

**Brechungsindexsensoren  
basierend auf metallischen  
Nanostrukturen - Untersuchung  
der Sensitivität, Anwendung als  
Biosensor und Integration in einen  
kompakten Aufbau**

**Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Andreas Horrer  
aus Tübingen

Tübingen  
2018

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	17.07.2018
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Monika Fleischer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Tilman Schäffer

# *Zusammenfassung*

Universität Tübingen  
Institut für Angewandte Physik

## **Brechungsindexsensoren basierend auf metallischen Nanostrukturen - Untersuchung der Sensitivität, Anwendung als Biosensor und Integration in einen kompakten Aufbau**

von Andreas HORRER

In metallischen Nanostrukturen können Elektronen zu kollektiven Schwingungen angeregt werden. Diese Schwingungen werden als lokalisierte Oberflächenplasmonen bezeichnet. Sie weisen eine Resonanzfrequenz auf, welche von Größe, Form und Material der Nanostruktur, sowie deren Umgebung abhängt. Eine Anregung solcher Plasmonen kann beispielsweise durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung geschehen. Für Metalle, wie Gold und Silber liegen die Plasmonenresonanzen im sichtbaren Bereich des Spektrums und können mit gängigen optischen Mikroskopen und Spektrometern untersucht werden. Die Sensitivität der Resonanz auf die Umgebung der Nanostruktur kann für sensorische Anwendungen genutzt werden. So können Änderungen des Brechungsindex des Mediums, in welchem sich die Nanostruktur befindet, durch Resonanzverschiebungen nachgewiesen werden. Da auch die Anlagerung von Biomolekülen den effektiven Brechungsindex in der Umgebung der Nanostrukturen ändert, eignen sie sich für die Anwendung als Biosensor. In dieser Arbeit werden verschiedene Nanostrukturen hergestellt und auf ihre Sensitivität hin untersucht. Dabei werden neben einfachen Strukturgeometrien auch Hybridstrukturen und Gitteranordnungen, welche aus mehreren wechselwirkenden Einzelelementen aufgebaut sind, betrachtet. Die Anwendbarkeit als Biosensor wird mit Hilfe eines Testosteron-Immunassays gezeigt. Dabei erfolgt der Nachweis von Antikörpern aus einer Lösung durch Resonanzverschiebung nach Anbindung an eine spezifische Erkennungsstruktur an den Nanostrukturen. Weiterhin wird ein Ansatz für einen kompakten Aufbau des Sensors verfolgt. Die Nanostrukturen werden dafür auf eine GRIN-Linse aufgebracht, deren Fokusebene direkt auf ihrer Oberfläche liegt. Dadurch können die Strukturen ohne zusätzliche Justage oder weitere teure optische Elemente abgebildet werden. Durch Integration der Linse in eine Mikrofluidikzelle wird die Herstellung von einfach zu handhabenden und kostengünstigen Biosensoren ermöglicht.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1	Elektromagnetismus und Metalle . . . . .	14
2.1.1	Die Grundgleichungen des Elektromagnetismus . . . . .	14
2.1.2	Optische Eigenschaften von Metallen . . . . .	15
2.2	Kollektive Schwingungen von Elektronen in Metallen . . . . .	19
2.2.1	Oberflächenplasmonpolaritonen . . . . .	19
2.2.2	Lokalisierte Oberflächenplasmonen . . . . .	24
2.3	Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen . . . . .	26
2.3.1	Einfluss von Form, Material, Größe und Umgebung des Partikels . . . . .	26
2.3.2	Gekoppelte plasmonische Strukturen . . . . .	32
2.3.3	Gitter aus plasmonischen Nanostrukturen . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>43</b>
3.1	Fabrikation . . . . .	44
3.2	Optische Charakterisierung . . . . .	49
3.3	Simulation . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Plasmonische Hybridstrukturen und Gitter</b>	<b>55</b>
4.1	Vertikale Dimere . . . . .	56
4.1.1	Berechnungen . . . . .	56
4.1.2	Simulation und Experiment . . . . .	59
4.2	Surface Lattice Resonance . . . . .	69
4.2.1	Berechnung . . . . .	69
4.2.2	Simulation und Messung . . . . .	73
<b>5</b>	<b>LSPR-Brechungsindexsensor</b>	<b>79</b>
5.1	Allgemeine Betrachtungen zur Sensitivität auf Brechungsindexänderungen . . . . .	80
5.2	Sensitivität verschiedener Nanostrukturen . . . . .	84
5.2.1	Discs, Rods und Kegel . . . . .	84
5.2.2	Vertikale Dimere . . . . .	92
5.2.3	Surface Lattice Resonance . . . . .	104
5.2.4	Vergleich der Sensitivitäten . . . . .	108
5.3	Testosteron Immunassay . . . . .	110

5.3.1	Messablauf . . . . .	111
5.3.2	Antikörpernachweis . . . . .	114
<b>6</b>	<b>GRIN-Linsen und Nanostrukturen</b>	<b>123</b>
6.1	GRIN-Linsen . . . . .	123
6.2	Nanostrukturen auf der Oberfläche von GRIN-Linsen . . . . .	127
6.2.1	Herstellung der Strukturen . . . . .	127
6.2.2	Untersuchung von Strukturen auf einer GRIN-Linse . . . . .	130
6.2.3	Abbildung der Strukturen durch die GRIN-Linse . . . . .	134
6.3	Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie . . . . .	139
6.3.1	Herstellung der Sensorzelle . . . . .	139
6.3.2	Anwendung als Brechungsindexsensor . . . . .	142
6.3.3	Anwendung als Biosensor mittels eines Testosteron- Immunassays . . . . .	146
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
	<b>Literatur</b>	<b>155</b>

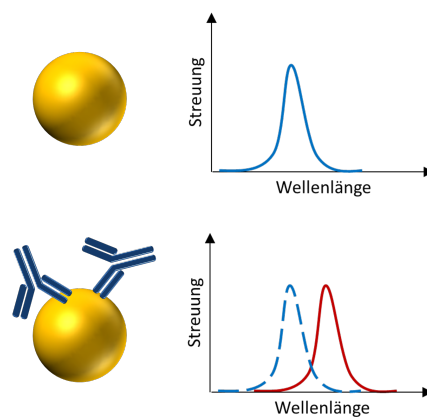
# Kapitel 1

## Einleitung

Metallische Nanostrukturen und deren optische Eigenschaften haben in den letzten Jahrzehnten einiges Aufsehen erregt und sind Teil vieler Forschungsprojekte. Bei ihnen handelt es sich um Strukturen, deren Ausdehnung in allen drei Dimensionen auf Längen im Bereich von 100 nm beschränkt ist. In ihnen können Elektronen zu kollektiven Schwingungen angeregt werden, die ein resonantes Verhalten zeigen. Da die Oszillationen am Ort der Nanostruktur lokalisiert sind,

spricht man von einer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR von engl. localized surface plasmon resonance). Diese Plasmonen können durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden und bilden daher ein interessantes System zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Die spektrale Lage der Resonanz hängt von Material, Geometrie und Größe der Strukturen ab. Für Gold-, Silber- und Kupferpartikel liegt sie typischerweise im sichtbaren Bereich des Spektrums. Durch das Aufkommen neuartiger Methoden zur Herstellung definierter Strukturen in diesem Größenbereich konnten ihre Eigenschaften auch experimentell untersucht werden. So kann beispielsweise durch Verfahren wie der Elektronenstrahlithografie ihre Resonanz durch Variation der genannten Parameter über einen Wellenlängenbereich von mehreren hundert Nanometern angepasst werden.

Für plasmonische Nanostrukturen sind eine Reihe von praktischen Anwendungen denkbar. Die Möglichkeit lokaler Hitzeerzeugung durch eine Anregung der Strukturen mit Laserlicht macht sie für Tumorbehandlungen



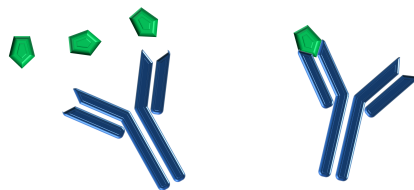
---

Das Bild zeigt das Prinzip eines Biosensors, welcher einen Analyten durch optische Messungen einer Veränderung im Streuspektrum von Gold-Nanopartikeln nachweist.

interessant [Rej+12]. Eine Anpassung ihrer Resonanzwellenlänge durch Variation ihrer Geometrieparameter gestattet es, strukturelle Farben zu erzeugen [Kri+17]. Die Resonanzwellenlänge der Strukturen wird auch vom Medium in ihrer Umgebung beeinflusst. Dies macht solche Strukturen für die Anwendung als Sensor für Veränderungen im Medium in dem sie sich befinden interessant. Diese können beispielsweise durch die Anwesenheit von Biomolekülen hervorgerufen werden.

Solche Sensoren werden in vielen Bereichen wie medizinischer Diagnostik, Umweltüberwachung oder Nahrungsmittelkontrolle für den Nachweis bestimmter biologischer Substanzen benötigt. Dabei kann es sich unter anderem um Antikörper, Gewebezellen oder auch Krankheitserreger handeln. Beispielsweise kann eine kontinuierliche Messung des Glucoseanteils im Blut von Diabetespatienten die Therapie erleichtern [PSC89], die Qualität von Nahrungsmitteln mit Biosensoren zur Überwachung verschiedenster Bestandteile gesichert [Mon+12], oder Verunreinigungen im Trinkwasser nachgewiesen werden [DSM09].

Die jeweils nachzuweisende Substanz wird in diesem Kontext als Analyt bezeichnet. Ein Biosensor ist definiert als ein Gerät, welches Informationen über den Vorgang einer biochemischen Anbindung in ein analytisch verwertbares Signal umwandelt [The+99]. Der prinzipielle Aufbau, auf dem die meisten Biosensoren beruhen, beinhaltet eine spezifische Erkennungsstruktur, beispielsweise einen Biorezeptor, welcher in der Lage ist, den Analyten selektiv zu erkennen und zu binden (siehe Abbildung 1.1). Für praktische Anwendungen ist die Spezifität essentiell, da die untersuchten Proben (z.B. Blut oder Flusswasser) neben dem Analyten viele weitere Stoffe enthalten, die im besten Fall den Biosensor nicht beeinträchtigen sollen. Als weiteren Schritt gilt es, diesen Bindungsvorgang in ein Signal umzuwandeln, welches durch einen Detektor aufgenommen und ausgewertet werden kann.



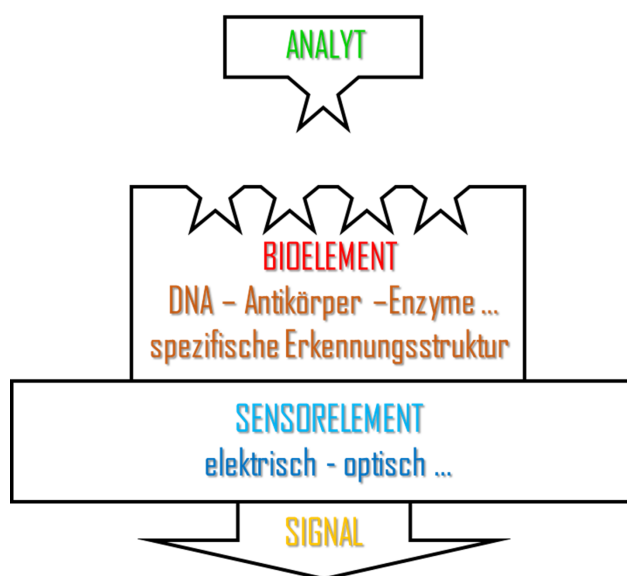
---

ABBILDUNG 1.1: Antigen-Antikörper-Bindungen als Beispiel für eine spezifische Bindung in einem Biosensor.

Biosensoren kann man auf verschiedene Arten klassifizieren. Die gängigsten sind die Einordnung nach dem Bioelement, welches die spezifische Anbindung vermittelt, und die Einordnung nach der Nachweismethode [MK06]. Erstere kann man unter anderem in Antikörper-Antigen-,

Enzym-Substrat- oder komplementäre DNA-DNA-Anbindungen unterteilen [Ali+17], [MSŠ12]. All diese Arten von Reaktionen haben gemeinsam, dass sie zwischen zwei eindeutig bestimmten Partnern ablaufen. Dadurch kann mit einem Nachweis der Reaktionsprodukte auf die Anwesenheit des Analyten geschlossen werden. Für die Nachweismethode eröffnet sich eine Vielzahl an Möglichkeiten und es kommen unterschiedlichste Techniken zum Einsatz. Der schematische Aufbau eines Biosensors ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

Für viele gängige Nachweismethoden wird der Analyt (wahlweise auch dessen Bindungspartner) markiert, bzw. mit einem sogenannten Label versehen. Dies ist dann notwendig, wenn der Analyt selbst mit der verwendeten Messmethode schwer oder gar nicht nachweisbar ist. Die Anforderungen an das Label sind einerseits eine gute Detektierbarkeit und andererseits eine möglichst geringe Beeinträchtigung der Eigenschaften des Analyten. Mithilfe von Labels können auch Messmethoden angewendet werden, die den Analyten nicht direkt nachweisen können, welche aber auf das Label optimiert sind und somit oft hohe Sensitivitäten und niedrige Detektionsgrenzen aufweisen. Häufig werden Moleküle verwendet, die unter bestimmten Bedingungen Licht aussenden. Dies kann z.B. bei den chemischen Reaktionen, die bei der Analytanbindung ablaufen, der Fall sein. Auch Enzyme, die bei der spezifischen Anbindung eine bestimmte chemische Reaktion katalysieren, werden eingesetzt. Sie werden so gewählt, dass die Produkte dieser Reaktion möglichst gut nachgewiesen werden können.



---

ABBILDUNG 1.2: Schema des Aufbaus und der einzelnen Elemente eines Biosensors.

Einige der ersten Biosensoren setzten auf radioaktive Label [Gol75]. In einem Radioimmunassay wird eine bekannte Konzentration an einem radioaktiv markierten Analyt mit der zu untersuchenden Probe vermischt. Nach der spezifischen Reaktion bleibt ein bestimmtes Verhältnis von markierten und unmarkierten Analyten an der Erkennungsstruktur zurück. Über Messung der Radioaktivität kann damit die Analytkonzentration bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode ist ihr sehr geringes Detektionslimit. Die mit der Methode einhergehende mögliche Strahlungsbelastung ist jedoch oft unerwünscht. Ein Verfahren, das auf einem ähnlichen Prinzip basiert, ist ELISA („enzyme-linked immunosorbent assay“). Hierbei wird mit einem Enzym markiert. Bei der Bindung des Analyten wird durch das Enzym eine Reaktion katalysiert, deren Produkte eine Farbänderung in der Lösung nach sich ziehen. Diese kann sehr genau gemessen und dadurch auf die Analytkonzentration geschlossen werden. Ein weiteres Beispiel ist das Markieren mit Labels, welche durch ihre Fluoreszenz detektiert werden können. Diese Methode gehört zu den am weitesten verbreiteten [Gie+06]. Als Labels könne hier beispielsweise fluoreszierende Moleküle oder Quantendots [LZ13] verwendet werden.

Das Markieren von Analyten mit Labels bringt jedoch auch einige Nachteile mit sich. So stellt der Vorgang des Anbringens des Labels einen zusätzlichen Arbeitsschritt dar, der aufwändig und zeitintensiv sein kann. Außerdem können die Eigenschaften des Analyten durch das Label verändert werden, so dass bei der spezifischen Anbindung nur bedingte Aussagen über die Reaktionskinetik gemacht werden können. Aufgrund der guten Detektierbarkeit und hohen Sensitivitäten werden solche Methoden dennoch standardmäßig durchgeführt.

Es gibt jedoch auch eine Vielzahl an Biosensoren, die darauf beruhen, dass der Analyt selbst ein Signal im Sensorsystem hervorruft. Diese Arten von Sensoren kommen ohne Markierung aus und werden daher als „label-free biosensors“ bezeichnet. Der Analyt kann dabei durch verschiedene Eigenschaften wie seine Masse, elektrische Leitfähigkeit, dielektrische Permittivität oder sein Volumen auf das Sensorsystem einwirken. Sehr häufig bestehen solche Sensoren aus einer Oberfläche, über welche eine Lösung, die den Analyten enthält, geleitet wird. Gelingt es, den Analyten an der sensitiven Oberfläche zu immobilisieren, so führt bei diesen Sensoren allein dessen Anwesenheit zu einem Signal. Dies wiederum wird durch vorheriges Anbringen einer spezifischen Erkennungsstruktur an diesen Orten, sogenanntes Funktionalisieren, ermöglicht. Die Änderungen können je nach System auf verschiedene Arten ausgelesen werden. So kann beispielsweise durch Anlagerung von Biomolekülen die elektrische Leitfähigkeit eines Polymers verändert werden, was sich beim Messen eines Stroms bemerkbar macht [GCM02]. Bei einer anderen Methode wird ausgenutzt, dass Biomoleküle

bei einer Anlagerung durch ihre Masse die Eigenfrequenz eines Schwingquarzes [Köß+92] oder Cantilevers [Rai+01] verändern.

Beruhet die Signalverarbeitung des Biosensors auf optischen Methoden, so kann eine sehr hohe Geschwindigkeit beim Auslesen erreicht werden. Dadurch können Analytanbindungen nahezu instantan nachgewiesen werden und auch die Reaktionskinetik der spezifischen Reaktion bei der Anbindung analysiert werden.

Ein Beispiel für einen optischen Sensor ist die reflektometrische Interferenzspektroskopie [Sch+97], [Moh+06]. Die Sensoroberfläche besteht hierbei aus einem Glasplättchen mit aufgebracht dünner Interferenzschicht. Dieses wird mit Weißlicht beleuchtet. Durch mehrfache Reflexion an den Grenzflächen der verschiedenen Schichten entsteht ein Interferenzspektrum. Die spektrale Lage der Interferenzmaxima und -minima ist sehr sensitiv auf Veränderungen an den Schichten. Die Seite des Plättchens mit der Interferenzschicht befindet sich in einer Analytlösung. Eine Anlagerung des Analyten an die Schicht führt zu einer Veränderung der optischen Weglänge und damit der Interferenzbedingung. Sie kann somit durch eine Verschiebung im Interferenzspektrum nachgewiesen werden.

Auch Glasfasern, welche häufig zur Datenübertragung verwendet werden, können als optischer Biosensor benutzt werden [LSM07]. Sie bestehen aus einem Kern und einem Mantel, wobei der Brechungsindex des Mantels etwas kleiner ist als derjenige des Kerns. Dadurch tritt für Licht, welches sich unter genügend kleinen Winkeln im Kern ausbreitet, am Übergang zum Mantel Totalreflexion auf und es wird in der Faser gehalten. Das elektrische Feld im Mantel fällt dabei nach außen hin, senkrecht zur Glasfaser, exponentiell ab. Man nennt dies ein evaneszentes Feld. Für Sensoranwendungen kann der Mantel an einer kleinen Stelle entfernt und beispielsweise durch ein flüssiges Medium ersetzt werden, welches einen Analyten enthält. Wenn sich der Analyt an den Kern anlagert und sich dadurch im evaneszenten Feld befindet, so ändert sich dort der Brechungsindex und die Bedingung der Totalreflexion wird geändert. Leitet man Licht durch die Glasfaser, so kann die Anlagerung durch Messen einer Änderung der Intensität am Ausgang der Glasfaser nachgewiesen werden.

Optischen Sensoren beruhen also darauf, dass Biomoleküle die effektiven dielektrischen Eigenschaften eines Mediums lokal verändern. Daraus folgt eine Änderung der Bedingungen für die dort existierenden elektromagnetischen Felder. Dies kann oft durch Intensitätsänderungen oder spektrale Verschiebung detektiert werden. Eine weitere, sehr verbreitete Art von optischem Sensor beruht auf der Anregung von Oberflächenplasmonen [HYG99]. Die typische Konfiguration für diese Art von Sensor besteht aus einem Glasprisma, auf dessen Oberfläche sich ein dünner Goldfilm (ca. 50 nm) befindet. Die Oberfläche wird durch das Prisma unter Winkeln, die

größer als der kritische Winkel der Totalreflexion sind, mit monochromatischem Licht beleuchtet. Unter einem bestimmten Beleuchtungswinkel beobachtet man dabei eine Verringerung der Intensität des reflektierten Lichts. Dies wird durch die Anregung von kollektiven Elektronenschwingungen an der Oberfläche des Goldfilms verursacht. Man spricht von Oberflächenplasmonenresonanz (SPR von engl. surface plasmon resonance). Da diese nur unter bestimmten Bedingungen angeregt werden können, wird das Licht nur unter einem bestimmten Beleuchtungswinkel absorbiert. Trägt man die reflektierte Intensität über dem Winkel auf, so erhält man an dieser Stelle ein Minimum. Die Lage dieses Minimums ist unter anderem vom Brechungsindex des Mediums über dem Goldfilm abhängig. Ein SPR-Sensor kann daher kleinste Änderungen des Brechungsindex in seiner nahen Umgebung detektieren, wie sie beispielsweise bei der Anlagerung einer Schicht von Biomolekülen auftreten. Die physikalischen Grundlagen für diese Art von Sensor werden in Kapitel 2 beschrieben.

Die Plasmonenresonanz kann man auch über eine Wellenlänge beschreiben. Würde man Weißlicht unter einem festen Winkel einstrahlen, so würde man im Spektrum des reflektierten Lichts ein Minimum bei einer bestimmten Wellenlänge finden. Eine Änderung des Brechungsindex an der Goldschicht hätte eine Verschiebung des Minimums im Spektrum zur Folge. Die Sensitivität von SPR-Sensoren kann als Resonanzwellenlängenverschiebung in Nanometern pro Brechungsindexeinheit (nm/RIU von engl. nanometers per refractive index unit) definiert werden und kann bei mehreren tausend nm/RIU liegen. Bei Biosensoren verändert sich der effektive Brechungsindex durch die Anlagerung von Biomolekülen nur um sehr geringe Werte, je nach Anzahl nur um wenige Hundertstel einer Brechungsindexeinheit oder noch kleinere Werte. Die Auflösung eines SPR-Sensors kann Bereiche von  $10^{-6}$  Brechungsindexeinheiten erreichen [HYG99].

Die Anregung von Oberflächenplasmonen geht mit einer Verstärkung des elektrischen Feldes durch die Elektronenschwingungen in der Nähe der Grenzfläche von Metall zu Dielektrikum einher. Das Nahfeld fällt senkrecht zur Grenzfläche exponentiell ab und hat auf der Seite des Dielektrikums typische Abklinglängen von einigen hundert Nanometern. Es kann zur Verstärkung einiger Prozesse verwendet werden, mit denen man Biomoleküle spezifisch nachweisen kann. So kann man beispielsweise die Fluoreszenz von Biomarkern gezielt verstärken, um das Detektionslimit zu verbessern [Bau+14]. Weiterhin können Streuprozesse an zu untersuchenden Molekülen verstärkt werden. Zu Analyse von Molekülen werden hierbei vor allem oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA) und Ramanstreuung (SERS) angewendet [Osa97], [Kne+97]. Für diese Methoden ist theoretische keine spezifische Erkennungsstruktur nötig, da die Moleküle eindeutig durch ihre Streuspektren nachgewiesen werden können. Jedoch weist nicht jedes Molekül starke Ramanstreuung auf. In solchen Fällen können auch

SERS-Label verwendet werden [Kne+09].

Um die Oberflächenverstärkung weiter zu verbessern, können metallische Nanostrukturen, deren Nahfeld auf noch kleinere Volumina lokalisiert ist, verwendet werden. Wie eingangs erwähnt weisen solche Strukturen bei Anregung mit Licht eine Resonanz auf. In der unmittelbaren Umgebung solcher Strukturen zeigt sich bei Anregung von Plasmonen wie beim Goldfilm eine Verstärkung des elektrischen Feldes, welche im Bereich der Resonanz am größten ist. Die Verstärkung von Ramanstreuung an Gold-Nanokegeln wurde in [Hor+13] untersucht.

Die physikalischen Hintergründe und die grundlegenden Eigenschaften von plasmonischen Nanostrukturen werden in Kapitel 2 beschrieben. Im Vergleich zu Oberflächenplasmonen in ausgedehnten Metallfilmen ist hier keine spezielle Anregungskonfiguration notwendig, sie können direkt mit Licht angeregt werden. Aufgrund der Abhängigkeit ihrer Resonanzwellenlänge von ihrer Umgebung sind sie für den Einsatz als Brechungsindexsensor geeignet. Im Vergleich zu SPR-Sensoren kann man mit einer Oberfläche, welche dicht mit Nanostrukturen besetzt ist, potentiell eine höhere räumliche Auflösung erzielen, da es sich um einzelne Nanostrukturen handelt, die separat ausgelesen werden können.

Typischerweise werden die Nanostrukturen durch optische Untersuchung analysiert. Bei Beleuchtung mit weißem Licht können Spektren der Streuung oder der Extinktion aufgenommen werden, in denen sich die Plasmonenresonanzen durch Peaks abzeichnen. Bei den Nanostrukturen kann es sich im einfachsten Fall um Partikel wie Kugeln oder Ellipsoide handeln. Solche können in Form von Kolloiden in einer Lösung, z.B. durch Reduktion von Tetrachlorogoldsäure, synthetisiert werden [GW07]. Eine weit verbreitete Methode ist die lithografische Herstellung auf einem Substrat. Ein Standardwerkzeug dafür ist die Elektronenstrahlolithografie (EBL von engl. electron beam lithography). Auf diese Weise hergestellte Strukturen haben den Vorteil, dass man ihre Formen und Abstände zueinander mit großer Auflösung definieren kann. Dies ermöglicht ein genaues Einstellen der Resonanzwellenlänge. Kapitel 3 befasst sich mit der Herstellung solcher Strukturen. Auch die Möglichkeiten zur Charakterisierung mittels optischen Messungen und Simulationen werden dort beschrieben.

Erste biosensorische Anwendungen, die auf der Verschiebung der LSPR von plasmonischen Nanopartikeln in Kolloidform basieren, wurden 1998 vorgestellt [Eng98]. Etwas später wurden auch definiert auf einem Substrat hergestellte Strukturen zum Nachweis von Biomolekülen verwendet [Rib+03], [YZVD03]. Dabei wurden ein Biotin-Immunassay bzw. ein Antidinitrophenyl-Immunassay verwendet, um die Möglichkeiten der Methode aufzuzeigen. Seither wurden eine Vielzahl verschiedener Formen und Arten von metallischen Nanostrukturen als Biosensor eingesetzt und untersucht. Es sei auf einige Reviews zum Thema verwiesen [Chu+11], [Dre+12],

[Zha+06], [PK11], [Sep+09], [CSG14], [Est+14].

