linear polarisiert. Alle Komponenten des Experiments werden so eingebaut, dass sich dies auf dem gesamten Weg, den das Licht bis zur Probe zurücklegt, nicht ändert.

3.3 Probenauswertung

Geht man von einem näherungsweise gaußförmigen Profil des verwendeten Lasers aus (vergleiche Abbildung 3.8), so wird das Substrat lediglich in der Strahlmitte beschädigt. Dies ist der weiß erscheinende Bereich in Abbildung 3.9. Dort reicht die Laserintensität aus, um das Siliziumsubstrat zu modifizieren. Dies dient als Markierung, um die beschossenen Stellen wieder zu finden. Um diese Markierung herum befindet sich ein Ring, in dem keine Partikel mehr liegen. Dort reichte die Laserintensität nicht aus, um das bloße Silizium zu modifizieren. Die Nahfeldintensitäten der Partikel hingegen waren hoch genug, um Löcher im Substrat zu hinterlassen. Noch weiter außen liegen die Partikel unbeschadet auf der Oberfläche. Die Probe aus Abbildung 3.9 wurde gerade so präpariert, dass sich links eine dichte regelmäßige Anordnung aus Golddreiecken befand und rechts eine weniger dichte.

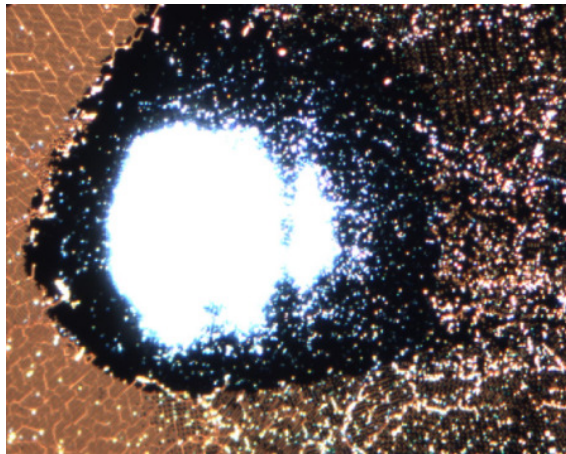


Abbildung 3.9: Mikroskopbild (Dunkelfeld) einer Siliziumprobe mit Golddreiecken. Links eine dichte, rechts eine weniger dichte regelmäßige Anordnung der Dreiecke. Das beschädigte Silizium erscheint hell. Der Ring, in dem die Nahfelder abgebildet werden können, erscheint dunkel.

Die Substratoberfläche wird nun mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) abgebildet. Befinden sich noch zu viele Reste der weggeschossenen Partikel auf dem Substrat, so wird dieses chemisch gereinigt. Um Gold zu entfernen wird die Probe für ca. 1 Minute in eine Lösung aus 3HCl (37%): 1HNO_3 (100%, rauchend) gelegt, anschließend mit Millipore- H_2O gespült und mit Argon abgeblasen. Kolloidreste (Polystyrol) lösen sich, wenn man die Probe 15 Minuten in Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) ins Ultraschallbad gibt. Auch hier wird mit Millipore- H_2O gespült und mit Argon abgeblasen.

Um SiO_2 zu entfernen, wird Ammoniumfluorid (NH_4F , 40%) als Ätzlösung verwendet. Diese ist weniger toxisch als Flusssäure und kann auch in den vorhandenen Abzügen benutzt werden. Die Ätzrate beträgt ca. 4nm pro Minute. Danach wird zweimal mit Millipore- H_2O gespült und mit Argon trockengeblasen.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen nun eigene Experimente und ihre Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden. Anschließend an die Arbeit von [Mün01], in der erste REM-Aufnahmen von sphärischen Polystyrolpartikeln zu sehen sind, die unter einem Winkel bestrahlt wurden, werden die Nahfeldstrukturen von so bestrahlten Partikeln für verschiedene Partikeldurchmesser untersucht. Dies wird mit Mie-Berechnungen verglichen (Kapitel 4.2.1). Geht man von einzelnen Partikeln zu einer regelmäßigen Anordnung über, tritt ein interessanter Effekt in der Ausprägung der Nahfelder auf (Kapitel 4.2.2). Variiert man die Größe der Partikel und das Substratmaterial (Kapitel 4.2.3 und Kapitel 4.2.4), können ganz unterschiedliche Effekte beobachtet werden. Da die Nahfeldintensitäten von kleinen PS-Partikeln (ab ca. 50nm Partikeldurchmesser) nicht mehr ausreichen, um Löcher in das Substrat einzubringen, geht man in Kapitel 4.2.5 zu einem anderen Partikelmateriale über: Mie-Berechnungen zeigen eine um den Faktor 4 höhere Nahfeldintensität für Goldkolloide gegenüber Polystyrolpartikeln bei gleichem Partikeldurchmesser. In den dann folgenden Kapiteln wird die Form dieser Goldpartikel variiert. Von sphärischen Goldpartikeln geht man zu einer regelmäßigen Anordnung von scheibenförmigen Strukturen (Kapitel 4.3), Stäbchen (Kapitel 4.4) und Dreiecken (Kapitel 4.5) über, die alle polarisationsabhängige Nahfeldeffekte zeigen. Für dreieckige Strukturen wurden verschiedene Anordnungen (regelmäßige Anordnung in Kapitel 4.5.1, einzelne Dreiecke in Kapitel 4.5.2) untersucht.

4.1 Substratmaterial und Abbildungsmechanismus

Welche Materialien kommen überhaupt als Substrat für diese Experimente in Frage? Hierzu muss zunächst geklärt werden, wie das Nahfeld eines Partikels in das Substrat abgebildet wird. Bei den hier durchgeführten Experimenten bildet sich durch die Bestrahlung mit dem fs-Laser das Nahfeld des Partikels. Die Nahfeldintensitäten liegen dabei für die verwendeten Materialien mindestens um Faktor 2 über denen des Lasers wie Berechnungen zeigen.

Im Folgenden wird nun ein Modell beschrieben, wie es zur Abbildung der Nahfelder kommen könnte: Durch die ultrakurze Laserpulsdauer von 150fs wird die Energie praktisch sofort deponiert, es erfolgt keine laterale Wärmediffusion. So kommt es zur Zündung eines Plasmas, das das Substratmaterial verdampft. Dadurch wird das darüber befindliche Partikel vom Substrat weggedrückt und fliegt davon. Da dies langsamer geschieht als das

Herausschleudern des verdampften Materials, wird ein Großteil des Materials am Partikel zurückgestreut und wieder auf dem Substrat deponiert. So bilden sich die Hügel um die entstandenen Löcher.

Um auf die Intensität der Nahfelder Rückschlüsse ziehen zu können, sollten sich tiefere Löcher in das verwendete Substratmaterial brennen, wenn die Intensität höher ist. Weiter muss das Substrat eine glatte Oberfläche aufweisen, damit erstens die Polystyrolpartikel-Monolagen gut aufgebracht werden können und möglichst wenig Korngrenzen aufweisen, und zweitens, damit bei der Auswertung der eingebrannten Strukturen mit dem AFM auch kleinste Höhenunterschiede detektiert werden können. Es zeigte sich, dass kommerziell erhältliche Siliziumwafer diesen Anforderungen genügen. Das in Kapitel 4.2.4 verwendete PMMA (Polymethylmethacrylat) hat zwar auch eine glatte Oberfläche, jedoch nicht die gewünschte Eigenschaft, dass höhere Nahfeldintensitäten tiefere Löcher im Substrat verursachen.

Um feststellen zu können, aus welchem Material die entstandenen Hügel bestehen, wurde eine Probe mit Ammoniumfluorid (NH_4F) geätzt. Dabei wird SiO_2 mit einer deutlich höheren Ätzrate entfernt als Silizium. Zieht man das Substrat aus der Ätzlösung (NH_4F 40% in Wasser), so kann man unmittelbar erkennen, ob die native SiO_2 -Schicht bereits nicht mehr vorhanden ist, da SiO_2 hydrophil und Si hydrophob ist. Es stellte sich heraus, dass die Probenoberfläche durch das NH_4F leicht aufgeraut wird. Dies liegt vermutlich daran, dass das Silizium durch das NH_4F anisotrop geätzt wird [Pie95]. Die Rauigkeit fiel jedoch gering genug aus, so dass man die vorhandenen Löcher noch abbilden konnte (siehe Abbildung 4.1). Es wurde absichtlich ein Probenausschnitt abgebildet, der eine markante Struktur, in diesem Fall eine Korngrenze in der Monolage, aufweist, damit nach dem Ätzschritt die gleiche Stelle leicht wieder identifiziert und nochmals mit dem AFM aufgenommen werden konnte.

Es zeigte sich, dass die Hügel mit einer Ätzrate von ca. 4nm pro Minute verschwinden. In Abbildung 4.1 sieht man oben eine Probe nach einem ersten Ätzschritt: Die Oberfläche ist aufgeraut und die Hügel und Löcher noch vorhanden. Diese sind links im Bild und in der Bildmitte zu sehen. Dort wurden sie mit einem Pfeil markiert. Die Löcher sind als dunkle Stellen mit den umgebenden Hügeln, die hell erscheinen, zu erkennen. Nach weiteren 10 Minuten im NH_4F -Bad sind die Hügel deutlich kleiner geworden (unten im Bild). Abbildung 4.2 zeigt einen Querschnitt durch die mit einem Pfeil gekennzeichnete Struktur aus Abbildung 4.1.

Die Höhenänderung vom ersten zum zweiten Ätzschritt beträgt ca. 40nm. Die Lochtiefe ist unverändert. Folglich handelt es sich bei den Hügeln um SiO_2 .

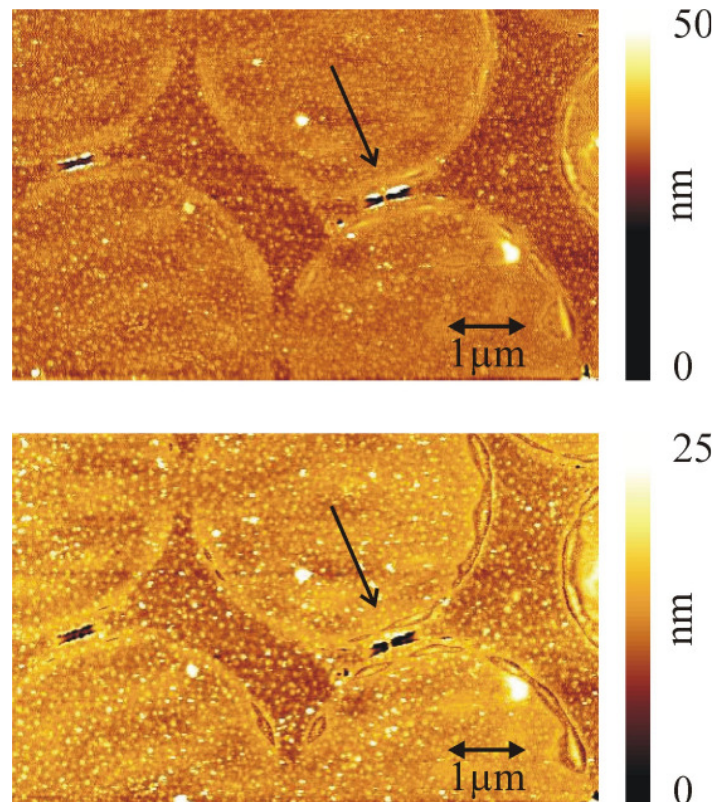


Abbildung 4.1: Probe nach erstem Ätzprozess in NH_4F (oben) und nach weiteren 10 Minuten (unten). Die Höhenskala ändert sich um den Faktor 2.

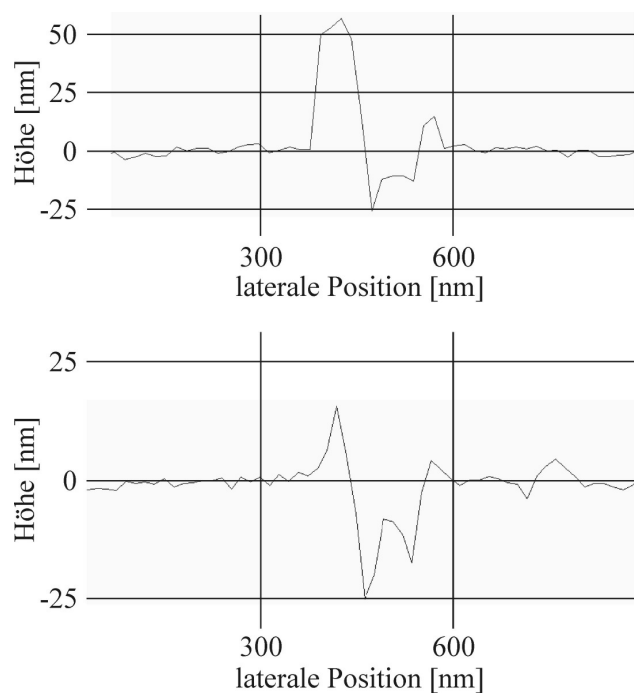


Abbildung 4.2: Querschnitt durch die mit einem Pfeil gekennzeichnete Struktur aus Abbildung 4.1. Oben: Nach dem ersten Ätzschritt, unten: Nach weiteren 10 Minuten in NH_4F .

4.2 Nahfelder sphärischer Partikel

Aufbauend auf Experimenten in [Mün01] zum Nahfeldverhalten sphärischer PS-Partikel unter senkrechtem Laserbeschuss, wird hier das Verhalten der Nahfelder der Teilchen bei der Bestrahlung unter verschiedenen Winkeln untersucht. Experimentell gewonnene Daten zeigen dabei ein ähnliches Verhalten wie Daten aus Mie-Berechnungen. Weiter wird der Einfluss von Nachbarpartikeln, der Einfluss des Substrat- und des Partikelmaterials auf die Nahfeldverteilung experimentell untersucht und zum Teil durch Mie-Berechnungen ergänzt.

4.2.1 Einzelne Polystyrolpartikel auf Silizium

Die berechneten Nahfelder von sphärischen Partikeln in Kapitel 2.1 zeigen, wenn man senkrecht zur Probe bestrahlt, immer eine Doppelkeulenstruktur, die allerdings bei großen Partikeln weniger stark ausgeprägt ist. Dass die Doppelkeulen aber nicht einfach mit steigendem Partikeldurchmesser zueinander hin wandern, beweisen weitere Berechnungen, die später folgen.

Fällt das Laserlicht nun unter einem bestimmten Winkel ein, so sollte es prinzipiell möglich sein, dass immer nur ein Loch im Substrat entsteht, wenn man davon ausgeht, dass sich die Nahfeldverteilung nicht ändert. In diesem Fall würde dann eine Keule ins Substrat und die andere in die umgebende Luft zeigen. Da das Substrat aber einen gewissen Einfluss haben wird, wird sich die Verteilung ändern. Dies zeigt sich auch in Kapitel 4.2.5 für die kleinen Partikel aus Gold. An dieser Stelle werden zunächst Polystyrolpartikel untersucht.

Um den Winkel, unter dem das eingebrannte Loch in Abhängigkeit von der ursprünglichen PS-Teilchenposition zu finden ist, bestimmen zu können, wurden die Proben vor der Laserbestrahlung mit einer ca. 10nm dünnen Magnesiumfluorid-Schicht bedampft. Diese hat für die verwendete Laserwellenlänge von $\lambda=800\text{nm}$ eine Transmission nahe 1 [MgF₂].

Die Proben wurden unter einem Winkel von ca. 45° zur Substratebene mit dem fs-Laser beschossen. Geht man von der obigen Annahme aus und betrachtet die Mie-Berechnungen der Nahfelder, so sollte unter diesem Winkel nur *ein* Loch im Substrat zu finden sein. Im Gegensatz zu Abbildung 2.4 weisen bei den mit MgF₂-bedampften Proben aber sowohl die Nahfelder der 580nm als auch der 840nm PS-Partikel eine Doppelkeulenstruktur auf (siehe Abbildung 4.4). Die Tiefe der beiden Keulen ist allerdings unterschiedlich. Daraus lässt sich schließen, dass das Substrat einen Einfluss auf die Nahfeldverteilung hat. Dies sieht man deutlich an den mittels der FDTD-Methode berechneten Felder eines Goldpartikels in Abbildung 4.3.

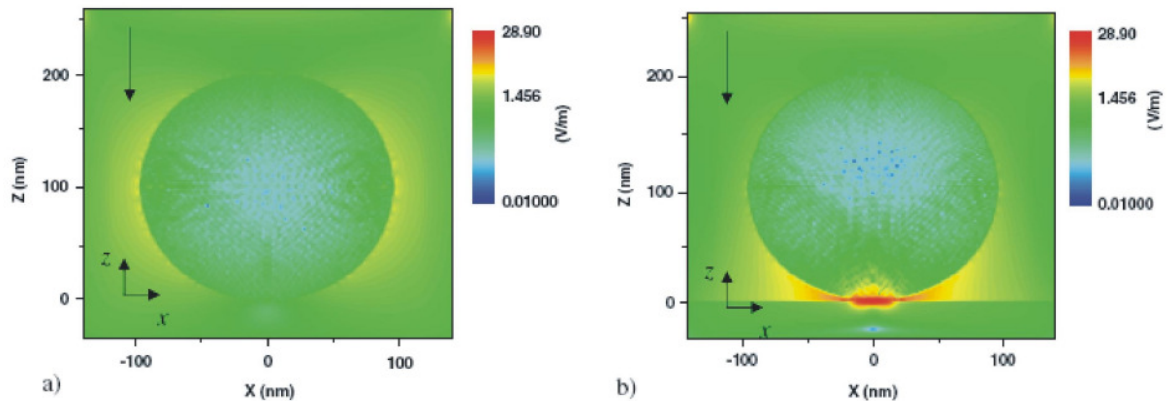


Abbildung 4.3: Mittels FDTD berechnetes elektrisches Feld eines sphärischen Goldpartikels (Durchmesser 200nm). Bestrahlung mit $\lambda=800\text{nm}$ von oben, zirkulare Polarisation. Links: Partikel im Vakuum, rechts: Partikel auf Silizium-Substrat im Vakuum. [Ned06]

Ohne Substrat befindet sich das Maximum des Nahfeldes am Partikeläquator. Liegt das Teilchen jedoch auf einem Substrat, tritt das stärkste Feld in der Gegend der Kontaktfläche auf. Es klappt also vom Partikeläquator zur Oberfläche hin. In [Ned06] wird dieser Effekt mit Bildladungen im Substrat erklärt, die durch das starke Nahfeld auf der Partikeloberfläche verursacht werden. Da die Amplitude des Nahfeldes stark mit dem Abstand zum Substrat abnimmt, wächst die Dichte dieser Bildladungen zum Auflagepunkt hin an.

Wie im Fall von Abbildung 4.4 sollte dann eine Keule stärker ins Substrat zeigen als die andere und es müsste, wie im Experiment passiert, ein tiefes Loch links und ein weniger tiefes rechts daneben entstehen.

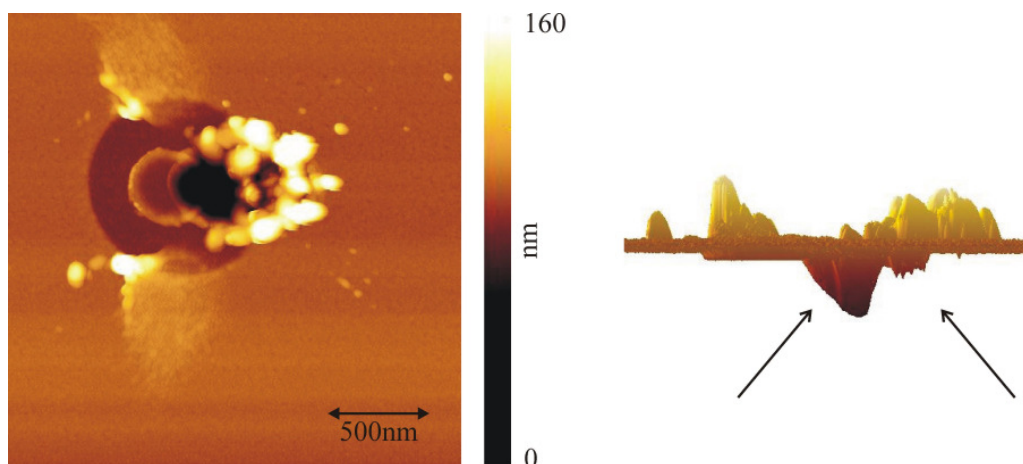


Abbildung 4.4: AFM-Bilder 840nm PS auf Silizium, Laserbeschuss unter 45° zur Substratebene (von links). Rechts: Seitenansicht, 90° zur Horizontalen verkippt. Die Doppelkeulenstruktur des Nahfeldes ist zu sehen (Pfeile).

In Abbildung 4.4 sieht man darüber hinaus oben und unten am Partikelabdruck zur Seite zurückgestreutes Material. Daraus leitet sich die Annahme ab, dass das PS-Teilchen bei schräger Laserbestrahlung unter einem Winkel davonfliegt und nicht mehr senkrecht, wie es bei senkrechter Bestrahlung der Fall war.

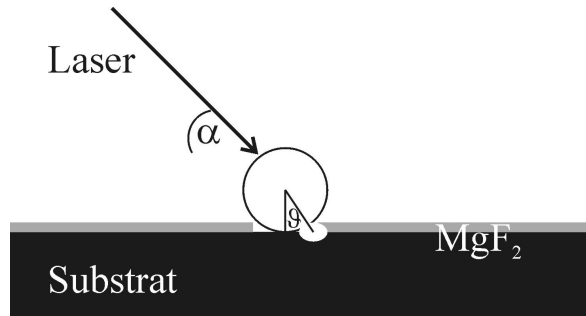


Abbildung 4.5: Skizze zur Laserbestrahlung unter einem Winkel α . Das durch das Nahfeld des Partikels ins Substrat gebrannte Loch findet sich unter dem Winkel ϑ wieder.

Für verschiedene Partikeldurchmesser ändert sich der Winkel unter dem das Loch im Substrat zu finden ist. Für einen festen Winkel α (Abbildung 4.5, α im Experiment zum Substrat hin gemessen) wächst ϑ mit dem Partikeldurchmesser an. Abbildung 4.6 zeigt, dass die Winkeldifferenz $\Delta\vartheta = \alpha - \vartheta$ mit steigendem Partikeldurchmesser abnimmt. Da bei den ebenfalls abgebildeten Daten aus den Mie-Berechnungen das Substrat nicht berücksichtigt wird, haben diese eine andere Winkeldifferenz $\Delta\vartheta$. Allerdings zeigen auch diese Daten eine abnehmende Winkeldifferenz $\Delta\vartheta$ mit steigendem Partikeldurchmesser. Insofern stimmen die experimentellen Befunde gut mit den Mie-Berechnungen überein.