Ein Ziel bei der Entwicklung von LSPR-Sensoren ist eine möglichst große Sensitivität der Resonanz der Nanostrukturen auf Brechungsindexänderungen. Dies ist erforderlich, um auch geringste Konzentrationen des Analyten aus einer Lösung nachzuweisen. Der Idealfall liegt dabei beim Nachweis von einzelnen Analytbindungen an die Nanostruktur. Dies ist zumindest theoretisch möglich, wie in [May+10] am Beispiel von Nanobipyramiden gezeigt wurde. Der Vorteil dieser speziellen Strukturen liegt im sehr starken Nahfeld, welches an ihren Spitzen konzentriert ist. Ein Anbinden, bzw. Ablösen eines einzelnen Antikörpers an dieser Stelle bewirkt eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge um 0,34 nm.

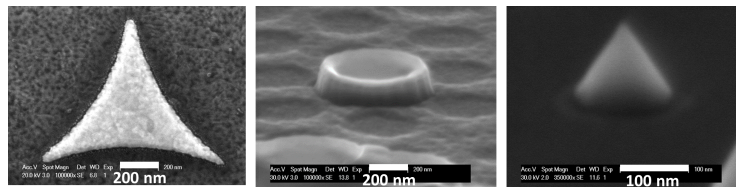


ABBILDUNG 1.3: Rasterelektronenmikroskopabbildungen von metallischen Nanostrukturen mit verschiedenen Geometrien.

Im Vergleich zu SPR-Sensoren haben LSPR-Sensoren eine geringere Sensitivität, wenn sich der Brechungsindex im gesamten Bereich des jeweiligen Nahfelds ändert. Da jedoch die Nahfelder von Plasmonen in Nanostrukturen typischerweise eine viel geringere Reichweite haben als die von ausgedehnten Filmen, können sie bei der Anlagerung von dünnen Schichten (wie im Falle der Anlagerung von Biomolekülen) dennoch vergleichbare Sensitivitäten aufweisen [Kam+15]. Typische Werte für die Sensitivität von plasmonischen Nanostrukturen liegen im Bereich von wenigen hundert nm/RIU. Kapitel 5 dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von verschiedenen Strukturen auf ihre Sensitivität.

Ein weiteres Kriterium für die Güte von LSPR-Sensoren ist die „Figure of Merit“ (FOM). Diese ist definiert als die Sensitivität einer Plasmonenmode auf Brechungsindexänderungen geteilt durch ihre Linienbreite [OS12]. Eine große FOM sorgt dafür, dass man auch kleine Wellenlängenänderungen der Resonanz noch gut unterscheiden kann, was zu einer Verbesserung des Detektionslimits eines Sensors führt. Ein Weg um große FOMs zu erreichen, ist die Herstellung von Strukturen mit besonders scharfen Resonanzen, deren spektrale Linienbreiten im besten Fall nur wenige Nanometer betragen.

Bringt man einzelne Goldnanostrukturen so nah zusammen, dass ihr Abstand innerhalb der Reichweite ihrer Nahfelder liegt, so beeinflussen sich die Plasmonschwingungen der Strukturen gegenseitig und es kommt zur Kopplung [Rec+03]. Dabei kann man teilweise eine starke Verschiebung der

Resonanzen zu längeren Wellenlängen beobachten. Im Hinblick auf Sensoren wurde diese Eigenschaft mit Hilfe von Goldpartikeln in einer Lösung zum Nachweis eines Antikörpers in dieser Lösung verwendet [Ail+09]. Die Goldpartikel wurden dabei so funktionalisiert, dass sie sich in der Lösung zu Aggregaten zusammenschlossen. Die Antikörperanbindung brach diese Bindung auf, was den Abstand der Nanostrukturen zueinander vergrößerte. Dies konnte durch eine farbliche Veränderung von Licht, welches an der Lösung gestreut wurde, detektiert werden.

Hybridsysteme aus mehreren gekoppelten Strukturen erweitern die Möglichkeiten zur Anpassung der Resonanzwellenlänge. Ihre gegenseitige Orientierung und ihr Abstand liefern dafür, neben Geometrie und Material der Einzelstrukturen, weitere Parameter. Solche Hybridstrukturen können sich zudem durch ein besonders starkes Nahfeld im Bereich zwischen den Einzelstrukturen auszeichnen. Wie weiter oben erwähnt, ist dies besonders bei der Detektion von geringen Mengen an Biomolekülen von Vorteil. So wurde bspw. eine Erhöhung der Sensitivität von Dimeren aus Gold-Nanodiscs bei abnehmendem Abstand gezeigt [Aci+09].

Miteinander wechselwirkende Nanostrukturen können durch EBL hergestellt werden. So konnten beispielsweise Nanodiscs zu Dimeren [Nor+04] oder Heptameren [Hen+11] kombiniert werden. Bei der Herstellung mittels EBL sind sehr kleine Abstände im Bereich weniger Nanometer schwer kontrollierbar. Ein weiterer Ansatz, welcher auch in dieser Arbeit verfolgt wurde, liegt darin, die Strukturen bei der Herstellung übereinander zu stapeln und sie dabei durch einen dielektrischen Spacer zu trennen. Auf diese Weise ist der Abstand der Strukturen gut einstellbar. Die Eigenschaften von vertikalen Dimeren als Beispiel eines plasmonischen gekoppelten Systems werden in Kapitel 4 untersucht. Außerdem werden zweidimensionale Gitter solcher Strukturen beschrieben, welche weitere Resonanzen aufweisen, die durch Fernfeldkopplung entstehen.

Bei allen Vorteilen, die LSPR-Sensoren aufzeigen, befinden sie sich jedoch noch immer im Status der Erforschung, und werden somit häufig in aufwändigen und teuren Versuchsaufbauten betrieben. Für die praktische Nutzung von Biosensoren spielen neben einer hohen Sensitivität, einer hohen Spezifität und einer hohen Auslesegeschwindigkeit auch Kriterien wie Kompaktheit und eine komfortable Handhabung eine große Rolle, so dass auch ungeschultes Personal oder private Anwender den Sensor ohne Probleme nutzen können. Große und teure Laborgeräte, die zudem vor jeder Messung aufwändig justiert werden müssen, sind hierfür nicht geeignet. Im Hinblick auf die praktische Anwendung ist es daher von Vorteil, die nötigen Bauelemente durch spezielle Anpassung auf die Anforderungen bezüglich Kosten und geometrischer Dimensionen zu minimieren.

Es gibt beispielsweise einige Versuche zur Konstruktion von einfachen Biosensoren, welche zur Beleuchtung und Messung die Komponenten eines

Smartphones verwenden [Gia+14]. Diese sind naturgemäß sehr einfach in der Handhabung und finden weite Verbreitung. Der Sensor beruht auf der Messung des Reflexionsgrads einer Oberfläche, welcher sich durch die Anlagerung einer dünnen Schicht eines Analyten verändert. Die Probe wurde dabei mit der LED des Smartphones beleuchtet und das reflektierte Licht mit dessen Kamera ausgewertet. Auch ein Sensor basierend auf fluoreszierenden Partikeln [Zhu+11], sowie ein SPR-Sensor, welcher das Display des Smartphones als großflächige Beleuchtung nutzt [Pre+12], wurden entwickelt. In allen Fällen wurde dies durch das Anbringen eines kleinen, kompakten Aufsatzes, in welchen einige optische Komponenten und die zu untersuchende Probe integriert waren, realisiert.

In einem anderen Ansatz für einen kompakten Sensor wurde ein optisches Gitter auf einer Goldschicht hergestellt. Dabei dient das Gitter sowohl zur Kopplung des einfallenden Lichts an die Oberflächenplasmonen, als auch zur Erzeugung eines Spektrums zur Auswertung des Sensorsignals [Pil+09]. Eine bestimmte Wellenlänge der zweiten Beugungsordnung des Gitters koppelt dabei an ein Plasmon und erzeugt dadurch ein Minimum im Spektrum der ersten Beugungsordnung, welche von einer Kamera detektiert wird. In einem anderen Aufbau wurde ein spezielles Prisma zur Kopplung für SPR-Biosensoren benutzt [Che+16a]. Eine parabolische Form ermöglicht eine Variation des Einfallswinkels durch einfaches Verschieben des Prismas. Dies erleichtert durch eine Vereinfachung der Justage die Handhabung des Sensors immens.

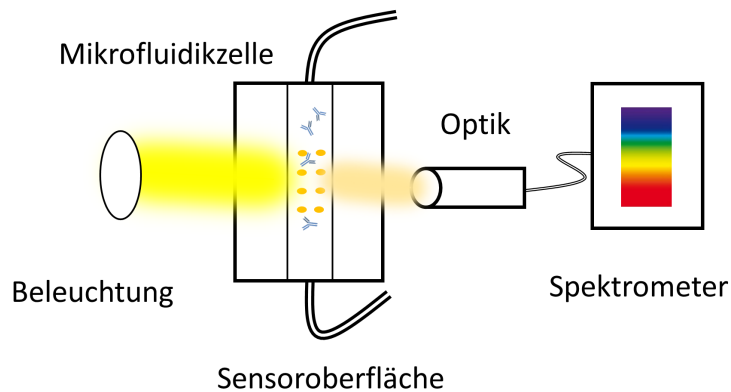


ABBILDUNG 1.4: Schematischer Aufbau eines LSPR-Sensors mit allen benötigten Bauteilen.

Auch für einen LSPR-basierten Sensor ist ein kostengünstiger und kompakter Aufbau denkbar. Die Komponenten, welche für einen LSRP-Sensor benötigt werden, beinhalten eine Lichtquelle, die die sensitiven Strukturen beleuchtet, eine mikrofluidische Messzelle, die den Analyten zur Sensoroberfläche leitet, eine Optik für die gezielte Auswertung der Strukturen und

ein Spektrometer (siehe Abbildung 1.4). Einige Sensoren, die Kompaktheit zum Ziel hatten, wurden bereits konstruiert. So konnte ein LSPR-Sensor, bei dem die Nanostrukturen auf der Oberfläche einer Glasfaser hergestellt wurden, zur Detektion von DNA verwendet werden [Kay+17]. Hierzu wurden die Nanostrukturen mit Weißlicht durch die Glasfaser beleuchtet und das zurückgestreute Licht wiederum ebenfalls durch die Glasfaser zu einem Spektrometer geleitet. Die Optik des Sensors war dadurch sehr kompakt und benötigte keine aufwendige Justage. In einem weiteren Ansatz wurden die zuvor beschriebenen Nanoholearrays als Oberfläche für einen kompakten LSPR-Sensor verwendet [Ram+16]. Beleuchtet wurde mit einer monochromatischen LED. Eine Resonanzverschiebung konnte durch Veränderungen in der Intensität des an der Nanohole-Oberfläche gestreuten Lichts mit einer Kamera detektiert werden. Hierbei wurden also Beleuchtung und Detektor mit kostengünstigen Elementen realisiert.

Allen erwähnten Beispielen für kompakte Sensoraufbauten ist gemein, dass sie eine auf die ein oder andere Art spezielle optische Komponente beinhalten, welche den Aufbau oder die Messung vereinfacht. Im letzten Teil dieser Arbeit wird der Fokus auf die Entwicklung eines kompakten LSPR-Biosensors gelegt. Der Ansatz, dem dabei nachgegangen wird, beruht auf der Verwendung von Linsen, welche ihre fokussierenden Eigenschaften durch einen Brechungsindexgradienten in ihrem Inneren erhalten, sogenannte „gradient index“ (GRIN)-Linsen. Es ist möglich, solche Linsen, im Gegensatz zu konventionellen Linsen, mit planaren Oberflächen herzustellen. Sie können außerdem so gebaut werden, dass ihre Fokusebene direkt auf diesen Oberflächen liegt. Dies führt zu vorteilhaften Eigenschaften in Kombination mit plasmonischen Nanostrukturen. Aufgrund der ebenen Oberflächen eignen sie sich als Substrat für die Strukturen. Diese liegen außerdem direkt in der Fokusebene, wodurch das Justieren des Versuchsaufbaus für diesen Teil wegfällt. Die Linse kann daher direkt als Objektiv in einem mikroskopähnlichen Aufbau verwendet werden. Somit ermöglicht sie eine unkomplizierte Abbildung von Nanostrukturen auf ihrer Oberfläche und deren spektrale Untersuchung für eine Sensoranwendung.

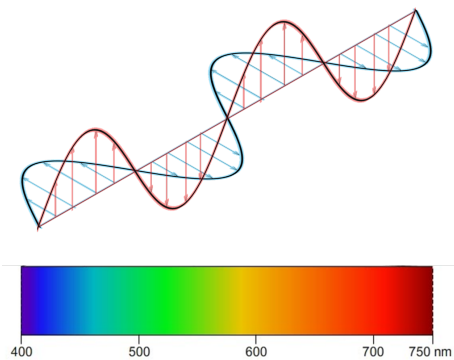
Kapitel 6 beschreibt einen kompakten Sensor, bei welchem eine GRIN-Linse mit Nanostrukturen in eine Mikrofluidikzelle integriert wurde und dessen Anwendungen als Brechungsindex- und als Biosensor.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel soll dazu dienen, einen Überblick über die theoretischen Hintergründe zur Beschreibung von plasmonischen Anregungen zu geben. Da es sich hierbei um ein Phänomen handelt, welches auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im optischen und infraroten Spektralbereich mit Elektronen in einem metallischen oder halbleitenden Festkörper beruht, lohnt es sich zunächst die Grundlagen der Elektrodynamik in Form der Maxwellgleichungen einzuführen. Um Lösungen der Maxwellgleichungen innerhalb von Medien oder an Grenzflächen verschiedener Medien zu finden, benötigt man einen Ausdruck für die dielektrische Funktion dieser Materialien. Im hier interessanten Spektralbereich kann diese für die in dieser Arbeit verwendeten Dielektrika näherungsweise als konstant angenommen werden. Für Metalle liefert ein Modell, welches auf der Beschreibung von Metallen durch Drude basiert, eine gute Näherung. Das Auftreten von Oberflächenplasmonen an Grenzflächen von Metallen und Dielektrika wird beschrieben. Die wellenlängenabhängige Streuung von elektromagnetischer Strahlung an metallischen Nanopartikeln kann durch die Theorie von Gustav Mie exakt berechnet werden. Zum qualitativen Verständnis trägt die quasistatische Näherung, welche für sehr kleine Partikel gilt, bei. Weiterhin wird darauf eingegangen was passiert, wenn sich Nanopartikel nahe beieinander befinden und ihre elektromagnetischen Anregungen in Wechselwirkung treten. Dabei wird einerseits eine Kopplung der Nahfelder und andererseits eine Kopplung durch kollektive Phänomene, wie der Beugung an einem Gitter, betrachtet. Mit Hilfe der Näherung für diskrete Dipole lassen sich Extinktionsspektren solcher Anordnungen berechnen.



Das Bild zeigt das Schema einer elektromagnetischen Welle, sowie den optisch sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

## 2.1 Elektromagnetismus und Metalle

Einige Abschnitte dieses Kapitel orientieren sich an [NH12] und [Mai07].

### 2.1.1 Die Grundgleichungen des Elektromagnetismus

Die fundamentalen Zusammenhänge der Elektrodynamik werden durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein Gleichungssystem bestehend aus vier Gleichungen, welche die elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}$ , die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$  mit der Ladungsdichte  $\rho$  und der elektrischen Stromdichte  $\mathbf{j}$  verknüpfen:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

Dabei sind  $\epsilon_0$  und  $\mu_0$  die Permittivität und die Permeabilität des Vakuums. Der Einfluss von Materie auf die Maxwell-Gleichungen kann durch zusätzliche effektive Felder beschrieben werden, welche als eine effektive makroskopische Auswirkung der einzelnen mikroskopischen Beiträge verstanden werden können. So können die elektrische Flussdichte als  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  und die magnetische Feldstärke als  $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}$  definiert werden. Dabei ist  $\mathbf{P}$  die makroskopische Polarisierung und  $\mathbf{M}$  die makroskopische Magnetisierung, welche als effektive Reaktion von Materialien auf externe Felder verstanden werden können. Die Maxwell-Gleichungen bei Anwesenheit von Materie lauten:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho + \nabla \cdot \mathbf{P} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} - \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

Die Polarisierung und Magnetisierung in Festkörpern können als linear im Bezug auf das externe elektromagnetische Feld angenommen werden. Dies gilt, wenn man Prozesse höherer Ordnung vernachlässigt, welche nur

## 2.1. Elektromagnetismus und Metalle

für sehr starke elektromagnetische Felder auftreten. Für die Polarisation gilt dann:

$$\mathbf{P} = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.1)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor  $\chi_e$ , welcher elektrische Suszeptibilität genannt wird. Die elektrische Flussdichte lässt sich dann dadurch ausdrücken als  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}$ . Dabei wurde  $\epsilon = 1 + \chi_e$  definiert. Diese Größe wird die Permittivität genannt. In einem Medium, in dem eine Polarisation aufgebaut wird, beschreibt sie anschaulich die Durchlässigkeit des Materials für elektrische Felder. Für die magnetischen Felder kann man analog die magnetische Permeabilität definieren, welche durch  $\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu \mu_0}$  gegeben ist.

Für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien und Wellenlängen treten keine magnetischen Effekte auf, und so kann  $\mu = 1$  gesetzt werden. Die entscheidende Größe für die Beschreibung der optischen Eigenschaften bei Wechselwirkung mit Licht ist demnach  $\epsilon$ . Sie ist im Allgemeinen richtungsabhängig und für externe Wechselfelder eine Funktion der Frequenz. Ist sie bekannt, so ist es möglich, die Antwort von Materialien auf optische Anregungen zu bestimmen.

### 2.1.2 Optische Eigenschaften von Metallen

Festkörper kann man als periodische Anordnungen von Atomen in einem Gitter betrachten. Die Lösung für die Energie einer Ladung in einem periodischen Potential liefert die elektronische Bandstruktur, mit deren Hilfe viele Eigenschaften von Festkörpern erklärt werden können. In Abbildung 2.1 a) ist die Bandstruktur von Gold, entnommen aus [Ran+12], dargestellt.

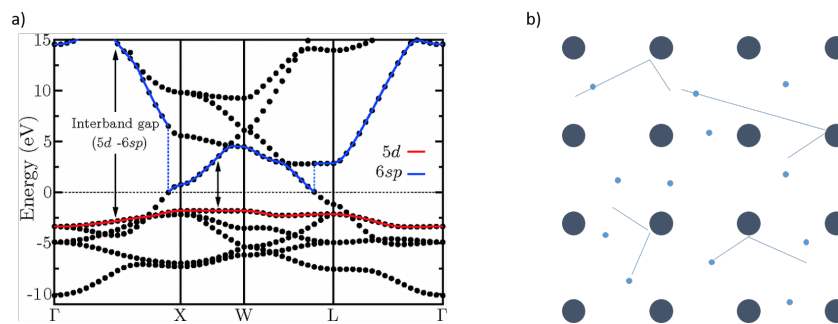


ABBILDUNG 2.1: a) Bandstruktur von Gold, entnommen aus [Ran+12], b) Modell von Drude für freie Elektronen in einem Atomgitter.

Für die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Metallen sind einige Parameter, die man aus der Bandstruktur ableiten kann hilfreich.

Aus der Krümmung eines Bands kann eine effektive Masse für die Elektronen bestimmt werden:

$$m_{eff} = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1} \quad (2.2)$$

mit der Energie  $E(k)$  eines Bandes. Aus dem Verlauf der Bänder kann man die Anzahl der Zustände bei einer bestimmten Energie bestimmen. Zusammen mit der Besetzungswahrscheinlichkeit ergibt sich eine Elektronendichte  $\eta$ . Die Zustände in den Bändern sind bis zu einer bestimmten Energie mit Elektronen besetzt, die man als Fermi-Energie bezeichnet. Die Fermi-Geschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, die man erhält, wenn man die Fermi-Energie mit einer kinetischen Energie von Elektronen gleichsetzt.

Die dielektrische Funktion von Metallen im Frequenzbereich von nahem UV-, sichtbarem und Infrarotlicht ist maßgeblich durch Anregungen der Elektronen im Leitungsband, sowie durch elektronische Bandübergänge bestimmt. Um den Beitrag der näherungsweise freien Elektronen im Leitungsband nachvollziehen zu können, kann man das Modell von Drude für Metalle betrachten.

Dieses Modell beschreibt die Reaktion der Elektronen in Metallen auf ein externes elektromagnetisches Feld. Dazu wird angenommen, dass sich die Elektronen innerhalb eines Gitters von Atomrümpfen mit einer bestimmten Geschwindigkeit frei bewegen können, jedoch immer wieder durch Stöße an diesen abgebremst werden (siehe Abbildung 2.1 b)). Als wählbare Parameter gehen in dieses Modell die mittlere Stoßzeit  $\tau$  zwischen diesen Stößen, die Ladungsträgerdichte  $\eta$ , sowie deren effektive Masse  $m_{eff}$  ein.

Man kann das Modell zur Beschreibung des Verhaltens eines freien Elektronengases anwenden, das durch ein elektromagnetisches Wechselfeld  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  mit der Frequenz  $\omega$  zur Schwingung angeregt wird. Durch Stöße an den Atomrümpfen wird die Schwingung gedämpft. Die Dämpfungskonstante ist durch die Kollisionsfrequenz  $\gamma = \frac{1}{\tau}$  gegeben. Es kann die folgende Bewegungsgleichung aufgestellt werden:

$$\ddot{\mathbf{x}} + \gamma \dot{\mathbf{x}} = -\frac{e}{m_{eff}} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$\mathbf{x}(\omega) = \frac{e}{m_{eff}} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.4)$$

Baut man die Polarisation, die durch die Auslenkung des Elektronengases entsteht, aus den Dipolbeiträgen einzelner Elektronen mit der Dichte  $\eta$

## 2.1. Elektromagnetismus und Metalle

---

auf, so gilt:

$$\mathbf{P} = \eta \mathbf{ex}(\omega) \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen dieses Zusammenhangs in Gleichung 2.1 erhält man einen Ausdruck für die frequenzabhängige dielektrische Funktion:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.6)$$

Dabei ist  $\omega_p = \sqrt{\frac{\eta e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}}$  die Plasmafrequenz, welche durch die Dichte der freien Elektronen  $n$  und deren effektive Masse  $m_{eff}$  für verschiedene Metalle bestimmt ist. Sie ist die Eigenfrequenz der Schwingung der freien Elektronen im jeweiligen Metall. Sie liegt für Gold und Silber bei ca.  $\hbar\omega_p \approx 9$  eV [Ord+83]. Aluminium hat eine höhere Elektronendichte, weshalb die Plasmafrequenz bei einem größeren Wert von ca. 15 eV zu finden ist. Diese Energien liefern für Licht im Vakuum Wellenlängen von ca. 140 nm bzw. ca. 80 nm. Dies bedeutet, dass die freien Elektronen für Energien größer als  $\hbar\omega_p$  die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen und Metallen nicht mehr beeinflussen. Für diese Energien finden jedoch andere Vorgänge, wie elektronische Bandübergänge statt.

Der Beitrag von Elektronen, die sich nicht im Leitungsband befinden, zur dielektrischen Funktion wird im Drude-Lorentz-Modell berücksichtigt. Dazu werden die Elektronen als an den Ort eines Atomrumpfes gebunden angesehen, um welchen sie zu gedämpften Schwingungen angeregt werden können. Dies gilt näherungsweise für die Elektronen in den d-Bändern der Edelmetalle. Zur Beschreibung von Auslenkungen um die Atomrümpfe unter Einfluss eines externen Wechselfeldes dient die Differentialgleichung eines getriebenen, gedämpften, harmonischen Oszillators:

$$\ddot{\mathbf{x}} + \gamma_L \dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x} = \frac{e}{m_{eff,L}} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.7)$$

Dabei ist  $\omega_0$  die Frequenz, welche durch  $\hbar\omega_0$  zur Energie des betrachteten Interbandübergangs passt. Die effektive Masse stimmt im Allgemeinen nicht mit derjenigen der freien Elektronen überein und kann für jedes Band separat berechnet werden. Analog zum Rechenweg im Drude-Modell erhält man für den Beitrag eines Interbandübergangs zur dielektrischen Funktion:

$$\epsilon_{Lorentz}(\omega) = 1 + \frac{\eta_L \gamma_L e^2}{\epsilon_0 m_{eff,L}} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_L \omega} \quad (2.8)$$

Mit Hilfe des Drude- und des Lorentzbeitrags kann die dielektrische Funktion für einige Metalle im optischen und infraroten Wellenlängenbereich in guter Näherung berechnet werden. Für das Beispiel von Gold

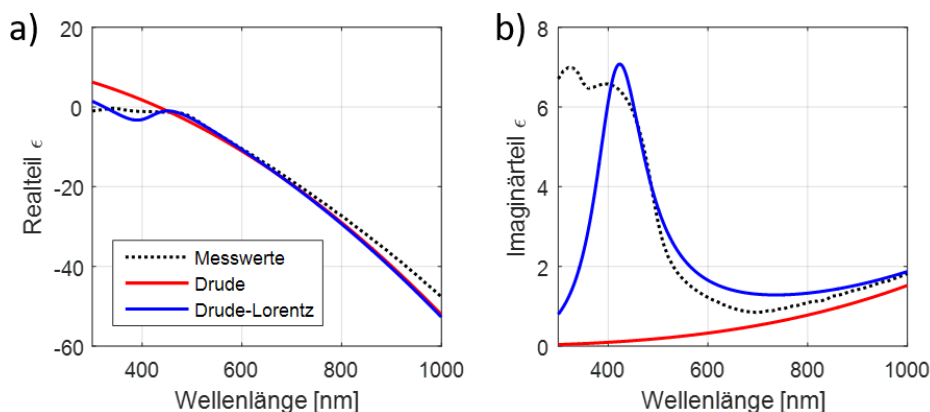


ABBILDUNG 2.2: a) Realteil und b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Gold. Messwerte aus [JC72] (schwarz), nach dem Drude-Modell (rot) und nach dem Drude-Lorentz-Modell (blau)

sind in Abbildung 2.2 die jeweiligen Beiträge von Drude- (rot) und Drude-Lorentz-Modell (blau), sowie Messwerte von Johnson und Christy (schwarz gepunktet) [JC72] zu sehen. Aus den gemessenen Werten des Realteils  $n$  und des Imaginärteils  $k$  des Brechungsindex kann für nichtmagnetische Materialien ( $\mu = 1$ ) mit den Beziehungen  $\epsilon_r = n^2 - k^2$  und  $\epsilon_i = 2nk$  die dielektrische Funktion berechnet werden. Für große Frequenzen geht Gleichung 2.6 gegen 1. In realen Metallen muss man jedoch den Beitrag der gebundenen Elektronen miteinbeziehen. Diese sorgen für einen frequenzunabhängigen dielektrischen Hintergrund, dessen Betrag als  $\epsilon_\infty$  bezeichnet wird. Für große Frequenzen, bei denen der Beitrag der freien Elektronen verschwindend klein wird, geht die dielektrische Funktionen gegen diesen Wert. Er muss daher bei einem Fit des Drude-Modells als Parameter berücksichtigt werden. Für große Wellenlängen verhalten sich die Elektronen in Gold in sehr guter Näherung wie ein freies Elektronengas. Das Drude-Modell liefert daher eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Für Wellenlängen kleiner als 500 nm weichen die Messwerte jedoch stark ab, da hier der Energiebereich für die Bandübergänge von den d-Bändern ins Leitungsband beginnt. Durch Hinzufügen des Terms aus dem Lorentz-Modell nähert sich die berechnete Funktion auch in diesem Bereich den Messwerten an. Für eine noch bessere Übereinstimmung müssten jedoch alle Bandübergänge durch Hinzufügen von weiteren Termen mit der Form von Gleichung 2.8 berücksichtigt werden. Auf die dielektrischen Funktionen weiterer Metalle wird in späteren Abschnitten eingegangen.

## 2.2 Kollektive Schwingungen von Elektronen in Metallen

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt können die Leitungselektronen in metallischen Festkörpern näherungsweise wie ein freies Elektronengas vor einem positiv geladenen Hintergrund von Atomrümpfen behandelt werden. Dieses kann unter gewissen Bedingungen zu kollektiven Schwingungen angeregt werden.

Diese Anregung ist quantisiert und wird als Plasmon bezeichnet. Der Name macht die Analogie zu Schwingungsanregungen in Plasmen deutlich. Zur Abgrenzung von den in den folgenden Abschnitten diskutierten Oberflächenplasmonen und lokalisierten Oberflächenplasmonen spricht man hier auch von Volumen- oder Bulkplasmonen. Für eine theoretische Beschreibung gelten für diese drei Arten jeweils unterschiedliche Randbedingungen für das Lösen der Maxwell-Gleichungen.

Da es sich bei Volumenplasmonen um longitudinale Schwingungen der Elektronendichte handelt, können diese nicht durch Licht, eine transversale elektromagnetische Welle, angeregt werden. Eine Technik, die bei der Untersuchung von Plasmonenenergien angewandt werden kann, ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy, EELS) [Hob+16]. Dabei kann in der Energieverteilung von Elektronen, die ein Metall passiert haben, ein Minimum bei der Plasmaenergie des Metalls festgestellt werden. Dies kommt durch Absorption dieser Elektronen durch Anregung von Plasmonen zustande. Nach theoretischen Vorhersagen weiterer Minima bei kleineren Energien [Rit57] konnten diese in EELS-Spektren bei dünnen Filmen von Aluminium gemessen werden [PS59]. Diese lagen bei 10,3 eV und damit bei ca.  $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$ . Sie wurden der Anregung von Oberflächenplasmonen zugeordnet [SF60].

### 2.2.1 Oberflächenplasmonpolaritonen

Eine Art von Plasmonen sind solche, welche an Grenzflächen von Metallen und Dielektrika auftreten. Genauer gesagt handelt es sich dabei um eine Kopplung zwischen elektromagnetischen Wellen und kollektiven Elektronenschwingungen. Man nennt sie deshalb Oberflächenplasmonpolaritonen (im Folgenden SPP von engl. surface plasmon polariton). Es handelt sich um entlang der Grenzfläche propagierende, longitudinale Schwingungen, deren Feldstärke sowohl ins Metall als auch ins Dielektrikum hinein exponentiell abklingt.

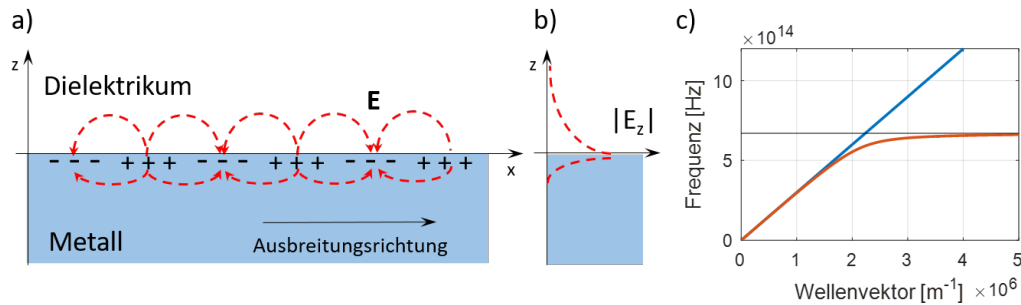


ABBILDUNG 2.3: a) Veranschaulichung der longitudinalen Schwingung und der elektrischen Felder bei Oberflächenplasmonen, b) Betrag der z-Komponenten des elektrischen Feldes, c) Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen (rot).

### Dispersionsrelation

Für die komplexe dielektrische Funktion von Metallen gilt im Folgenden die Schreibweise:

$$\epsilon_M = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (2.9)$$

Für die Beschreibung von Oberflächenplasmonen kann man eine Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum annehmen, welche parallel zur x-y-Ebene liegt. Man kann nun nach Lösungen suchen, welche entlang der Oberfläche propagieren. Man muss dabei die Kontinuität der elektrischen und magnetischen Felder an der Grenzfläche beachten. Unter diesen Randbedingungen kann mit Hilfe der Maxwellgleichungen die Dispersionsrelation der SPP bestimmt werden. Dies kann beispielsweise in [Mai07] nachvollzogen werden. Bei Oberflächenplasmonen handelt es sich um longitudinale, sich entlang der Grenzfläche ausbreitende kollektive Schwingungen von Elektronen. Dies ist in Abbildung 2.3 a) veranschaulicht. In b) ist der Betrag der Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Grenzfläche eingezeichnet. Er fällt in beide Medien exponentiell ab. Die Dispersionsrelation für SPP, welche den Wellenvektor  $k_x$  entlang der Oberfläche mit ihrer Frequenz ins Verhältnis setzt, lautet:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_M \cdot \epsilon_D}{\epsilon_M + \epsilon_D}} \quad (2.10)$$

Dabei ist  $\omega$  die Frequenz einer freien elektromagnetischen Welle und  $\epsilon_D$  die Permittivität des Dielektrikums. Dieser Zusammenhang ist qualitativ in Abbildung 2.3 c) gezeigt (rote Linie). Die lineare Dispersionsrelation für freie elektromagnetische Wellen, für die  $\omega = ck$  gilt, ist ebenfalls dargestellt

## 2.2. Kollektive Schwingungen von Elektronen in Metallen

(blau). Man sieht, dass sich die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen für kleine Wellenzahlen der Lichtlinie annähert und für große Wellenzahlen gegen einen Grenzwert geht. Dieser Grenzwert ist durch  $\omega_{SP} = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_D}$  gegeben.

Setzt man die Messwerte für die dielektrischen Funktionen von Gold und Silber von Johnson und Christy in die Gleichung 2.10 ein, so erhält man die Kurven in Abbildung 2.4 a). Es sind die Lichtlinie (schwarz gestrichelt), sowie die Dispersionsrelationen von Gold (rot) und Silber (blau) für Brechungsindizes von 1 (durchgezogen) und 1,5 (gestrichelt) gezeigt.

Für die Wellenlänge von Oberflächenplasmonen gilt:

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{k_x} = \sqrt{\frac{\epsilon_r + \epsilon_D}{\epsilon_r \cdot \epsilon_D}} \lambda \quad (2.11)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge im Vakuum. Dieser Gleichung kann man entnehmen, dass die Plasmonenwellenlänge kleiner als die Wellenlänge von Licht im Vakuum ist, solange man den Frequenzbereich  $\omega < \omega_{SP}$  betrachtet. Dies ist in Abbildung 2.4 b) für Gold und Silber gezeigt. Der Farbcode entspricht jenem in a).

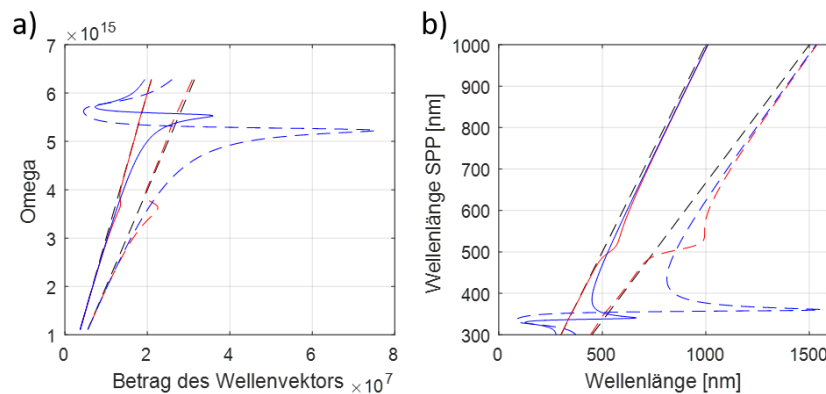


ABBILDUNG 2.4: Dispersionsrelation von SPP berechnet mit den Messwerten von [JC72]. a) Frequenz als Funktion des Wellenvektors, b) Wellenlänge als Funktion der Wellenlänge von Licht im Vakuum.

### Propagationslänge und Eindringtiefe

Die SPP sind in Ausbreitungsrichtung gedämpft durch Verluste im Metall, welche durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktion ausgedrückt sind. Daraus ergibt sich eine endliche Ausbreitungslänge, nach der die Schwingungsamplitude auf  $1/e$  abgefallen ist. Die Propagationslänge kann daher

aus dem Imaginärteil des Wellenvektors aus Gleichung 2.10 gewonnen werden. Dieser ist [Bar06]:

$$k_{x,i} = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_i}{2\epsilon_r^2} \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_D}{\epsilon_r + \epsilon_D} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.12)$$

Die Propagationslänge berechnet sich daraus zu:

$$l_{SPP} = \frac{1}{2k_{x,i}} \quad (2.13)$$

Sie ist in Abbildung 2.5 a) in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen für Grenzflächen von Silber (blau) bzw. Gold (rot) mit Dielektrika mit Brechungsindizes von 1 (durchgezogen) und 1,5 (gestrichelt). Die Propagationslänge wird mit zunehmender Wellenlänge, bedingt durch den Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktionen der Metalle, größer. Man beachte die logarithmische Darstellung der Achse. Der Betrag der Propagationslänge hängt ebenfalls stark vom Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Metalle ab. Dies zeigt sich dadurch, dass Silber aufgrund seines geringeren Imaginärteils eine deutlich größere Propagationslänge aufweist als Gold. Ein größerer Brechungsindex des Dielektrikums hat eine Abnahme der Propagationslänge zur Folge.

Das elektrische Feld der SPP fällt senkrecht zur Grenzfläche exponentiell ab. Um die Eindringtiefe zu bestimmen, kann man die Komponente des Wellenvektors senkrecht zur Grenzfläche sowohl auf der Metallseite, als auch auf der Dielektrikumseite berechnen [NH12]:

$$k_{Metall,z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_r^2}{\epsilon_r + \epsilon_D}} \left[ 1 + i \frac{\epsilon_i}{2\epsilon_r} \right] \quad (2.14)$$

$$k_{Dielektrikum,z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_D^2}{\epsilon_r + \epsilon_D}} \left[ 1 - i \frac{\epsilon_i}{2(\epsilon_r + \epsilon_D)} \right] \quad (2.15)$$

Für die Eindringtiefe wird die Länge berechnet, bei der das Feld auf  $1/e$  abgefallen ist. Dies ist gerade für  $l = 1/2k_z$  der Fall.

Verschiedene Eindringtiefen sind in Abbildung 2.5 b) in Abhängigkeit der Wellenlänge für Grenzflächen von Silber bzw. Gold mit Dielektrika mit Brechungsindizes von 1 und 1,5 aufgetragen. Die Farbcodes sind wie in a). Man sieht, dass die Eindringtiefe in die Metalle im Bereich von etwa 20 nm liegt. Sie hängt in diesem Wellenlängenbereich nur schwach von der Wellenlänge ab. Die Eindringtiefe ins Dielektrikum liegt bei mehreren hundert Nanometern und steigt mit zunehmender Wellenlänge an. Die Unterschiede zwischen Gold und Silber sind für die Eindringtiefen nicht sehr groß. Man sieht jedoch, dass für Silber die Eindringtiefe ins Dielektrikum etwas größer und ins Metall etwas geringer ist als für Gold. Nimmt der Brechungsindex

## 2.2. Kollektive Schwingungen von Elektronen in Metallen

des Dielektrikums zu, so verringern sich die Eindringtiefen sowohl in Metall als auch ins Dielektrikum.

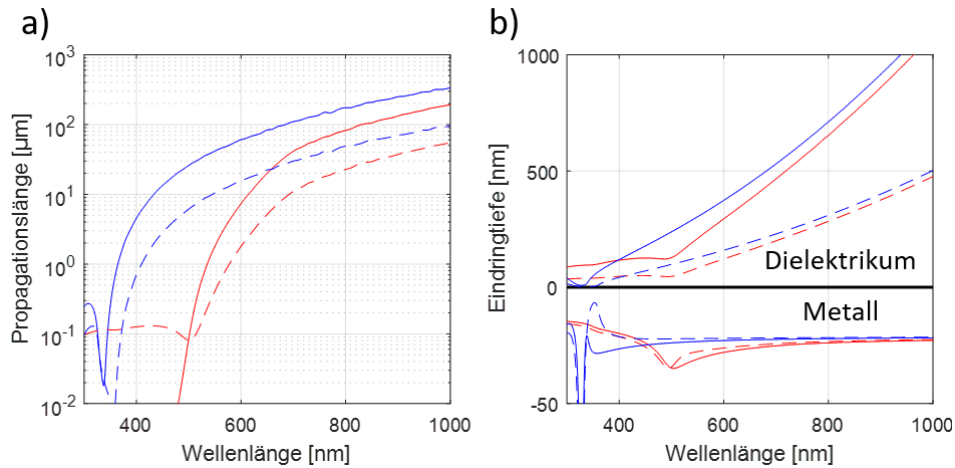


ABBILDUNG 2.5: a) Propagationslänge und b) Eindringtiefe von SPPs an Grenzflächen von Silber (blau) und Gold (rot) zu Dielektrika mit Brechungsindizes von 1 (durchgezogen) und 1,5 (gestrichelt).

### Anregungskonfigurationen

Damit elektromagnetische Wellen an Elektronenschwingungen in Metallen koppeln können müssen sowohl deren Energie als auch deren Impuls übereinstimmen. Dies ist für eine Metalloberfläche, welche aus dem Vakuum beleuchtet wird, nie der Fall. Wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist, schneiden sich die Lichtlinie und die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen nicht. Dies kann jedoch erreicht werden, wenn man den Brechungsindex des Mediums, aus dem beleuchtet wird, erhöht.

Beleuchtet man mit monochromatischem Licht durch ein Glasprisma, so kann unter einem bestimmten Winkel der Wellenvektor des Lichts in x-Richtung den selben Wert annehmen wie der des Oberflächenplasmons. Diese Bedingungen für das Auftreten von SPP kann man wie folgt formulieren:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_D} \sin(\theta) \quad (2.16)$$

Die Anregung durch Prismenkopplung ist in Abbildung 2.6 a) gezeigt.

Eine weitere Möglichkeit, um Licht an Oberflächenplasmonen zu koppeln, ist durch optische Gitter gegeben. Durch Beugung an solch einem Gitter mit der Gitterkonstanten  $g$  kann der Wellenvektor des Lichts eine zusätzliche Komponente in x-Richtung erhalten.

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin(\theta) + \frac{2\pi}{g} \quad (2.17)$$

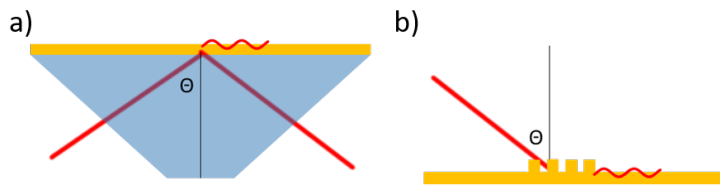


ABBILDUNG 2.6: a) Anregung durch Prisma, b) Anregung durch Gitter

## 2.2.2 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Schränkt man die Ausdehnung des Metallobjekts weiter ein, sodass es in alle Dimensionen klein gegenüber oder vergleichbar mit der Wellenlänge von optischem Licht ist, ändern sich die Anregungseigenschaften.

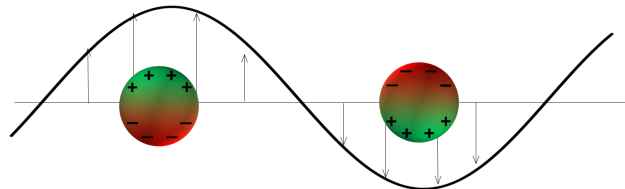


ABBILDUNG 2.7: Schema eines lokalisierten Oberflächenplasmons an einem Gold-Nanopartikel

### Mie-Theorie

Die Mie-Theorie behandelt die exakte elektrodynamische Berechnung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit sphärischen Objekten, deren Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge liegen. Sie kann auch zur Bestimmung des Extinktionsquerschnitts von metallischen Nanopartikeln verwendet werden. Dabei werden die Maxwell-Gleichungen zur Herleitung der elektromagnetischen Felder innerhalb und

außerhalb einer Kugel unter Einhaltung der entsprechenden Randbedingungen verwendet [Mie08]. Die Lösung kann dabei als eine Entwicklung nach den Kugelflächenfunktionen angegeben werden. Man erhält den Extinktionsquerschnitt, welcher in die verschiedenen Multipolbeiträge aufgeteilt ist:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (2.18)$$

Dabei sind  $a_n$  und  $b_n$  Funktionen der Kugelflächenfunktionen. In sie geht auch die Partikelgröße  $x$  und der Brechungsindex des Mediums mit ein.

Mit zunehmendem Durchmesser des Partikels müssen mehr und mehr Ordnungen zur korrekten Beschreibung der Extinktion miteinbezogen werden. Als Grenzwert für sehr kleine Objekte kann man aus der Mie-Theorie die Rayleigh-Streuung ableiten.

### Quasistatische Näherung

Für sehr kleine Partikel kann man das anregende Feld als statisch über den gesamten Partikel annehmen. Dies bedeutet, dass das Feld den gesamten Partikel durchdringt und seine Phase über den gesamten Partikel konstant ist. Durch Lösen des elektrostatischen Problems kommt man zu dem Ergebnis, dass das anregende Feld im Partikel einen Dipol induziert, dessen Betrag proportional zur anregenden Feldstärke ist. Eine einfache Vorstellung erhält man durch folgendes Bild: Die Elektronen werden gegenüber den Atomrümpfen ausgelenkt. Das entstehenden Feld (das Depolarisationsfeld) sorgt für eine Rückstellkraft. Diese sorgt für das Auftreten einer Resonanzfrequenz. Für die Polarisierbarkeit eines sphärischen Partikels erhält man:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \quad (2.19)$$

Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch, wenn man nur die erste Ordnung des aus der Mie-Theorie berechneten Extinktionsquerschnitts in Gleichung 2.18 betrachtet. In dieser Näherung, welche für Partikelradien von ca. 10 nm gilt, ist die Resonanz vom Radius unabhängig und wird allein durch die dielektrischen Funktionen der betrachteten Materialien bestimmt. Für den Streu- und Absorptionsquerschnitt erhält man aus 2.19:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \right|^2 \quad (2.20)$$

$$C_{abs} = k \operatorname{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \operatorname{Im} \left[ \frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \right] \quad (2.21)$$

Man sieht hier, dass die Streuung mit  $a^6$  und die Absorption mit  $a^3$  skaliert. Dies bedeutet, dass für kleine Partikel die Absorption überwiegt, während mit zunehmender Größe die Streuung immer dominanter wird. Bisher ist dabei das Material des Partikels noch nicht spezifiziert, diese Gleichung gilt im Rahmen der Näherungen also auch für Dielektrika. Um die Extinktionseigenschaften metallischer Nanopartikel zu bestimmen, kann man die zuvor erhaltene dielektrische Funktion aus dem Drude-Lorentz Modell für Metalle einsetzen. Für den Extinktionsquerschnitt erhält man [Mai07]:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} V \frac{\epsilon_D^{3/2} \epsilon_i}{[\epsilon_r - 2\epsilon_D]^2 + \epsilon_i^2} \quad (2.22)$$

## 2.3 Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

### 2.3.1 Einfluss von Form, Material, Größe und Umgebung des Partikels

Anhand von einigen Beispielen soll auf die Bedeutung von Gleichung 2.19 eingegangen werden. Anhand diesen Zusammenhangs kann das allgemeine Verhalten der Wellenlänge der Plasmonenresonanz bei Variation von Material, Form und des Brechungsindex der Umgebung anschaulich gezeigt werden. Die Polarisierbarkeit hängt direkt mit dem Streu- und Absorptionsquerschnitt der Nanopartikel zusammen. Eine Resonanz tritt daher bei der Wellenlänge auf, für die gilt  $\epsilon_M = -\chi\epsilon_M$ . Um den Einfluss der Partikelgröße zu berücksichtigen, reicht die quasistatische Näherung nicht aus. Bei für viele Anwendungen von metallischen Nanostrukturen typische Strukturgrößen verlässt man ihren Gültigkeitsbereich und muss weitere Terme bei der Berechnung der Resonanz miteinbeziehen.

#### Material und Form

Einige einfache Zusammenhänge für die Resonanzen von metallischen Nanopartikeln lassen sich anhand von Gleichung 2.22 zeigen. Man kann daran den Einfluss der Form und des Materials eines Partikels ablesen.

Einige berechnete Streuquerschnitte sind in Abbildung 2.8 zu sehen. In a) sind die Realteile der dielektrischen Funktionen für Aluminium (schwarz), Silber (blau), Gold (rot) und Kupfer (grün) abgebildet. Ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist die Gerade für die Resonanzbedingung (schwarz gestrichelt), wenn sich das Partikel in einem Dielektrikum mit Brechungsindex  $n = 3$  befindet. Diese liegt nach Gleichung 2.22 bei einem Wert von  $\epsilon_r = -2 \cdot n^2 = -18$ . Die Schnittpunkte mit den dielektrischen Funktionen der

### 2.3. Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

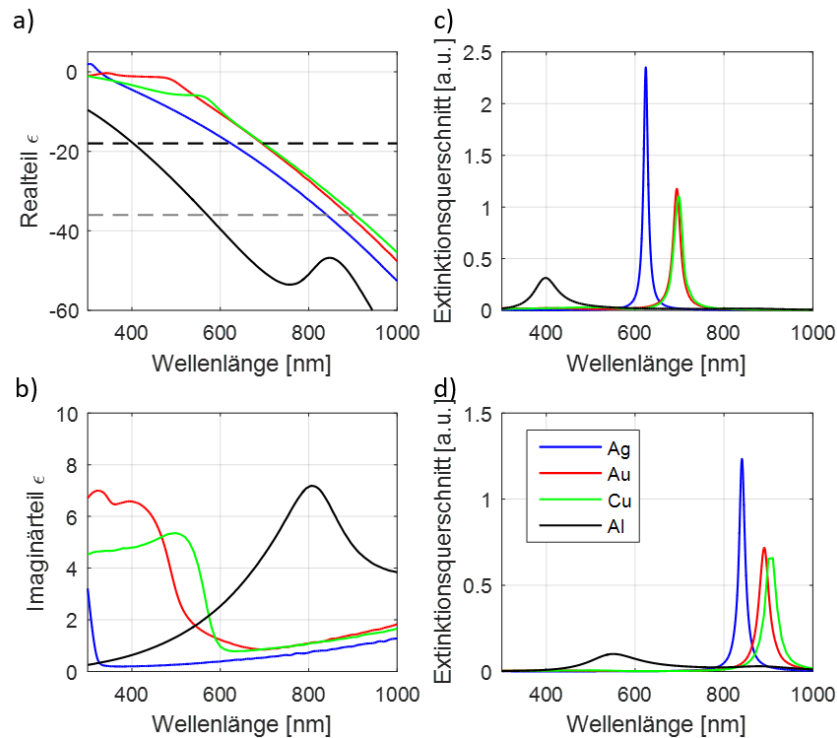


ABBILDUNG 2.8: a) Realteil und b) Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von Silber (blau), Gold (rot), Kupfer (grün) und Aluminium (schwarz), und Extinktionsquerschnitte von Nanopartikeln dieser Metalle in der Näherung für sehr kleine Partikel in einem Medium mit Brechungsindex  $n = 3$  in der Form c) einer Kugel ( $\chi = 2$ ) und d) eines Ellipsoids mit  $\chi = 4$

verschiedenen Metalle markieren die Wellenlänge der Plasmonenresonanz. In b) sind die Imaginärteile der dielektrischen Funktion der verschiedenen Metalle gezeigt. Man erkennt die Absorptionskanten von Gold, Kupfer und Silber, bei Wellenlängen, deren Energie den Interbandübergängen entsprechen. Aluminium hat einen Bandübergang bei ca. 800 nm [GG14]. Dieser ist als Peak in der Abbildung zu sehen und sorgt für eine sehr starke Dämpfung von Plasmonen in diesem Wellenlängenbereich. In c) sind die Extinktionsquerschnitte für sphärische Partikel verschiedener Materialien wie sie nach Gleichung 2.22 berechnet wurden, dargestellt. Man sieht die Maxima bei den Wellenlängen der Schnittpunkte der verschiedenen dielektrischen Funktionen mit der Geraden aus a). Man erkennt hier die materialspezifischen Einflüsse auf die optischen Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln. Der Realteil der dielektrischen Funktion von Aluminium hat im betrachteten Wellenlängenbereich die geringsten Werte. Dementsprechend liegt auch die Resonanz mit 400 nm bei einer kürzeren Wellenlänge als die

der anderen Metalle. Silber liegt hier bei 625 nm. Gold und Kupfer unterscheiden sich bei den gewählten Parametern kaum und haben ihre Resonanzen bei ca. 700 nm. Die Linienbreite und die Intensität der Peaks sind vornehmlich durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktionen der verschiedenen Metalle bestimmt. Dieser beeinflusst die Dämpfung der Plasmonen. Den kleinsten Imaginärteil bei seiner Resonanzwellenlänge hat Silber. Deshalb ist die Linienbreite für Silber am geringsten.