Der Ablesefehler des Winkels liegt jeweils bei $\pm 3^\circ$. Für eine bessere Übersichtlichkeit der Daten wurde auf eine Angabe der Fehlerbalken verzichtet. Die eingezeichneten Linien in Abbildung 4.6 dienen nur der Führung des Auges des Betrachters.

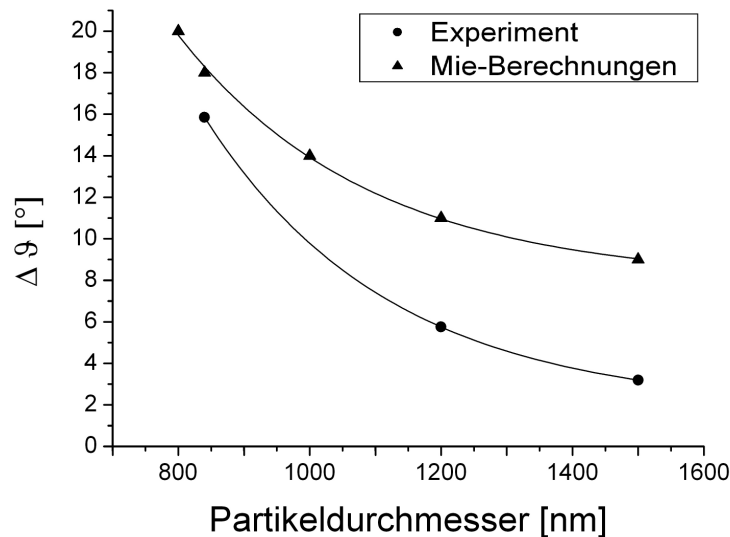


Abbildung 4.6: Winkeldifferenz des eingestrahnten Laserlichts zum Winkel, unter dem das Loch im Substrat zu finden ist, in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Kreise: experimentell ermittelte Daten, Dreiecke: aus Mie-Berechnungen. Die Linien dienen nur der einfacheren Anschauung.

Um die Verschiebung des Intensitätsmaximums des Nahfelds bei schrägem Laserbeschuss bei den Mie-Berechnungen zu bestimmen, wurden die Berechnungen für den senkrechten Einfall des Laserlichts (Abbildung 4.8) herangezogen. Dann wurde das in den Berechnungen nicht vorhandene Substrat unter einem Winkel eingezeichnet (Abbildung 4.8) und die Lage des Intensitätsmaximums bestimmt.

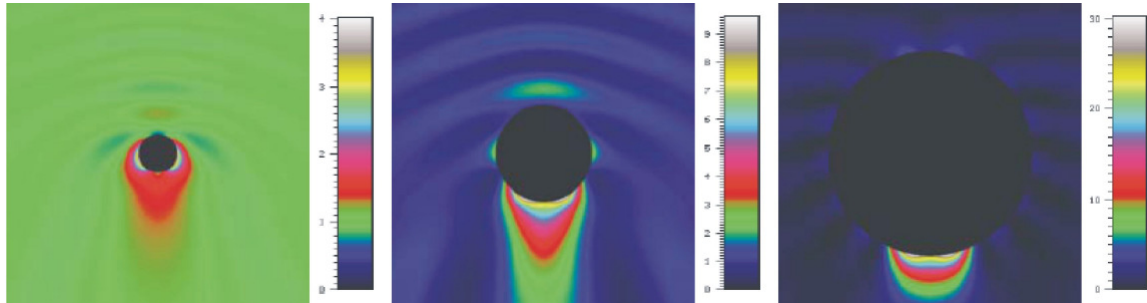


Abbildung 4.7: Mie-Berechnungen zur Intensitätsverteilung bei PS-Partikeln mit Durchmessern von 320nm (links), 800nm (Mitte) und 1,7µm (rechts). [Mün01]

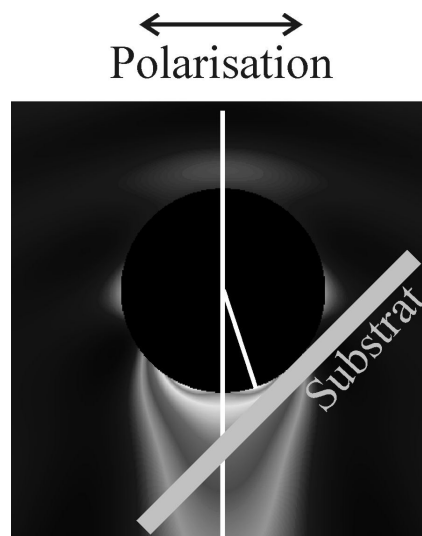


Abbildung 4.8: Bestimmung des Winkels, unter dem bei schräger Laserbestrahlung die maximale Intensitätsüberhöhung des Nahfeldes im Substrat zu finden wäre, wenn man von Mie-Berechnungen ohne Substrat ausgeht. Hier: 840nm Polystyrolpartikel.

Weitere Berechnungen mit dem Mie-Programm ergeben, dass der Winkel der Keulen mit zunehmendem Partikeldurchmesser bis 1100nm abnimmt (Abbildung 4.9).

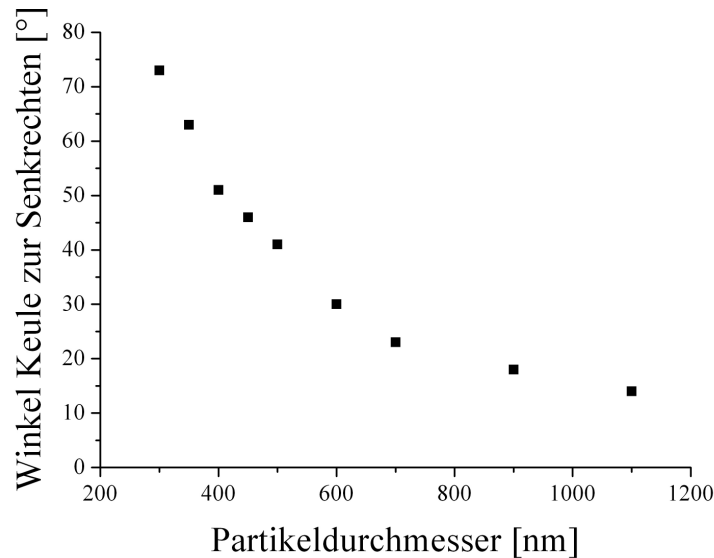


Abbildung 4.9: Änderung des Winkels zwischen einer Keule und der Senkrechten mit steigendem Polystyrolpartikel-Durchmesser von 300nm bis 1100nm.

Für größere Partikeldurchmesser bis 5900nm sind die Nahfeldverteilungen elliptisch oder zeigen die beschriebene Doppelkeulenstruktur. Da die Partikel in der Näherung der geometrischen Optik Kugellinsen darstellen und somit eine runde Feldverteilung aufweisen sollten, handelt es sich bei den elliptischen Nahfeldverteilungen vermutlich um eine nicht mehr auflösbare Doppelkeulenstruktur, d.h. um ein Darstellungsproblem der Software. Auch eine Auswertung der erhaltenen Berechnungen aus dem Mie-Programm mit anderer Software brachte keine deutliche Verbesserung in der Auflösung. Mit bloßem Auge erkennt man allerdings auf den Bildern aus dem Mie-Programm, dass es immer wieder klare Doppelkeulenstrukturen mit Winkeln zwischen 2° und 12° gibt, die bei unterschiedlichsten Partikeldurchmessern auftreten und nicht dem in Abbildung 4.9 gezeigten Verlauf entsprechen.

Dass die maximale Feldüberhöhung nicht einfach linear mit dem Partikeldurchmesser zunimmt zeigt Abbildung 4.10. Es gibt Mie-Parameter, bei denen Resonanzen auftreten. Der Mie-Parameter x berechnet sich folgendermaßen:

$$x = \frac{\pi N}{\lambda} d$$

mit N : Brechungsindex des umgebenden Mediums (hier Luft), λ : verwendete Laserwellenlänge (hier 800nm) und d : Partikeldurchmesser.

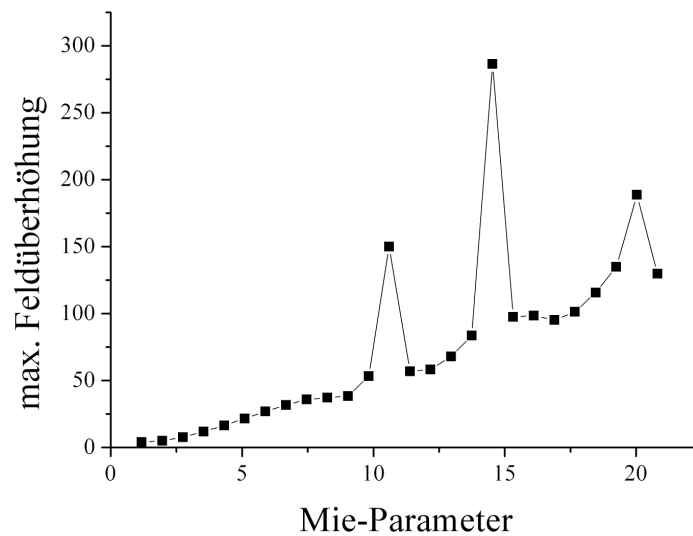


Abbildung 4.10: Maximale Feldüberhöhung bei sphärischen Polystyrolpartikeln in Abhängigkeit vom Mie-Parameter bei Bestrahlung mit $\lambda=800\text{nm}$.

Macht man die Schrittweite im Mie-Parameter kleiner, so sieht man, dass es sich um scharfe Resonanzpeaks handelt, die von weiteren kleineren Resonanzen flankiert sind (Abbildung 4.11).

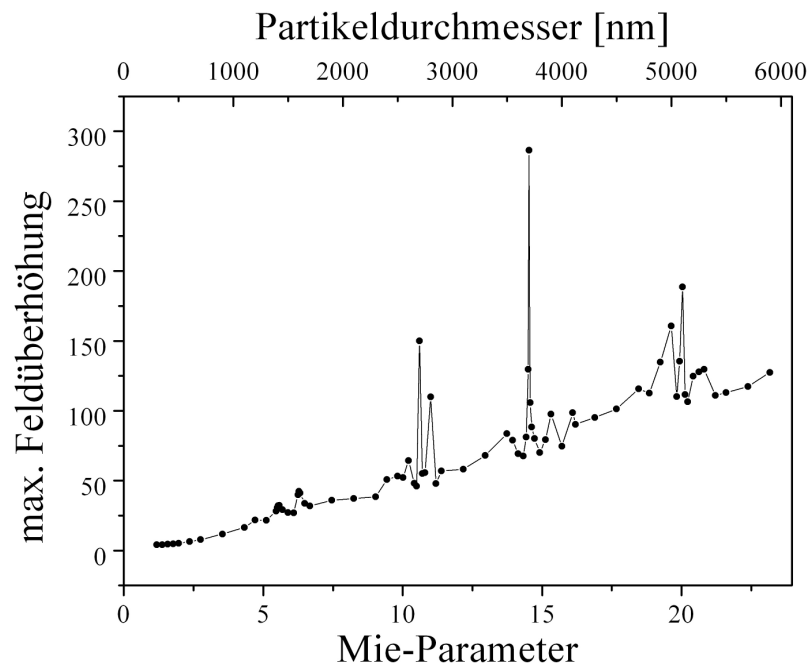


Abbildung 4.11: Maximale Feldüberhöhung bei sphärischen Polystyrolpartikeln in Abhängigkeit vom Mie-Parameter bzw. Partikeldurchmesser bei Bestrahlung mit $\lambda=800\text{nm}$ und einer Schrittweite von 10nm-200nm im Partikeldurchmesser bei den Berechnungen.

Nun könnte man annehmen, dass es zu großen Feldüberhöhungen kommt, wenn die beiden Keulen der Nahfeldverteilung gerade übereinander oder nahe beieinander liegen. Dies stellt sich jedoch als nicht richtig heraus. In Abbildung 4.12 sind die Nahfeldverteilungen direkt unter den Partikeln, d.h. in der virtuellen Substratebene, für die scharfen Resonanzpeaks aus Abbildung 4.11 dargestellt.

Für die Partikel mit einem Durchmesser von 5300nm bzw. 3700nm (Abbildung 4.12 a) bzw. b)) ist deutlich die beschriebene Doppelkeulenstruktur zu sehen. Dies zeigt, dass die obige Annahme, dass es zu scharfen Resonanzpeaks kommt, wenn die Keulen der Nahfeldverteilung gerade übereinander liegen, nicht richtig ist. Betragen die Durchmesser 2700nm bzw. 1600nm (Abbildung 4.12 c) bzw. d)), so erkennt man eine elliptische Ausdehnung entlang der Polarisationsachse der eingestrahlinten Laserlichts.

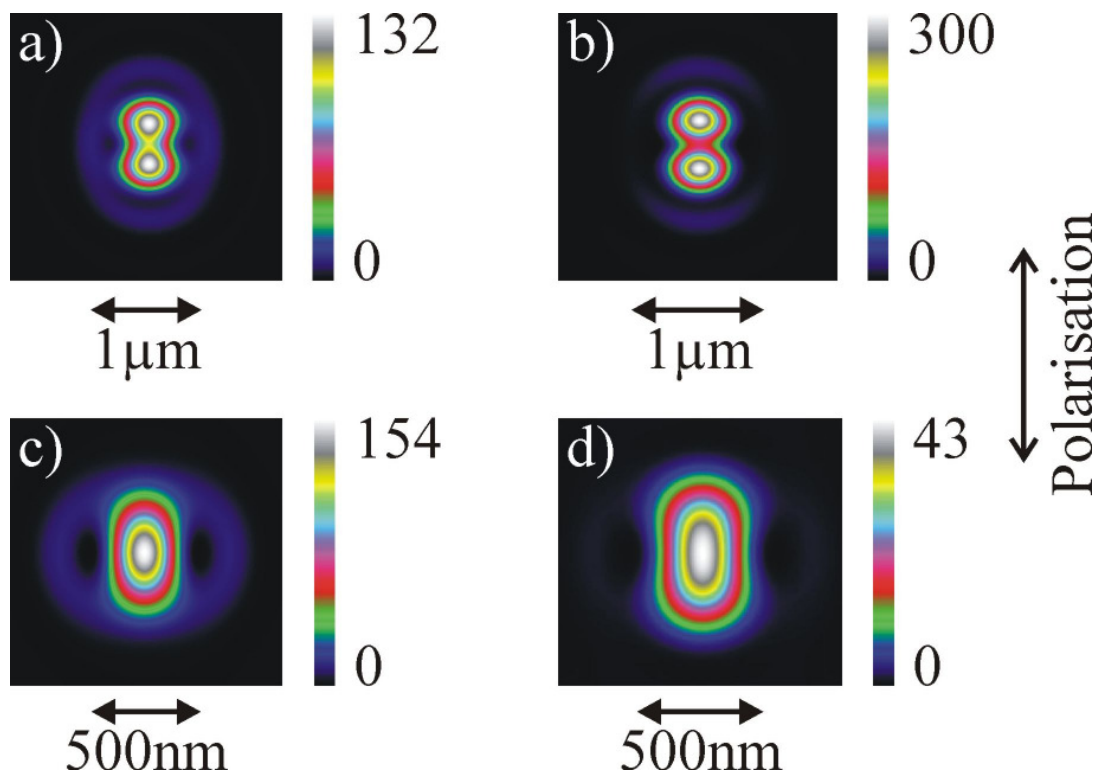


Abbildung 4.12: Nahfeldverteilungen (Mie-Berechnungen) in der virtuellen Substratebene direkt unter dem Polystyrolpartikel bei Bestrahlung mit $\lambda=800\text{nm}$. Partikeldurchmesser a) 5300nm (entspricht rechtem Resonanzpeak in Abbildung 4.11), b) 3700nm (mittlerer Resonanzpeak), c) 2700nm (linker Resonanzpeak), d) 1600nm (kleine Resonanz ganz links).

4.2.2 Regelmäßige Anordnung von PS-Partikeln auf Silizium

Bisher haben wir nur einzelne Partikel betrachtet. Nach Kapitel 2.1 sollte es zu Koppelungseffekten und somit zu anderen Nahfeldstrukturen kommen, wenn mehrere, dicht beieinander liegende Partikel mit dem Laser bestrahlt werden. In Abbildung 4.13 sieht man 1,2μm große Polystyrolpartikel auf Silizium. Zur Markierung ihrer Position wurde wieder

MgF₂ verwendet. Die Bestrahlung mit dem Laser erfolgte von links unter einem Winkel von 45° zur Substratebene. Oben im Bild ist ein einzelnes Partikel zu sehen, das mindestens 3µm Abstand zum nächsten Nachbarn hat. Wie schon bei Abbildung 4.4 tritt das vom Nahfeld in das Substrat gebrannte Loch somit auf der rechten Partikelseite auf. Außerdem befindet sich das ablatierte und zurückgestreute Material vornehmlich auf der rechten Seite der Vertiefung.

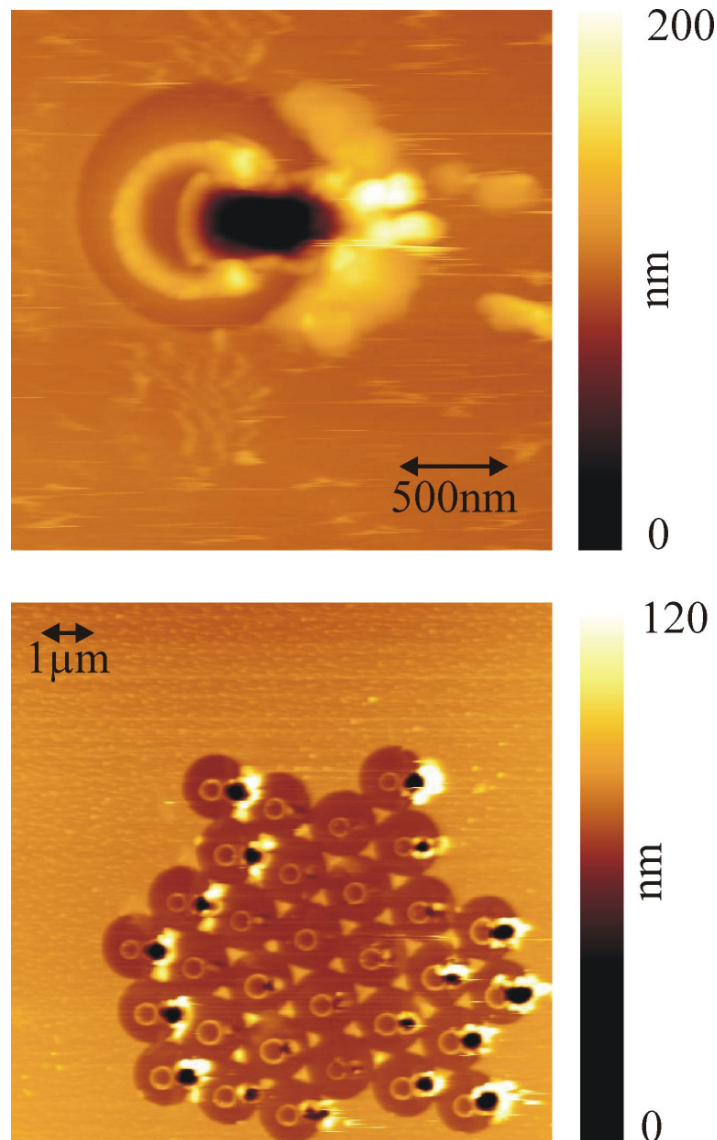


Abbildung 4.13: 1,2µm PS auf Silizium mit MgF₂ bedampft. Laserbestrahlung unter 45° von links. Oben: Einzelnes Partikel, unten: Ansammlung von 31 Partikeln.

All dies tritt auch bei einer Ansammlung von Partikeln (unten im Bild) auf. Allerdings variiert die Lochtiefe von 65nm an den Rändern links und rechts bis zu 15nm weiter Richtung Mitte. In der Mitte der Ansammlung reicht die Intensität des auftretenden Nahfelds nicht aus, um ein Loch in das Siliziumsubstrat zu brennen. Die Nahfeldintensität nimmt also von den Rändern rechts und links zur Mitte hin ab. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den berechneten Feldverteilungen in Abbildung 2.8 überein, obwohl es sich dort um Parti-

kel handelt, die klein gegenüber der Laserwellenlänge sind. Jedenfalls ist ein deutlicher Unterschied zu einem einzelnen Partikel zu erkennen.

Abschattungseffekte durch den Laserbeschuss unter einem Winkel sind als Interpretation dieser Lochtiefenverteilung auszuschließen. Dann müsste sich die Lochtiefe vom linken Rand der Anordnung zum rechten kontinuierlich verringern. Im Experiment zeigte sich dagegen die größte Tiefe am Rand und die geringste in der Mitte der Ansammlung.

Der veränderte Absorptionsquerschnitt eines Partikels durch seine Nachbarn (Kapitel 2.1) kommt bei den im Experiment verwendeten großen Polystyrolpartikeln auch nicht in Frage, da diese nicht klein gegenüber der Laserwellenlänge sind. Eventuell weist diese Partikelgröße auf dem Substrat gerade Resonanzen bei einer Bestrahlung mit $\lambda=800\text{nm}$ auf. Randpartikel haben nicht so viele nächste Nachbarn, mit denen sie in Wechselwirkung treten können und zeigen somit ein anderes Nahfeldverhalten als Partikel in der Mitte der Anordnung.