Für Strukturen mit einem Aspektverhältnis, welches größer ist als das einer Kugel, gilt  $\chi > 2$ . In Abbildung 2.8 a) ist eine Gerade für die Resonanzbedingung mit  $\chi = 4$  bei einem Brechungsindex von  $n = 3$  gezeigt (grau gestrichelt). Diese liegt bei einem Wert von  $\epsilon = -4 \cdot n^2 = -36$ . Die Schnittpunkte mit den Realteilen der dielektrischen Funktionen der verschiedenen Metalle markieren die Resonanzwellenlängen bei Anregung entlang der langen Achse der Ellipsoide. Die Extinktionsquerschnitte sind in Abbildung 2.8 d) dargestellt. Die Peaks liegen bei längeren Wellenlängen als diejenigen der kugelförmigen Partikel. Beim Aluminiumpeak kann man am deutlichsten die Linienverbreiterung und die geringe Intensität im Vergleich zum Spektrum der Kugel erkennen. Dies liegt am starken Anstieg des Imaginärteils seiner dielektrischen Funktion bei längeren Wellenlängen.

## Größe

In der quasistatischen Näherung hat die Partikelgröße keine Auswirkung auf die Resonanzwellenlänge. Schon ab Größen von nur wenigen 10 nm beobachtet man jedoch eine Verschiebung der Resonanz hin zu längeren Wellenlängen, wenn sich der Radius vergrößert. Um die Polarisierbarkeit von größeren Partikeln, die nicht mehr in die quasistatische Näherung fallen, berechnen zu können, müssen weitere Terme der Mie-Theorie zur Berechnung des Streuquerschnitts berücksichtigt werden. Da die Nanostrukturen in vielen praktischen Anwendungen eine Größe haben, die in diesen Bereich fällt, soll diese nun erläutert werden. Durch Einbeziehen von Termen nächsthöherer Ordnung der Mie-Theorie erhält man für die Polarisierbarkeit [MW83], [Kuw+03]:

$$\alpha = \frac{1 - \frac{1}{10} (\epsilon - \epsilon_m) x^2 + \mathcal{O}(x^4)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon - \epsilon_m}\right) - \frac{1}{30} (\epsilon + 10\epsilon_m) x^2 - i \frac{2\epsilon_m^{3/2}}{9} x^3 + \mathcal{O}(x^4)} \quad (2.23)$$

Dabei ist  $x = \frac{\pi r}{\lambda}$  ein Parameter, in den der Partikelradius  $r$  sowie die Wellenlänge eingeht. Die Terme zweiter Ordnung in  $x$  drücken eine Verschiebung aufgrund von Retardierung des anregenden Feldes sowie des Depolarisationsfeldes im Partikel aus (siehe auch Abbildung 2.9 a)). In dem vereinfachten Bild der ausgelenkten Elektronenwolke oben bedeutet dies, dass die Rückstellkraft der Atomrümpfe in großen Partikeln durch den größeren

### 2.3. Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

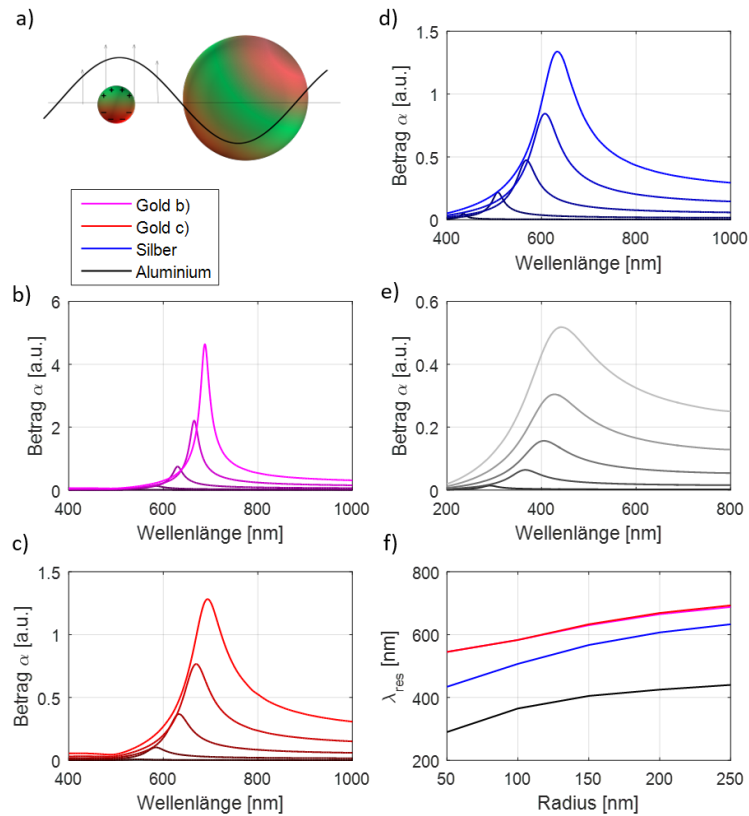


ABBILDUNG 2.9: a) Veranschaulichung der statischen Näherung für kleine und Retardierung in großen Nanopartikeln. b)-e) Betrag der Polarisierbarkeit von sphärischen Nanopartikeln nach Gleichung 2.23 für Partikelradien zwischen 50 nm (dunkel) und 250 nm (hell) in einem Medium mit Brechungsindex  $n = 1,5$  für b) und c) Gold (b) ohne den Strahlungsterm aus Gl. 2.23), d) Silber und e) Aluminium, f) Übersicht über die Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Radius.

Abstand weniger stark auf die aus dem Gleichgewicht ausgelenkten Elektronen wirkt. Dadurch verschiebt sich die Resonanz zu geringeren Energien, wobei die Auswirkung mit zunehmender Größe ansteigt. Der rein imaginäre Term dritter Ordnung im Nenner bezieht die Strahlungsdämpfung mit ein. Auch er bewirkt mit zunehmender Partikelgröße eine Verschiebung der Resonanz zu kleineren Energien und sorgt außerdem für eine größere Linienbreite.

In Abbildung 2.9 ist der Betrag der Polarisierbarkeit, welcher proportional zum Streuquerschnitt ist, für sphärische Partikel mit verschiedenen Radien dargestellt. Für b) und c) wurde zur Berechnung mittels Gleichung 2.23 die dielektrische Funktion von Gold verwendet, wobei in b) der Term proportional zu  $x^3$  im Nenner weggelassen wurde. Der Radius wurde von

50 nm bis 250 nm in 50 nm - Schritten verändert. Man sieht, wie sich die Resonanzen zu größeren Wellenlängen verschieben und die Intensität mit zunehmender Partikelgröße größer wird. Für die Berechnung der Spektren in d) wurde die dielektrische Funktion von Silber, in e) die von Aluminium verwendet. Die Resonanzen liegen für beide Metalle bei kürzeren Wellenlänge als diejenigen der Goldpartikel bei den jeweils gleichen Radien. Man beachte den Wellenlängenbereich in e). In f) sind alle Resonanzwellenlängen zusammengefasst dargestellt.

Die Änderung pro Nanometer des Radius ist bei Silberpartikeln, wenn  $r$  größer als ca. 150 nm ist, ähnlich wie bei den Goldpartikeln, da die Realteile der dielektrischen Funktionen fast parallel verlaufen. Die Resonanz von Aluminiumpartikeln verschiebt sich aufgrund der größeren Steigung des Realteils seiner dielektrischen Funktion mit zunehmendem Radius etwas weniger zu längeren Wellenlängen als die der anderen Metalle.

### Umgebung

Um die Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge von Nanopartikeln vom Brechungsindex des Mediums, in welchem sie sich befinden, abzuleiten, kann man die Realteile der dielektrischen Funktionen betrachten (siehe Abbildung 2.8 a)). Verändert sich der Brechungsindex des Mediums, so verschiebt sich die Gerade, welche die Resonanzbedingung ausdrückt. Damit verschiebt sich auch die Wellenlänge der Schnittpunkte mit den Realteilen der dielektrischen Funktionen der verschiedenen Metalle. Die Größe der Verschiebung hängt daher von der Steigung der Realteile ab. Wie man sieht ist die Steigung für Aluminium größer als jene für Gold und Kupfer, welche wiederum etwas größer sind als die von Silber. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die Resonanzwellenlänge von Silberstrukturen bei einer Änderung des Brechungsindex des Mediums am meisten verändert. Ist man daran interessiert, wie sich die Resonanz in Abhängigkeit des Brechungsindex des umliegenden Mediums ändert, so kann man dies in dieser Näherung allein anhand der Steigung des Realteils der dielektrischen Funktion ablesen. Dieser Zusammenhang wird zu Beginn von Kapitel 5 noch einmal aufgegriffen.

In Abbildung 2.10 a) sieht man die Extinktionsquerschnitte nach Gleichung 2.22 von Partikeln aus Gold in Medien mit verschiedenen Brechungsindizes. Dieser wurde in Schritten von 0,5 zwischen  $n = 1$  (dunkle Kurven) und  $n = 3$  (helle Kurven) variiert. Die weiteren Spektren in der Abbildung (b) bis d)) zeigen den Betrag der Polarisierbarkeit nach Gleichung 2.23. In b) ist dies für einen Goldpartikel mit einem Radius von 25 nm gezeigt. Schon bei dieser Partikelgröße sieht man leichte Abweichungen in der Resonanzwellenlänge von der quasistatischen Näherung, die also schon für solche Partikelradien ihre Gültigkeit verliert. Weiterhin wurden Partikel mit einem Radius von 100 nm berechnet. Die Beträge der Polarisierbarkeit sind in c)

### 2.3. Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

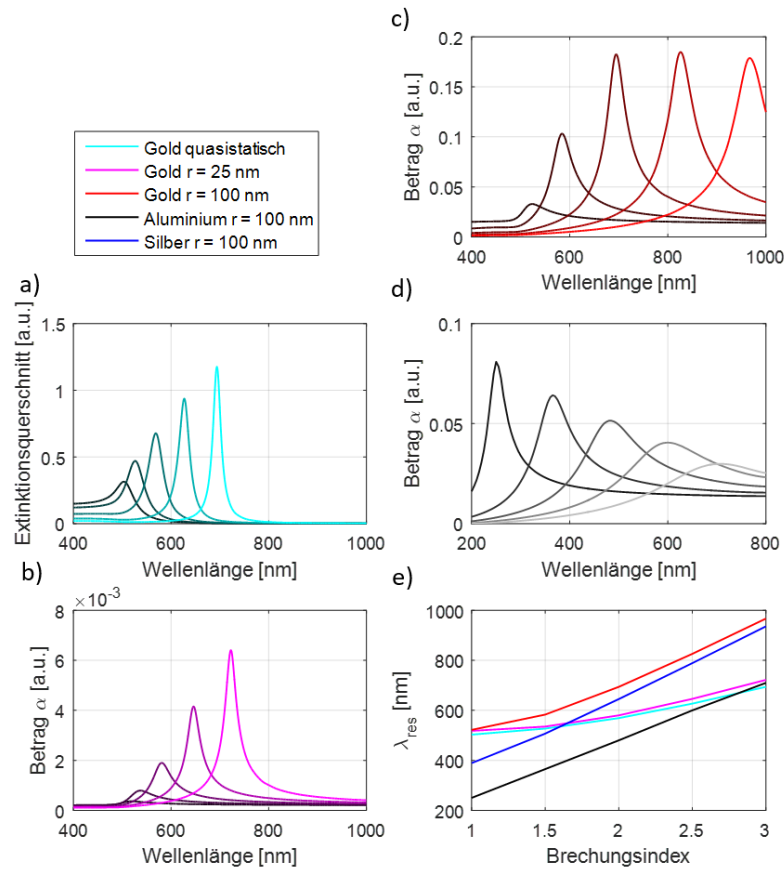


ABBILDUNG 2.10: a) Streuquerschnitt von Nanopartikeln aus Gold nach Gleichung 2.22 in Medien mit verschiedenen Brechungsindizes zwischen 1 (dunkel) und 3 (hell) in Schritten von 0,5. Betrag der Polarisierbarkeit nach Gleichung 2.23 für Gold mit einem Partikelradius von b) 25 nm, c) 100 nm, d) einen Aluminiumpartikel mit einem Radius von 100 nm, e) Übersicht über die Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Brechungsindex.

für Gold und in d) für Aluminium dargestellt. Man beachte den Wellenlängenbereich in d). Hier ist noch einmal deutlich die zunehmende Dämpfung der Plasmonen in den Aluminiumpartikeln zu sehen, wenn die Resonanzwellenlänge in die Nähe des Bandübergangs bei ca. 800 nm kommt. In e) sind alle Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Brechungsindex zusammengefasst.

### 2.3.2 Gekoppelte plasmonische Strukturen

In Anordnungen von mehreren metallischen Nanostrukturen können Änderungen derer plasmonischen Eigenschaften beobachtet werden. Kommt so zum Beispiel der Abstand zweier Strukturen in den Bereich der Ausdehnung des durch Plasmonen hervorgerufenen Nahfeldes, so beeinflussen sie sich gegenseitig und es kommt zu Veränderungen in der Resonanzbedingung. Durch die gegenseitige Wechselwirkung kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der Moden der Einzelpartikel.

Abbildung 2.11 zeigt mögliche Anordnungen von gekoppelten Dimeren. Im Beispiel sieht man Goldstäbchen, die entlang ihrer langen Achse angeregt sind. Es können zwei Fälle unterschieden werden. In a) ist die Anregung der Plasmonen so gerichtet, dass die Dipole aufeinander zu zeigen. In b) liegen die Dipole nebeneinander.

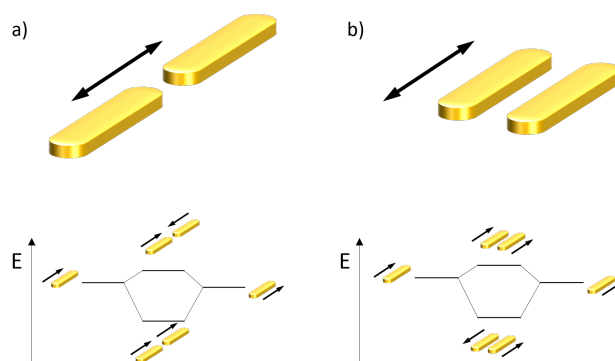


ABBILDUNG 2.11: Konfigurationen von plasmonischen Dimeren mit Energieschemata. a) Dipole zeigen aufeinander zu, b) Dipole liegen nebeneinander.

In der Abbildung sind außerdem Energiediagramme für die beiden Konfigurationen gezeigt. Man sieht schematisch die Energie der Moden der Einzelpartikel, sowie zwei gekoppelte Moden. In a) erhält man die energetisch tiefer liegende Mode für parallel schwingende Dipole und die energetisch höher liegende Mode für antiparallel schwingende Dipole. In b) ist dies umgekehrt. Die in dieser Arbeit beschriebenen vertikalen Dimere aus gestapelten Gold-Nanodiscs, welche durch einen dielektrischen Spacer getrennt sind, entsprechen bei einer Anregung parallel zum Substrat dem Fall in b).

#### **Hybridisierungsmodell von Plasmonen und Systeme aus mehreren Partikeln**

In diesem Abschnitt soll nun betrachtet werden, wie sich die plasmonischen Anregungen in Partikeln verhalten, welche von einfachen Formen, wie Kugeln oder Ellipsoiden abweichen. Dazu kann in viele Fällen ein Hybridisierungsmodell verwendet werden, welches beschreibt, wie sich plasmonische Moden verändern, wenn die betrachtete Struktur so behandelt werden kann, als wäre sie aus mehreren einfacheren Strukturen, deren Moden miteinander in Wechselwirkung treten, aufgebaut. Dafür wird angenommen, dass die plasmonischen Moden dieser Bausteine bekannt sind und sich deren räumliche Aufteilung in einem genügend kleinen Bereich abspielt, so dass deren Nahfelder die Moden des jeweils anderen Bausteins beeinflussen können. Das Hybridisierungsmodell für Plasmonenmoden erhält seinen Namen aufgrund seiner Analogie zur Theorie der Orbitalhybridisierung bei der Beschreibung von Molekülen als Systeme, welche aus mehreren einzelnen Atomen aufgebaut sind. Derselbe Ansatz kann gewählt werden, um kollektive Eigenschaften von mehreren Einzelpartikeln, wenn man diese in kleine Abstände zueinander bringt, zu beschreiben. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten vertikalen Dimere können somit ebenfalls als eine einzelne Struktur mit plasmonischen Moden, welche durch Hybridisierung der Moden der sie aufbauenden Discs entstehen, angesehen werden.

Diese Theorie wurde für verschiedenste Partikelgeometrien untersucht [Pro+03], [PN04]. In dieser Veröffentlichung wurden beispielhaft die hybridisierten Moden in wenige Nanometer dicken metallischen Nanoschalen (engl. nanoshells), welche ein Dielektrikum umschließen, beschrieben.

In mehreren darauffolgenden Veröffentlichungen wurde das Modell auf Dimere von Nanokugeln [Nor+04], einer Nanokugel in der Nähe einer Metalloberfläche [NP04], Dimere von Nanostäbchen [WBN08], [Sla+10] und ellipsoidförmige Partikel mit dielektrischem Kern [Wan+06] angewendet.

Das Modell ist gültig für sehr kleine Partikel, jedoch bietet es eine Möglichkeit, auch die Moden in größeren oder komplizierter geformten Partikeln qualitativ als Hybridisierung einzelner verschiedener plasmonischer Moden zu verstehen.

Im Modell werden die Leitungselektronen in einem Metallpartikel als nicht komprimierbare, gleichmäßig geladene Flüssigkeit betrachtet, welche sich auf einem einheitlichen positiv geladenen Hintergrund, der die positiv geladenen Atomrümpfe beschreibt, befindet. In diesem Bild sind die Plasmonenmoden Deformationen dieser Elektronenflüssigkeit. Aus der Inkompressibilität folgt dann, dass solche Deformationen ausschließlich eine Änderung in der Oberflächenladung des Partikels nach sich ziehen.

### Modell gekoppelter Dipole

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung von plasmonischen Dimeren ist das Modell gekoppelter Dipole. Einen sehr kleinen Partikel kann man als einen einfachen Dipol betrachten. Seine Polarisierbarkeit entspricht dann der aus der zuvor beschriebenen quasistatischen Näherung. Eine auf Rotationsellipsoide erweiterte Beziehung für die Polarisierbarkeit in der quasistatischen Näherung liefert [BH08]:

$$\alpha_{stat} = 4\pi abc \frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{3\epsilon_D + 3L(\epsilon_M - \epsilon_D)} \quad (2.24)$$

Dabei sind  $a$ ,  $b$  und  $c$  die drei Halbachsen des Ellipsoids und  $L$  ein Faktor, der vom Aspektverhältnis abhängt. Für größere Partikel müssen zusätzliche Terme zur Polarisierbarkeit hinzugefügt werden. Diese Näherung wird als „modified long-wavelength approximation (MLWA)“ bezeichnet [Jen+99]. Die Polarisierbarkeit enthält dann Terme, die denen aus Gleichung 2.23 ähneln. Für die Berechnungen hier wurde folgender Zusammenhang verwendet.

$$\alpha_{MLWA} = \frac{\alpha_{stat}}{1 - \frac{2}{3}ik^3\alpha_{stat} - \frac{k^2}{a}\alpha_{stat}} \quad (2.25)$$

Der zweite Term im Nenner beschreibt Strahlungsdämpfung und kommt durch spontane Emission von Strahlung durch den induzierten Dipol zustande. Er steigt mit der Partikelgröße und sorgt dabei für eine Vergrößerung der Linienbreite. Der dritte Term im Nenner beschreibt die Depolarisierung im Partikel, welche durch bei größeren Partikeln durch den nicht mehr vernachlässigbaren Durchmesser im Vergleich zur Wellenlänge zustande kommt. Er sorgt für eine Rotverschiebung der Resonanz mit zunehmender Partikelgröße.

Das Verhalten der Moden in gekoppelten plasmonischen Strukturen kann qualitativ verstanden werden, wenn man sie als gekoppelten Punktdipole beschreibt. Die folgende Ausführung orientiert sich an [Pak+08]. Die Methode der gekoppelten Dipole (engl. coupled dipole method, CDM) erlaubt die Berechnung der Dipolmomente von einzelnen interagierenden Dipolen nach folgendem Zusammenhang:

$$\mathbf{P}_i(\omega) = \alpha_i(\omega) (\mathbf{E}_0(r, \omega) + \mathbf{A}_{ij}(r, \omega)\mathbf{P}_j(\omega)) \quad (2.26)$$

Hierbei wird das Dipolmoment  $\mathbf{P}_i$  im einen Partikel entsprechend seiner Polarisation  $\alpha_i$  durch zwei Komponenten beeinflusst, zum einen durch ein externes elektrisches Feld  $\mathbf{E}_0$  und zum anderen durch das Feld des anderen Dipols  $\mathbf{P}_j$ , wobei  $\mathbf{A}_{ij}$  den Abstand und die Orientierung der Dipole zueinander beschreibt.

### 2.3. Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

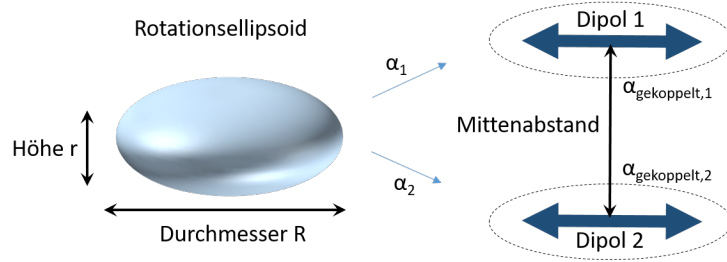


ABBILDUNG 2.12: Schema eines Rotationsellipsoids und Kombination von zwei Ellipsoiden zu einem Dimer mit paralleler Ausrichtung ihrer Dipole.

Das vertikale Dimer kann für die Berechnung näherungsweise als zwei oblate Ellipsoide beschrieben werden, die sich in so kleinen Abständen zueinander befinden, dass ihre Nahfelder miteinander wechselwirken. Die Polarisierbarkeit für ein oblates Ellipsoid im Drudemodell ist [Wan+17]:

$$\alpha(\omega) = \frac{R^2 \cdot r}{3 \cdot L} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\nu_c} \quad (2.27)$$

Dabei sind  $R$  und  $r$  die Radien der langen und kurzen Achsen,  $L$  ein Faktor, in welchen deren Verhältnis eingeht und  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz. Dies kann man in Gleichung 2.26 einsetzen und die Orientierung der Dipole parallel zueinander wählen, wie in Abbildung 2.12 gezeigt. Es resultiert für jeden der beiden Dipole eine modifizierte Polarisierbarkeit, welche den Einfluss des jeweils anderen Dipols miteinbezieht:

$$\alpha_{gekoppelt,1}(\omega) = \alpha_1(\omega) \left[ \frac{s^3(s^3 - \alpha_2(\omega))}{s^6 - \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)e^{2iks}} \right] \quad (2.28)$$

$$\alpha_{gekoppelt,2}(\omega) = \alpha_2(\omega) \left[ \frac{s^3(s^3 - \alpha_1(\omega)e^{2iks})}{s^6 - \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)e^{2iks}} \right] \quad (2.29)$$

Dabei ist  $s$  der Mittenabstand der beiden Ellipsoide. Jede der beiden gekoppelten Polarisierbarkeiten hat zwei Resonanzfrequenzen, deren energetischer Abstand von  $s$  abhängt.

Durch Berechnung der Nullstellen des Nenners von Gleichung 2.28 oder 2.29 erhält man diese beiden Resonanzfrequenzen des Dimers. Es handelt sich zum einen um die Frequenz  $\omega_+$ , die bei einer größeren Energie als die Resonanzfrequenz der Einzelstrukturen liegt. Die zugehörige Plasmonenmode wird als die symmetrische Dimermode bezeichnet, da bei ihr die Dipole der Einzelstrukturen in Phase schwingen. Zum anderen handelt es sich um die Frequenz  $\omega_-$ , die zu einer Mode mit einer geringeren Energie als die der Einzelstrukturen gehört. Sie wird als die antisymmetrische Dimermode

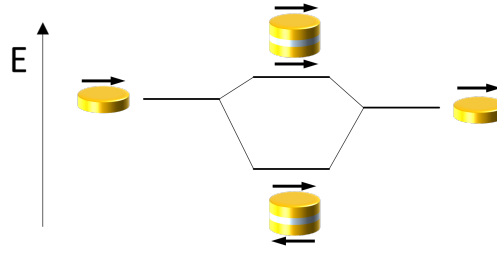


ABBILDUNG 2.13: Energieschema von Dimeren aus zwei gestapelten Nanodiscs bei Anregung senkrecht zur Dimerachse.

bezeichnet, da bei ihr die Dipole der Einzelstrukturen mit entgegen gerichteter Phase schwingen. Dies ist in Abbildung 2.13 für Dimere aus zwei übereinandergestapelten Nanodiscs schematisch dargestellt. Für die Frequenzen erhält man:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (\omega_{0,1}^2 + \omega_{0,2}^2) \cdot \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2(1 - R_1^2 R_2^2 r_1 r_2 / (L_1 L_2 d^6)) \omega_{0,1}^2 \omega_{0,2}^2}{(\omega_{0,1}^2 + \omega_{0,2}^2)^2}} \right] \quad (2.30)$$

Zwei Beispiele für nach diesem Modell berechnete Resonanzwellenlängen von Dimeren sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Es sind die Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit des Mittenabstands zu sehen. In a) sind die beiden Einzelstrukturen identisch und haben je eine Resonanzwellenlänge von 600 nm. Man erkennt, wie sich die Resonanzwellenlängen des Dimers für große Mittenabstände dieser Wellenlänge annähern. Für kleine Abstände vergrößert sich die Kopplungsstärke und somit auch die Modenaufspaltung.  $\omega_-$  verschiebt sich zu längeren Wellenlängen,  $\omega_+$  etwas weniger weit zu kürzeren. Dies ist auch in b) zu sehen, wobei hier zur Berechnung Einzelstrukturen mit verschiedenen Resonanzwellenlängen von 500 nm und 700 nm verwendet wurden. Für große Mittenabstände nähern sich die Resonanzfrequenzen diesen Werten an.

Es sei erwähnt, dass vor allem für kleine Abstände das Bild von zwei interagierenden Dipolen weniger korrekt ist, da dann auch Anregungen höherer Ordnung eine Rolle spielen. Die Nahfelder von Quadrupolen und noch höheren Ordnungen fallen viel schneller ab als jene der Dipolschwingungen ( $1/r^3$ ), müssen jedoch für sehr kleine Abstände in Betracht gezogen werden.

### Eigenschaften gekoppelter Dipole

Mit Hilfe des beschriebenen Modells konnten Spektren von Dimeren berechnet werden. Die Polarisierbarkeiten der einzelnen Strukturen wurden

### 2.3. Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

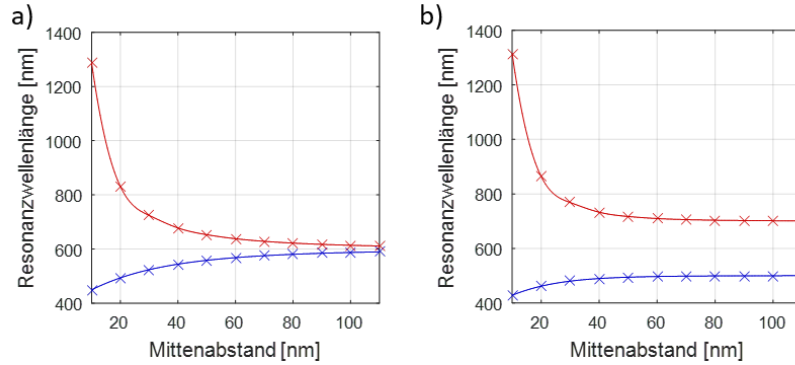


ABBILDUNG 2.14: Resonanzwellenlängen  $\omega_+$  (blau) und  $\omega_-$  (rot) eines plasmonischen Dimers mit verschiedenen Abständen nach dem Modell für gekoppelte Punktdipole mit Resonanzwellenlängen der Einzelstrukturen von a) jeweils 600 nm und b) 500 nm und 700 nm.

dafür aus der MLWA (Gleichung 2.25 in Kombination mit 2.24) erhalten, wobei für die dielektrischen Funktionen jene aus den Messungen von Johnson und Christy verwendet wurden. Diese wurden in die Gleichungen 2.28 und 2.29 eingesetzt. Die Polarisierbarkeit des gesamten Dimers wurde durch Addition der einzelnen Beiträge der gekoppelten Dimere berechnet:

$$\alpha_{dimer} = \alpha_{gekoppelt,1} + \alpha_{gekoppelt,2} \quad (2.31)$$

Abbildung 2.15 zeigt einige Beispiele für berechnete Streuquerschnitte von vertikalen Dimeren. Sie wurden aus dem Zusammenhang zur Polarisierbarkeit  $C_{scat} \propto k^4 \cdot |\alpha|^2$  gewonnen. Es sind jeweils die Streuquerschnitte der einzelnen Strukturen abgebildet (rote und blaue durchgezogenen Linien). Außerdem die Streuquerschnitte der gekoppelten Einzelstrukturen (rote und blaue gestrichelte Linien), sowie deren Summe (schwarze Linie). Wie man sieht, weisen die gekoppelten Polarisierbarkeiten der Einzelstrukturen zwei Resonanzen auf, die je nach Wahl der Parameter unterschiedlich gewichtet sind.

In Abbildung 2.15 a) wurde der Radius für beide Ellipsoide zu 60 nm gewählt. Die Höhe beträgt für alle hier gezeigten Berechnungen 40 nm. Der Brechungsindex der Umgebung beider Ellipsoide betrug 1,5 und ihr Mittenabstand 80 nm. Das Maximum des Streuquerschnitts der Einzelstrukturen liegt für diese Parameter bei 790 nm. Die Peaks des Streuquerschnitts des gesamten Dimers liegen bei 700 nm und 965 nm. Für die Berechnung in b) wurde der Brechungsindex des oberen Ellipsoids auf 1,2 verringert. Dadurch kann berücksichtigt werden, dass sich das Dimer auf einem Substrat befindet, da der effektive Brechungsindex nahe der unteren Struktur durch

das Substrat größer ist als derjenige nahe der oberen. Die Resonanz der Einzelstruktur verschiebt sich dadurch zu einer Wellenlänge von 660 nm, beide Dimerresonanzen zu kürzeren Wellenlängen von 630 nm und 880 nm. Für die Berechnung in c) wurde der Mittenabstand auf 100 nm vergrößert. Wie in Abbildung 2.14 gezeigt, verringert sich dadurch die Aufspaltung der Moden. Die symmetrische Resonanz verschiebt sich zu einer Wellenlänge von 650 nm, die antisymmetrische zu 805 nm.

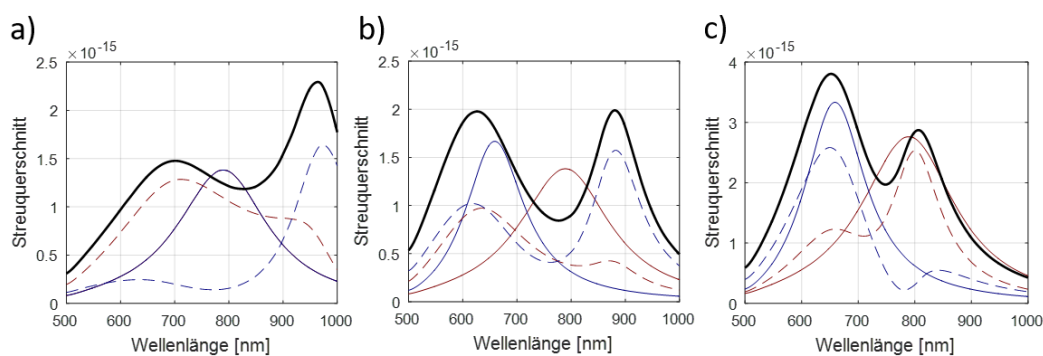


ABBILDUNG 2.15: Berechnete Streuquerschnitte von Ellipsoiden als Einzelstrukturen (rot und blau), gekoppelt (rot und blau gestrichelt) und deren Summe (schwarz) mit a) Radius 60 nm, Höhe 40 nm, Mittenabstand 80 nm und Brechungsindex 1,5; b) Brechungsindex um ein Ellipsoid: 1,2; c) Mittenabstand 100 nm.

### Plasmonisches Lineal (plasmon ruler)

Die Stärke der Kopplung, und damit die Größe der Modenaufspaltung und die absolute spektrale Lage der Resonanzen, hängt davon ab, wie stark die Nahfelder der Strukturen überlappen. Je näher die Strukturen beieinander liegen, desto größer ist die Aufspaltung. Betrachtet man so z.B. die Resonanz der bindenden Mode von zwei entlang der Achse gekoppelten kugelförmigen Partikeln, so verschiebt sich diese für kleiner werdende Kugelabstände hin zu längeren Wellenlängen. Diese Eigenschaft kann man verwenden, um den Abstand zweier plasmonischer Partikel sehr genau zu bestimmen [Son+05]. Um einen Zusammenhang zwischen Resonanzverschiebung und Abstand der Strukturen knüpfen zu können, muss man das betrachtete System kalibrieren, da genaue Berechnungen nur näherungsweise und nur für idealisierte Systeme durchgeführt werden können. Hierfür eignen sich auch Simulationen.

### 2.3. Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

---

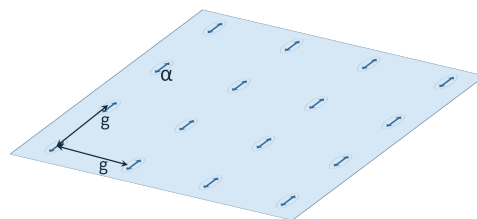
Es kann eine Gleichung für die Verschiebung der Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit des Abstands  $s$  (in diesem Fall die „gap“) von Discs mit Durchmesser  $D$  aufgestellt werden [JHES07]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = a \cdot \exp\left(\frac{-s/D}{b}\right) \quad (2.32)$$

Dabei sind  $a$  und  $b$  die zu bestimmenden Fitparameter. Es stellt sich heraus, dass die Kopplungsstärke von Gold-Nanodiscs mit Kopplung entlang der Dimerachse (wie in Abbildung 2.11 a)) mit einer Zerfallskonstanten von  $b \cdot D \approx 0.2D$  exponentiell mit dem Abstand abnimmt. Ein ähnlicher Wert wurde für Dimere aus Silber-Nanodiscs in gleicher Konfiguration gefunden [Gun+05]. Somit können durch Veränderung des Abstands und Auswertung der daraus resultierenden Resonanzverschiebung Rückschlüsse auf den räumlichen Verlauf des Nahfelds gezogen werden.

#### 2.3.3 Gitter aus plasmonischen Nanostrukturen

Bei einer Anordnung von metallischen Nanostrukturen in regelmäßigen Arrays muss man eine zusätzliche Wechselwirkung der Strukturen miteinbeziehen. Das an den Strukturen gestreute Licht kann sich in der Probenebene ausbreiten. Liegt der Abstand der Strukturen im Bereich der Wellenlänge des gestreuten Lichts, so treten diese miteinander in Wechselwirkung [AB08]. Im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Wechselwirkung handelt es sich hierbei nicht um eine Kopplung des Nahfelds, sondern um eine des Fernfelds. In solchen Arrays können bei geeigneter Wahl von Größe und Abstand der Strukturen im Extinktionsspektrum zusätzliche Resonanzen auftreten, die sehr kleine Linienbreiten haben können. Man spricht bei solchen Gittermoden von „surface lattice resonances“ (SLR).



---

ABBILDUNG 2.16: Dipole mit gleicher Orientierung und Polarisierbarkeit  $\alpha$ , angeordnet in einem Gitter mit Gitterkonstante  $g$ .

Wenn man Partikel in einem regelmäßigen Array anordnet, so erfahren diese neben dem externen anregenden elektrischen Feld zusätzlich eine Anregung durch die Felder, welche von den anderen Partikeln ausgehen.

In regelmäßigen Gittern können sich diese für bestimmte Wellenlängen abhängig von der Gitterkonstante resonant verstärken. Man kann dies durch einen zusätzlichen Beitrag zur Polarisierbarkeit der Partikel im Gitter ausdrücken. Zur Berechnung einer effektiven Polarisierbarkeit für jeden Einzelpartikel kann man beispielsweise ein zweidimensionales Gitter aus Dipolen mit der Gitterkonstante  $g$  annehmen, wie in Abbildung 2.16 dargestellt. Für ein unendlich großes Array erhält man eine effektive Polarisierbarkeit  $\alpha_{eff}$ , welche sich aus der Polarisierbarkeit  $\alpha$  der einzelnen Partikel und einem Arrayfaktor  $A$  zusammensetzt [ZJS04]:

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha}{1 - \alpha A} \quad (2.33)$$

Der Arrayfaktor drückt die Polarisierbarkeit der Partikel, welche durch das Array vermittelt wird aus. Er ist dabei rein durch geometrische Parameter gegeben. Für das Beispiel eines quadratischen Arrays sieht er wie folgt aus:

$$A = \sum_{Dipole} e^{ikr} \left[ \frac{(1 - ikr)(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} + \frac{k^2 \sin^2 \theta}{r} \right] \quad (2.34)$$

Dabei ist  $k = nk_0$  der Wellenvektor im Medium mit dem Brechungsindex  $n$ , in dem sich das Gitter befindet.  $r$  ist die räumliche Position der Dipole und  $\theta$  der Winkel der Dipole zueinander. Diese Aufsummierung von Dipolen divergiert bei Wellenlängen, welche der Gitterperiode multipliziert mit dem Brechungsindex des umgebenden Mediums entsprechen [Mar05]. Die Nullstellen des Nenners der effektiven Polarisierbarkeit definieren die Lage der Resonanzen. Diese treten bei den Wellenlängen auf, für die  $1/\alpha = A$  gilt.

Um den Arrayfaktor zu veranschaulichen, wurde er für Gitter aus  $400 \times 400$  Dipolen berechnet (die Oszillationen kommen von der endlichen Gittergröße und nehmen für eine größere Anzahl an Dipolen ab). Dies ist in Abbildung 2.17a) gezeigt. Es sind die Arrayfaktoren von Gittern mit Gitterkonstanten von 450 nm (rot) und 550 nm (blau) in einem Medium mit einem Brechungsindex von 1,5 berechnet. Die Beugungskanten sind in den Realteilen (durchgezogen) und Imaginärteilen (gestrichelt) deutlich zu sehen. Für eine Gitterperiode von 450 nm liegt die Beugungskante der ersten Gitterordnung bei einer Wellenlänge von 675 nm, für eine Gitterperiode von 550 nm bei 825 nm. Bei  $1,5 \cdot 550 / \sqrt{2} = 583$  nm sieht man die Beugungskante der zweiten Gitterordnung.

In der gekoppelten Dipol-Näherung wird jedes Element des Arrays (identische plasmonische Nanopartikel) durch eine Polarisierbarkeit  $\alpha$  beschrieben. Hier wurde die Polarisierbarkeit für jedes einzelne Partikel durch die MLWA berechnet. In Abbildung 2.17 b) ist das Inverse des Realteils der Polarisierbarkeit einer einzelnen Struktur (hellrot), sowie der Arrayfaktor für eine Gitterkonstante von 500 nm über der Wellenlänge gezeigt

### 2.3. Eigenschaften von lokalisierten Oberflächenplasmonen

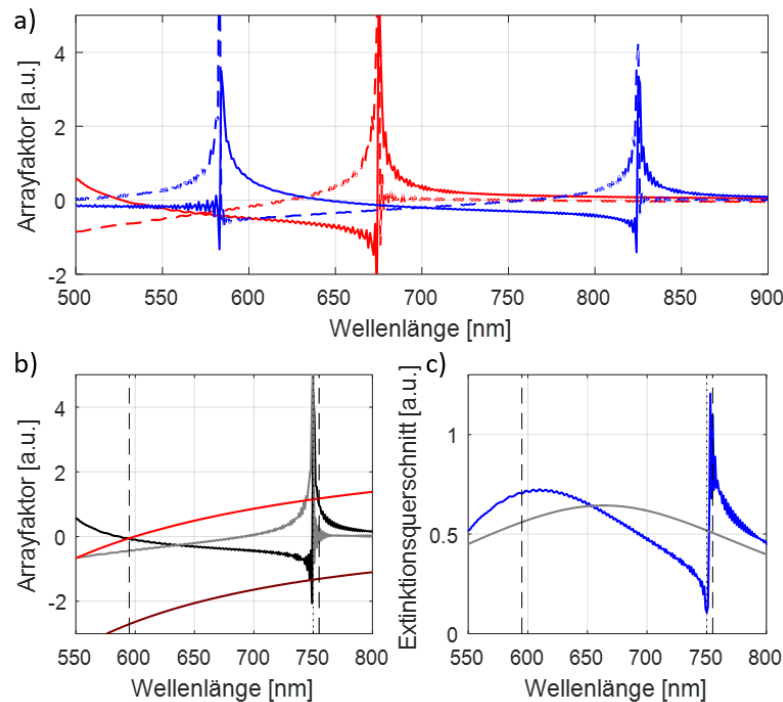


ABBILDUNG 2.17: a) Real- (durchgezogen) und Imaginärteil (gestrichelt) des Arrayfaktors für Gitterkonstanten von 450 nm (rot) und 550 nm (blau), b) Arrayfaktor für eine Gitterkonstante von 500 nm (Real- (schwarz) und Imaginärteil (grau)) und das Inverse des Real- (hellrot) und Imaginärteils (dunkelrot) der Polarisierbarkeit einer einzelnen Struktur. Die Schnittpunkte der Realteile sind gestrichelt eingezeichnet, c) Extinktionsquerschnitte der Einzelstruktur (grau) und des Gitters (blau) aus b).

(schwarz). Deren Schnittpunkte bestimmen nach Gleichung 2.33 gerade die Lage der Resonanzen. Dies gilt, wenn man die Imaginärteile außer Acht lässt oder sich diese nicht stark unterscheiden. Das Inverse des Imaginärteils der Nanostruktur (dunkelrot) und der Imaginärteil des Arrayfaktors (grau) sind ebenfalls dargestellt. In Abbildung 2.17 c) sieht man ein Spektrum (blau), welches proportional zum Extinktionsquerschnitt ist. Er wurde nach dem Zusammenhang  $C_{ext} = C_{abs} + C_{scat} \propto k \cdot \text{Im}[\alpha_{eff}] + k^4 \cdot |\alpha_{eff}|^2$  mit der effektiven Polarisierbarkeit aus Gleichung 2.33 gewonnen. Außerdem ist der Extinktionsquerschnitt eines Einzelpartikels eingezeichnet (grau). Die Wellenlängen der Schnittpunkte aus b) sind gestrichelt markiert. Sie stimmen gut mit den Peaks der Extinktion des Gitters überein. Man erkennt bei 610 nm einen breiten Peak, welcher nahe des Schnittpunkts bei einer Wellenlänge von 595 nm liegt und einen scharfen Peak bei 755 nm. Die Extinktion des Einzelpartikels hat ein Maximum bei 670 nm.

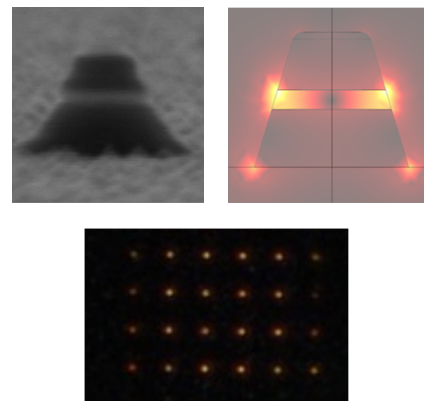


# Kapitel 3

## Methoden

In dieser Arbeit werden Strukturen untersucht, deren Abmessungen im Bereich um 100 nm liegen. Sie befinden sich somit auf einer Größenskala, die unter der Auflösungsgrenze von Licht liegt. Die definierte Herstellung und Untersuchung erfordert daher Methoden, die dem gewachsen sind. Ein wichtiges Instrument zur Abbildung von Nanostrukturen ist das Rasterelektronenmikroskop (REM). Hier erzeugt ein fokussierter Elektronenstrahl an einer Oberfläche Sekundärelektronen, welche von einem Detektor quantitativ nachgewiesen werden. Der Strahl wird über die Oberfläche gerastert, so dass jedem Rasterpunkt eine Intensität zugeordnet werden kann. Die Anzahl der erzeugten Sekundärelektronen ist dabei unter anderem vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Die Auflösungsgrenze eines REMs liegt typischerweise unter 10 nm, womit es sich gut zur Abbildung von Nanostrukturen eignet. Für diese Arbeit ist außerdem insbesondere die Wechselwirkung von metallischen Nanostrukturen mit Licht interessant.

Die Auswertung des von den plasmonischen Anregungen der Nanostruktur beeinflussten Lichts lässt Rückschlüsse auf ebendiese zu. Ein Großteil der Untersuchungen wurde daher an einem üblichen Lichtmikroskop samt angeschlossenen Spektrometer durchgeführt. Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung der plasmonischen Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen stellt die Simulation der Interaktion derselben mit elektromagnetischen Feldern dar. Sie bietet ein gutes Mittel, um vor der Herstellung sinnvolle Formen, Größen und Anordnungen der Nanostrukturen zu bestimmen.



---

Das Bild zeigt eine REM-Aufnahme eines vertikalen Dimers, die Nahfeldverteilung aus einer Simulation und ein Dunkelfeldbild eines Arrays von metallischen Nanostrukturen.

### 3.1 Fabrikation

Die Herstellung von definierten Strukturen mit Abmessungen in der Größenordnung weniger zehn bis 100 Nanometer stellt eine beachtliche Herausforderung dar. In der Halbleiterindustrie geht man diese Aufgabe mit optischer Lithografie an, welche auf der Abbildung von Masken durch monochromatisches Licht auf eine dünne Schicht eines lichtsensitiven Lacks beruht. In die Lackschicht wird dadurch nach selektivem Lösen der belichteten Stellen das Profil der Maske übertragen. Dieses Lackprofil kann nun seinerseits auf das darunterliegende Substrat übertragen werden. Dabei kommen verschiedene Techniken, wie Dünnschichtmetallisierung, Ätzen oder Dotieren zur Anwendung. In der Forschung wird häufig, wie auch im Rahmen dieser Arbeit, Elektronenstrahlolithografie (EBL von engl. electron beam lithography) zur Erzeugung definierter Strukturen, mit minimalen Größen von wenigen zehn Nanometern, verwendet. Ein fokussierter Elektronenstrahl übernimmt hier die Strukturierung der Lackschicht. Der Vorteil liegt in der hohen Auflösung und der Variabilität. Es muss nicht zunächst eine Maske hergestellt werden, sondern die Strukturen können direkt in den Lack geschrieben werden. Ein typischer Herstellungsprozess, wie er in Abbildung 3.1 schematisch gezeigt ist, wird im Folgenden erläutert und an den jeweiligen Stellen auf die Möglichkeiten zur Variation der Abmessungen der Nanostrukturen hingewiesen.

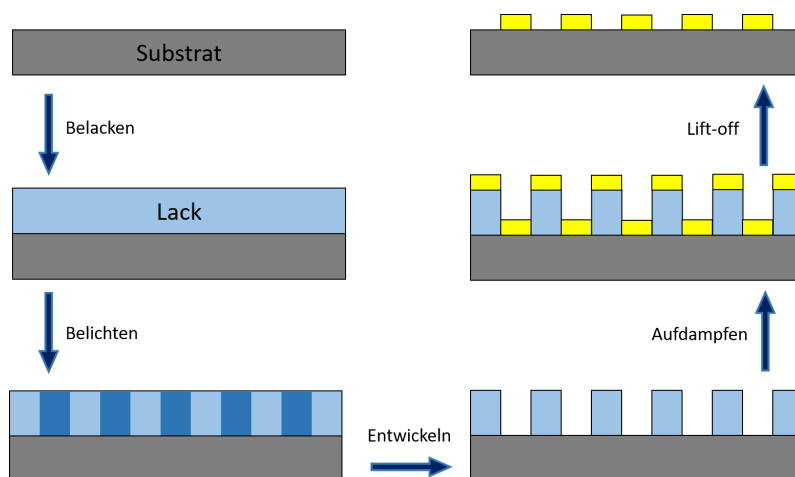


ABBILDUNG 3.1: Typischer Herstellungsprozess: Das Substrat wird belackt und belichtet, anschließend entwickelt und mit einem dünnen Film Metall bedampft. Der Lift-off lässt nur die belichteten Strukturen auf dem Substrat zurück.

#### **Substrat**

Zu Beginn des Herstellungsprozesses steht die Auswahl des Substrats, welche sich vor allem nach der schlussendlichen Anwendung der Probe richtet. Häufig verwendete Substrate waren dabei Stücke von Siliziumwafern und Mikroskopdeckgläser. Die Siliziumwafer sind wegen ihrer sehr geringen Oberflächenrauigkeit optimale Substrate für präzise Nanostrukturen. Außerdem erleichtert ihre Leitfähigkeit die Strukturierung mittels EBL. Sie wurden häufig für Testbelichtungen zur Bestimmung verschiedener Parameter verwendet. Die geringe Haftung von Gold auf ihrer Oberfläche wurde zudem für den in Kapitel 6 beschriebenen Transferprozess ausgenutzt. Die Oberflächen von Mikroskopdeckgläsern weisen ebenfalls eine sehr geringe Rauigkeit auf. Sie wurden vor allem als Substrate für solche Proben verwendet, welche durch Transmissionsmikroskopie untersucht wurden. Mikroskopdeckgläser dienten auch als Substrat für die Proben, welche in Kapitel 5 als Brechungsindexsensoren verwendet wurden. Je nach Anwendung wurden die Deckgläser zudem optional mit dünnen Schichten versehen. Indiumzinnoxid (ITO von engl. indium tin oxide) wurde aufgebracht, um die Oberfläche leitfähig zu machen. Dies war erforderlich für die Herstellung von Strukturen mittels Ionenätzen. Die Transmission von Licht wird bei sehr dünnen Schichten ITO (ca. 50 nm) dabei nur wenig beeinflusst. Dielektrische Schichten, wie Magnesiumfluorid oder Kryolith, können zur Anpassung des Brechungsindex der Oberfläche benutzt werden. Auch Substrate mit einer Schichtfolge von Gold und einem Dielektrikum auf ihrer Oberfläche wurden verwendet und liefern durch Kopplung von Nanostruktur und Oberfläche interessante Eigenschaften.

#### **Elektronenstrahlolithografie**

Zur Strukturierung mittels EBL wurden die Substrate zunächst mit einer dünnen Schicht Lack beschichtet. Hierfür wurde hauptsächlich Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Dabei handelt es sich bei typischen Belichtungs Dosen um einen Positivlack. Für sehr große Dosen kann man ihn aufgrund der dann auftretenden Quervernetzung auch als Negativlack verwenden. Der Lack wurde durch Aufschleudern auf das Substrat aufgebracht und anschließend in einem Ofen getrocknet. Dies führte zu Schichtdicken von etwa 100 nm bis 200 nm, abhängig von der Lackkonzentration und den Schleuderparametern. In diese Lackschicht wurden nun mit dem fokussierten Elektronenstrahl eines REMs (FEI XL30), der durch einen Patterngenerator gesteuert wurde, die gewünschten Formen geschrieben. Diese wurden zuvor im Programm ECP von Xenos definiert (siehe Abbildung). Hier handelte es sich z.B. um runde oder elliptische Scheibchen, Stäbchen oder Dimere, welche typischerweise in einem quadratischen Array angeordnet waren. Beispiele einiger Formen sind in Abbildung 3.2 a) gezeigt.

Durch die Belichtung wird der Lack chemisch verändert und kann im nachfolgenden Schritt selektiv gelöst werden. Die Entwicklung findet in einem Gemisch aus Isopropanol und Isobutylmethylketon statt, welches die belichteten Stellen des Lacks schneller löst als die unbelichteten.

### **Beschichtung und Lift-off**

Nach der EBL ist das Substrat an den durchentwickelten Stellen freigelegt und ansonsten noch durch die Lackschicht bedeckt. Dies ermöglicht, die Strukturen im Lack z.B. durch Aufbringen einer Metallschicht auf das Substrat zu übertragen. Dies geschieht typischerweise durch Aufdampfen in einem Hochvakuum in einem Druckbereich der Größenordnung  $10^{-6}$  mbar. Bei diesem Schritt kann die Höhe der Struktur bestimmt werden. Sie wird beim Aufdampfen durch einen Schwingquarz, der je nach aufgebrachteter Schichtdicke seine Schwingungsfrequenz ändert, gemessen. Weiterhin kann in diesem Schritt das Material, aus dem die Nanostruktur besteht, gewählt werden. Oft wurde hier Gold verwendet, aber auch Silber, Kupfer oder Aluminium finden Anwendung. Außerdem ist es möglich, verschiedene Materialien übereinander aufzubringen. So führten aufeinanderfolgendes Aufdampfen von 40 nm Gold, 10 nm Siliziumdioxid und nochmals 40 nm Gold zu dem in Abbildung 3.2 gezeigten vertikalen Dimer. Beim Aufdampfen verringert sich der Durchmesser des Lochs im Lack, da die aufgedampfte Schicht mit zunehmender Höhe auch lateral über das Loch wächst. Dies hat zur Folge, dass der Durchmesser der Strukturen mit zunehmender Höhe abnimmt. Das Verhältnis zum vertikalen Wachstum, und damit der Seitenwinkel der Strukturen, kann durch die Aufdampfrate beeinflusst werden, wobei höhere Raten zu steileren Seitenwänden führen. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um spitz zulaufende Strukturen, wie z.B. Kegel, zu erhalten. Im letzten Schritt, dem Lift-off, wird der mit der Metallschicht bedeckte Lack durch Lösen in Aceton entfernt. Die darauf liegende aufgedampfte Schicht hebt sich dabei mit ab, und die Strukturen bleiben auf dem Substrat zurück. Einige Beispiele sind in Abbildung 3.2 b) in Schrägansicht zu sehen. Gezeigt sind Goldstreifen und vertikale Dimere, bei denen drei Schichten übereinander aufgedampft wurden.