4.2.3 Regelmäßige Anordnung von PS-Partikeln auf Glas

Variiert man das Substratmaterial und bestrahlt eine Monolage von PS-Partikeln ($5,2\mu\text{m}$ Durchmesser), die auf ein Glassubstrat aufgebracht sind, mit dem Laser, sind nachher nicht nur Löcher durch die Partikel ins Substrat gebrannt, sondern auch durch die Zwischenräume. In [Sak07] wird dies als „positive and negative nanohole-fabrication“ bezeichnet, wobei sich „positive“ auf die Löcher unter den Partikeln und „negative“ auf die Löcher der Zwischenräume bezieht. Diese treten auf, wenn die Laserintensität so hoch ist, dass die Partikel vermutlich auf Grund der Selbstfokussierung des optischen Kerr-Effekts für die verwendete Laserwellenlänge undurchsichtig werden [Sak07]. Es wird nicht genug Energie in die Umgebung des Partikels transportiert, als dass dort Löcher im Substrat auftreten könnten. In der Veröffentlichung werden jedoch nur Bilder des „positive patterning“ oder des „negative patterning“ gezeigt. Rechts in Abbildung 4.14 sieht man dagegen genau den Fall, in dem sowohl die Partikel als auch die Zwischenräume Löcher ins Substrat brennen können. Das Substrat ist in diesem Fall Glas; die Laserbestrahlung erfolgte senkrecht.

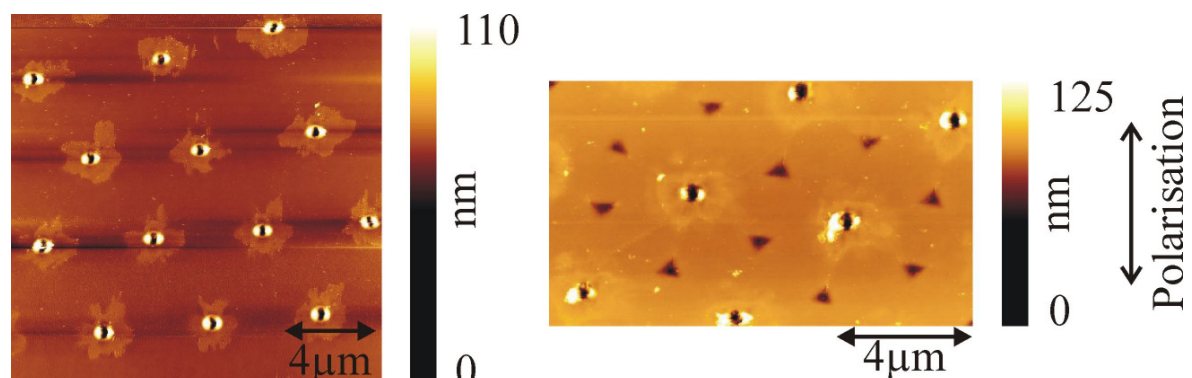


Abbildung 4.14: Laserbestrahlung (senkrecht) mit unterschiedlicher Intensität von $5,2\mu\text{m}$ PS-Partikeln auf einem Glassubstrat. Links (niedrige Laserintensität): Löcher unter den Partikeln, rechts (hohe Laserintensität): Löcher unter den Partikeln und in den Zwischenräumen.

Das linke Bild in Abbildung 4.14 zeigt einen Bereich, in dem nur Löcher unter den Partikeln entstehen. Wie in [Sak07] beschrieben, handelt es sich dabei um einen Bereich, der mit niedriger Laserintensität bestrahlt wurde. Es fällt auf, dass die Löcher eine stark elliptische Form in Richtung der Polarisation des eingestrahnten Laserlichts aufweisen. Mie-Berechnungen für diese Partikel zeigen dieses Verhalten ebenfalls (Abbildung 4.15). Das im Experiment durch die Plasmazündung herausgeschleuderte Material lagert sich um den entstandenen Krater ab. Die Mie-Berechnungen zeigen eine Doppelkeulenstruktur. Im Experiment lagert sich nun dort das meiste Material ab, wo Material aus beiden Löchern zurückgestreut wird, nämlich rechts und links von der Verbindungsachse der beiden Löcher.

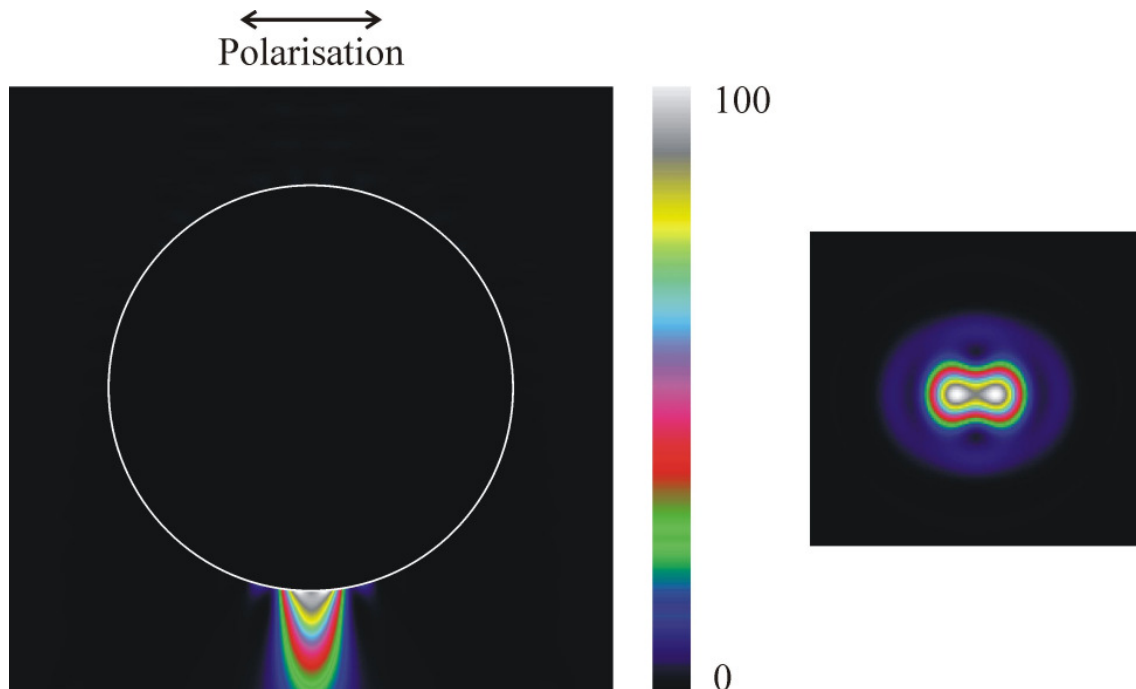


Abbildung 4.15: Mie-Berechnungen für $5,2\mu\text{m}$ PS-Partikel. Rechts: Intensitätsverteilung direkt unter dem Partikel.

Die Lochtiefe unter den PS-Partikeln nimmt mit steigender Laserintensität zu (siehe Abbildung 4.16).

Bei höheren Intensitäten des eingestrahnten Laserlichts treten neben den Löchern unter den Polystyrolteilchen auch Löcher in den Zwischenräumen auf. Man erwartet, dass diese Löcher die Form der Zwischenräume abbilden, da das Substrat in diesem Fall ja einfach durch eine Maske hindurch bestrahlt wird. Interessanterweise sind diese Löcher zwar dreieckig, zeigen aber mit einer Spitze immer zur Mitte der PS-Partikel. Folglich sind die dreieckigen Löcher hier um 60° zu den ursprünglichen dreieckigen Zwischenräumen gedreht. Für diese Drehung gibt es bisher keine Erklärung.

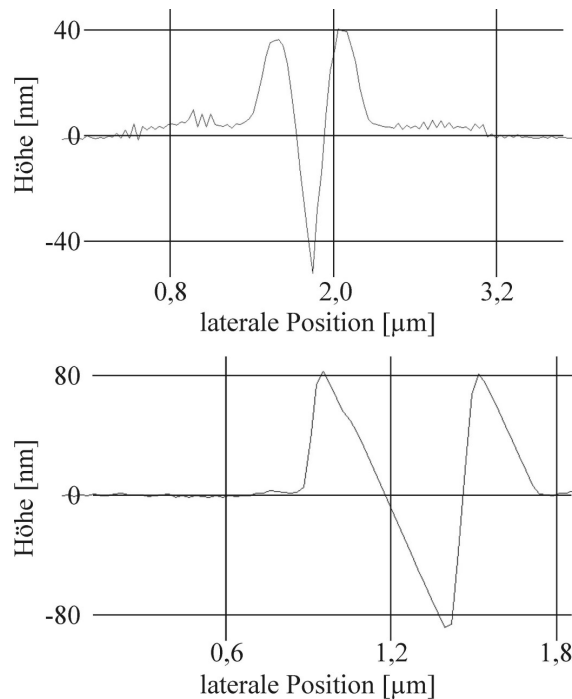


Abbildung 4.16: Höhenprofil durch jeweils ein Loch in Abbildung 4.14. Oben (zu Abbildung 4.14 links): Loch unter Partikel, bis zu 55nm tief, unten (zu Abbildung 4.14 rechts): Loch unter Partikel, bis 80nm tief.

4.2.4 Polystyrolpartikel auf dünnen Filmen

An dieser Stelle wird ein weiteres Substratmaterial untersucht: Es handelt sich hier um den bereits in Kapitel 4.1 angesprochene Polymerfilm. Dafür wurde ein Siliziumsubstrat mit einem 55nm dicken PMMA-Film verwendet¹, auf den 840nm PS-Partikel aufgebracht wurden. Der Film weist eine Rauigkeit von 2-5nm auf. Die Probe wurde senkrecht mit dem fs-Laser bestrahlt - wodurch die PS-Partikel wegfliegen - und anschließend mit dem AFM untersucht. Es finden sich drei verschiedene Arten von Strukturen auf dem Substrat: Zum Einen gibt es Hügel unterschiedlicher Höhe und Ausdehnung, zum Anderen ringförmige Strukturen mit einer kleinen Vertiefung in der Mitte, die aber weniger tief ist als der umgebende Rand und darüber hinaus sind ringförmige Strukturen unterschiedlicher Randstärke und Lochtiefe in der Mitte sichtbar (siehe Abbildung 4.17).

¹ Probenherstellung PMMA auf Silizium Prof. R. Haglund, Department of Physics and Astronomy, Vanderbilt University, Nashville

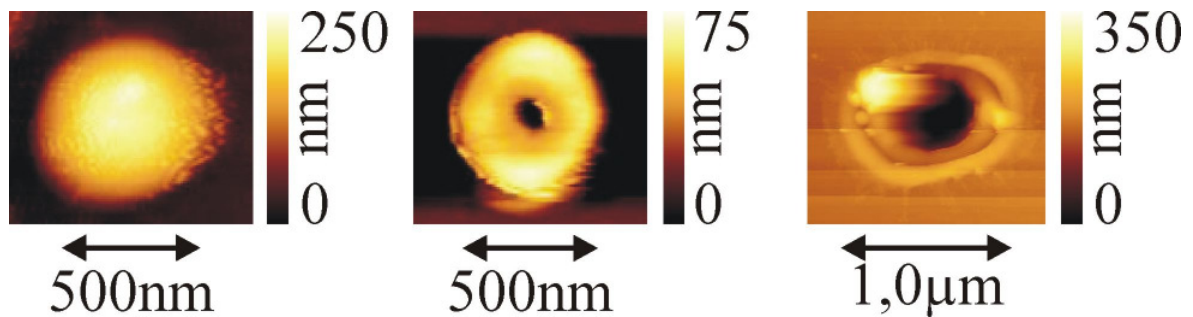


Abbildung 4.17: PS-Partikel auf PMMA nach fs-Bestrahlung. Es entstehen drei verschiedene Strukturen: Hügel (links), ringförmige Strukturen mit kleiner Einbuchtung in der Mitte (Mitte), Ringe mit Löchern bis in das Substrat (rechts).

Bildet man nun mit dem AFM den ganzen Bereich zwischen den Stellen, an denen noch Partikel auf dem Substrat liegen und der Stelle, an der das Substrat durch die Laserbestrahlung beschädigt wurde, ab, so finden sich im Randbereich (wenig Energie) nur Hügel und zum Zentrum des Laserflecks hin (hohe Energie) nur Ringe mit Loch (Abbildung 4.18).

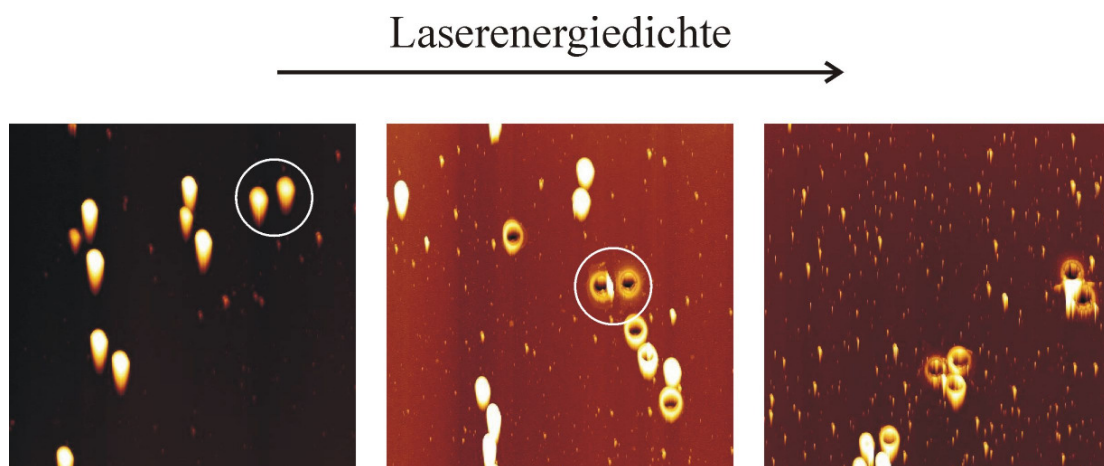


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der verschiedenen Strukturen auf dünnen PMMA-Filmen von der eingestrahnten Laserenergie und somit der Intensitätsüberhöhung durch die Nahfelder.

Betrachtet man eine regelmäßige Anordnung von PS-Teilchen auf dem PMMA-Film, so zeigen sich auch hier - wie bereits bei einer Ansammlung von Partikeln auf Silizium - andere Effekte bei den Randteilchen als in der Mitte (siehe Abbildung 4.19).

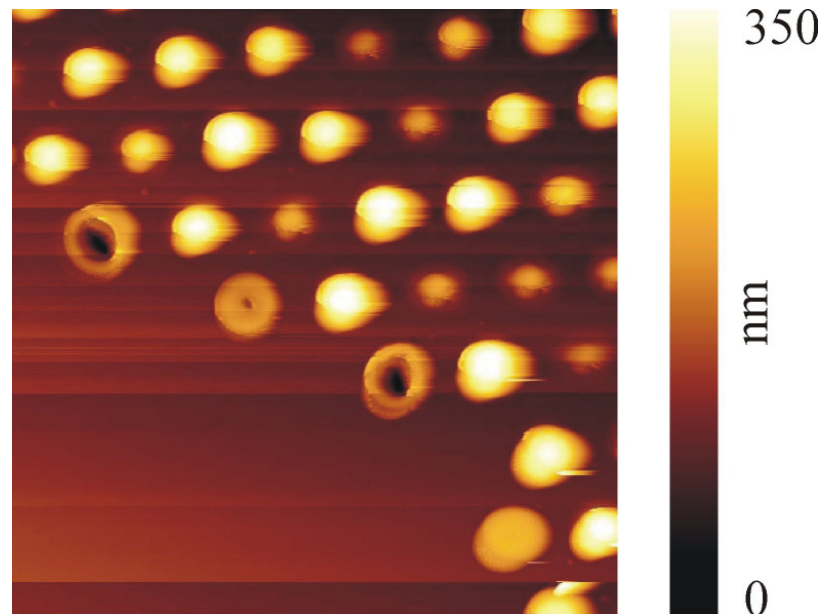


Abbildung 4.19: *Hügel und ringförmige Strukturen mit Vertiefung und Loch in der Mitte von PMMA auf Silizium. AFM-Bild 840nm PS nach fs-Laserbeschuss.*

Eine Erklärung für die auftretenden Strukturen könnte sein, dass sich je nach Stärke der Intensitätsüberhöhung durch das Nahfeld nur eine Blase im PMMA-Film oder an der Grenzfläche PMMA-Silizium ausbildet, was zu einem Hügel führt. Die durch das Nahfeld deponierte Energie reicht vermutlich zur Plasmazündung nicht aus, wohl aber zur Erhitzung des Materials und somit zur Ausdehnung und Blasenbildung. Bei höheren Intensitäten wird entweder die Blase so groß, dass sie aufplatzt und eine ringförmige Struktur mit einem Loch in der Mitte bildet oder es kommt zur Plasmazündung und somit zum Auswurf des Materials. Mit der Erklärung aus Kapitel 2.1, dass die Partikel einen Absorptionsquerschnitt haben, der größer als ihr Durchmesser ist und der eingeschränkt wird, wenn nächste Nachbarn vorhanden sind, ließe sich die Energieverteilung in Abbildung 4.19 erklären. Lediglich am Rand der Ansammlung, wo nächste Nachbarn fehlen, der Absorptionsquerschnitt also weniger eingeschränkt ist als für ein Teilchen in der Mitte, treten die ringförmigen Strukturen auf, die ja gerade bei höheren Energien erscheinen. Allerdings handelt es sich hier um Polystyrolpartikel in der Größenordnung der Wellenlänge. Folglich handelt es sich eher um einen Effekt, der über Kopplungen der Partikel untereinander zu Stande kommt. Die Randpartikel haben weniger nächste Nachbarn und werden somit ein anderes Verhalten zeigen als Partikel aus der Mitte.

Da die Nahfelder von Kopplungseffekten und der Polarisierung des eingestrahnten Laserlichts abhängen, lassen sich eigentlich nur gleiche Partikelanordnungen vergleichen, um direkt einen Effekt durch die Laserenergie nachweisen zu können. Hierfür eignen sich z.B. die zwei Strukturen oben rechts im linken Bild in Abbildung 4.18 und die zwei mittig rechts gelegenen im mittleren Bild. Beide Male handelte es sich um zwei Partikel, die nahe beieinander lagen und deren Verbindungsachse in die gleiche Richtung zeigte. Bei geringer Laserenergiedichte finden sich Hügel, bei höherer Energiedichte ringförmige Strukturen mit Loch in der Mitte. Die Abhängigkeit der Nahfelder von der Polarisationsrichtung des Lasers lässt gut an den beiden Zweierstrukturen im mittleren Bild oben rechts studieren (eingekreiste Struktur und die darüber befindliche Doppelstruktur). In Abbildung 4.20 sind diese vergrößert und um 90° gedreht zu sehen und weiter eine Viererstruktur. Das Nahfeld

der beiden Partikel, die ihre Verbindungsachse entlang der Polarisationsrichtung hatten, deponiert so viel Energie im Substrat, dass die Blase aufplatzt und eine ringförmige Struktur entsteht. Liegt die Verbindungsachse senkrecht zur Polarisationsrichtung, fällt die Intensitätsüberhöhung deutlich geringer aus, es entsteht nur ein Hügel auf dem PMMA-Film. Dies deckt sich mit den in Abbildung 2.6 vorgestellten Absorptionsspektren für Goldpartikelpaare, die eine deutliche Polarisationsabhängigkeit aufweisen.

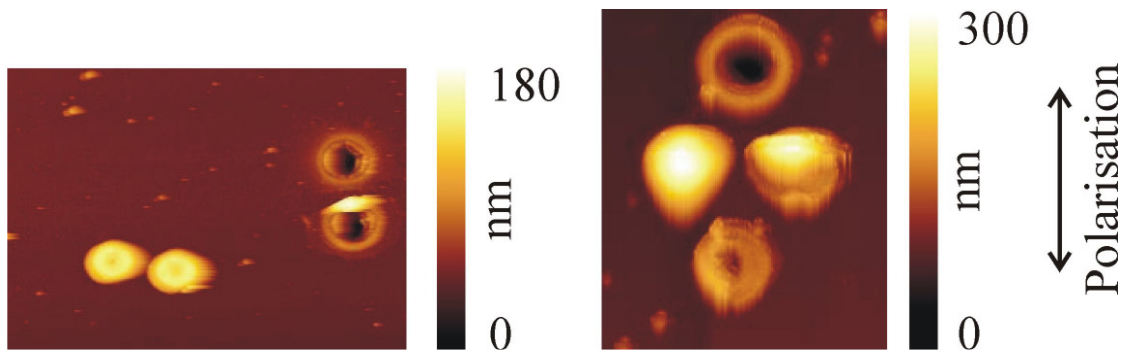


Abbildung 4.20: *Polarisationsabhängigkeit der auftretenden Strukturen auf PMMA.*

4.2.5 Goldkolloide

Betrachtet man die Mie-Berechnungen in Kapitel 2.1, so fällt auf, dass für kleine Partikel die Intensitätsüberhöhung stark abnimmt. Links in Abbildung 4.21 handelt es sich um ein 50nm PS-Partikel, das lediglich noch einen Verstärkungsfaktor 3 aufweist. Unter den gleichen Bedingungen wird die Intensität bei einem Goldpartikel dagegen um den Faktor 11,7 verstärkt (rechtes Bild). Wenn also mit PS-Partikeln kein Loch mehr in das Siliziumsubstrat eingebracht werden kann, wird es möglich sein, mit gleich großen Au-Partikeln noch Nahfelder in das Substrat abzubilden.

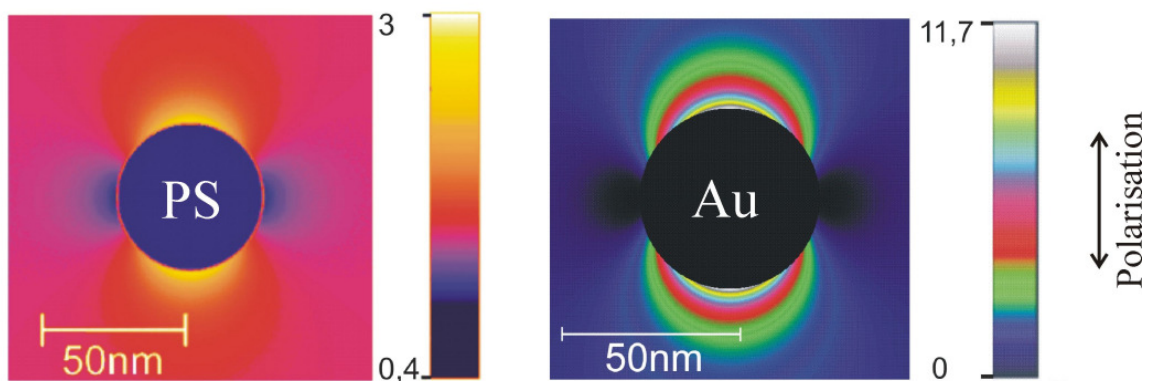


Abbildung 4.21: *Mie-Berechnungen der Intensitätsverteilung für (links) PS- und (rechts) Au-Partikel mit jeweils 50nm Durchmesser.*

Experimentell wurden Goldkolloide verschiedener Größe mittels Spincoating auf das Siliziumsubstrat aufgebracht und unter einem Winkel von ca. 58° zur Substratebene mit dem fs-Laser bestrahlt. Um eine Redeposition der weggeschossenen Partikel zu vermeiden, wurde das Substrat zum Teil während der Laserbestrahlung mit Druckluft abgeblasen. Abbildung 4.22 zeigt das ins Siliziumsubstrat gebrannte Nahfeld eines 50nm Goldpartikels. In Übereinstimmung zum senkrechten Beschuss in Abbildung 4.23 sind hier zwei Löcher im Substrat zu erkennen.

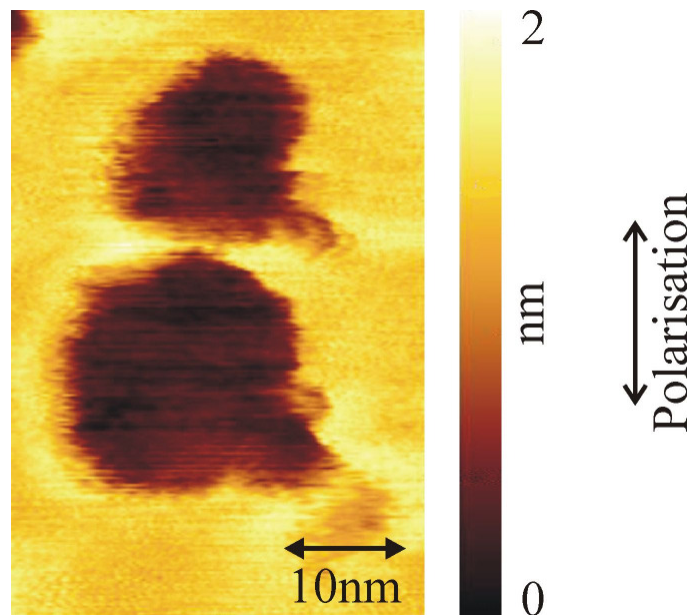


Abbildung 4.22: AFM-Bild Löcher im Si-Substrat nach Laserbeschuss eines 50nm Au-Partikels.

In [Ned06] wird für die senkrechte Laserbestrahlung beschrieben, dass die Struktur des experimentell gefundenen Loches der des berechneten Feldes ähnelt. Die Berechnungen in Abbildung 4.23 zeigen eine Doppelkeulenstruktur des Nahfeldes, deren beide Keulen Richtung Substrat geklappt sind. Ganz ähnlich könnte die Feldverteilung bei der Bestrahlung unter einem Winkel aussehen. Allerdings wird die Ausprägung der beiden Keulen unterschiedlich sein. Dies ist in Abbildung 4.22 zu sehen. Die Laserbestrahlung erfolgte nicht senkrecht zur Papierebene, sondern in einem Winkel von ca. 32° zur Senkrechten von unten. Somit ist die Ausprägung der oberen Keule in der Abbildung deutlich schwächer.

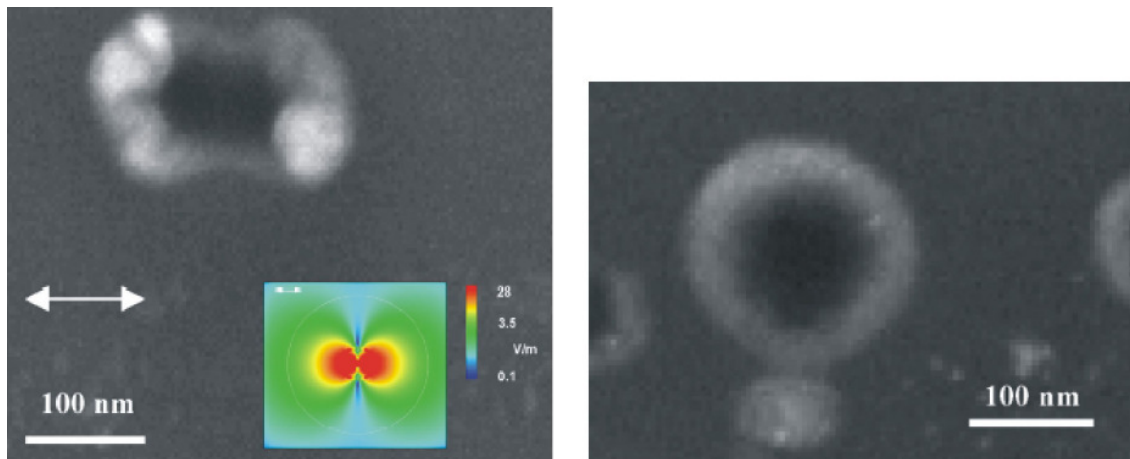


Abbildung 4.23: Goldpartikel (Durchmesser 200nm) auf Silizium nach der Bestrahlung mit dem fs-Laser. Links: Linear polarisiertes Licht, (kleines Bild: FDTD-Berechnung), rechts: Zirkular polarisiertes Licht. [Ned06]

Weiter fällt auf, dass beide Löcher (in Abbildung 4.22) rechts unten eine Ausbuchtung haben. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Goldpartikel nicht absolut rund sind, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.24 zeigen.

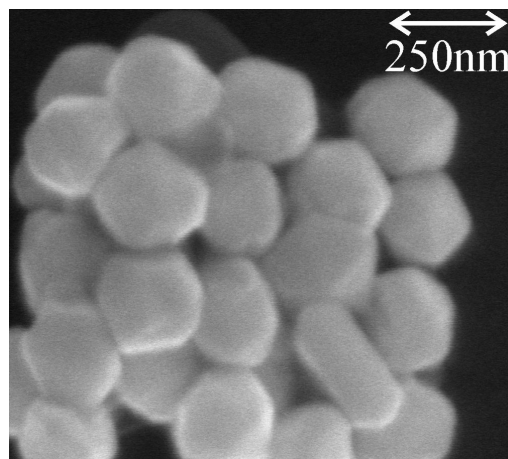


Abbildung 4.24: REM-Aufnahme von 250nm Au-Partikeln.

4.3 Scheibenförmige Strukturen

Geht man nun von sphärischen Partikeln auf scheibenförmige Strukturen über, erwartet man auch hier polarisationsabhängige Nahfeldeffekte. In Kapitel 2.3 wurde für Nanodrähte gezeigt, dass sich dort Nahfelder in Abhängigkeit von der Einstrahlungsrichtung und der Wellenlänge ausbilden. Die hier verwendeten Proben bestehen aus regelmäßig angeordne-

ten Goldscheiben mit einer Höhe von 100nm, einem Durchmesser von 1 μ m und Abständen von ca. 950nm auf einem Siliziumsubstrat².

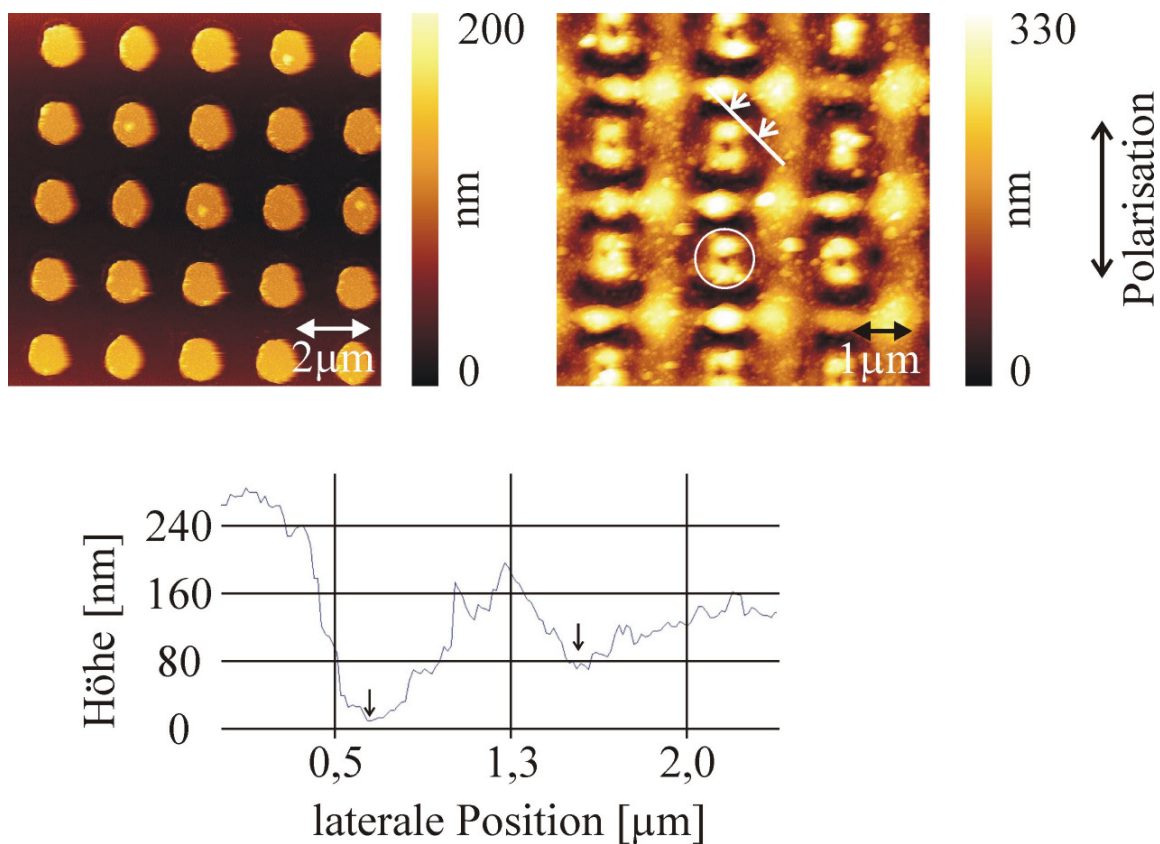


Abbildung 4.25: Goldscheiben auf Silizium vor (links oben) und nach (rechts oben) der Bestrahlung mit dem fs-Laser bei hoher Energie. Unten: Höhenprofil entlang der oben rechts eingezeichneten Linie. Die ursprüngliche Position einer Scheibe ist mit einem Kreis markiert (rechts oben).

Links in Abbildung 4.25 ist ein AFM-Bild der unbestrahlten Probe zu sehen. Das rechte Bild zeigt einen Ausschnitt der Probe nach der senkrechten Laserbestrahlung. Die Polarisation verläuft vertikal. Die abgebildete Intensitätsverteilung der Nahfelder weist eine eindeutige Polarisationsabhängigkeit auf: Die Löcher im Substrat ober- und unterhalb der Scheiben sind im Durchschnitt 65nm tiefer als die seitlichen Vertiefungen. Offensichtlich ist hier in der regelmäßigen Anordnung eine Mode wie in Abbildung 2.16 gezeigt angeschwungen. Vergleicht man die Verteilung nach der Bestrahlung mit hoher Laserintensität mit den Berechnungen rechts in Abbildung 4.27, so stimmt dies gut überein: In Richtung der Polarisationsachse treten die stärkeren Nahfeldintensitäten und damit tiefere Löcher auf. In Bereichen, die mit niedrigerer Laserenergie bestrahlt wurden, sind die seitlichen Vertiefungen weit weniger ausgeprägt oder gar nicht vorhanden wie in Abbildung 4.26 zu erkennen ist. Die Goldscheiben befinden sich noch immer auf dem Substrat und Löcher sind lediglich in einer Richtung parallel zur Polarisation entstanden. D.h., dass die bestrahl-

² Probenpräparation Goldscheiben auf Silizium: AG Dr. A. Plettl, Institut für Festkörperphysik Prof. Dr. P. Ziemann, Universität Ulm

ten Strukturen für die in dieser Arbeit verwendete Methode der „optical near-field photography“ nicht notwendigerweise vom Substrat ablatiert werden müssen.

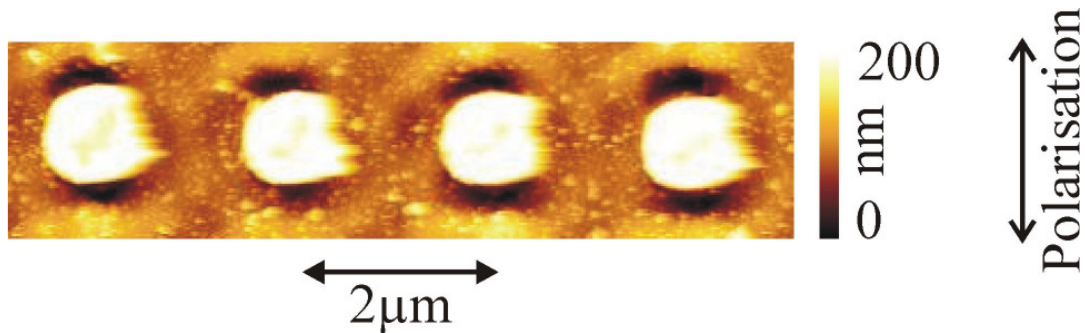


Abbildung 4.26: Goldscheiben auf Silizium nach der Bestrahlung mit dem fs-Laser bei wenig Energie.

Die gefundenen Nahfeldverteilungen stimmen gut mit den Experimenten und FDTD-Berechnungen von [Hub05] überein (Abbildung 4.27). Die dort bestrahlten Silberscheiben haben zwar einen deutlich kleinen Durchmesser (75nm), zeigen aber auch zwei Löcher um die Scheiben entlang einer Achse, die parallel zur Polarisationsrichtung liegt. Dieses Verhalten der Nahfelder findet sich auch in den dazugehörigen FDTD-Berechnungen wieder.

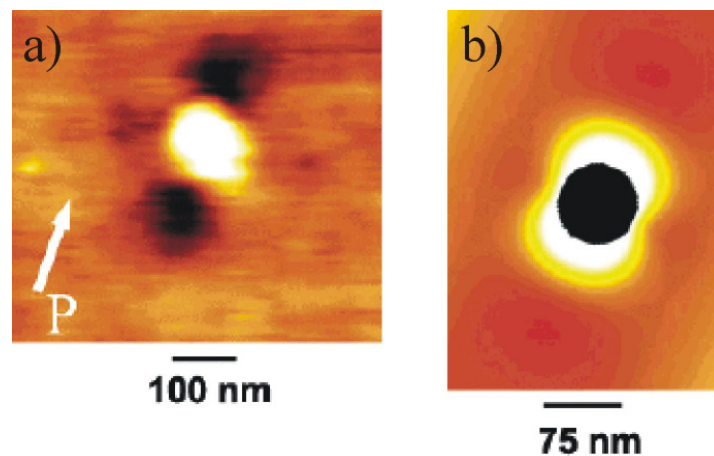


Abbildung 4.27: Optische Nahfelder von Silberscheiben in einer regelmäßigen Anordnung mit 500nm Abstand zum nächsten Nachbarn. Höhe der Scheiben 50nm, Durchmesser 75nm. a) Experiment, b) FDTD-Berechnungen. [Hub05]

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von [Hub05] treten hier noch weitere Effekte auf. Abbildung 4.28 zeigt einen Querschnitt in vertikaler Richtung von der Mitte einer beschossenen Scheibe, die noch auf dem Substrat liegt, über die Vertiefung bis zur nicht modifizierten Substratoberfläche. Es wird deutlich, dass die Scheibenhöhe in der Mitte mit ca. 90nm rund 10nm weniger als vor der Bestrahlung aufweist. Darauf folgt ein stark überhöhter Rand, zu dem sich das in der Mitte fehlende Material wohl hin verschoben hat. Daran schließt sich die Vertiefung im Substrat an, die durch das Nahfeld des scheibenförmigen Partikels entstanden ist. Das hier fehlende Material findet sich in einem darauf folgenden

Hügel wieder, bis schließlich wieder die ursprüngliche Substratoberfläche erreicht ist. Die Überhöhung am Rand der Scheibe rührt vermutlich vom beginnenden Aufschmelzprozess her. Die Bestrahlungsdauer reicht nicht aus, um die Scheibe komplett aufzuschmelzen, so dass sie sich auf Grund der zu minimierenden Oberflächenenergie zu einer Kugel zusammenzieht. Somit sieht man hier lediglich den Anfang dieses Prozesses im überhöhten Rand.

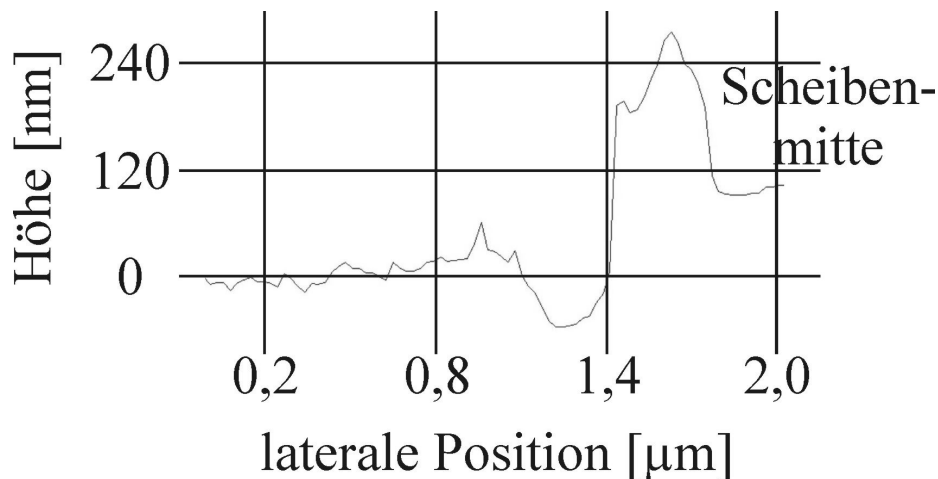


Abbildung 4.28: Querschnitt von der Mitte einer Scheibe aus Abbildung 4.26 über die Vertiefung bis auf das nicht modifizierte Substrat.

Darüber hinaus sind die scheibenförmigen Strukturen im Gegensatz zu allen anderen bei der Bestrahlung mit dem fs-Laser nicht weggefliegen. Dies gilt für niedrige Laserintensitäten (Abbildung 4.26). Für hohe Laserintensitäten lässt sich aus den AFM-Aufnahmen nicht eindeutig erkennen, ob die Scheiben noch auf dem Substrat liegen (Abbildung 4.25). Dafür hätte das Gold chemisch gelöst werden müssen. Dies war nicht möglich, da die Proben für andere Experimente bestimmt waren. Bei den anderen in dieser Arbeit bestrahlten Strukturen finden sich immer die Löcher im Substrat und keine ursprüngliche Struktur mehr. Dass sich die Scheiben hier noch auf ihrer ursprünglichen Position befinden, könnte einerseits an der anderen Präparationsmethode liegen: Unter dem Gold befindet sich noch eine 2nm dicke Chromschicht als Haftvermittler zwischen dem Gold und dem Siliziumsubstrat. Andererseits könnte es an der konkreten Intensitätsverteilung des Nahfeldes liegen: Wenn die höchsten Intensitäten nicht unter, sondern neben den Goldscheiben auftreten, findet die Plasmazündung neben den Strukturen statt. Somit werden diese nicht ablatiert. Nach der Bestrahlung mit dem fs-Laser konnte das Gold nicht chemisch gelöst und dann das Substrat unter den bestrahlten Goldscheiben abgebildet werden, um auch dort die Nahfeldverteilung zu untersuchen, da die Proben - wie oben bereits erwähnt - für andere Experimente benötigt wurden.

Um klären zu können, ob der Verbleib der Scheiben nach der Laserbestrahlung am Haftvermittler oder an der konkreten Verteilung der Nahfeldintensität liegt, sind Experimente mit einer Haftschiicht auch unter den anderen in dieser Arbeit verwendeten Strukturen geplant.

4.4 Stäbchenförmige Strukturen

Von der kreisförmigen Geometrie der Goldscheiben geht man nun zu elliptischen Strukturen über. Hier erwartet man zunächst eine ähnliche Verteilung der Nahfeldintensitäten wie bei den Goldscheiben nur mit einer unterschiedlich starken Ausprägung entlang der beiden Achsen, da diese bei den Stäbchen ja nicht mehr die gleiche Ausdehnung besitzen. Außerdem könnten zusätzlich die in Abbildung 2.10 dargestellten Moden auftreten.

Stäbchenförmige Strukturen wurden mit zwei verschiedenen Methoden hergestellt. M. Hüfner verwendete an der Universität Saarbrücken eine photolithographische Methode, bei der als Haftvermittler unter das Gold noch 3-5nm Titan aufgesputtert werden. So wurden Proben mit regelmäßig angeordneten Reihen von 45nm hohen, 950nm breiten und 3,8 μ m langen Goldstäbchen hergestellt, wobei die Stäbchen untereinander einen Abstand von 400nm haben und die Reihen einen Abstand von 2 μ m zueinander aufweisen (siehe Abbildung 4.29 Bild rechts).

Wesentlich einfacher in der Probenpräparation und größer in der Vielfalt der Stäbchenformen ist ein Herstellungsverfahren mittels Aufdampfen mit TEM-Netzchen als Maske. Auf das gereinigte Siliziumsubstrat werden zwei gekreuzte TEM-Netzchen aufgebracht. Hier wird das Gold durchgedampft und die Netzchen danach wieder entfernt. Abbildung 4.29 (linkes Bild) zeigt eine der vielen möglichen Stäbchenanordnungen.

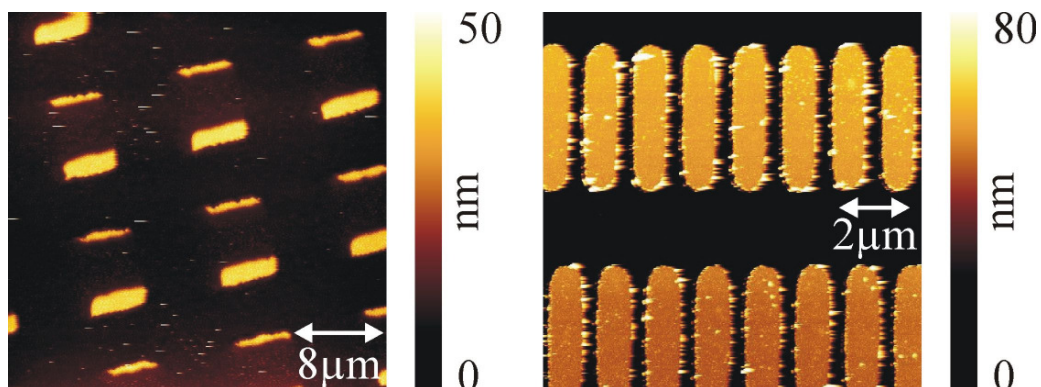


Abbildung 4.29: Zwei verschiedene Herstellungsmethoden von Goldstäbchen auf Silizium. Links: TEM-Netzchen als Aufdampfmaske, rechts: Photolithographisch mit gesputtertem Gold.