### **Ionenätzen**

Eine Alternative zur Herstellung von Nanostrukturen durch Aufdampfen und Lift-off stellt ein Verfahren, bei dem physikalisches Ätzen verwendet wird, dar. Hierfür wird zunächst das vertikale Profil der späteren Strukturen durch z.B. Aufdampfen oder Sputtern von Schichten entsprechender Höhe auf das Substrat aufgebracht. Dabei kann ein einzelnes Material verwendet werden, oder eine Schichtfolge an Materialien für vertikale Dimere,

### 3.1. Fabrikation

---

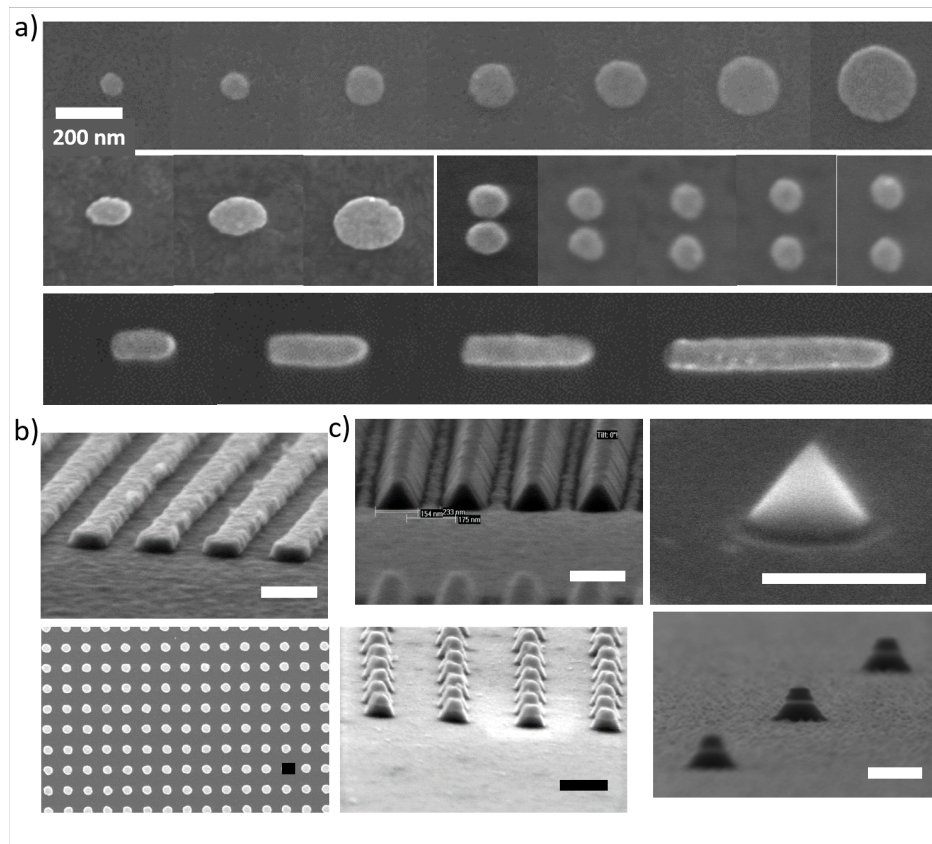


ABBILDUNG 3.2: Verschiedene Gold-Nanostrukturen, welche mit den hier vorgestellten Prozessen hergestellt wurden. a) Verschiedene Formen: Discs und Ellipsen mit verschiedenen Durchmessern, laterale Dimere mit verschiedenen Abständen und Rods mit verschiedenen Längen, b) aufgedampfte Strukturen: 1D- und 2D-Arrays von Nanostrukturen und vertikale Dimere, c) Geätzte Nanostrukturen: 1D-Array von dreieckigen Linien, Kegel und vertikale Dimere. Die Skala jeweils 200 nm.

Multimere oder Strukturen, welche aus verschiedenen Materialien aufgebaut sind. Diese Oberfläche kann nun, wie zuvor beschrieben, belackt, belichtet und entwickelt werden. Auf den entwickelten Lack wird nun eine dünne Schicht aufgedampft, welche nach dem Lift-off als strukturierte Ätzmaske für das physikalische Ätzen durch Ionenbeschuss dient. Dafür werden typischerweise harte Materialien wie Aluminiumoxid verwendet. Mit einem Argon-Ionenstrahl kann die Schicht/Schichtfolge abgetragen werden. Wichtig dabei ist, dass das Substrat elektrisch leitend ist, so dass es sich durch die Ionen nicht auflädt. Dazu wird typischerweise zu Beginn eine dünne Schicht ITO aufgesputtert. Unter den Ätzmasken bleibt dann die Struktur mit dem lateralen Umriss, der belichtet wurde, zurück. Die Seitenwände werden dabei je nach eingestelltem Ätzwinkel schräg bis nahezu

senkrecht. Auf diese Weise lassen sich also auch Strukturen, welche vertikal kegelförmig zulaufen, herstellen. Einige Beispiele sind in Abbildung 3.2 c) zu sehen. Es handelt sich zum einen um Streifen mit dreieckigem Querschnitt, bei denen die Ätzmaske aus Linien bestand, zum anderen um vertikale Trimere, die aus einer Schichtfolge von Gold und Aluminiumoxid mit kreisförmigen Ätzmasken herausgeätzt wurden.

### Weitere Herstellungsverfahren für Nanostrukturen

Eine einfache, schnelle und kostensparenden Herstellungsmethode für metallische Nanostrukturen ist die sogenannte Nanosphere-Lithografie [HVD95]. Bei ihr werden typischerweise Polystyrolkugeln mit Durchmessern von wenigen hundert Nanometern verwendet, welche zur Strukturierung in dicht gepackten Lagen auf einem Substrat angeordnet werden. Sie bietet vielfältige Möglichkeiten, große Arrays von ähnlichen Nanostrukturen herzustellen [Hor+13]. Man kann damit beispielsweise eine Ätzmaske herstellen, um, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durch Ionstrahlätzen die in Abbildung 3.2 gezeigten Kegel zu erhalten. Auch einige der Gold-Nanodiscs, deren Eigenschaften in Kapitel 5 gezeigt sind, wurden mit Hilfe von Nanosphere-Lithografie hergestellt. Eine weitere Methode, welche für diese Arbeit verwendet wurde, beruht auf dem Transfer von Nanostrukturen von einem auf ein anderes Substrat. Sie macht es möglich, auch Substrate mit Oberflächen, die mit den oben beschriebenen Methoden schwer zu strukturieren sind (z.B. nicht leitende, sehr kleine oder gekrümmte Oberflächen) mit Nanostrukturen zu versehen. Diese Methode wird in Kapitel 6 im Kontext der Strukturierung von GRIN-Linsen beschrieben.

Weiterhin gibt es einige Methoden, mit denen man sehr definierte Strukturformen erzeugen kann, die hier jedoch nicht angewendet wurden. So kann man den fokussierten Elektronenstrahl eines REMs auch dazu verwenden, Materialien punktuell aus der Gasphase auf einem Substrat abzuscheiden [Hof+11]. Diese sogenannte elektronenstrahlinduzierte Abscheidung ermöglicht das gezielte Wachstum von beispielsweise Platin-Nanostrukturen [TKF15]. Auch fokussierte Ionenstrahlen eignen sich für die Herstellung von Nanostrukturen mit sehr hoher Auflösung. Diese können beispielsweise dazu verwendet werden, um Strukturen aus einer dünnen Metallschicht herauszuschneiden [Che+16b].

## 3.2 Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung sämtlicher Strukturen wurde mit einem inversen Mikroskop von Nikon (Ti-Eclipse) durchgeführt. Die Probe wird dabei auf einem Probentisch platziert und von oben beleuchtet. Als Beleuchtung wurde stets Weißlicht einer Halogenlampe verwendet.

### Dunkelfeldmikroskopie

Um die wellenlängenabhängige Streuintensität von plasmonischen Nanostrukturen zu bestimmen, wurden Dunkelfeldmessungen durchgeführt. Dabei wird das Beleuchtungslicht durch einen Dunkelfeldkondensator (hier:  $NA = 0,8$  bis  $NA = 0,95$ ) geleitet. Dieser sorgt dafür, dass das Licht unter hohen Winkeln ( $53^\circ$  bis  $72^\circ$ ) auf die Probe eingestrahlt wird. Dies geschieht dadurch, dass der zentrale Teil des kollimierten Beleuchtungslichts ausgeblendet wird und die Randstrahlen durch einen ringförmigen Spiegel auf die Probe reflektiert werden. Die Beleuchtungswinkel sind größer als der Öffnungswinkel des verwendeten Objektivs, wodurch das Licht an ihm vorbei geht. Befindet sich im Strahlengang eine Probe, so kann das Licht durch Strukturen auf derselben in das Objektiv gestreut oder gebeugt werden. Nur dieses Licht ist im Bild auf einem ansonsten dunklen Hintergrund zu sehen. Die Dunkelfeldmikroskopie ermöglicht es somit unter anderem auch, schwach streuende, kleine Partikel gut zu erkennen, da sie einen sehr großen Kontrast zum dunklen Hintergrund bilden.

Abbildung 3.3 a) zeigt den Aufbau und Strahlengang schematisch. Im Bild darunter sind Arrays von Gold-Nanodiscs mit verschiedenen Durchmessern und verschiedenen Gitterkonstanten zu sehen. Diese streuen unterschiedlich stark und weisen damit im Bild unterschiedliche Intensitäten auf. Außerdem zeigen sie je nach Größe und Gitterkonstante verschiedene Farben. Dies entsteht durch eine Kombination der spektralen Position der Plasmonenresonanz und durch Beugung an den Gittern, wodurch jeweils verschiedene Wellenlängenbereiche in das Objektiv fallen. Darunter, links sieht man ein Array von Strukturen, mit Abständen von  $2,5 \mu\text{m}$ . Diese können einzeln aufgelöst werden. Rechts daneben sieht man ein Streubild mit größerer Vergrößerung von einzelnen Discs, welche durch die beugungsbegrenzte Auflösung als weiße bzw. rote Airy-Scheibchen erscheinen. Der Abstand zwischen den einzelnen Strukturen beträgt in diesem Fall  $5 \mu\text{m}$ . Man erkennt neben der nullten auch die erste Beugungsordnung als Ring um die Scheibchen. Darunter sind weitere Arrays von Nanostrukturen gezeigt. Ihre Gitterkonstanten und Durchmesser sind darauf optimiert, dass sie Farben von rot, grün und blau zeigen.

Für die Spektroskopie einzelner Nanostrukturen wurde in die Bildebene des Mikroskops eine Blende eingebracht. Dadurch war es möglich, definierte, kleine Bereiche mit Durchmessern von wenigen Mikrometern (je nach

verwendetem Objektiv) zu untersuchen. Um das Streuspektrum von metallischen Nanostrukturen zu erhalten, wurden die Spektren noch bezüglich des Lampenspektrums korrigiert. Das Streuspektrum ergibt sich dann zu:

$$\text{Streuspektrum} = \frac{\text{Spektrum} - \text{Hintergrund}}{\text{Lampenspektrum}}$$

### Hellfeldmikroskopie

Um Extinktionsspektren zu erhalten, wurde die Probe mit senkrecht einfallendem, kollimiertem Licht beleuchtet. Gemessen wurde dabei das durch einen bestimmten Bereich transmittierte Licht (siehe Abbildung 3.3 b)). Dieser Bereich wurde wie bei den Dunkelfeldmessungen mit einer Blende aus der Bildebene herausgeschnitten. Im transmittierten Licht fehlen nach Durchgang durch die Strukturen jene Teile, die absorbiert, reflektiert oder aus dem Strahlengang herausgestreut wurden. Um die Extinktion von Goldstrukturen zu erhalten, wurde ihr Transmissionsspektrum mit einem Referenzwert verglichen. Dafür wurde meist das Transmissionsspektrum des Substrats verwendet. Die Extinktion der Strukturen ergibt sich dann zu:

$$\text{Extinktionsspektrum} = 1 - \frac{\text{Referenz} - \text{Transmission}}{\text{Referenz}}$$

Unter dem Schema ist ein Transmissionsbild zu sehen. Im Vergleich zu der Dunkelfeldabbildung sind hier kleinere Strukturen sehr viel weniger gut sichtbar, da der Kontrast zum Hintergrund sehr klein wird. Mit zunehmendem Durchmesser (von 1 bis 6) und abnehmendem Gitterabstand (von 1000 nm nach 300 nm) sind die Strukturen durch die stärker werdende Absorption und Streuung besser vom Hintergrund zu unterscheiden. Auch eine leichte Variation des Farbeindrucks aus denselben Gründen wie in den Dunkelfeldbildern ist zu erkennen. Im Bild darunter ist ein Beispielspektrum der für alle Versuche verwendeten Halogenlampe zu sehen. Sie hat ein Maximum bei einer Wellenlänge von ca. 650 nm, liefert jedoch auch im infraroten Bereich bis zu einer Wellenlänge ca. 950 nm noch genug Intensität, um die Eigenschaften von plasmonischen Nanostrukturen untersuchen zu können.

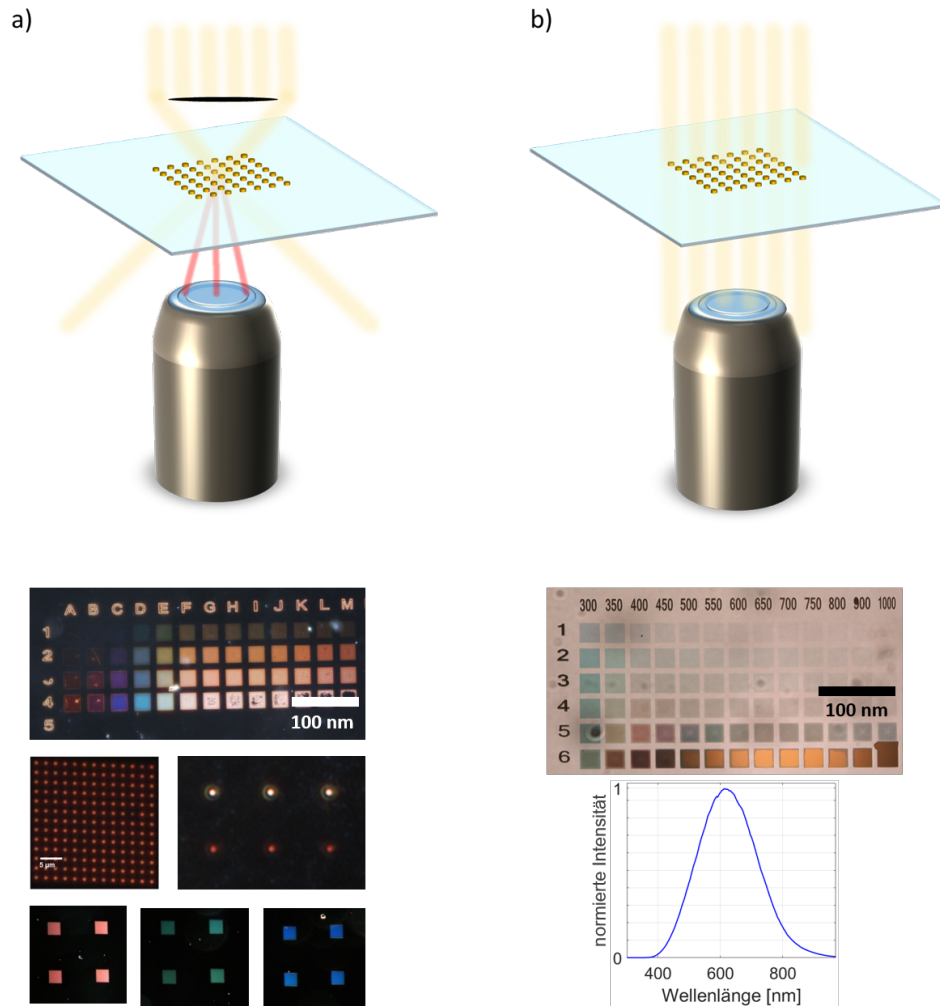


ABBILDUNG 3.3: a) Schematischer Aufbau zur Detektion von Dunkelfeldstreuung mit Beispielbildern: Nanodiscs mit verschiedenen Durchmessern in Arrays mit verschiedenen Perioden, die durch Beugung unterschiedliche Farben erzeugen, Array in größerer Vergrößerung und Einzelstrukturen sichtbar als Airydiscs, auf die Farben Rot, Grün und Blau optimierte Arrays, b) Schematischer Aufbau zur Messung der Extinktion mit Beispielbild (Nanodisc mit verschiedenen Durchmessern in Arrays mit verschiedenen Perioden) und Spektrum der verwendeten Halogenlampe.

### 3.3 Simulation

Zur Simulation der Streuspektren, Extinktionsspektren und des elektrischen Nahfeldes von plasmonischen Nanostrukturen wurde die Software COM-SOL Multiphysics verwendet. Bei dieser werden die Maxwellgleichungen durch die Finite Elemente Methode (FEM) numerisch innerhalb eines begrenzten, räumlichen Gebiets gelöst. Dieses ist durch seine Geometrie, mit den darin enthaltenen Materialien und elektromagnetischen Randbedingungen definiert.

Das Gebiet wird in endlich viele Bereiche aufgeteilt, in welchen die Maxwellgleichungen mit entsprechenden Randbedingungen konsistent mit den umgebenden Bereichen gelöst werden.

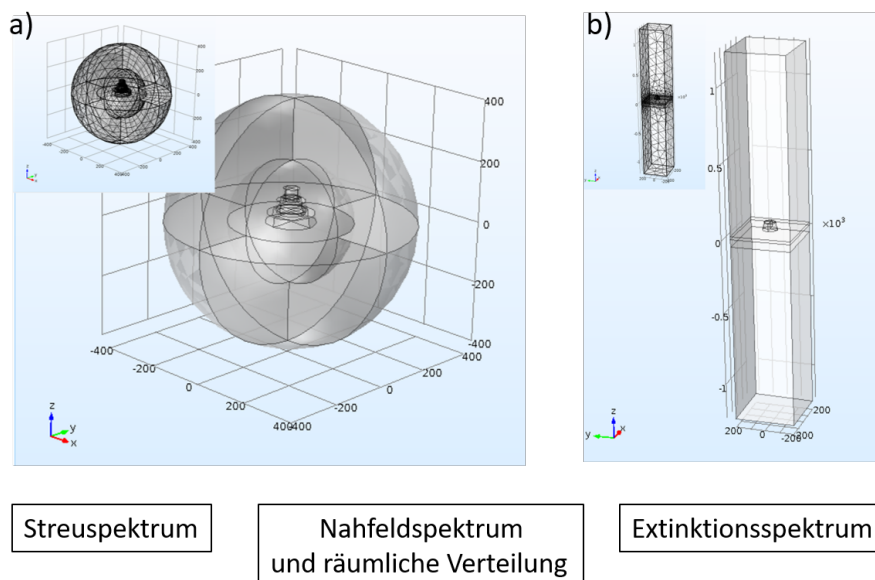


ABBILDUNG 3.4: a) Modell zur Simulation der Streuung von elektromagnetischen Wellen an metallischen Nanopartikeln, b) Modell zur Simulation der Extinktion von elektromagnetischen Wellen durch periodisch angeordnete Nanostrukturen auf einem Substrat.

#### Modell zur Simulation der Streuung von Nanostrukturen

Um die Streuung von metallischen Nanostrukturen bei Interaktion mit einer elektromagnetischen Welle zu simulieren, wurde das Modell, welches in Abbildung 3.4 a) zu sehen ist, verwendet. Dieses Modell wurde aus der Arbeit von Christian Schäfer (Metallische Nanokegel: Herstellung, Charakterisierung und Ansätze für die Anwendung in der Biosensorik, Dissertation, 2015, Universität Tübingen) übernommen und modifiziert. Es handelt

sich um eine kugelförmige Anordnung, welche einen Ausschnitt der experimentellen Proben abbildet und deren einzelnen Teile durch die Brechungsindizes der Materialien definiert sind. Im Beispiel hat die Kugel einen Gesamtdurchmesser von 400 nm. Sie ist im unteren Halbraum durch den Brechungsindex von Glas und im oberen durch den von Luft definiert. In der Mitte der Kugel, auf dem Glas, befindet sich die zu untersuchende metallische Nanostruktur, im Beispiel ein vertikaler Trimer mit einer Schichtfolge von Gold und Aluminiumoxid. Die Größe des Modells ist durch die Leistungsfähigkeit des Computers begrenzt, und kleine Modelle führen zu kürzeren Berechnungszeiten. Zu kleine Modelle (in diesem Fall sollte das Nahfeld der Nanostruktur innerhalb der Kugel liegen) liefern jedoch unrealistische Ergebnisse. Es muss hier also eine sinnvolle Modellgröße gefunden werden. Das Inset zeigt die Unterteilung in kleine Elemente (das sogenannte Mesh) für die Simulation. Die Maxwellgleichungen werden in diesem Modell für die Vorgabe gelöst, so dass ein räumlich konstantes, elektromagnetisches Hintergrundfeld über die gesamte Kugel vorliegt. Dieses wurde nun z.B. so gewählt, dass dessen Polarisation ausschließlich in der Ebene parallel zum Substrat liegt, um nur entsprechende Plasmonen in der Nanostruktur zu untersuchen. Die Materialien und Größen können im Prinzip frei gewählt werden, wobei große Sprünge der Materialeigenschaften bei nebeneinanderliegenden Elementen die Findung einer Lösung erschweren. Dem kann man durch Verkleinerung der Elemente entgegenwirken. Dies ist jedoch, da die Anzahl der Elemente dann ansteigt, wiederum durch die Leistungsfähigkeit des Computers begrenzt.

Der Simulationsraum, in diesem Fall die Kugel, ist räumlich begrenzt. Dadurch können Reflexionen an den Rändern auftreten, welche die Ergebnisse stark verfälschen würden. Um dies zu vermeiden, wird um die Kugel eine Schale definiert, welche alle elektromagnetischen Wellen absorbiert (perfectly matched layer).

Die einzige Materialeigenschaft, die in die Simulation eingeht, ist ihr komplexer Brechungsindex. Diese wellenlängenabhängige Größe wurde aus den Messungen von Johnson Christy [JC72] und Palik [Pal98] entnommen. Für die Dielektrika wurden konstante reale Brechungsindizes angenommen. Zur Auswertung konnte das elektromagnetische Fernfeld für jede Wellenlänge über die Kugeloberfläche integriert werden. Daraus ergab sich das simulierte Streuspektrum der Nanostruktur.

#### **Modell zur Simulation der Extinktion von periodisch angeordneten Nanostrukturen**

Um Transmissions- und Reflexionsspektren von zweidimensional periodisch auf einem Substrat angeordneten metallischen Nanostrukturen zu simulieren, wurde das Modell, welches in Abbildung 3.4 b) dargestellt ist, verwendet. Dabei handelt es sich um einen Quader. Die Simulation löst dabei

die Maxwellgleichungen unter den Randbedingungen, dass an dessen oberem Ende eine parallele elektromagnetische Welle eingestrahlt wird, welche nach Durchlauf durch den Quader auf der unteren Seite ankommt. In der Mitte sitzt dabei die Nanostruktur. Der unteren Hälfte werden die Materialeigenschaften des Substrats zugeordnet, der oberen die des bedeckenden Mediums. Für die Seitenwände wurden periodische Randbedingungen gewählt, wodurch ein Gitter simuliert wird, dessen Gitterkonstante durch die Seitenlänge der Quaders festgelegt ist.

Dieses Modell ermöglichte die Berechnung von Extinktionsspektren von Gittern von einfachen Golddiscs auf einem Glassubstrat bis hin zu komplexeren Anordnungen, wie Gittern von vertikalen Dimeren auf einem Glassubstrat mit einer Gold/Siliziumdioxid-Beschichtung. Bei den Simulationen wurde, um Vergleiche mit dem Experiment zu ermöglichen, auf die Transmission eines Hintergrunds normiert, welcher durch Simulation des Modells ohne Nanostruktur erhalten wurde.

Das elektrische Nahfeld wird in beiden Modellen simuliert. Spektren wurden dabei durch Integration des elektrischen Felds über die gesamte Oberfläche der Nanostruktur erhalten. Außerdem konnte die räumliche Verteilung des Nahfelds bei einer bestimmten Wellenlänge abgebildet werden. Durch die Feldverteilung können Informationen über unterschiedliche plasmonische Moden, beispielweise Dipol- und Quadrupolmoden, ermittelt werden.

## Kapitel 4

# Plasmonische Hybridstrukturen und Gitter

In diesem Kapitel sollen Strukturen untersucht werden, deren plasmonische Eigenschaften hauptsächlich durch die Wechselwirkung einzelner Unterstrukturen beeinflusst werden. Dabei werden zunächst metallische Nanodiscs, welche übereinander gestapelt und dabei durch einen dielektrischen Spacer getrennt sind, betrachtet. Die Abhängigkeit der Resonanzen solcher vertikalen Dimere von verschiedenen Parametern wird durch Berechnungen, Simulationen und optische Messungen beschrieben. Solche Dimere wurden in regelmäßigen Gittern angeordnet. Sie treten dabei durch das am Gitter gebeugte Licht in Wechselwirkung. Dies hat das Auftreten weiterer Resonanzen im Extinktionsspektrum solcher Gitter zur Folge. Sowohl zu den Moden in Dimeren als auch in Gittern wurden Berechnungen mit den mathematischen Modellen durchgeführt, welche in Kapitel 2 beschrieben wurden. Diese dienen jedoch nur zu einem qualitativen Verständnis der Moden. Zur genaueren Untersuchung des Verhaltens der Moden für verschiedene Geometrien wurden Simulationen durchgeführt.



---

Das Bild zeigt ein vertikales Dimer, bestehend aus zwei gestapelten Gold-Nanodiscs, welche durch einen dielektrischen Spacer getrennt sind.

## 4.1 Vertikale Dimere

Um die Eigenschaften von vertikalen Dimeren zu untersuchen, wurden verschiedene Geometrieparameter variiert. Die Auswirkungen der Veränderung von Durchmesser, Spacerdicke, sowie der Materialien von Spacer und der Discs wurden untersucht. Als Durchmesser wird dabei jeweils der Basisdurchmesser bezeichnet. In Abbildung 4.1 a) ist die Geometrie schematisch gezeigt. Es zeigt sich dabei, dass vor allem die Spacerdicke, welche experimentell nur schwer mit der erforderlichen Genauigkeit zu erreichen ist, einen großen Einfluss hat. Die verschiedenen geometrischen Einflüsse wurden deshalb hauptsächlich durch Simulationen untersucht.

Wie in Kapitel 2 gesehen, zeigen die Streuspektren - so wie auch die Spektren bei der Auswertung des Nahfelds in Simulationen - von vertikalen Dimeren bei Anregung senkrecht zur Dimerachse typischerweise zwei Resonanzen. Dabei ist die Betrachtung auf Anregung mit Licht, welches parallel zur Substratoberfläche,  $90^\circ$  zur Dimerachse, polarisiert ist, beschränkt.

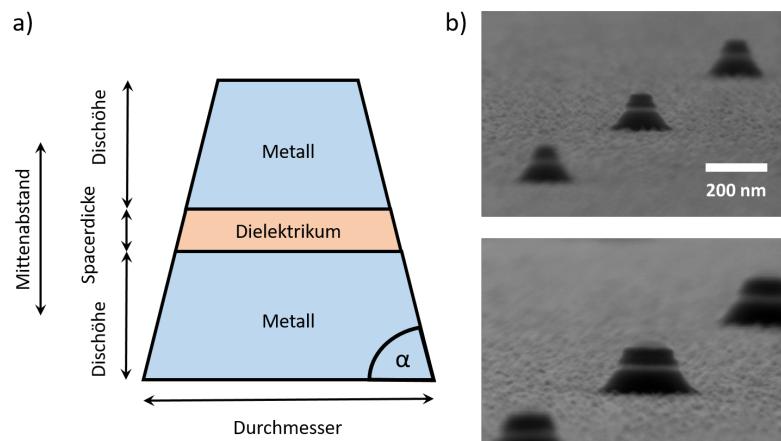


ABBILDUNG 4.1: a) Schema einer vertikalen Dimers, b) REM-Bilder von vertikalen Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au Dimeren mit zwei verschiedenen Durchmessern.

Der Einfluss der Variation verschiedener Geometrieparameter von vertikalen Dimeren auf die Resonanzen wurde weiterhin von Valentin Henken-Mellies in einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit untersucht [HM17]. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung einer Variation der Materialien der Discs und Spacer der Dimere.

### 4.1.1 Berechnungen

Die Abhängigkeiten der Resonanzwellenlängen von verschiedenen Geometrieparametern können mit dem Modell aus Abschnitt 2.3.2 nachvollzogen

#### 4.1. Vertikale Dimere

werden. Dabei sollen hier lediglich qualitative Aussagen über die verschiedenen Parametervariationen gemacht werden. Abbildung 4.2 zeigt vier Beispiele von Berechnungen. Dabei wurden der Durchmesser und der Mittenabstand verändert. Die beiden Ellipsoide, aus denen das Dimer aufgebaut war, hatten jeweils die gleiche Größe. Ihre Höhe betrug jeweils 40 nm. Um den Einfluss des Substrats miteinzubeziehen wurde für das Umgebungsmedium des einen Ellipsoids ein Brechungsindex von 1,5 gewählt, für das des anderen einer von 1,3. In a) wurde der Radius zu 40 nm gewählt, der Abstand der Mittelpunkte zu 100 nm. In b) wurde der Mittenabstand auf 80 nm verringert. c) und d) zeigen die Berechnungen mit den gleichen Mittenabständen wie in a) und b) für einen Radius von 60 nm.

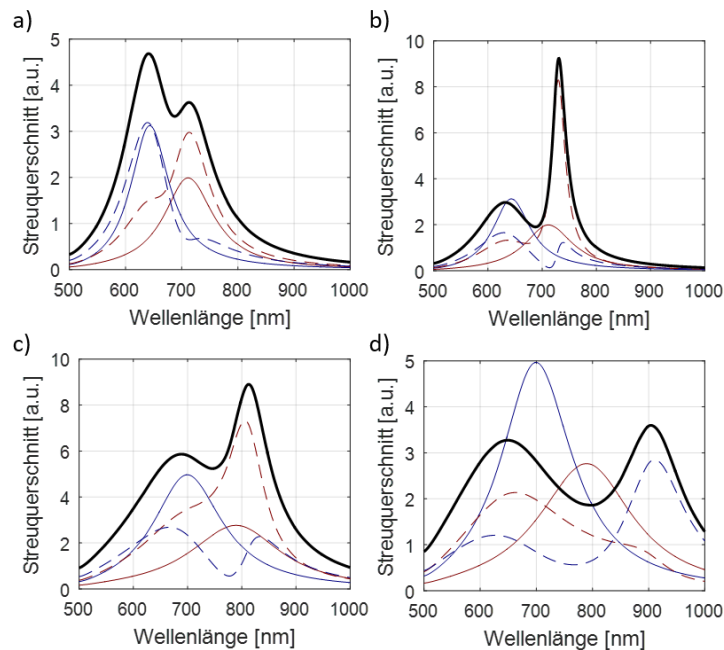


ABBILDUNG 4.2: Auswirkung von Discdurchmesser und Mittenabstand auf den berechneten Streuquerschnitt von vertikalen Dimeren. In den Schaubildern sind jeweils die Streuquerschnitte der Einzelstrukturen (durchgezogene rote und blaue Linien), der Einzelstrukturen bei Koppelung (gestrichelte rote und blaue Linien), sowie deren Summe (durchgezogene schwarze Linie) dargestellt. a) Durchmesser:  $D = 80$  nm, Mittenabstand:  $M = 100$  nm, b)  $D = 80$  nm,  $M = 80$  nm, c)  $D = 120$  nm,  $M = 100$  nm, d)  $D = 120$  nm,  $M = 80$  nm

Man erkennt hier qualitativ einige typische Merkmale der Resonanzwellenlängen von vertikalen Dimeren. Eine Vergrößerung des Durchmessers führt zu einer Verschiebung hin zu längeren Wellenlängen für beide Resonanzen. Die antisymmetrische Resonanz verschiebt sich dabei stärker als die symmetrische Resonanz. Außerdem zieht dies eine Vergrößerung der

Linienbreite nach sich. Es wird nun eine Vergrößerung des Durchmessers von 80 nm nach 120 nm betrachtet. Bei einem Mittenabstand von 100 nm verschiebt sich die symmetrische Resonanz um ca. 45 nm, die antisymmetrische um 100 nm; bei einem Mittenabstand von 80 nm um ca. 20 nm und ca. 175 nm.

Eine Verringerung des Mittenabstands der beiden Einzelstrukturen führt zu einer größeren Modenaufspaltung. Dabei verschiebt sich die symmetrische Resonanz um einen geringeren Wert hin zu kürzeren Wellenlängen als die antisymmetrische Resonanz hin zu längeren Wellenlängen. Es wird nun eine Verringerung des Mittenabstands von 100 nm nach 80 nm betrachtet. Bei einem Durchmesser von 80 nm verschiebt sich die symmetrische Resonanz um ca. 10 nm zu kürzeren, die antisymmetrische um ca. 15 nm zu längeren Wellenlängen; bei einem Durchmesser von 120 nm um ca. 35 nm und ca. 80 nm.

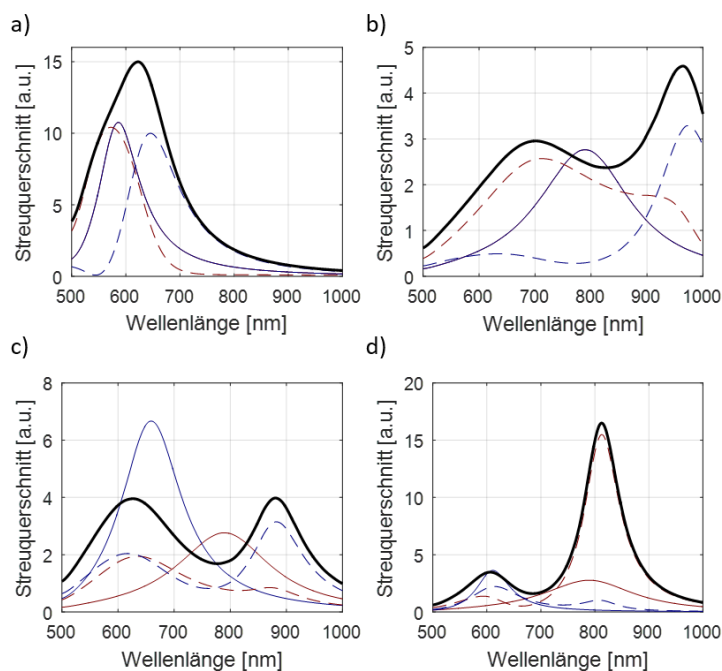


ABBILDUNG 4.3: Auswirkung des Brechungsindex der Umgebung und des Größenverhältnisses der Einzelstrukturen auf den berechneten Streuquerschnitt von vertikalen Dimeren. In den Schaubildern sind jeweils die Streuquerschnitte der Einzelstrukturen (durchgezogene rote und blaue Linien), der Einzelstrukturen bei Kopplung (gestrichelte rote und blaue Linien), sowie deren Summe (durchgezogene schwarze Linie) dargestellt. a)  $n = 1$ , b)  $n = 1,5$ , c)  $D1 = 60$  nm,  $D2 = 60$  nm,  $M = 80$  nm, d)  $D1 = 60$  nm,  $D2 = 40$  nm,  $M = 80$  nm.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Brechungsindex der Umgebung

## 4.1. Vertikale Dimere

---

auf die Resonanzwellenlängen eines Dimers berechnet. In Abbildung 4.3 ist eine Änderung von a)  $n = 1$  auf b)  $n = 1,5$  gezeigt. Der Brechungsindex ist dabei für beide Einzelstrukturen des Dimers gleich. Der Radius der beiden Ellipsoide beträgt jeweils 60 nm, die Höhe 40 nm. Der Abstand der Mittelpunkte beträgt 80 nm. Für  $n = 1$  liegt die Resonanz der beiden Einzelstrukturen bei 585 nm, die Dimerresonanzen bei 565 nm und 620 nm. Für  $n = 1,5$  verschiebt sich die Resonanz der Einzelstrukturen zu 790 nm. Die Dimerresonanzen liegen hier bei 700 nm und 960 nm. Man kann hier also eine deutliche Rotverschiebung beider Resonanzen, sowie eine Vergrößerung der Modenaufspaltung erkennen. Die Resonanz der Einzelstrukturen und die symmetrischen Resonanz verschieben sich bei dieser Brechungsindexänderung um 205 nm, bzw. 135 nm zu längeren Wellenlängen. Im Vergleich dazu liegt die Verschiebung der antisymmetrischen Resonanz mit 340 nm bei einem deutlich größeren Wert. Für Sensoranwendungen verspricht diese Resonanz demnach eine große Sensitivität für den Brechungsindex.

Weiterhin wurde untersucht was sich ändert, wenn sich die Größen der beiden Discs unterscheidet. In Abbildung 4.3 sind Beispiele für eine gleiche Größe von 60 nm (c)) und verschiedene Größen von 60 nm und 40 nm (d)) gezeigt. Der Abstand der Mittelpunkte beträgt jeweils 80 nm, der Brechungsindex der Umgebung der einen Struktur 1,5, der anderen 1,2. Der Abstand der Resonanzwellenlängen beträgt in c) 260 nm und in d) nur noch 200 nm. Dabei verschiebt sich vor allem die antisymmetrische Resonanz zu kürzeren Wellenlängen. Die Modenaufspaltung verringert sich also deutlich, wenn eine der Discs kleiner als die andere ist. Dies spielt in den im Folgenden gezeigten Messungen eine Rolle, da hier als Durchmesser jeweils der Basisdurchmesser angegeben ist, die beiden Einzelstrukturen durch abgeschrägte Seitenwände jedoch eine unterschiedliche Größe haben.

### 4.1.2 Simulation und Experiment

In den Simulationen, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden, sind die Durchmesser der oberen und unteren Disc gleich, wie im Inset von Abbildung 4.4 a) gezeigt. Die Dimere befinden sich auf einem Glassubstrat und sind von Luft umgeben. Bei dem Beispiel in Abbildung 4.4 a) sind die simulierten Spektren der beiden einzelnen Discs eines Dimers zu sehen (grau). Um die Spektren der ungekoppelten Einzelstrukturen zu erhalten, wurde der jeweils anderen Disc bei der Simulation der Brechungsindex der Umgebung zugeordnet. Die Discs hatten je einem Durchmesser von 100 nm und eine Höhe von 40 nm. Ihre Resonanzen liegen bei 580 nm für die obere Struktur und bei 610 nm für die Struktur auf dem Glassubstrat. Außerdem ist das simulierte Spektrum des Dimers mit einem Spacer von 10 nm dargestellt (schwarz). Seine Resonanzen liegen bei ca. 600 nm und ca. 805 nm.

Weiterhin sind Nahfeldverteilungen für die symmetrische und antisymmetrische Mode eines abgeschrägten Dimers abgebildet. Man sieht, dass für die symmetrische Mode die größte Feldstärke an der unteren Kante des Dimers vorliegt. Bei der antisymmetrischen Mode befindet sich die größte Feldstärke zwischen den beiden Discs des Dimers am äußeren Rand des Spacers.

In den Berechnungen ist die symmetrische Dimerresonanz immer bei kürzeren Wellenlängen als die Resonanz der kleineren Einzelstruktur. In der Simulation ist die symmetrische Resonanz bei einer längeren Wellenlänge als diejenige der oberen Einzelstruktur. Dies liegt daran, dass in den Simulationen die Strukturen einen Einfluss auf den Brechungsindex der Umgebung der jeweils anderen Struktur haben. Der effektive Brechungsindex wird durch sie erhöht, was zu Resonanzen bei längeren Wellenlängen führt. In den Berechnungen werden die Strukturen als Punktdipole betrachtet und werden nicht in den Brechungsindex der Umgebung miteinbezogen.

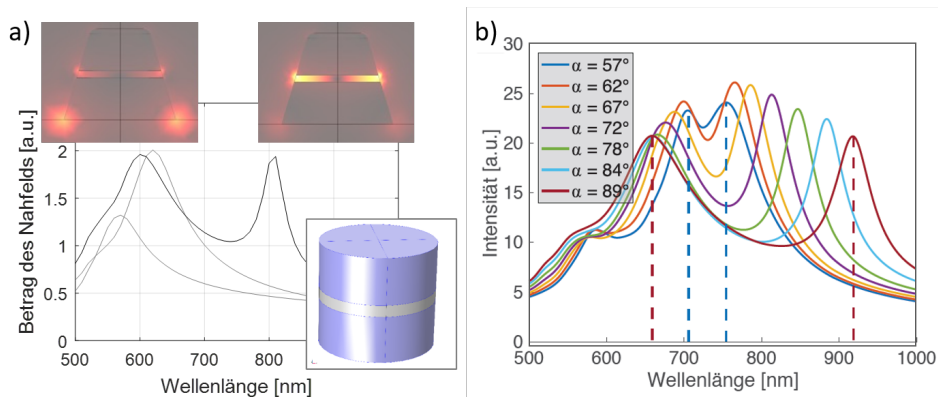


ABBILDUNG 4.4: a) Simulation von Nahfeldspektren der unteren und oberen Disc eines Dimers als Einzelstrukturen (grau) und kombiniert (schwarz), die Insets zeigen den Betrag des elektrischen Felds bei den jeweiligen Moden für abgeschrägte Dimere sowie das Dimer aus den folgenden Simulationen mit senkrechter Seitenwand, b) Simulierte Spektren von Dimeren bei Variation des Seitenwinkels, verändert entnommen aus [HM17].

Ein Vergleich mit abgeschrägten Strukturen, die eher dem Experiment entsprechen, zeigt eine größere Modenaufspaltung, was mit einer stärkeren Kopplung durch die größere Kontaktfläche zu erklären ist. Dies ist in Abbildung 4.4 b) dargestellt und wurde verändert aus [HM17] übernommen. Die generellen Eigenschaften bei einer Variation der verschiedenen Parameter verändern sich dadurch jedoch nicht, weshalb die Kanten in diesen Simulationen nicht abgeschrägt wurden.

### Durchmesser

Eine Variation des Durchmessers von Dimeren bestehend aus zwei Gold-discs, getrennt durch einen Siliziumdioxidspacer, wurde simuliert und durch optische Messungen untersucht. In den Simulationen ist deutlich zu sehen, dass sich die beiden Resonanzen für kleine Durchmesser kaum unterscheiden und überlappen und für größer werdende Durchmesser immer weiter aufspalten. In Abbildung 4.5 sind zwei Beispiele gezeigt. In a) wird der Durchmesser bei konstanter Spacerdicke von 20 nm, in b) von 10 nm, variiert. Es sind jeweils Oberflächenplots des Betrags des normierten elektrischen Felds an der Oberfläche der Strukturen über der Wellenlänge und dem Durchmesser abgebildet. Die Lage der beiden Resonanzen in Abhängigkeit des Durchmessers folgt dabei für große Durchmesser näherungsweise einer Geraden mit unterschiedlicher Steigung für symmetrische und antisymmetrische Resonanz. Die Steigung dieser Geraden wird unter anderem von der Spacerdicke beeinflusst. Ein dünnerer Spacer, welcher eine stärkere Wechselwirkung bedeutet, zieht eine größere Steigung und damit eine größere Aufspaltung der Resonanzen in Abhängigkeit des Durchmessers nach sich.

In Abbildung 4.5 c) sind die Spektren des simulierten Betrags des elektrischen Felds an der Oberfläche der Strukturen für Dimere mit Durchmessern von 75 nm (durchgezogen) und 125 nm (gestrichelt) für jeweils beide Spacerdicken dargestellt. Man sieht hier, dass die symmetrische Resonanz kaum von der Spacerdicke abhängt und für Spacer von 10 nm (rot), als auch für 20 nm (blau) bei nahezu der gleichen Wellenlänge liegt. Die antisymmetrische Resonanz hängt sehr viel stärker von der Spacerdicke ab, dies wird im nächsten Abschnitt genauer erläutert. Auch der Durchmesser wirkt sich stärker auf die antisymmetrische Resonanz aus. So ändert sich in diesem Beispiel die Wellenlänge der symmetrischen Resonanz für eine Spacerdicke von 10 nm zwischen den beiden unterschiedlichen Durchmessern um 60 nm, die der antisymmetrischen Resonanz um 240 nm.

Die Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Durchmessers für die verschiedenen Moden sind in Abbildung 4.5 d) gezeigt. Die blauen Werte stehen für den 20 nm dicken Spacer, die roten für den 10 nm dicken Spacer. Für große Durchmesser verläuft die Veränderung der Resonanzwellenlängen mit dem Durchmesser näherungsweise linear. Die gestrichelten Linien stellen Fits an den Verlauf dar. Für eine Spacerdicke von 20 nm kann dabei für die symmetrische Mode eine Verschiebung von ca. 2,7 nm pro zusätzlichem Nanometer des Durchmessers ermittelt werden. Für die Spacerdicke von 10 nm liegen die Resonanzen der symmetrischen Mode ein wenig weiter bei kürzeren Wellenlängen und verschieben sich etwas weniger, um ca. 2,5 nm pro zusätzlichem Nanometer im Durchmesser. Die antisymmetrischen Moden verschieben sich für beide Spacerdicken stärker zu längeren Wellenlängen. Für einen Spacer von 20 nm erhält man eine Verschiebung

von 4,2 nm pro Nanometer im Durchmesser, für einen Spacer von 10 nm 5,2 nm. Für diese Mode erhält man demnach im Gegensatz zur symmetrischen eine größere Abhängigkeit vom Durchmesser für kleinere Spacerdicken. Dies bedeutet, dass die Modenaufspaltung für kleinere Spacerdicken mit zunehmendem Durchmesser stärker zunimmt.

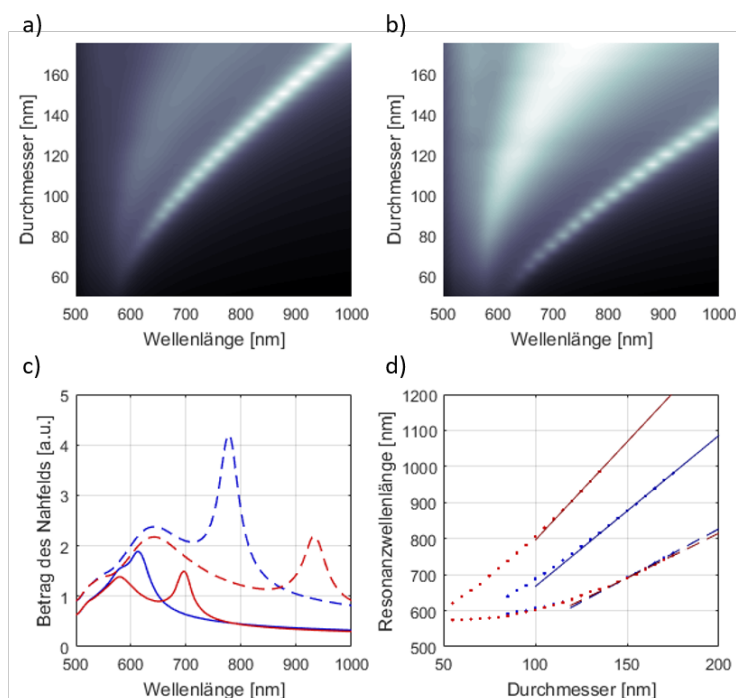


ABBILDUNG 4.5: Variation des Durchmessers. a) Oberflächenplot des Betrags des elektrischen Felds an der Oberfläche der Dimere in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Durchmessers bei konstantem Spacer von 20 nm und b) 10 nm. c) Beispielspektren für Dimere mit Durchmessern von 75 nm (durchgezogen) und 125 nm (gestrichelt). Rot steht für eine Spacerdicke von 10 nm, blau für 20 nm. d) Resonanzwellenlängen aus a) und b) in Abhängigkeit des Durchmessers. Die linearen Fits für große Durchmesser sind gestrichelt für die symmetrischen und durchgezogen für die antisymmetrischen Resonanzen.

Die Extinktionsspektren einiger Dimere sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Diese hatten Durchmesser zwischen 90 nm und 120 nm. Die Höhe der Discs betrug jeweils 40 nm, die Spacerdicke nominell 10 nm. Die Strukturen wurden durch Ionenätzen auf einem Substrat, welches mit ITO beschichtet war, hergestellt. Ihr Resonanzen liegen aufgrund des höheren Brechungsindex des Substrats bei längeren Wellenlängen als in den Simulationen. Die Position der symmetrischen Resonanz liegt für die verschiedenen Durchmesser zwischen ca. 690 nm und 735 nm, die antisymmetrische Resonanz zwischen

#### 4.1. Vertikale Dimere

---

ca. 805 nm und ca. 905 nm. Wie in den Simulationen und Berechnungen sieht man auch hier eine stärkere Abhängigkeit der antisymmetrischen Resonanz vom Durchmesser. Nimmt man einen linearen Verlauf an, so erhält man Verschiebungen von 1,5 nm pro Nanometer im Durchmesser für die symmetrische und 3,3 für die antisymmetrische Mode. Diese Werte liegen in derselben Größenordnung wie die der Simulation. Sie fallen geringer aus, da die beiden Discs in der Messung nicht gleich groß sind. Wie zuvor gezeigt wurde, führt dies zu einer geringeren Modenaufspaltung aufgrund einer geringeren Feldüberlagerung, und somit auch zu einer kleineren Verschiebung.

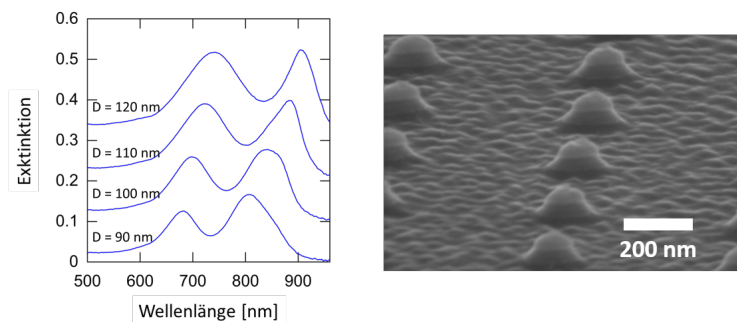


ABBILDUNG 4.6: a) Extinktionsspektren von Dimeren für verschiedene Durchmesser mit einem Spacer von 10 nm, b) REM-Bild von Dimeren.

#### Spacerdicke

Hauptsächlich in Simulationen wurde untersucht, welche Auswirkung eine Variation des Abstandes der beiden Discs auf deren Spektrum hat. Durch Veränderung des Abstandes wird die Kopplungsstärke beeinflusst. Eine Verringerung des Abstandes führt zu einer größeren Wechselwirkung und damit zu einer stärkeren Modenaufspaltung bei der Hybridisierung der Moden. Experimentell wurden hierzu keine Messungen durchgeführt. Bei der Herstellungsmethode der Schichten durch Aufdampfen war die Spacerdicke nicht gut genug kontrollierbar. Für sehr dünne Spacerdicken ändert sich die Resonanzwellenlänge, wie gleich gezeigt wird, bei Abweichungen von nur wenigen Nanometern sehr stark. Da die Unsicherheit der Dicke beim Aufdampfen im selben Bereich liegt, oder noch größer ist, konnten hier keine Messungen durchgeführt werden.