Nach der Bestrahlung mit dem fs-Laser zeigte sich, dass die mittels der TEM-Netzchen-Methode hergestellten Goldstäbchen ablatiert wurden, ihre Nahfeldüberhöhungen aber nie ausreichten, um Strukturen im Siliziumsubstrat zu hinterlassen. Die photolithographisch hergestellten Goldstäbchen dagegen zeigen polarisationsabhängige Nahfeldverteilungen analog zu den Experimenten und FDTD-Berechnungen in Kapitel 2.2 (Abbildung 2.9 und Abbildung 2.12). Da der Abstand der mittels TEM-Netzchen hergestellten Strukturen deutlich größer ist, haben Kopplungseffekte an dieser Stelle wohl nicht zur Intensitätsüberhöhung der Nahfelder beitragen können (vergleiche Abbildung 2.14).

In Abbildung 4.30 sind die Proben mit den photolithographisch hergestellten Stäbchen nach der Bestrahlung mit dem fs-Laser zu sehen. Die in Abbildung 2.10 dargestellten Moden auf den Stäbchen werden hier im Experiment nicht gefunden. Dies liegt vermutlich

daran, dass man sich bei der verwendeten Laserwellenlänge gerade außerhalb eines Resonanzbereichs der Goldstäbchen befindet. Das linke Bild in Abbildung 4.30 zeigt Strukturen, die entstehen, wenn die Polarisation des Laserlichts entlang der Hauptachse der Stäbchen liegt. Es treten Vertiefungen an den schmalen Enden der Stäbchen auf. Das hier ablatierte Material findet sich wohl in den Erhöhungen, die auf diese Vertiefungen folgen wieder.

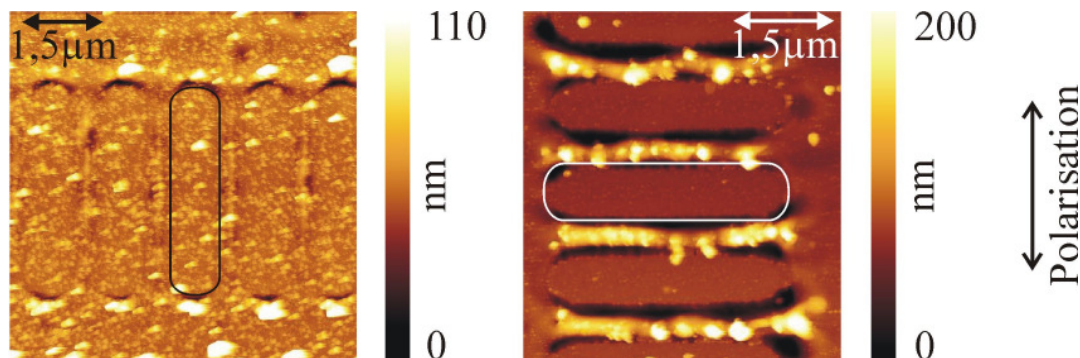


Abbildung 4.30: Nahfeldverteilung von Goldstäbchen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Laserlichts. Die ursprüngliche Stäbchenposition ist eingezeichnet.

Im rechten Bild liegt die Polarisation senkrecht zur Stäbchenhauptachse. An den schmalen Seiten zeigt sich nun keine Veränderung des Substrats, entlang der langen Seiten dagegen schon: Hier treten Vertiefungen und Erhöhungen durch das ablatierte Material auf. Dass es sich bei den Erhöhungen nicht um Gold handelt, ließ sich durch weitere AFM-Aufnahmen nach einem chemischen Goldätzbad klären.

Mit dem Laser bestrahlte Stäbchen, die in einen Polymerfilm eingebettet sind, weisen nur Vertiefungen auf (Abbildung 2.12) und nicht die hier dazu hin beobachteten Erhöhungen. Dies könnte daran liegen, dass die Goldstäbchen in diesem Experiment wegfliegen und somit das durch das Plasma herausgeschleuderte Material zurückgestreut wird und auf dem Substrat redeponiert.

4.5 Nahfelder dreieckiger Strukturen

Die stäbchenförmigen Strukturen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Nahfeldverteilungen von der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Laserlichts. Dies erwartet man nun auch für dreieckige Strukturen, da diese ja zum Beispiel mit einer Kante *parallel* oder *senkrecht* zur Polarisationsrichtung liegen können.

Dieses Kapitel behandelt regelmäßige Anordnungen von Dreiecken und daran anschließend Einzeldreiecke.

4.5.1 Regelmäßig angeordnete Dreiecke

Nach den Berechnungen in Kapitel 2.4 für zwei fast dreieckige Strukturen (Abbildung 2.21), die sich in geringen Abstand voneinander befinden, könnte man auch für eine regelmäßige Anordnung von Dreiecksstrukturen erwarten, dass die höchste Intensität des Nahfelds immer zwischen den sich zugewandten Spitzen auftritt. Dass dies nicht unbedingt der Fall ist, zeigt die folgende Aufteilung in drei Bereiche (mit jeweils anderer Kantenlänge a), in denen bei den Dreiecken unterschiedliche Nahfeldverteilungen auftreten.

1. Bereich: Große Dreiecke ($a > 220\text{nm}$)

Die Nahfeldverteilungen für große Golddreiecke mit einer Kantenlänge von 480nm sieht man in Abbildung 4.31.

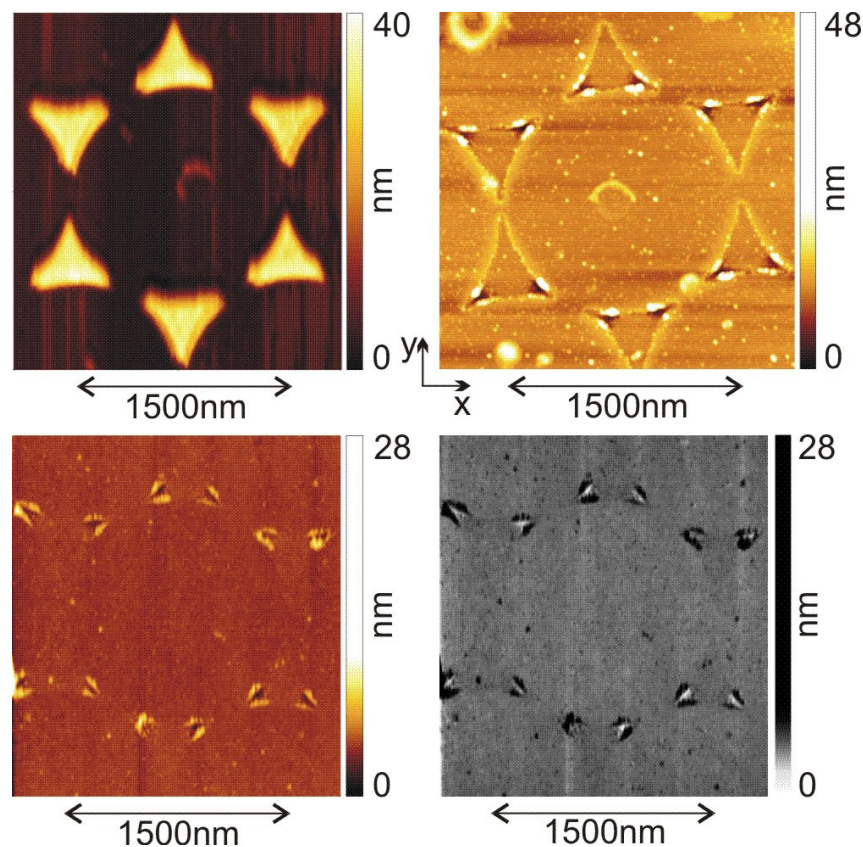


Abbildung 4.31: Golddreiecke auf Silizium (links oben), nach der Laserbestrahlung (rechts oben), nach dem chemischen Entfernen des Goldes (links unten). Invertierte Darstellung (rechts unten) des Bildes links unten. Polarisation des Laserlichts entlang der y -Achse. [Lei04]

Die größte Feldüberhöhung findet sich an zwei Spitzen der Dreiecke. Dort ist ein Loch mit zwei umgebenden Erhöhungen zu sehen. Diese Effekte treten an den Spitzen auf, die an der Kante liegen, die sich senkrecht zur Polarisation des Laserlichts befindet.

Dreht man die Polarisation des eingestrahnten Laserlichts um 90° im Vergleich zu Abbildung 4.31, so befindet sich eine Kante der Dreiecke entlang der Polarisationsrichtung. Die größte Nahfeldüberhöhung tritt in diesem Fall an der Spitze auf, die sich gegenüber der Kante befindet, die entlang der Polarisation liegt. Abbildung 4.32 zeigt beide Fälle in unmittelbarer Nachbarschaft: In der Bildmitte weist der Pfeil auf die schon in Abbildung 4.31 gezeigte Orientierung hin. Am rechten Bildrand ist ein Dreieck mit einem Pfeil markiert, das mit einer Kante entlang der Polarisationsrichtung liegt. Nun tritt das Loch mit den umgebenden Erhöhungen in nur einer Spitze auf.

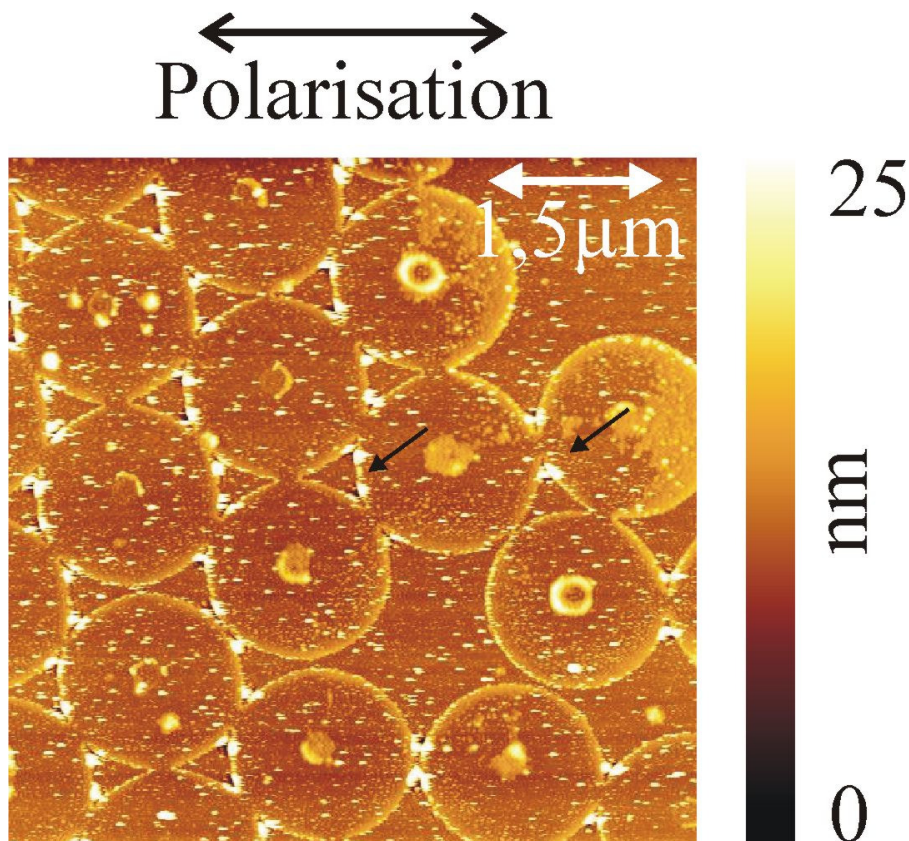


Abbildung 4.32: Nahfeldverteilung von Golddreiecken mit unterschiedlicher Orientierung zur Polarisationsrichtung des eingestrahnten Laserlichts.

Die Stärke der Nahfeldintensitäten hängt bei gleicher Dreiecksanordnung von der eingestrahnten Laserenergiedichte ab. Je größer diese, desto tiefer die Löcher bzw. desto höher die umgebenden Erhöhungen, bei denen es sich ja vermutlich um das ablatierte Siliziumsubstrat handelt. Vermisst man eine Vertiefung und die dazugehörigen Erhöhungen, so handelt es sich in etwa um das gleiche Volumen.

Abbildung 4.33 zeigt eine Bildersequenz einer Dreiecksprobe, die von niedrigerer zu hoher Laserenergie aufgenommen wurde. Es wurden 4 Bilder in dem Bereich zwischen der Stelle, an der noch Golddreiecke auf dem Substrat liegen und dem komplett zerstörten Silizium gemacht (siehe Abbildung 3.9). Bild a) entstand im Bereich niedrigerer Energie, nur wenige μm von der Stelle entfernt, an der nach der fs-Laserbestrahlung die Golddreiecke noch auf dem Substrat zu finden sind. Die Dreiecke sind hier weggeflogen; es ist kein Nahfeld im Siliziumsubstrat abgebildet. Offensichtlich gibt es somit noch nicht geklärte Prozesse, bei denen die Dreiecke ohne Ablation von Substratmaterial entfernt werden. Bei etwas

höheren Intensitäten (b) sind Löcher mit einem umgebenden Rand im Substrat zu erkennen. Die Lochtiefe in den Spitzen, die sich gegenüber der Kante, die parallel zur Polarisationsrichtung liegt, befinden, beträgt ca. 2nm. Die anderen Spitzen zeigen auch Löcher, allerdings bei allen Intensitäten mit deutlich geringerer Tiefe. Bei noch höheren Intensitäten (c) nimmt die Lochtiefe weiter zu und auch die umgebenden Wälle gewinnen an Höhe. Dies setzt sich für noch größere Intensitäten fort (d) bis man schließlich in den Bereich der Probe gelangt, an dem die eingestrahelte Laserenergie so hoch war, dass das Siliziumsubstrat komplett zerstört wurde.

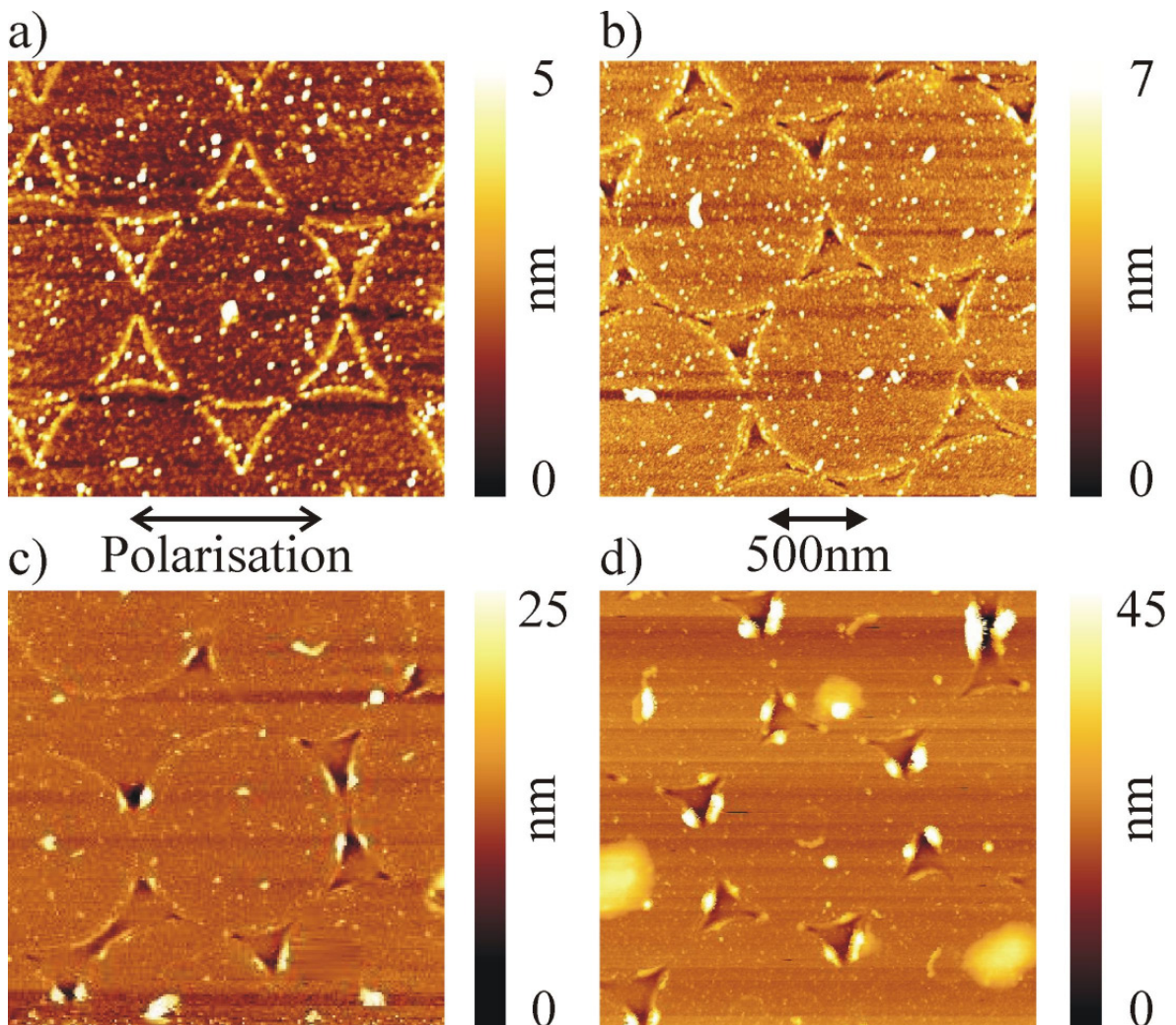


Abbildung 4.33: Entwicklung der gefundenen Strukturen in Abhängigkeit von der eingestrahelten Laserenergie am Beispiel von großen Dreiecken. Die Laserenergie ist von a) nach d) zunehmend.

In Abbildung 4.34 ist die zunehmende Lochtiefe der vorher beschriebenen Strukturen in Abhängigkeit von der Laserenergie abgebildet. Da das AFM für die einzelnen Bilder a)-d) nur grob von Hand um etwa die gleiche Strecke verschoben werden kann, kann keine genaue Aussage über die laterale Distanz zwischen den Aufnahmen und somit eine absolute Laserenergiedichte gemacht werden.

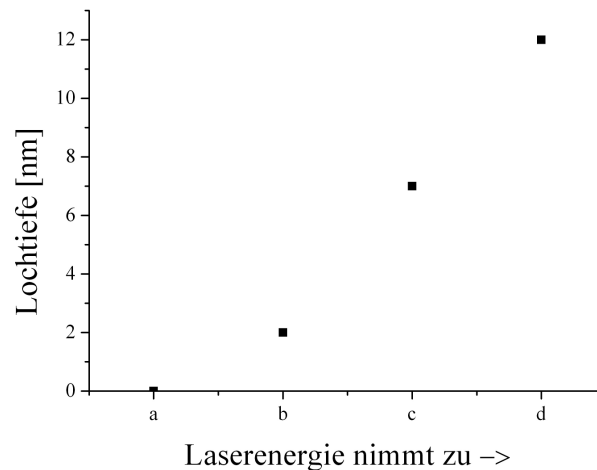


Abbildung 4.34: Abhängigkeit der Lochtiefe der Dreiecke aus Abbildung 4.33 von der Laserenergie. Da das AFM für die einzelnen Aufnahmen in Abbildung 4.33 von Hand verschoben werden musste, ist hier eine Angabe der absoluten Laserenergiedichte nicht möglich.

Für Abbildung 4.35 wurden Dreiecke vermessen, die sich in einem Abstand von $15\mu\text{m}$ befanden. Die Dreiecke in a) und b) liegen entlang einer Linie die mit etwa gleicher Laserintensität bestrahlt wurde. Die Lochtiefe variiert nur um ca. $0,3\text{nm}$. Die gezeigten Querschnitte liegen jeweils in Pfeilrichtung an der tiefsten Stelle der Löcher in der Dreiecksspitze.

Folgt man nun einer imaginären Linie zur Laserspotmitte um $15\mu\text{m}$ weiter Richtung Mitte, so werden die Löcher tiefer, im Beispiel a) und c) um $1,5\text{nm}$. Diese Werte konnten mit mehreren Dreiecken im selben Abstand verifiziert werden. Die AFM-Bilder entstanden in der rechten Flanke des Laserspots, siehe Abbildung 3.8. Somit nimmt bei diesen Aufnahmen die Laserintensität um den Faktor $0,23$ zu, dies entspricht einer Lochtiefenänderung von $1,5\text{nm}$.

Für weitere Auswertungen kann diese Abhängigkeit nicht verwendet werden, da normalerweise das AFM von Hand weiter Richtung Laserspotmitte verschoben werden muss, da der Scanbereich des AFM-Kopfes nicht ausreicht, um größere Stellen des Bereiches abzudecken, in denen die Löcher und Wälle entstehen.

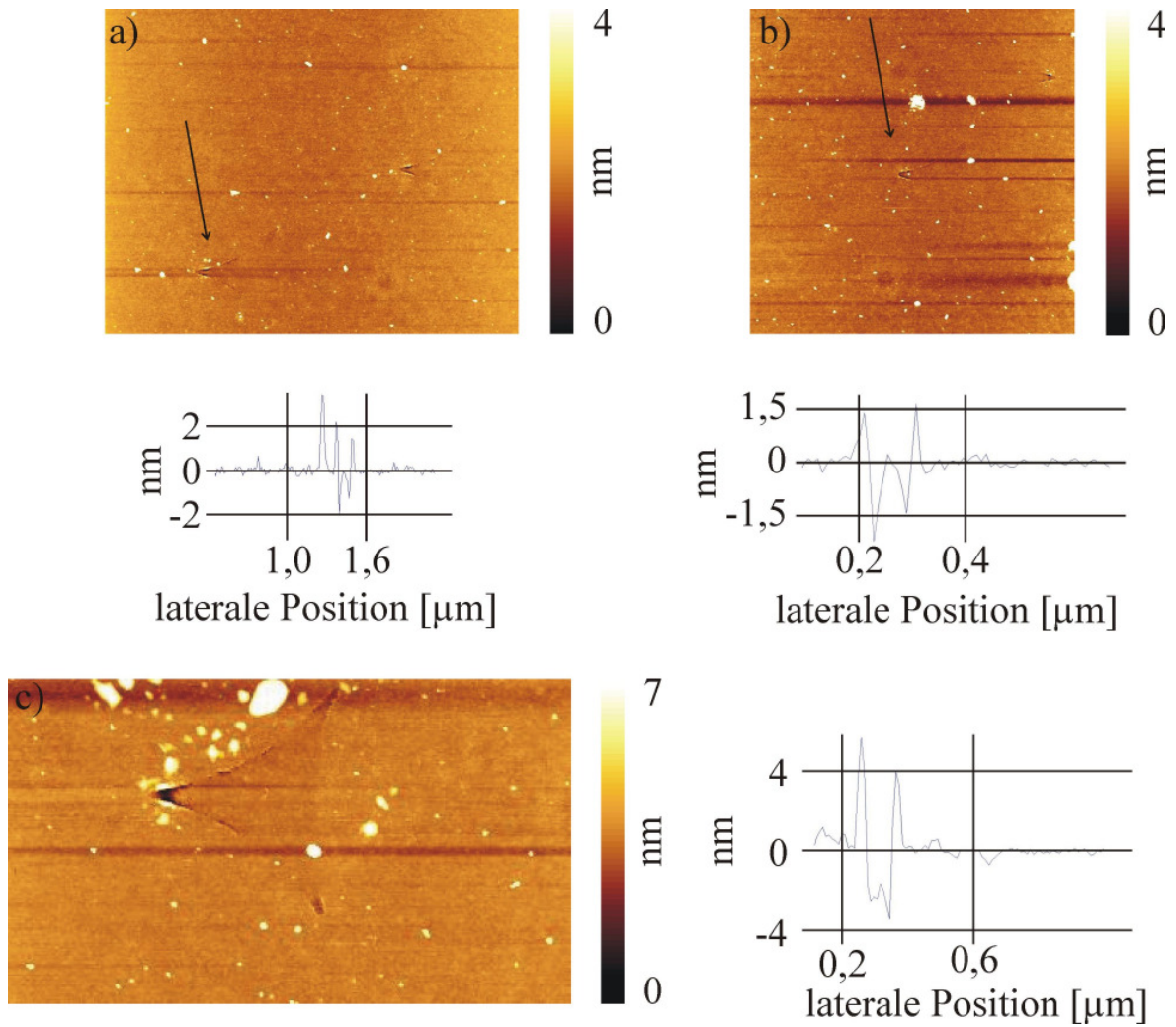


Abbildung 4.35: Abhängigkeit der Lochtiefe von der eingestrahnten Laserintensität. a) und b) wurden bei etwa der gleichen Intensität aufgenommen, c) befindet sich ca. $15\mu\text{m}$ näher an der Mitte des der Laserspots. Kantenlänge der Dreiecke $1\mu\text{m}$.

Auch für Dreiecke mit einer kleineren Kantenlänge von 300nm treten die Löcher mit den umgebenden Wällen an der Spitze auf, die sich gegenüber der Dreieckskante befindet, die parallel zur Polarisationsrichtung liegt (Abbildung 4.36). Dies stimmt mit den Bildern (b) und (c) von Abbildung 2.28 überein.

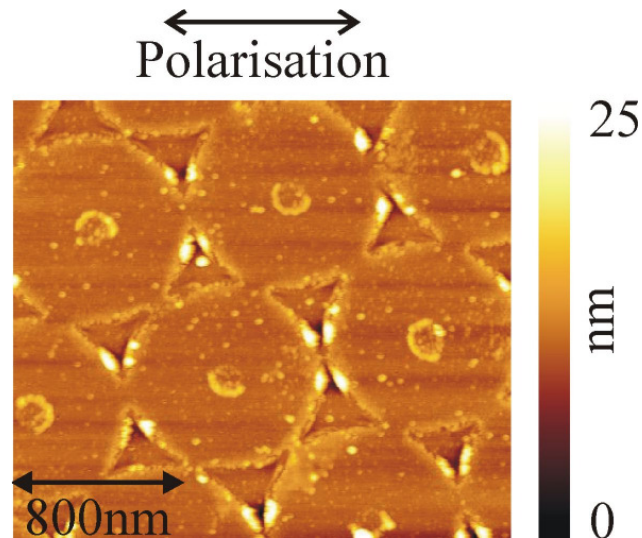


Abbildung 4.36: Nahfeldverteilung für Golddreiecke mit 300nm Kantenlänge.

2. Bereich: Mittlere Kantenlänge ($70\text{nm} < a \leq 220\text{nm}$)

Eine Änderung in der Intensitätsverteilung der Nahfelder ergibt sich für noch kleinere Dreiecke mit einer Kantenlänge von 220nm bzw. 180nm (Abbildung 4.37 links bzw. rechts).

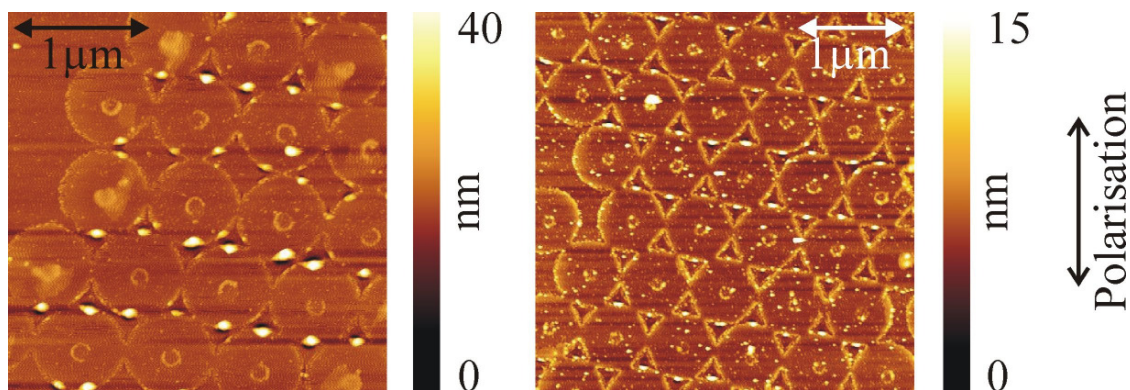


Abbildung 4.37: Nahfeldverteilung für kleine Dreiecke. Links: 220nm Kantenlänge, rechts: 180nm Kantenlänge.

Nun bildet sich mittig an der Kante, die senkrecht zur Polarisationsrichtung liegt, eine Vertiefung mit angrenzender Erhöhung aus. In Abbildung 4.37 links sieht man zudem vier-eckige Strukturen in der Bildmitte. Diese haben die größte Nahfeldüberhöhung an den zwei Ecken, die nicht in Polarisationsrichtung zeigen. Dasselbe Ergebnis hatte man auch in Abbildung 2.27 erhalten. Wird die Polarisation um 90° gedreht und liegt damit parallel zu einer Dreiecks-kante, so entsteht die gleiche Nahfeldverteilung wie sie in Abbildung 4.36 für Dreiecke mit $a=300\text{nm}$ zu sehen ist.

3. Bereich: Kleine Dreiecke ($a \leq 70\text{nm}$)

Für ganz kleine Golddreiecke mit einer Kantenlänge von nur 70nm ergibt sich genau der gegenteilige Fall verglichen mit den großen Dreiecken aus Abbildung 4.31: Nun befindet sich die höchste Intensität des Nahfelds in den Spitzen, die an der Kante entlang der Polarisationsrichtung liegen (Abbildung 4.38).

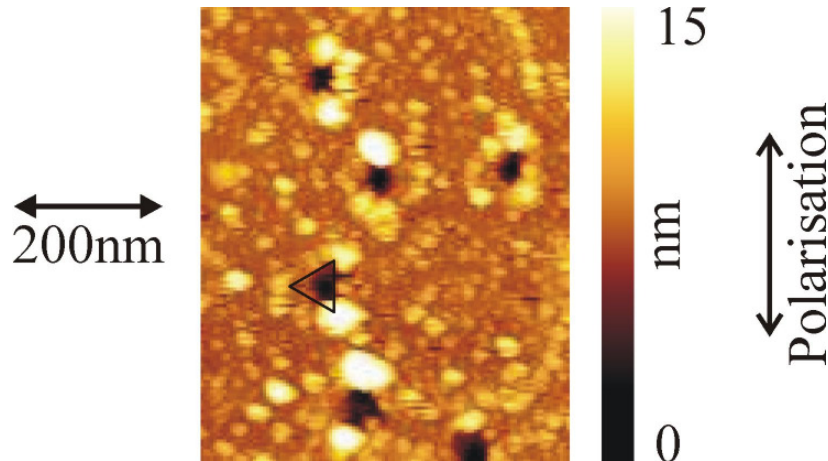


Abbildung 4.38: Nahfeldverteilung für ganz kleine Golddreiecke mit einer Kantenlänge von 70nm. Exemplarisch ist die ursprüngliche Position eines Dreiecks eingezeichnet.

Wie die Berechnungen an dreieckigen Nanodrähten in Abbildung 2.18 bereits gezeigt haben, ergeben sich andere Verteilungen der Feldamplituden bei gleicher Dreiecksgröße für unterschiedliche Wellenlängen. Im Experiment wurde stattdessen die Wellenlänge konstant gehalten ($\lambda=800\text{nm}$) und die Dreiecksgröße verändert, was aber ebenso zu anderen Verteilungen führen sollte und auch geführt hat.

Alle bisher gezeigten Effekte sind unabhängig von einer Variation in der Dreieckshöhe. Üblicherweise wurden die Experimente mit 25-30nm hohen Golddreiecken durchgeführt. Eine Änderung der Dreieckshöhe bis um den Faktor 2 nach oben bringt dieselben Nahfeldeffekte hervor.

Ein Wegfliegen von ganzen Dreiecken wie bei [Hua03, Hua06] beschrieben und in Abbildung 2.25 zu sehen, konnte in diesen Experimenten hier *nie* beobachtet werden. Bei [Hua06] könnte sich ein Wasserfilm auf dem Substrat und unter den Strukturen befinden, der (vgl. Experimente zu Lasercleaning, z.B. [Mos02], [Lan02]) bei der Laserbestrahlung gerade zu einem Abheben der Dreiecke als Ganzes führt.

4.5.2 Einzeldreiecke

In Abbildung 4.39 sieht man neben der Kopplung der Strukturen über ihr Nahfeld noch einen weiteren Effekt: Es kann zu einer Wechselwirkung des eingestrahlt Lichts mit dem gestreuten kommen [Bon07].

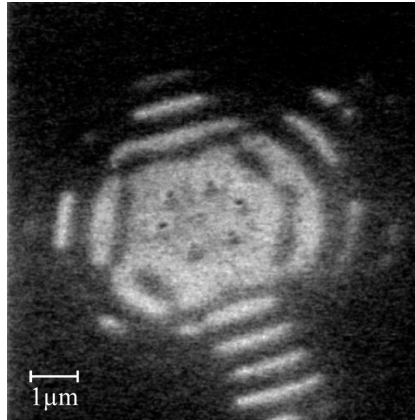


Abbildung 4.39: REM-Bild des Interferenzmusters von 7 sphärischen Partikeln mit 800nm Durchmesser. Laserbestrahlung mit fs-Laser, $\lambda=800\text{nm}$. [Mün01]

Daher könnte man annehmen, dass die Einzeldreiecke andere Nahfeldeffekte zeigen, wenn sie ein paar oder mehrere hundert Nanometer oder gar mehrere Mikrometer weit entfernt voneinander liegen, da sie bei sehr großen Entfernungen weder über ihr Nahfeld noch über andere Wechselwirkungen miteinander koppeln können.

1. Bereich: Große Dreiecke ($a > 300\text{nm}$)

DDA-Simulationen³ mit $\lambda=800\text{nm}$ an Einzeldreiecken (Abbildung 4.40) mit einer Kantenlänge von 480nm zeigen eine genau um 90° gedrehte Nahfeldverteilung zu den Experimenten mit regelmäßigen Anordnungen (Abbildung 4.32). In den Simulationen tritt die höchste Feldverstärkung an der Spitze auf, die gegenüber der Kante liegt, die senkrecht zur Polarisationsrichtung steht (linkes Bild). In diesen Simulationen wird das Siliziumsubstrat berücksichtigt, indem man den Brechungsindex für Gold modifiziert:

$$n_{Au}^{eff} = a \left(\frac{n_{Au}}{n_{Si}} \right) + b \left(\frac{n_{Au}}{n_{Vac}} \right)$$

mit a =Kontaktfläche Dreieck mit Silizium/gesamte Dreiecksoberfläche und $b=1-a$.

Wird die Polarisationsrichtung um 90° im Vergleich zum linken Bild gedreht, entstehen die höchsten Intensitäten an die Spitzen, die entlang dieser Richtung liegen (Abbildung 4.40, rechtes Bild). Zum direkten Vergleich von Experiment und Simulation sind also auch experimentell Einzeldreiecke zu untersuchen, d.h., dass die einzelnen Strukturen einen Abstand von wenigen Mikrometern haben sollten, damit - wie oben bereits beschrieben - Kopplungseffekte keine Rolle spielen.

³ Simulationen für Einzeldreiecke K. Shuford, G.C. Schatz Research Group, Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois

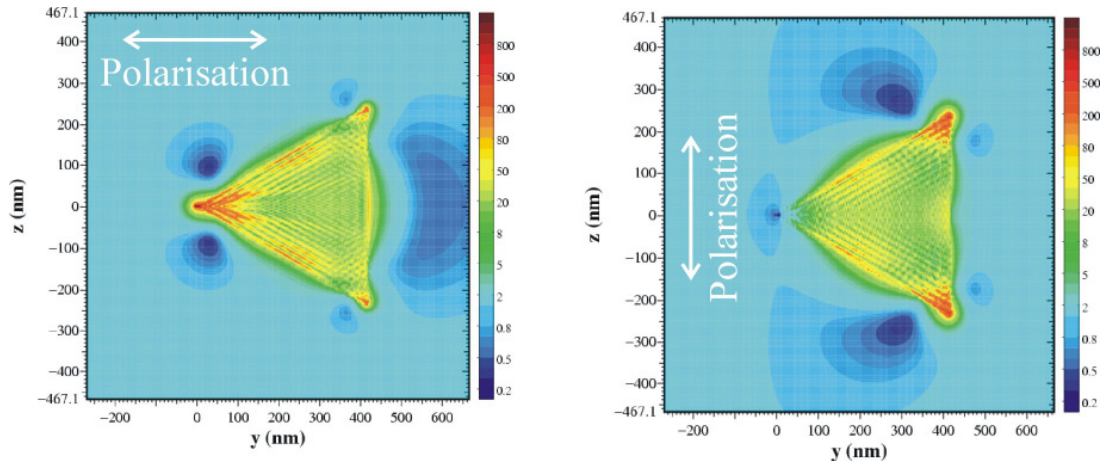


Abbildung 4.40: Nahfeldsimulation für Einzeldreiecke aus Gold mit 480nm Kantenlänge und 30nm Höhe auf einem Siliziumsubstrat. Laserwellenlänge $\lambda=800\text{nm}$. [Bon07]

Betrachtet man nun im Experiment ein einzelnes Dreieck (Abbildung 4.41, $a=1\mu\text{m}$), das mit einer Kante senkrecht zur Polarisationsrichtung liegt, so erkennt man, dass gerade an den Spitzen entlang dieser Kante Löcher mit umgebenden Wällen auftreten. Dies stellt gerade eine um 90° gedrehte Nahfeldverteilung im Vergleich mit den Simulationen dar. Der Abstand dieses Dreiecks zum nächsten Nachbarn beträgt mindestens $5,3\mu\text{m}$. Der exakte Abstand lässt sich nicht feststellen, da sich im gesamten Scanbereich des AFM kein weiteres Dreieck fand. Deshalb kann man lediglich eine untere Grenze angeben. Da dieses Einzeldreieck dieselbe Nahfeldverteilung aufweist wie eines, das weit weniger Abstand zum nächsten Nachbarn hat, kann man davon ausgehen, dass die Kopplung über die Wechselwirkung des eingestrahnten Lichts mit dem gestreuten nicht so langreichweitig ist, um einen Effekt über einige hundert Nanometer zu haben (vergleiche Abbildung 4.39).

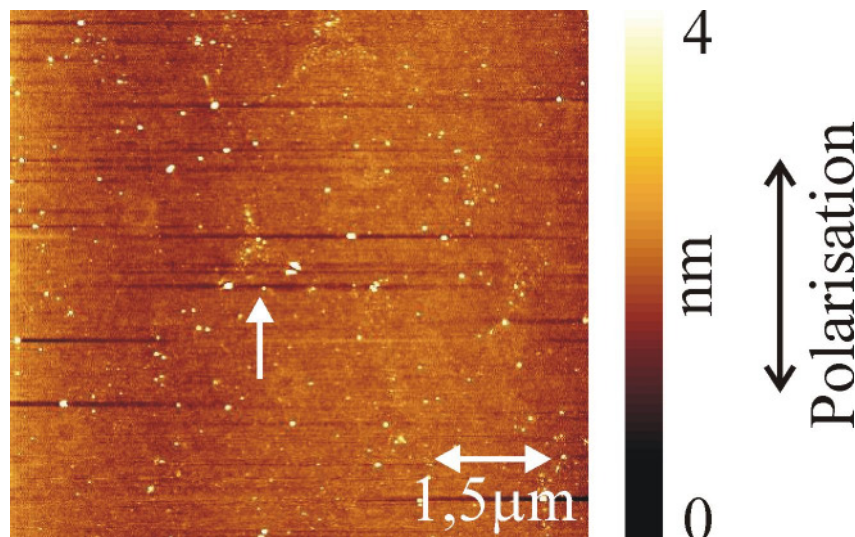


Abbildung 4.41: AFM-Bild eines einzelnen Dreiecks mit Kantenlänge $1\mu\text{m}$. Abstand zum nächsten Nachbarn mindestens $5,3\mu\text{m}$.

Auch etwas kleinere Einzeldreiecke mit einer Kantenlänge wie in den Simulationen ($a=480\text{nm}$) zeigen diese Diskrepanz (Abbildung 4.42) zu den simulierten Intensitätsverteilungen. Im Experiment tritt bei dieser Kantenlänge die stärkste Intensität an der Spitze auf, die gegenüber der Kante liegt, welche sich parallel zur Polarisationsrichtung befindet. An den beiden Spitzen, die entlang dieser Kante liegen, erscheinen bei großer eingestrahelter Laserenergie dann auch Löcher mit umgebenden Erhöhungen.

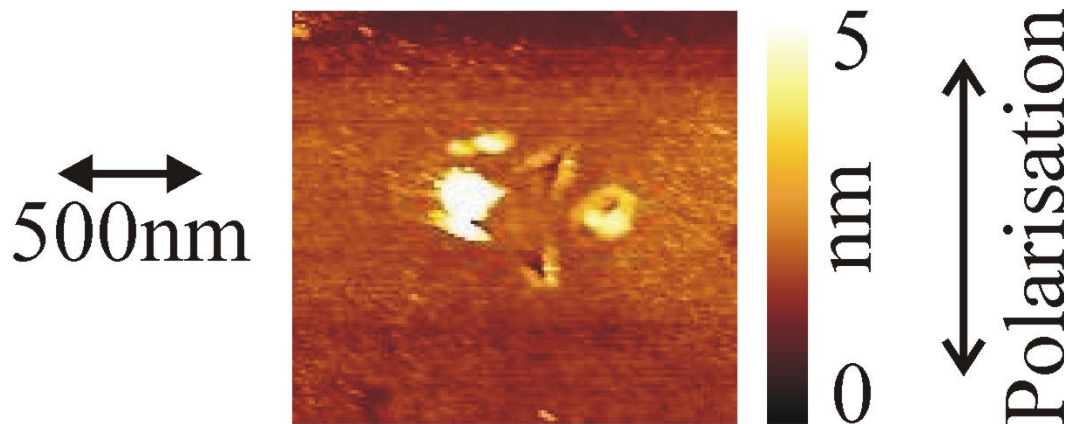


Abbildung 4.42: Dreieck mit 480nm Kantenlänge. Abstand zum nächsten Nachbarn 930nm . Das Loch in der Dreiecksspitze links ist noch durch ablatiertes Material verdeckt.

Auch die Nahfeldverteilung für ein Einzeldreieck (Kantenlänge $1\mu\text{m}$) und für zwei (oder mehrere) direkt nebeneinander liegende Dreiecke weist die 90° -Drehung im Vergleich zu den Simulationen auf, wenn der Abstand der Einzel- oder Zweierstrukturen zum nächsten Nachbarn $2\mu\text{m}$ beträgt (siehe Abbildung 4.43): Ein Loch mit umgebenden Hügeln findet sich in der Spitze, die gegenüber der Kante parallel zur Polarisationsrichtung liegt. Dies wurde für mehrere Dreiecksgrößen verifiziert. Daher kann man auch hieraus schließen, dass die Kopplung über die Wechselwirkung des eingestrahnten Lichts mit dem gestreuten nicht sehr langreichweitig ist, da sich sonst andere Nahfeldverteilungen im Vergleich zum Einzeldreieck ergeben müssten. Außerdem entspricht die Nahfeldverteilung mit ihrer Polarisationsabhängigkeit denen, die für die regelmäßigen Dreiecksanordnungen gefunden wurden (siehe Kapitel 4.5.1).

Eine Erklärung für diese 90° -Drehung gegenüber den Simulationen gibt es bisher nicht. Sowohl im Experiment als auch bei den Berechnungen wurde die Polarisationsrichtung sorgfältig überprüft, um einen systematischen Fehler ausschließen zu können.

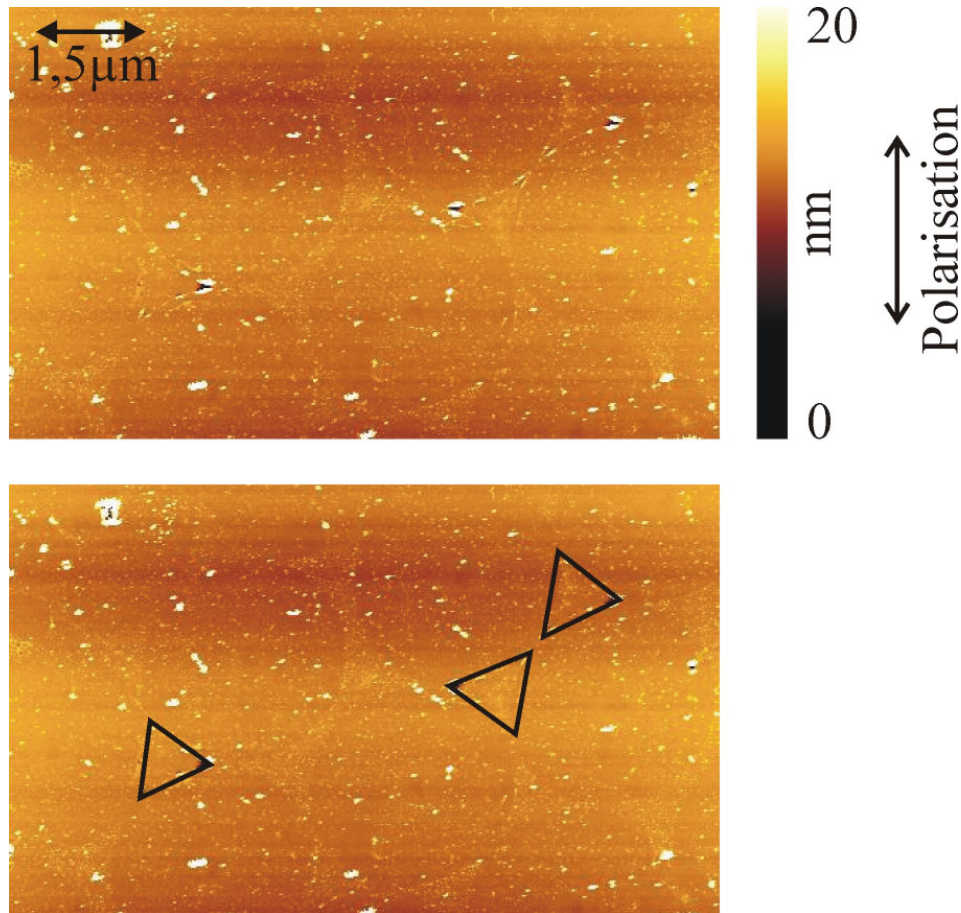


Abbildung 4.43: Nahfeldverteilungen von einem (links im Bild) und zwei (rechts im Bild) Dreiecken mit $1\mu\text{m}$ Kantenlänge. Unten: Position der Dreiecke markiert.

3. Bereich: Kleine Dreiecke ($a \leq 150\text{nm}$)

Die Simulationen zeigen auch für kleinere Dreiecke ($a=240\text{nm}$ bzw. $a=120\text{nm}$) dieselbe Nahfeldverteilung wie in Abbildung 4.40. In der regelmäßigen Anordnung ergibt sich ja für ganz kleine dreieckige Strukturen mit einer Kantenlänge von 70nm (Abbildung 4.38) eine andere Nahfeldverteilung als für die großen Strukturen. Diese Nahfeldverteilung der kleinen Dreiecke stimmt gerade mit den Simulationen überein. Für die Einzeldreiecke zeigt sich diese Übereinstimmung bei $a=150\text{nm}$ (Abbildung 4.44). Die Abstände zum nächsten Nachbarn betragen 500nm (linkes Bild) bzw. 430nm (rechtes Bild).

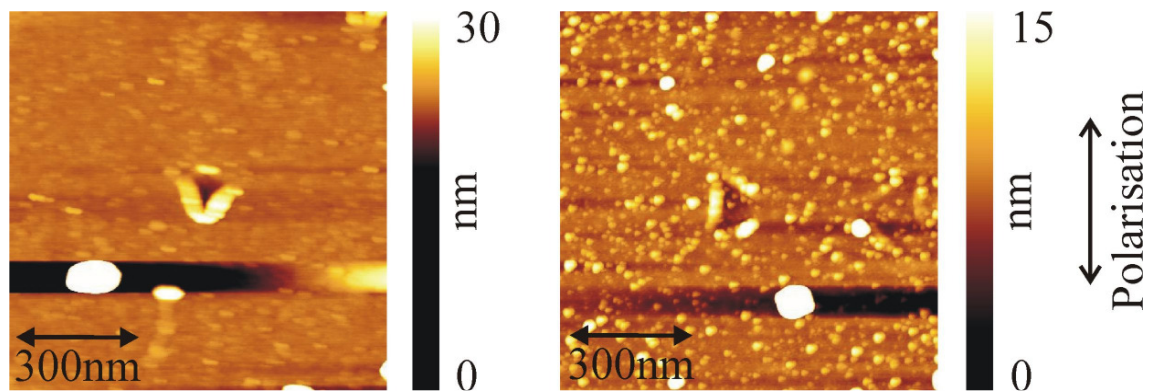


Abbildung 4.44: Einzeldreieck mit 150nm Kantenlänge.

2. Bereich: Mittlere Kantenlänge ($190\text{nm} \leq a \leq 300\text{nm}$)

Im Experiment wurde festgestellt, dass sich der Übergangsbereich zu der 90° -Drehung von 190-300nm Kantenlänge erstreckt (Abbildung 4.45). Hier treten Nahfeldverteilungen auf, die in den Simulationen genauso wenig erscheinen wie die Nahfelder in diesem Kantenlängenbereich der regelmäßig angeordneten Dreiecke (Abbildung 4.37). Die Simulationen weisen unabhängig von der Kantenlänge immer die gleiche Nahfeldverteilung nur mit unterschiedlicher Intensität auf.

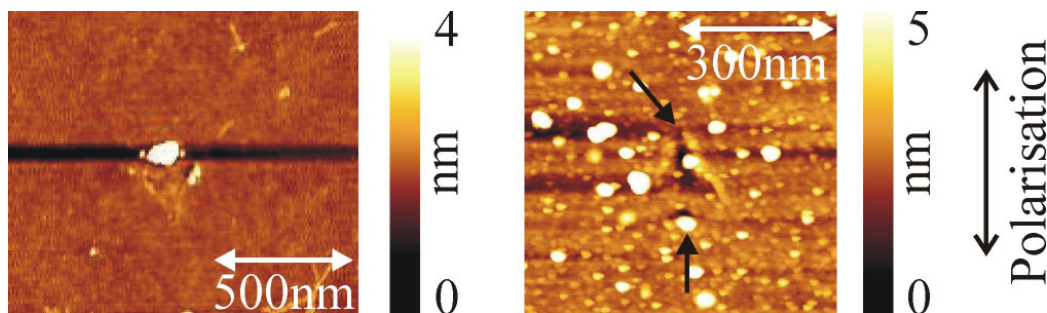


Abbildung 4.45: Einzeldreiecke mit Kantenlänge 230nm (links) und 200nm (rechts).

Für die mittlere Kantenlänge von 190-300nm werden Nahfeldverteilungen im Substrat abgebildet, die die höchste Intensität in der Kantenmitte zeigen, die senkrecht zur Polarisationsrichtung liegt (Abbildung 4.45 links, Abstand zum nächsten Nachbarn $1\mu\text{m}$). Oder es entstehen Löcher und angrenzende Erhöhungen in der Kantenmitte und der gegenüberliegenden Spitze (Abbildung 4.45 rechts, Abstand zum nächsten Nachbarn $1,2\mu\text{m}$). Die hier etwas dreckig erscheinenden Proben wurden zunächst chemischen Reinigungsschritten unterzogen. Leider war eine der verwendeten Chemikalien so verschmutzt, dass die Proben trotz weiterer chemischer und mechanischer Reinigung nicht mehr verwendet werden konnten.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass es sowohl für regelmäßig angeordnete als auch für einzeln liegende Dreiecke einen Kantenlängenbereich (große Dreiecke) gibt, bei dem die Nahfeldeffekte nicht mit den Simulationen übereinstimmen, sondern genau um

90° gedreht sind. Dann folgt ein Bereich (mittlere Dreiecke), in dem Nahfeldverteilungen erscheinen, die bei den Simulationen nicht auftreten, bevor sich bei kleinen Dreiecken die Nahfeldverteilung um 90° zu den großen dreht und mit den Simulationen übereinstimmt. Der Unterschied zwischen einzelnen und regelmäßig angeordneten Dreiecken besteht in der Kantenlängenverteilung des mittleren Bereichs. Bei 300nm sieht in der Anordnung noch alles so aus wie bei den großen Dreiecken, während bei den Einzelstrukturen hier schon der Übergangsbereich beginnt.

4.5.2.1 „Gekippte“ Dreiecke

Ist ein Dreieck nun leicht gekippt, hat also weder eine Kante entlang noch senkrecht zur Polarisationsrichtung, so ist die Nahfeldverteilung eben nicht ganz symmetrisch in den beiden Spitzen entlang einer Kante. Abbildung 4.46 zeigt ein großes Dreieck mit 1,1µm Kantenlänge und einem Abstand von 1,6µm zum nächsten Nachbarn. Rundherum sind die Positionen der Dreiecke zu erkennen, die vor der ns-Laser-Bestrahlung auf dem Substrat lagen. Vermutlich bildet sich beim Aufdampfprozess am Rand der Dreiecke kein geschlossener Goldfilm. Werden die Dreiecke dann mittels Laser-Bestrahlung entfernt, bleibt dieser Rand auf dem Substrat zurück und markiert die ursprüngliche Position der Dreiecke. Um sicherzustellen, dass es sich für diese Experimente um Einzeldreiecke handelt, wird nach der ns-Laserbestrahlung mit dem AFM ein Bereich herausgesucht in dem nur noch einzelne Dreiecke mit dem gewünschten Abstand zum nächsten Nachbarn zu finden sind. Dieser Bereich wird markiert und anschließend mit dem fs-Laser bestrahlt. Dann folgende AFM-Aufnahmen zeigen einerseits Nahfeldverteilungen von Dreiecken, die jeweils den entsprechenden Abstand zueinander haben, und andererseits die oben beschriebenen Positionsmarkierungen aller ursprünglich auf dem Substrat vorhandenen Dreiecke. Abbildung 4.46 ist eine AFM-Aufnahme eines solchen Bereichs: Es ist die Nahfeldverteilung eines großen Dreiecks ($a=1,1\mu\text{m}$) zu sehen (Pfeil), das einen Abstand von 1,6µm zum nächsten Nachbarn aufweist, und bei dem die obere Kante nicht genau senkrecht zur Polarisationsrichtung liegt. Diese Kante ist um ca. 10° zur Senkrechten verkippt.

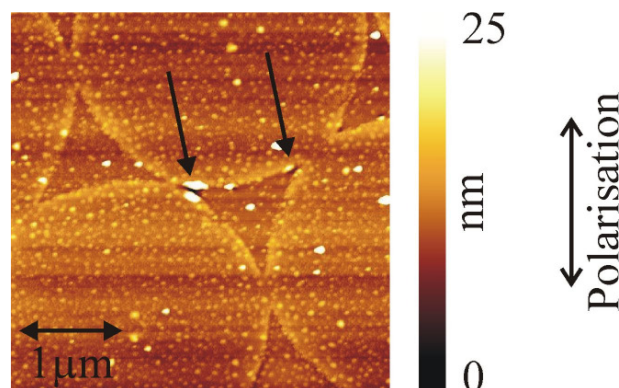


Abbildung 4.46: Golddreieck mit 1,1µm Kantenlänge, obere Kante nicht genau senkrecht zur Polarisationsrichtung.

Es fällt auf, dass die Nahfeldverteilung eine Mischung aus den Verteilungen ist, die sich bei „Kante senkrecht“ und „Kante parallel“ zur Polarisationsrichtung ergeben: Die Spitze, die der fast parallelen Kante gegenüberliegt (links im Bild) zeigt eine starke Vertiefung mit großen Erhöhungen daneben. Die andere Spitze entlang der fast senkrechten Kante (rechts oben) hat eine deutlich kleinere Vertiefung mit weniger hohen Aufwürfen am Rand.

Weiter gilt für die Vertiefungen und damit auch für die Erhöhungen, dass sie von der Energie des eingestrahlten Laserlichts abhängen. Je größer die Energie, desto tiefer das Loch, wie es bereits in Abbildung 4.34 zu sehen war.

Dass offensichtlich eine kleine Verkipfung der Dreiecke zur Polarisationsrichtung eine große Auswirkung auf die Nahfeldverteilung haben kann, zeigt auch Abbildung 4.47.

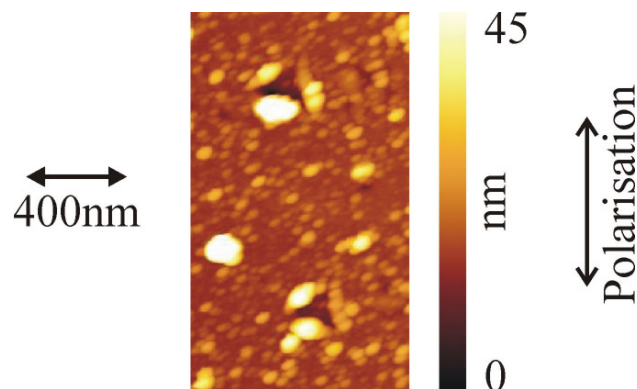


Abbildung 4.47: Zwei Einzeldreiecke mit fast gleicher Orientierung zur Polarisationsrichtung zeigen unterschiedliche Nahfeldverteilungen (Erhöhungen rund um die Dreiecke).

Beide Dreiecke haben fast die gleiche Orientierung zur Polarisationsrichtung des Laserlichts; der Unterschied zwischen den beiden beträgt ca. 3° . Gerade hier scheinen die Intensitätsverteilungen sehr sensitiv auf die Ausrichtung zu reagieren, offensichtlich wurde der Übergangsbereich getroffen. Das obere Dreieck zeigt die Nahfeldverteilung der Dreiecke, die eine Kante senkrecht zu Polarisationsrichtung haben: Die Löcher und Wälle finden sich an der Kante senkrecht zur Polarisationsrichtung. Das untere Dreieck hat das tiefste Loch mit umgebenden Wällen in der Spitze, die sich gegenüber der Kante befindet, die parallel zur Polarisationsrichtung liegt und zeigt damit die Nahfeldverteilung der Dreiecke, die eine Kante parallel zur Polarisationsachse haben. Diese beiden Dreiecke wurden auch mit der ns-Interferenzstreifenmethode hergestellt und sind gerade nächste Nachbarn mit einem Abstand von 600nm.

4.5.2.2 Dreiecke und Kugeln nach ns-Laser-Bestrahlung

Bei der Probenpräparation mittels ns-Interferenzstreifen entstehen drei verschiedene Bereiche auf der Probe: In den Minima der Interferenzstreifen bleiben die Dreiecke unverändert liegen, bei maximaler Intensität schmelzen sie, ziehen sich zu Kugeln zusammen und fliegen weg. Im Übergangsbereich gibt es Stellen, an denen sich die Dreiecke zwar zu Kugeln umgeformt haben, aber nicht wegfliegen konnten.

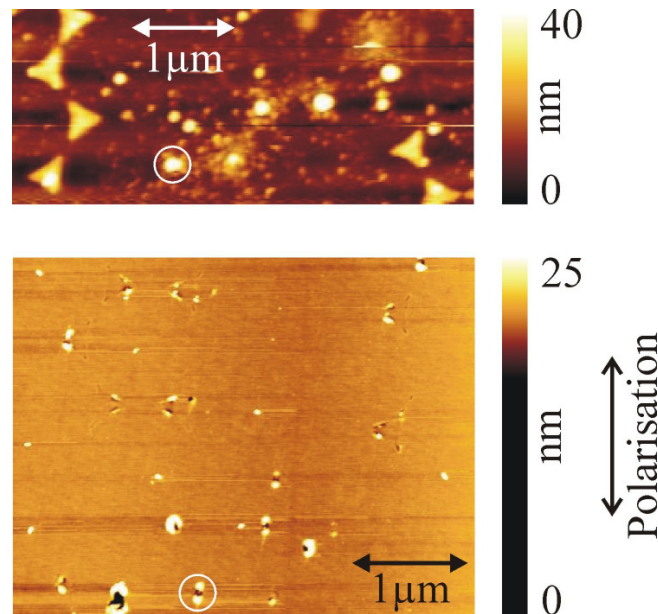


Abbildung 4.48: *Oben: Interferenzstreifenmethode zur Herstellung von Einzeldreiecken, Dreiecke verformen sich zur Kugel. Unten: nach fs-Laserbeschuss, Nahfelder von Dreiecken (obere Bildhälfte) und Kugeln (untere Bildhälfte).*

Dies ist in Abbildung 4.48 oben zu sehen. Rechts und links im Bild liegen unverändert die Dreiecke auf dem Substrat, in der Mitte sind Kugeln an den Stellen, wo vorher Dreiecke lagen, zu erkennen. Eine solche Kugel ist zur Verdeutlichung mit einem Kreis markiert. Das untere Bild zeigt eine solche Probe nach der Bestrahlung mit dem fs-Laser. Es sind sowohl die Löcher zu erkennen, die durch die Nahfelder der Dreiecke - vor allem in der oberen Bildhälfte - ins Substrat eingebracht wurden, als auch die Löcher, die durch die Nahfelder der Kugeln (untere Bildhälfte) entstanden sind. Ein Nahfeld einer Kugel wurde als Beispiel mit einem Kreis markiert.

Hier können Oberflächen also zum ersten Mal mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode gezielt in unterschiedlichen Bereichen, die dicht nebeneinander liegen, mit Löchern verschiedener Form und Tiefe strukturiert werden.

In diesem Kapitel wurden eigene Experimente zu Nahfeldern und ihre Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Für sphärische Partikel wurden frühere, erste Experimente zur Bestrahlung unter einem Winkel fortgeführt und erweitert. Dazu konnten ausführliche Berechnungen mit einem Mie-Programm vorgenommen werden. Eine Variation des Substratmaterials führte zu ganz neuen Effekten: Eine regelmäßige Anordnung von PS-Partikeln auf Glas zeigt nach der Bestrahlung Löcher sowohl unter den Partikeln als auch in den Zwischenräumen. Dabei sind die dreieckigen Löcher der Zwischenräume um 60° gegenüber der Position der Zwischenräume gedreht. Verwendet man einen dünnen PMMA-Film als Substrat, so kommt es durch die Nahfeldüberhöhung der darauf liegenden PS-Partikel zur Blasenbildung. Hierzu sind bisher keine anderen Experimente oder Berechnungen bekannt.

Für kleine Partikelgrößen (ab ca. 50nm Durchmesser) wurden auf Grund der höheren Nahfeldintensitäten Goldkolloide verwendet. Hier konnte die Bestrahlung unter einem Winkel mit anderen Experimenten unter senkrechter Bestrahlung verglichen werden.

Die Nahfeldverteilungen von flachen Strukturen (Scheiben, Stäbchen) zeigen einerseits eine gute Übereinstimmung mit anderen Experimenten und Berechnungen an solchen Strukturen, die allerdings wesentlich kleiner sind. Andererseits treten auch neue Effekte auf, wie z.B. zwei weitere Löcher rund um die Goldscheiben bei Bestrahlung mit höherer Laserintensität.

Die Nahfeldverteilungen der Golddreiecke konnten mittels der verwendeten „optical near-field photography“-Methode - als Ergänzung zu sonstigen Experimenten, die mit dem SNOM durchgeführt werden - auch unter den bestrahlten Strukturen abgebildet werden. Im Vergleich zu DDA-Simulationen scheint sich zunächst eine gute Übereinstimmung zu ergeben. Bei genauerer Betrachtung weisen die Simulationen bei großen Dreiecken aber eine um 90° gedrehte Polarisationsabhängigkeit der Nahfeldverteilungen auf. Außerdem treten im mittleren Kantenlängenbereich im Experiment Nahfeldverteilungen auf, die in den Simulationen nicht erscheinen.

In all den hier durchgeführten Experimenten konnte für verschiedene Strukturformen, die mit dem fs-Laser bestrahlt wurden, die Abhängigkeit der Nahfeldverteilung von der Polarisationsrichtung des Lasers gezeigt werden.

Kapitel 5 Ausblick

Durch die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente konnten nicht nur Fragen insbesondere zum Aussehen von Nahfeldern verschiedenster Nanostrukturen geklärt werden, es entstanden vielmehr auch grundlegende, physikalische Fragen und interessante technische Aufgabenstellungen.

Eine physikalische Fragestellung gilt dem Ablationsprozess der Partikel beim Beschuss mit dem fs-Laser. Bisher wird von einer Plasmazündung unter den Partikeln, ausgelöst durch die Intensitätsüberhöhungen im Nahfeld der Partikel, ausgegangen. Durch das verdampfende Material wird das Partikel von der Oberfläche weggedrückt. Um dies genauer untersuchen zu können, müssten z.B. stroboskopische Aufnahmen vom Ablauf des Ablationsprozesses gemacht werden.

Weiter gibt es neben den Berechnungen zur Kopplung von Nahfeldern noch keine systematischen experimentellen Untersuchungen dieses Phänomens z.B. an dreieckigen Strukturen. Wie die Berechnungen bei [Mat04] zeigen, sollte die stärkste Nahfeldintensität bei zwei sich mit der Spitze zugewandten Dreiecken in der Lücke zwischen diesen auftreten. Um Dreiecke herzustellen, die einen Abstand von nur wenigen Nanometern voneinander haben, kann man z.B. eine Monolage von sphärischen Partikeln unter zwei verschiedenen Winkeln bedampfen. Ein erstes AFM-Bild von so hergestellten Strukturen ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

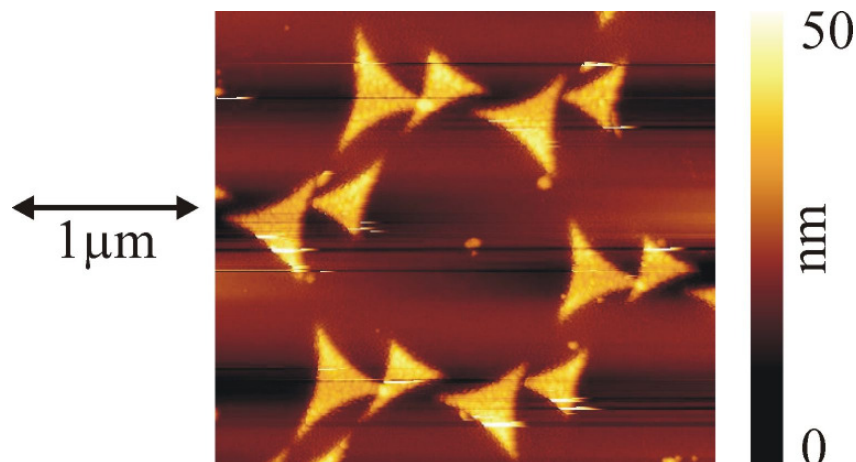


Abbildung 5.1: AFM-Bild Doppeldreiecke aus Gold auf Silizium.

Befindet man sich nun in dem Kantenlängenbereich der die in Abbildung 5.2 dargestellte Nahfeldverteilung zeigt (Vertiefung mit umgebendem Hügel in einer Spitze und der gegenüberliegenden Kantenmitte), so könnte sich eine Kopplung und somit eine starke Erhöhung der Nahfeldintensität ergeben, wenn eine Präparation der Dreiecke so möglich ist, dass die Spitze des einen auf die Kantenmitte des nächsten zeigt.

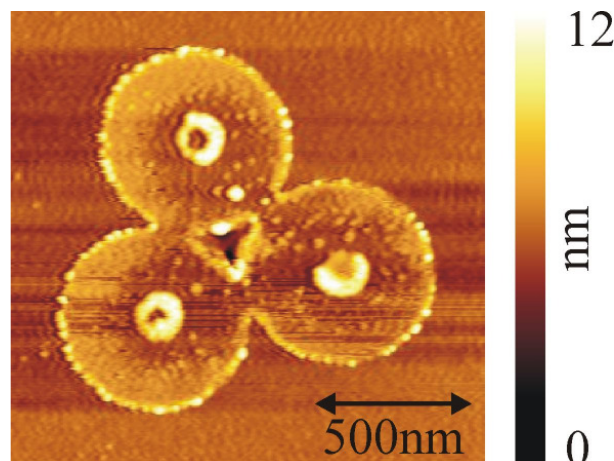


Abbildung 5.2: AFM-Bild Einzeldreieck, Nahfeldverstärkung in der Kantenmitte oben und an der Spitze unten.

Eine mögliche Anwendung dieser Geometrie besteht darin, die auftretenden Kräfte zu nutzen, um z.B. kleine Partikel oder Quantenpunkte in einem Feld anzuordnen und gezielt anzusteuern.

Eine weitere Frage gilt der Drehung des Nahfeldmusters (bei gleicher Polarisierung des einfallenden Laserlichts) von Golddreiecken mit kleiner Kantenlänge zu großen Dreiecken. Die Simulationen an Einzeldreiecken zeigen diese 90°-Drehung nicht.

Im Folgenden sollen exemplarisch noch zwei technische Anwendungen und Aufgabenstellungen für sphärische bzw. stäbchenförmige Strukturen präsentiert werden:

Die Berechnungen für sphärische Partikel hatten bereits gezeigt, dass man für kleine Teilchen mit einem Durchmesser von 50 nm von Polystyrol- auf Goldkolloide übergehen sollte, um die Nahfelder noch in das Siliziumsubstrat abbilden zu können, da die Intensitätsüberhöhungen bei Polystyrolpartikeln zu gering ausfallen. Hier gibt es bisher keinerlei systematische Untersuchungen der Nahfeldverteilungen für Durchmesser von 50 nm und darunter. Eventuell muss dabei auf nicht kommerziell erhältliche Nanopartikel zurückgegriffen werden, da die gekauften in diesem Größenbereich nicht mehr unbedingt als sphärisch angesehen werden können und somit keine einheitlich runden Löcher liefern. Eine Möglichkeit der Herstellung ist der Beschuss von Golddreiecken mit dem ns-Laser. Die Dreiecke werden aufgeschmolzen, formen sich zu Kugeln, fliegen weg und müssen dann im erkalteten Zustand aufgefangen werden. Bestrahlt man dann mit dem fs-Laser, so sollten sich pro Partikel jeweils zwei Löcher in das Substrat einbringen lassen (siehe Kapitel 4.2.5). Damit wäre eine schnelle, großflächige Strukturierung von Substraten mit kleinsten Löchern möglich. In [Ben02] wird eine Technik beschrieben, bei der mittels Nanomachining Lö-

cher mit 10nm Durchmesser in ein Glassubstrat geschrieben werden können. Dies benötigt jedoch mehr Zeit als die Methode mit den Nanopartikeln. Gerade in Chemie und Biologie würden sich interessante Anwendungen für solch kleine Löcher in Membranen ergeben, die z. B. von einem Gemisch nur eine Molekülart passieren lassen dürfen.

Für die stäbchenförmigen Anordnungen existiert noch keine effektive Technik, diese schnell, großflächig und mit beliebigen Seitenverhältnissen herzustellen. Die Methode der Herstellung mittels Bedampfen von gekreuzten TEM-Netzchen muss dazu noch verfeinert werden. Es könnte z.B. noch mit anderen Masken gearbeitet werden, um eine schnellere Herstellung als die über Lithographie-Techniken zu garantieren. Interessant wäre in diesem Zusammenhang eine Stäbchenanordnung, die die in [Kap07] berechnete extreme Verschiebung der $\lambda/2$ -Mode mit einem fs-Laserschuss für verschiedene Seitenverhältnisse experimentell zeigt. Dafür könnte man jeweils Anordnungen von Stäbchen mit gleicher Breite aber abnehmender Länge nebeneinander präparieren. Damit ginge man den umgekehrten Fall wie in [Kap07], indem man nicht die Laserwellenlänge variiert, sondern die Stäbchengeometrie.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Experimente zur Untersuchung von Nahfeldern unterschiedlichster Strukturen auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Um die Nahfeldverteilungen abbilden zu können, bestrahlt man die Strukturen mit einem fs-Laser. Im Gegensatz zu der Bestrahlung mit einem ns-Laser wird hier die Energie so schnell deponiert, dass Wärmediffusion keine Rolle spielt. Nach dem bisherigen gültigen Modell kommt es zur Zündung eines Plasmas unter dem Partikel. Da das Partikel langsamer wegfliegt als das ablatierte Material, wird dieses am Partikel auf das Substrat zurückgestreut und bildet dort Hügel um die entstanden Löcher herum. Die Energie des Femtosekunden-Lasers wird so gewählt, dass die Substratoberfläche abseits der zu untersuchenden Strukturen nicht verändert wird. Die so modifizierte Oberfläche wird mit dem AFM abgebildet. Damit können die Feldverteilungen untersucht werden.

Für alle untersuchten Strukturen zeigt sich eine deutliche Polarisationsabhängigkeit des auftretenden Nahfelds. Systematische Untersuchungen wurden für Dreiecke und Kugeln durchgeführt.

Bei den Dreiecken lassen sich die Nahfeldverteilungen sowohl für eine regelmäßige Anordnung als auch für die Einzeldreiecke in drei Kantenlängenbereiche aufteilen, bei denen jeweils andere, polarisationsabhängige Effekte auftreten. Bei Dreiecken mit *kleiner* Kantenlänge befinden sich die Stellen mit der höchsten Nahfeldintensität in den Spitzen, die sich entlang der Kante befinden, welche parallel zur Polarisationsrichtung liegt. Dies stimmt mit den Simulationen von K. Shuford überein. Im *mittleren* Kantenlängenbereich treten im Experiment Nahfeldverteilungen auf, die von den Simulationen nicht gezeigt, von anderen Experimenten im Prinzip aber bestätigt werden können. Die Dreiecke mit *großer* Kantenlänge zeigen gerade um 90° gedrehte Nahfelder zu denen mit kleiner Kantenlänge und im Vergleich zu den Berechnungen. Dass dies weder auf Kopplungseffekte des Nahfelds von nächsten Nachbarn, noch auf die Wechselwirkung des einfallenden Lichts mit dem gestreuten zurückzuführen ist, konnte über die Abstandsvariation der Einzeldreiecke gezeigt werden.

Bei den sphärischen Partikeln zeigt es sich, dass man für immer kleinere Durchmesser von Polystyrol- zu Goldteilchen übergehen muss, da nur diese eine noch genügend hohe Nahfeldintensität aufweisen, um Substratmaterial ablatieren zu können. Hierbei treten nicht mehr ganz runde Löcher im Substrat auf. Dies lässt sich auf eine veränderte Nahfeldverteilung zurückführen, da die verwendeten kleinen Partikel nicht mehr absolut sphärisch sind, wie REM-Aufnahmen zeigen.

Die stäbchenförmigen Strukturen zeigen ebenfalls eine deutliche Polarisationsabhängigkeit des Nahfeldes: Die Vertiefungen und Hügel treten im Substrat immer an den Seiten der Stäbchen auf, die senkrecht zur Polarisationsrichtung liegen. Andere Moden wurden nicht gefunden, was darauf zurückzuführen ist, dass sie entweder mit der verwendeten Laserwellenlänge nicht angeregt werden können, oder so schwach ausfallen, dass sie nicht ins Substrat abgebildet werden können.

Für scheibenförmige Strukturen erhält man im Experiment bei hohen Energiedichten des eingestrahnten Laserlichts vier Vertiefungen rund um die Struktur, wobei die beiden, die entlang der Achse parallel zur Polarisationsrichtung des Lasers liegen, deutlich tiefer sind. Bei niedrigeren Laserenergien treten jeweils nur noch zwei Löcher neben den Scheiben entlang der Achse auf, die parallel zur Polarisationsrichtung liegt. Die anderen beiden, weniger stark ausgeprägten Vertiefungen verschwinden. Dies stimmt mit der Nahfeldverteilung an wesentlich kleineren scheibenförmigen Strukturen bei anderen Experimenten und Berechnungen überein.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Technik lassen sich somit Nanostrukturen herstellen, die in ihrer lateralen Ausdehnung deutlich unter dem Beugungslimit liegen. Weiter ist man über die Strukturen, die das optische Nahfeld in das Substrat gebrannt hat, in der Lage, Details des Nahfeldes abzubilden, die in der Größenordnung von $\lambda/100$ liegen.

Literaturverzeichnis

- [Abb73] E. Abbe, "Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung", Arch. f. mikr. Anat. **9**, 413-468 (1873)
- [Bar02] C. Bartels, "Nahfeldeffekte an Nanostrukturen", Diplomarbeit Universität Konstanz (2002)
- [Bar90] P.W. Barber, S. C. Hill, "Light scattering by particles: Computational methods", World Scientific (1990)
- [Ben02] A. Ben-Yakar, R. L. Byer, "Femtosecond laser machining of fluidic microchannels for miniaturized bioanalytical systems", SPIE proceedings **4637** (2002)
- [Bon07] J. Boneberg, J. König-Birk, H.-J. Münzer, P. Leiderer, K. L. Shuford, G. C. Schatz, "Optical near-fields of triangular nanostructures", Appl. Phys. A **89**, 299-303 (2007)
- [Bur99] F. Burmeister, "Nanolithografie mit kolloidalen Masken", Dissertation Universität Konstanz (1999)
- [Cal02] N. Calander, M. Willander, "Theory of surface-plasmon resonance optical-field enhancement at prolate spheroids", J. Appl. Phys. **92**, 4878-4884 (2002)
- [Chr04] A. Christ, A. Klingenböck, N. Kuster, "Exposition durch körpernahe Sender im Rumpfbereich", Foundation for research on information technologies in society, Arbeitspaket 1 (2004)
- [Cro03] K. B. Crozier, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, C. F. Quate, "Optical antennas: Resonators for local field enhancement", J. Appl. Phys. **94**, 4632-4642 (2003)
- [Dra88] B. T. Draine, "The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphitic grains", Astrophys. J. **333**, 848-872 (1988)
- [Dra94] B. T. Draine, P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations", J. Opt. Soc. Am. A **11** (1994)
- [Fel05] N. Féridj, G. Laurent, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, "Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays", J. Chem. Phys. **123**, 221103 (2005)

- [Fis81] U. Ch. Fischer, H. P. Zingsheim, "Submicroscopic pattern replication with visible light", *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 881-885 (1981)
- [Gon03] M. Goncalves, O. Marti, "Experimental observation of the scattering of light by planar metallic nanoparticles", *New J. Phys.* **5**, 1-14 (2003)
- [Han03] P. Hanarp, M. Käll, D. S. Sutherland, "Properties of short range ordered arrays of nanometer gold disks prepared by colloidal lithography", *J. Phys. Chem. B* **107** (24), 5768-5772 (2003)
- [Hil02] R. Hillenbrand, T. Taubner, F. Keilmann, "Phonon-enhanced light-matter interaction at the nanometre scale", *Nature* **418**, 159-162 (2002)
- [Hoh05] A. Hohenau, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. R. Aussenegg, W. L. Schaich, "Optical near-field of multipolar plasmons of rod-shaped gold nanoparticles", *Europhys. Lett.* **69**, 538-543 (2005)
- [Hua03] S. M. Huang, M. H. Hong, B. Lukiyanchuk, T. C. Chong, "Nanostructures fabricated on metal surfaces assisted by laser with optical near-field effects", *Appl. Phys. A* **77**, 293-296 (2003)
- [Hua06] W. Huang, W. Qian, M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles propulsion from surface fueled by absorption of femtosecond laser pulse at their surface plasmon resonance", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006)
- [Hub05] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S. Chang, S. Gray, G. Wiederrecht, G. Schatz, "Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures", *Nano Letters* **5**, 615-619 (2005)
- [Kap07] R. Kappeler, D. Erni, C. Xudong, L. Novotny, "Field computations of optical antennas", *J. Comp. Theo. Nanosci.* **4**, 686-691 (2007)
- [Kaw02] S. Kawata, K. Tanaka, N. Takahashi, "Electromagnetism theory and analysis for near-field nano-optics", in *Nano-Optics* (Eds.: S. Kawata, M. Ohtsu, M. Irie), Springer-Verlag, 35-59 (2002)
- [Ker70] W. Kern, D. A. Puotinen, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology", *RCA Review* **31**, 187-206 (1970)
- [Ker90] W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology", *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1887-1892 (1990)
- [Kik02a] P. G. Kik, S. A. Maier, H. A. Atwater, "Plasmon printing - a new approach to near-field lithography", *MRS Proc.* **705** (2002)
- [Kik02b] P. G. Kik, A. L. Martin, S. A. Maier, H. A. Atwater, "Metal nanoparticle arrays for near field optical lithography", *Proc. SPIE* (2002)

- [Kot01a] J. Kottmann, O. Martin, D. Smith, S. Schultz, "Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section", *Phys. Rev. B* **64**, 235402 (2001)
- [Kot01b] J. Kottmann, O. Martin, D. Smith, S. Schultz, "Dramatic localized electromagnetic enhancement in plasmon resonant nanowires", *Chem. Phys. Let.* **341**, 1-6 (2001)
- [Kru02] J. T. Krug II, E. J. Sánchez, X. Sunney Xie, "Design of near-field optical probes with optimal field enhancement by finite difference time domain electromagnetic simulation", *J. Chem. Phys.* **116**, 10895-10901 (2002)
- [Lac97] T. Lacoste, "Optische Rasternahfeld-Mikroskopie mit Polarisationskontrast", Inauguraldissertation Universität Basel (1997)
- [Lan02] F. Lang, "Steam laser cleaning von Siliziumwafern", Diplomarbeit Universität Konstanz (2002)
- [Lei04] P. Leiderer, C. Bartels, J. König-Birk, M. Mosbacher, J. Boneberg, "Imaging optical near-fields of nanostructures", *Appl. Phys. Let.* **85**, 5370-5372 (2004)
- [Lew84] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. Muray, "Development of a 500 Å spatial resolution light microscope", *Ultramicrosc.* **13**, 227-232 (1984)
- [Liz06] L. M. Liz-Marzan, "Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles", *Langmuir* **22**, 32-41 (2006)
- [Maa02] H.-J. Maas, A. Naber, H. Fuchs, U. C. Fischer, J. C. Weeber, A. Dereux, "Imaging of photonic nanopatterns by scanning near-field optical microscopy", *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1295-1300 (2002)
- [Maa03] H.-J. Maas, J. Heimel, H. Fuchs, U. C. Fischer, J. C. Weeber, A. Dereux, "Photonic nanopatterns of gold nanostructures indicate the excitation of surface plasmon modes of a wavelength of 50-100nm by scanning near-field optical microscopy", *J. Microsc.* **209**, 241-248 (2003)
- [Mar95] O.J.F. Martin, C. Girard, A. Dereux, "Generalized field propagator for electromagnetic scattering and light confinement", *Physical Review Letters* **74** (1995)
- [Mat04] T. Matsumoto, T. Shimano, H. Saga, H. Sudeka, M. Kiguchi, "Highly efficient probe with a wedge-shaped metallic plate for high density near-field optical recording", *J. Appl. Phys.* **95**, 3901-3906 (2004)
- [MgF2] TEM-Technologie München, http://www.tem-technologie.de/index13-1-1_de.html

- [Mic95] R. Micheletto, H. Fukuda, M. Ohtsu, "A simple method for the production of a two-dimensional, ordered array of small latex particles", *Langmuir* **11**, 3333-3336 (1995)
- [Mie08] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Annalen der Physik* **330** (3), 377-445 (1908)
- [Mil05] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, "Observation of a quadrupole plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5312-5313 (2005)
- [Mos01] M. Mosbacher, H.-J. Münzer, J. Zimmermann, J. Solis, J. Boneberg, P. Leiderer, "Optical field enhancement effects in laser-assisted particle removal", *Appl. Phys. A* **72**, 41-44 (2001)
- [Mos02] M. Mosbacher, M. Bertsch, H.-J. Münzer, V. Dobler, B.-U. Runge, D. Bäuerle, J. Boneberg, P. Leiderer, "Laser cleaning of silicon wafers: Mechanisms and efficiencies", *Proc. SPIE* **4426**, 308-314 (2002)
- [Mün01] H.-J. Münzer, "Laserinduzierte Nanostrukturierung von Oberflächen", Dissertation Universität Konstanz (2001)
- [Ned06] N. Nedyalkov, T. Sakai, T. Miyanishi, M. Obara, "Near field properties in the vicinity of gold nanoparticles placed on various substrates for precise nanostructuring", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (23), 5037-5042 (2006)
- [Ned07] N. Nedyalkov, T. Sakai, T. Miyanishi, M. Obara, "Near field distribution in two dimensionally arrayed gold nanoparticles on platinum substrate", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 123106 (2007)
- [Nol04] W. Nolting, "Grundkurs Theoretische Physik 3 Elektrodynamik", 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin (2004)
- [Oht04] M. Ohtsu, K. Kobayashi, "Optical near fields", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004)
- [Pie95] G. J. Pietsch, "Hydrogen an Si: Ubiquitous surface termination after wet-chemical processing", *Appl. Phys. A* **60**, 347-363 (1995)
- [Poh01] D. W. Pohl, "Near-field optics and the surface plasmon polaritons", in *Near-field optics and surface plasmon polaritons*, Topics in applied physics (Eds.: S. Kawata), Springer Verlag **81**, 1-13 (2001)
- [Poh84] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, "Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$ ", *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651-653 (1984)
- [Qui98] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, "Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles", *Opt. Lett.* **23** (1998)

- [Rak97] S. Rakers, L. F. Chi, H. Fuchs, "Influence of the evaporation rate on the packing order of polydisperse latex monofilms", *Langmuir* **13**, 7121-7124 (1997)
- [Ras05] G. Raschke, "Molekulare erkennung mit einzelnen Gold-Nanopartikeln", Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München (2005)
- [Rec03] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, "Optical properties of two interacting gold nanoparticles", *Opt. Com.* **220**, 137-141 (2003)
- [Rie07] S. Riedel, "Nanostrukturierung mittels gepulster Laserinterferenz", Diplomarbeit Universität Konstanz (2007)
- [Roc03] C. Rockstuhl, M. G. Salt, H. P. Herzig, "Application of the boundary-element method to the interaction of light with single and coupled metallic nanoparticles", *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 1969-1973 (2003)
- [Sak07] T. Sakai, N. Nedyalkov, M. Obara, "Positive and negative nanohole-fabrication on glass surface by femtosecond laser with template of polystyrene particle array", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (7), 2102-2107 (2007)
- [Sau04] T. K. Sau, C. J. Murphy, "Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (28), 8648-8649 (2004)
- [Sen04] K. Sendur, W. Challener, C. Peng, "Ridge waveguide as a near field aperture for high density data storage", *J. Appl. Phys.* **96**, 2743-2752 (2004)
- [Syn28] E. H. Synge, "A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region", *The London, Edinburgh and Dublin Phil. Mag. and J. of Sci.* **6** (1928)
- [Wat01] O. Watanabe, T. Ikawa, M. Hasegawa, M. Tsuchimori, Y. Kawata, "Nanofabrication induced by near-field exposure from a nanosecond laser pulse", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1366-1368 (2001)
- [Yee66] K. S. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media", *IEEE transactions on antennas and propagation* **14** (1966)
- [Zou05] S. Zou, G. C. Schatz, "Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields", *Chem. Phys. Lett.* **403**, 62-67 (2005)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich

- Prof. Dr. Paul Leiderer für seine Betreuung und die Möglichkeit, meine Dissertation an seinem Lehrstuhl durchzuführen, für die angenehme Atmosphäre dort und für die Freiräume, die er einem bei der Verwirklichung eigener Ideen lässt.
- Prof. Dr. Johannes Boneberg für die Zeit und Mühe, die er aufgebracht hat, um meine Arbeit zu diskutieren, zu kommentieren und mit mir weiterzuentwickeln.
- Prof. Dr. Elke Scheer für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- meinen Kollegen für interessante Anregungen und Diskussionen physikalischer und auch anderer Natur. Namentlich erwähnen möchte ich Pascal Frank, Tobias Geldhauser, Anja Habenicht, Stephen Riedel und Stefan Tibus.
- Dr. Bernd-Uwe Runge für lebhafte Gespräche und Diskussionen und spannende Erlebnisse bei der Betreuung im Anfängerpraktikum.
- Louis Kukk für die schnelle und präzise Anfertigung wichtiger mechanischer Bauteile und für die Gespräche in der Kaffecke und Hans Ballot für die REM-Aufnahmen und die Wartung der Maschinen.
- Stefanie Fischer und Dr. Carmen Schmitt für das Korrekturlesen.
- meinen Eltern und meinem Mann für die Kinderbetreuung, für den Rückhalt, den sie mir gegeben haben, und für ihre Unterstützung in jeglicher Hinsicht.