Abbildung 4.7 a) zeigt einen Oberflächenplot des Betrags des normierten elektrischen Felds an der Oberfläche der Strukturen über der Wellenlänge und der Spacerdicke für Dimere mit einem Durchmesser von 100 nm. Man erkennt die symmetrische Resonanz bei einer Wellenlänge von ca. 615

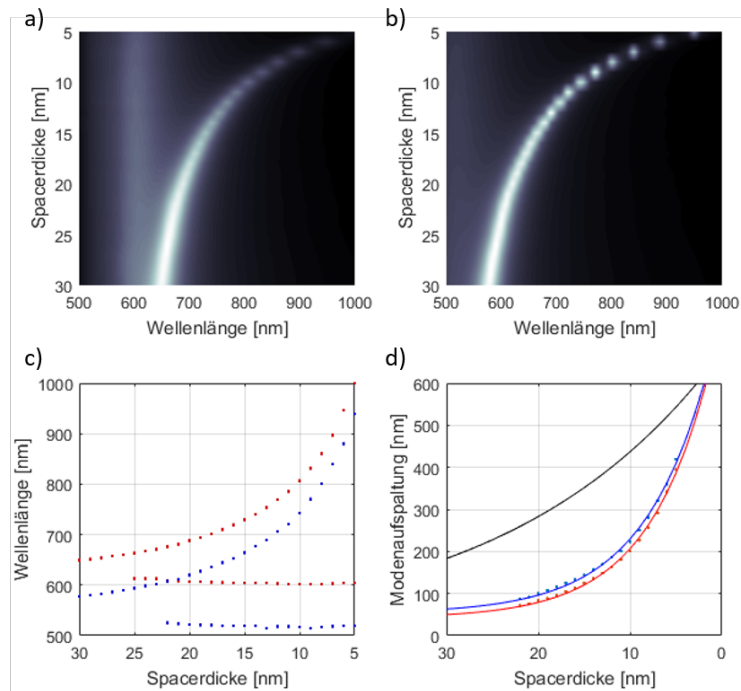


ABBILDUNG 4.7: Variation der Spacerdicke bei konstantem Durchmesser von 100 nm. Oberflächenplot des Betrags des elektrischen Felds an der Oberfläche der Dimere in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Spacerdicke für a) Gold-Dimere und b) Silber-Dimere. c) Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit der Spacerdicke. Silber ist in blau dargestellt, Gold in rot; d) Modenaufspaltung mit Fit für die Simulationen und Beispiel für laterale Dimere (schwarz).

nm. Sie verändert sich nur sehr wenig in Abhängigkeit der Spacerdicke und liegt für eine Spacerdicke von 5 nm bei 605 nm. Die antisymmetrische Resonanz nähert sich für große Spacerdicken der symmetrischen Resonanz an und liegt für eine Spacerdicke von 30 nm bei 650 nm. Mit kleiner werdender Spacerdicke verschiebt sie sich zu längeren Wellenlängen und liegt für eine Spacerdicke von 5 nm bei ca. 1000 nm. In b) ist das Gleiche für ein Silberdimer gezeigt. Die Resonanzen verhalten sich ähnlich, liegen jedoch bei kürzeren Wellenlängen. Für eine Spacerdicke von 30 nm liegt die symmetrische Resonanz bei ca. 530 nm, die antisymmetrische bei ca. 580 nm. Die Modenaufspaltung ist für beide Materialien für die untersuchten Spacerdicken ähnlich groß.

In Abbildung 4.7 c) sind die Resonanzwellenlängen aus a) und b) dargestellt, blau steht für das Silberdimer, rot für das Golddimer. Man sieht, dass die antisymmetrische Resonanz mit abnehmender Spacerdicke stark

#### 4.1. Vertikale Dimere

---

zu höheren Wellenlängen hin verschiebt, während für die symmetrische Resonanz eine leichte Blauverschiebung zu erkennen ist.

Der spektrale Abstand der beiden Moden ist in Abbildung 4.7 d) gezeigt. An die Werte wurde ein Fit nach der „plasmon ruler“-Gleichung (Gleichung 2.32 aus Abschnitt 2.3.2) angelegt. Dieser liefert für Gold Werte von  $\lambda_0 = 646$  nm,  $a = 1,115$  und  $b = 0,068$ . Für Silber erhält man  $\lambda_0 = 572$  nm,  $a = 1,253$  und  $b = 0,072$ . Man sieht, dass die beiden Kurven sehr nahe beieinander liegen. Ebenfalls eingezeichnet ist eine Kurve für  $\lambda_0 = 572$  nm,  $a = 1,18$   $b = 0,23$ . Diese gilt für Gold-Nanodiscs, die nebeneinander liegen und entlang der Dimerachse gekoppelt sind, aus [JHES07]. Wie in Kapitel 2 für solche Konfigurationen erwähnt, kann also auch hier ein gemeinsamer Trend für Gold und Silber ausgemacht werden. Dadurch dass die Dipole parallel zueinander liegen, ist die Kopplungsstärke jedoch anders als bei lateralen Dimeren. Sie fällt mit zunehmendem Abstand schneller ab und steigt für kleine Abstände stärker an.

#### Spacerbrechungsindex

Bei konstanter Spacerdicke wurde eine Veränderung des Brechungsindex des Spacers untersucht. Dies ist in Abbildung 4.8 für Gold-Dimere gezeigt. Die Spacerdicke beträgt dabei in a) 10 nm und in b) 20 nm, der Durchmesser in beiden Fällen 100 nm. In den Oberflächenplots ist der Betrag des normierten elektrischen Felds an der Oberfläche der Strukturen über der Wellenlänge und dem Brechungsindex des Spacers aufgetragen. Man erkennt die symmetrische Resonanz in a) und in b) bei einer Wellenlänge von ca. 605 nm für einen Brechungsindex von 1. Sie hängt nur sehr schwach vom Brechungsindex des Spacers ab, welcher bis zu einem Wert von 2 variiert wurde. Die antisymmetrische Resonanz verschiebt sich im Vergleich dazu sehr deutlich zu längeren Wellenlängen, wenn der Brechungsindex des Spacers ansteigt.

In Abbildung 4.8 c) sind die Resonanzwellenlängen aus a) und b) dargestellt, rot steht für das Dimer mit einer Spacerdicke von 10 nm, blau für 20 nm. Die Wellenlänge der antisymmetrischen Resonanz verändert sich dabei in beiden Fällen näherungsweise linear mit dem Brechungsindex des Spacers für Werte größer als 1,5. Im Gegensatz dazu verändert sich die Resonanzwellenlänge der symmetrischen Mode in diesen Fall nur um sehr geringe Werte. Auch sie verschiebt sich zu längeren Wellenlängen, jedoch lediglich um wenige Nanometer.

In Abbildung 4.8 d) ist der spektrale Abstand der beiden Moden für die zwei verschiedenen Dimere gezeigt. Die Werte zwischen 1,5 und 2 wurden linear gefittet. Es ergeben sich Änderungen von 340 und 215 Nanometer pro Einheit des Brechungsindex des Spacers für eine Spacerdicke von 10 nm, bzw 20 nm. Wie bei der Durchmesservariation zeigt sich hier eine stärkere Verschiebung für die Dimere mit kleinerer Spacerdicke.

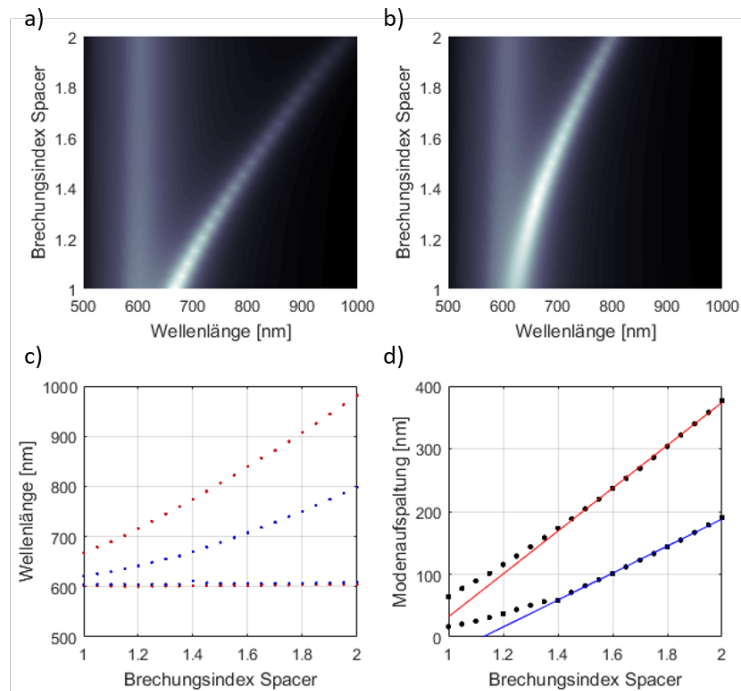


ABBILDUNG 4.8: Variation des Brechungsindex des Spacers bei konstantem Durchmesser von 100 nm. Oberflächenplot des Betrags des elektrischen Felds an der Oberfläche der Dimere in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Brechungsindex des Spacers für eine Spacerdicke von a) 10 nm und b) 20 nm. c) Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Brechungsindex für einen Spacer von 10 nm (rot) und 20 nm (blau), d) Modenaufspaltung mit linearem Fit.

Die starke Verschiebung der antisymmetrischen Resonanz in Abhängigkeit des Brechungsindex des Spacers kann in etwas anderer Form zur Steigerung der Sensitivität von Dimeren gegenüber Brechungsindexänderungen in ihrer Umgebung verwendet werden und wird in Kapitel 5 noch einmal aufgegriffen.

## Materialien

Eine Variation des Durchmessers für verschiedene Materialkombinationen der Einzeldiscs ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Dimere sind hier entweder aus a) Gold, b) Silber, oder aus Kombinationen der beiden aufgebaut. In c) ist die Disc, welche sich auf dem Substrat befindet, aus Gold und die obere aus Silber, in d) umgekehrt. Es sind jeweils Oberflächenplots des Betrags des normierten elektrischen Felds an der Oberfläche der Strukturen über der Wellenlänge und dem Durchmesser abgebildet. Der Durchmesser wurde von 50 nm (80 nm beim Silber-Dimer) bis 150 nm variiert.

#### 4.1. Vertikale Dimere

---

In e) sind Spektren von Dimeren mit Durchmessern von 100 nm in allen untersuchten Materialkombinationen abgebildet. Das Spektrum des Silber-Dimers ist in blau dargestellt, das des Gold-Dimers in rot. Die Spektren der gemischten Dimere sind schwarz, wobei beim gestrichelten die untere Disc aus Gold ist und beim durchgezogenen aus Silber. Man erkennt, dass die Resonanzen der gemischten Dimere zwischen denen aus Gold und Silber liegen. Die Wellenlänge der antisymmetrischen Resonanz ist dabei für beide gemischten Dimere fast gleich und liegt bei ca. 780 nm. Sie liegt damit etwa in der Mitte zwischen denjenigen des Silber-Dimers bei ca. 740 nm und des Gold-Dimers bei 810 nm. Die Intensitäten unterscheiden sich jedoch und es zeigt sich, dass der Einfluss der oberen Disc auf diese Resonanz größer ist als derjenige der unteren. Die Intensität des Dimers, bei dem die obere Disc aus Silber besteht, liegt näher an der des Silber-Dimers, diejenige des Dimers, bei dem die obere Disc aus Gold besteht, näher an der des Gold-Dimers.

Die symmetrische Resonanz des Silber-Dimers liegt bei 515 nm, die des Gold-Dimers bei 600 nm. Die gemischten Dimere unterscheiden sich hier deutlich in der Resonanzwellenlänge. Diejenige des Silber-Gold-Dimers liegt bei 545 nm, die des Gold-Silber-Dimers bei 595 nm. Es zeigt sich also, dass für diese Resonanz die Wellenlänge hauptsächlich von der unteren Disc beeinflusst wird. Ist die untere Disc aus Gold, so liegt sie näher bei der Resonanzwellenlänge des Gold-Dimers.

Die symmetrischen Resonanzen der Silber- und Gold-Dimere liegen mit einem Abstand von 85 nm weiter auseinander als die antisymmetrische mit 70 nm. Dies, zusammen mit der Tatsache, dass die antisymmetrische Resonanz für die gemischten Dimere bei der gleichen Wellenlänge liegt, spricht wiederum dafür, dass die antisymmetrische Resonanz hauptsächlich durch die Überlappung des Nahfelds, die durch Spacerdicke und Seitenwinkel bestimmt ist, beeinflusst wird. Auf die symmetrische Resonanz wirkt sich das Material der Einzeldiscs stärker aus.

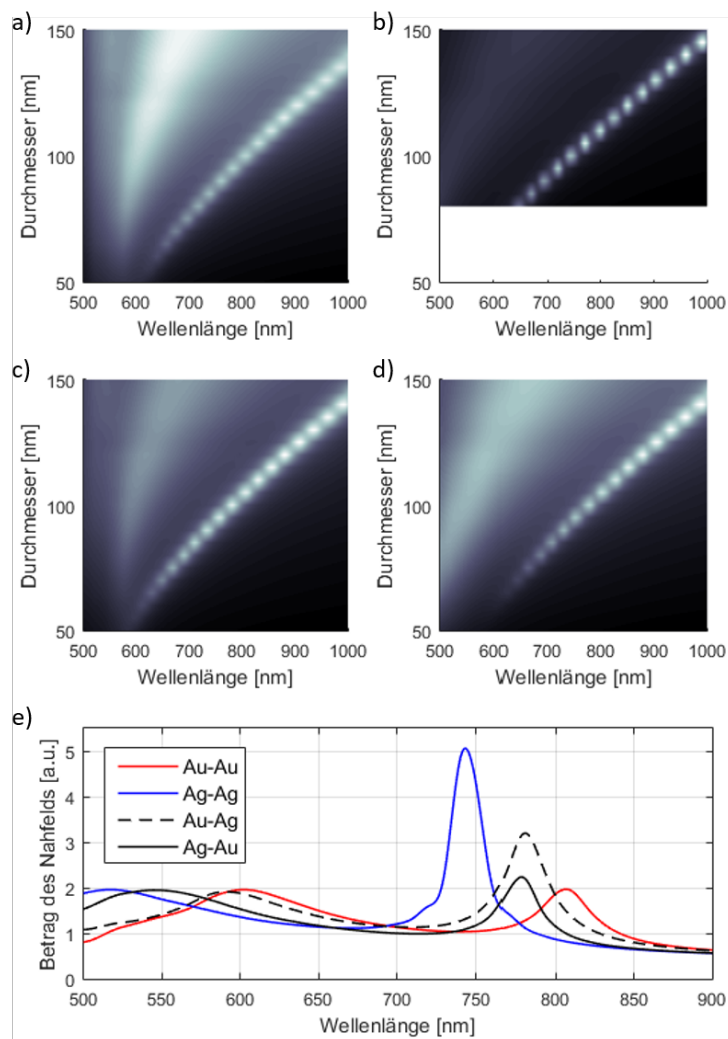
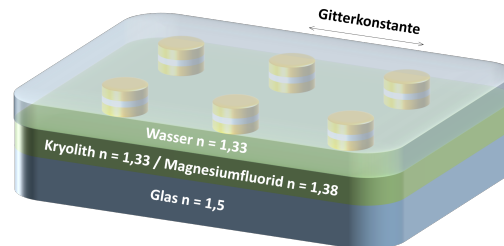


ABBILDUNG 4.9: Variation des Durchmessers von vertikalen Dimeren für verschiedene Materialkombinationen der Einzeldiscs. a) Gold-Gold, b) Silber-Silber, c) Gold-Silber und d) Silber-Gold. e) zeigt beispielhaft Spektren der vier Varianten für einen Durchmesser von 100 nm.

## 4.2 Surface Lattice Resonance

Die geringe Linienbreite und die hohe Intensität von Surface Lattice Resonanzen machen diese interessant für die Anwendung in Brechungsindexsensoren. SLRs werden oft an Gittern aus plasmonischen Strukturen, welche sich auf einem Glassubstrat befinden, untersucht.



---

ABBILDUNG 4.10: Schema des Systems aus Substrat, Dimergitter und Wasser.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist für das Auftreten von möglichst starken SLR eine bezüglich des Brechungsindex homogene Umgebung („Indexmatching“) erforderlich. Um eine homogene Umgebung zu schaffen, können Gitter, die sich auf einem Glassubstrat befinden, beispielsweise mit Mikroskopöl benetzt werden [HB14]. In einem Biosensor ist der Halbraum über der Probe meist mit einer wässrigen Lösung, welche den Analyten enthält, bedeckt. Deshalb wurde ein Material gesucht, mit welchem die Glassubstrate beschichtet werden können, und dessen Brechungsindex möglichst nahe an dem von Wasser ( $n=1,333$ ) ist. Kryolith ( $Na_3[AlF_6]$ ) eignet sich mit einem Brechungsindex von 1,339 sehr gut dafür. Das System wurde anhand von Simulationen untersucht. Die Kryolithschichten erwiesen sich jedoch bei der Anwendung als Sensor in wässriger Umgebung als nicht beständig. Vor allem im Fluss in einer Fluidikzelle lösten sich die Schichten samt der Nanostrukturen vom Glassubstrat ab. Daher wurde mit Magnesiumfluorid ( $MgF_2$ ) ein anderes Material gewählt, dessen Brechungsindex von 1,374 ebenfalls nahe dem von Wasser liegt. Für die Nanostrukturen, welche das Gitter aufbauen, wurden die im vorigen Abschnitt beschriebenen vertikalen Dimere verwendet. Ein Schema ist in Abbildung 4.10 zu sehen.

### 4.2.1 Berechnung

Wie in Abschnitt 2.3.3 für gitterförmig angeordnete plasmonische Ellipsoide gezeigt, können analog auch die Resonanzen von periodisch angeordneten Dimeren berechnet werden. Dafür wurde die Polarisierbarkeit von Dimeren aus dem vorigen Abschnitt mit dem Gitterfaktor (Gleichung 2.34) nach

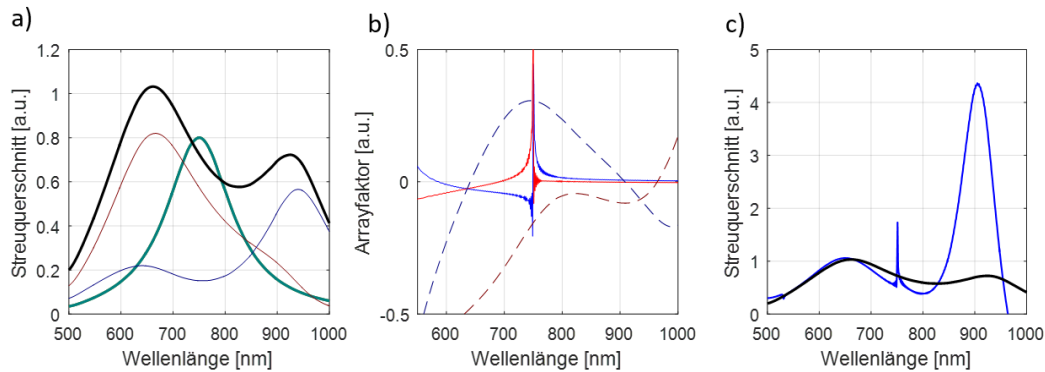


ABBILDUNG 4.11: a) Berechneter Streuquerschnitt von Einzelstrukturen (blaugrün), gekoppelten Einzelstrukturen (rot und blau) und Dimer (schwarz), b) Real- (blau) und Imaginärteile (rot) des Gitterfaktors (durchgezogen) und des Inversen der Polarisierbarkeit des Dimers (gestrichelt), c) Streuquerschnitt des Gitters (blau) und eines einzelnen Dimers (schwarz).

Gleichung 2.33 kombiniert. Aus der dadurch gewonnenen effektiven Polarisierbarkeit lassen sich Spektren für Gitteranordnungen von vertikalen Dimeren berechnen.

In Abbildung 4.11 ist ein Beispiel für solch eine Berechnung gezeigt. In a) ist zunächst, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, die Berechnung eines Dimers zu sehen. Das Dimer besteht aus zwei Ellipsoiden mit Höhen von 40 nm und Durchmessern von 100 nm, mit einem Mittenabstand von 70 nm. Sie befinden sich in einem Medium mit einem Brechungsindex von 1,5. Der Streuquerschnitt des Dimers ist in schwarz dargestellt. In b) ist der Arrayfaktor für ein Gitter mit einer Gitterkonstanten von 500 nm gezeigt. Die durchgezogene blaue Linie ist der Realteil, die rote Linie der Imaginärteil. Außerdem ist das Inverse des Realteils (blau gestrichelt) und des Imaginärteils (rot gestrichelt) der Polarisierbarkeit des in a) berechneten Dimers zu sehen. In c) sieht man den berechneten Streuquerschnitt des Gitters (blau) und zum Vergleich den Streuquerschnitt eines einzelnen Dimers (schwarz). Man erkennt die symmetrische Dimerresonanz bei einer Wellenlänge von 655 nm, die antisymmetrische bei 905 nm. Dies stimmt nahezu mit den Schnittpunkten der Realteile von Gitterfaktor und Polarisierbarkeit des Dimers in b) überein.

Abbildung 4.12 zeigt verschiedene Beispiele für berechnete Extinktionsquerschnitte von periodisch angeordneten Dimeren. Auf der linken Seite sind jeweils die Gitterfaktoren, sowie das Inverse der Polarisierbarkeiten der Dimere zu sehen. Die Farbcodes entsprechen denen in Abbildung 4.11. Auf der rechten Seite ist jeweils der Extinktionsquerschnitt des gesamten Gitters zu sehen.

## 4.2. Surface Lattice Resonance

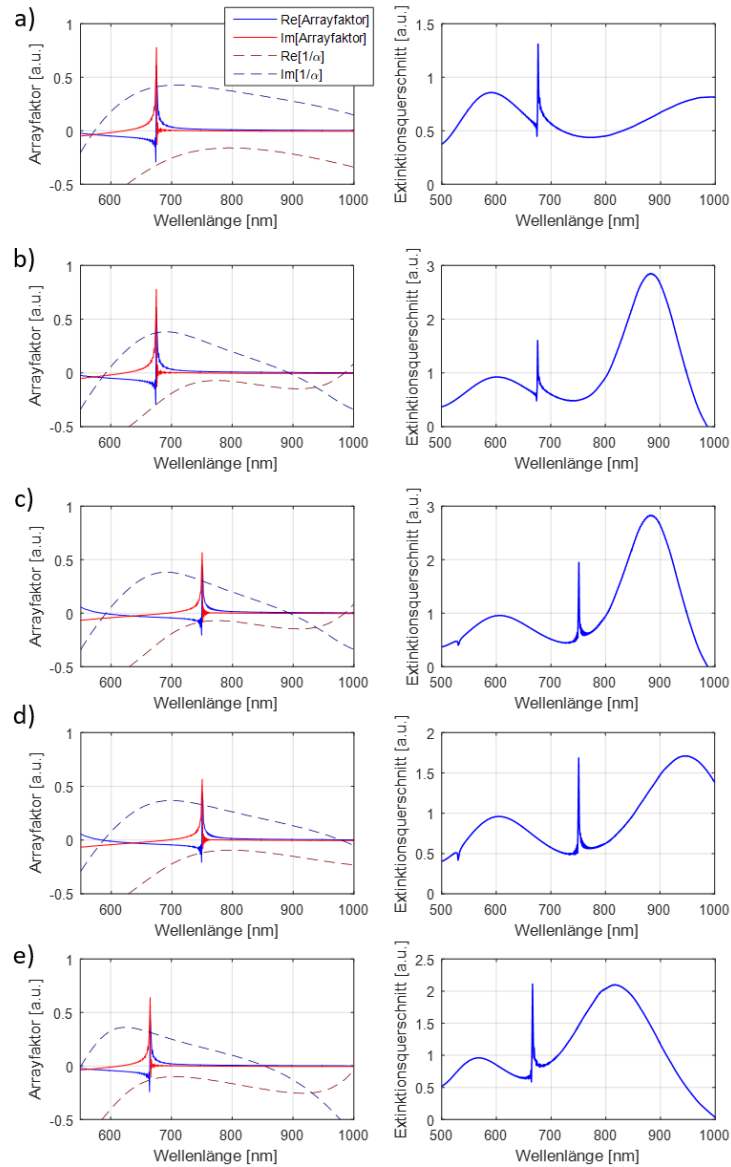


ABBILDUNG 4.12: Links: Arrayfaktor und inverse Polarisierbarkeit, rechts: Extinktionsquerschnitt von Gitter aus vertikalen Dimeren. a) Radius 70 nm, Mittenabstand 60 nm, Gitterkonstante 450 nm, Brechungsindex 1,5; Jeweils zusätzliche Veränderungen: b) Mittenabstand 65 nm, c) Gitterkonstante 500 nm, d) Radius 75 nm und e) Brechungsindex 1,33.

In a) wurde ein Gitter mit einer Gitterkonstante von 450 nm berechnet. Die Einzelstrukturen haben Radien von 70 nm, der Brechungsindex der Umgebung ist auf 1,5 festgelegt. Der Mittenabstand beträgt 60 nm. Die Resonanzen der symmetrischen Dimermode, der SLR und der antisymmetrischen Dimermode liegen bei 585 nm, 675 nm und 990 nm. Der Mittenabstand wurde für b) auf 65 nm geändert. Dadurch wird die Kopplung der Dipole schwächer und die Modenaufspaltung geringer. Die symmetrische Resonanz verschiebt sich zu einer längeren Wellenlänge von 600 nm, die antisymmetrische zu einer kürzeren Wellenlänge von 885 nm. Zu c) wurde die Gitterperiode auf 500 nm geändert. Damit verändert sich die Position der SLR. Sie verschiebt sich zu einer Wellenlänge von 750 nm. Zu d) wurde der Radius der Strukturen auf 75 nm erhöht. Dadurch verschiebt sich vor allem die antisymmetrische Resonanz zu längeren Wellenlängen. Sie liegt hier bei 950 nm. Zu e) wurde der Brechungsindex der Umgebung auf 1,33 verringert. Dies hat eine Verschiebung aller Resonanzen zu kürzeren Wellenlängen zur Folge. Die Resonanzen der symmetrischen Dimermode, der SLR und der antisymmetrischen Dimermode liegen hier bei 570 nm, 665 nm und 820 nm.

## 4.2.2 Simulation und Messung

### Kryolith/Wasser

In diesem Abschnitt werden Gitter von Gold-Nanodiscs betrachtet, welche sich auf einer Schicht Kryolith auf einem Glassubstrat befinden, die einen Brechungsindex von 1,34 hat. Der effektive Brechungsindex in der Umgebung des Gitters ist bei sehr dünnen Schichten hauptsächlich durch den des Substrats bestimmt. Es wurde in Simulationen daher zunächst untersucht, welche Schichtdicken von Kryolith auf einem Glassubstrat nötig sind, um eine deutliche SLR messen zu können. Es wurde das in Kapitel 3 beschriebene Modell zur Simulation der Extinktion in periodischen Anordnungen verwendet. In Abbildung 4.13 sieht man Simulationen der Extinktion von Gittern, bestehend aus Gold-Nanodiscs. In a) und b) wurde die Gitterperiode zwischen 400 nm (oben) und 580 nm (unten) in 30 nm Schritten variiert. a) zeigt die Ergebnisse für eine Schicht Kryolith mit einer Dicke von 100 nm auf einem Substrat mit einem Brechungsindex von 1,5, b) für den Fall eines komplett mit Kryolith ausgefüllten unteren Halbraums. Die Beugungskanten sind jeweils als gestrichelte Linie eingezeichnet. Für kleine Perioden ist vor allem die Resonanz der Einzelstrukturen bei ca. 650 nm zu sehen. Für größere Perioden überlappt die Beugungskante mit der Plasmonenresonanz, was zum Auftreten einer SLR führt. In a) ist der effektive Brechungsindex des unteren Halbraums durch die nur dünne Kryolithschicht eher nahe bei dem des Substrats. Dadurch unterscheidet er sich von dem

## 4.2. Surface Lattice Resonance

des oberen Halbraums, was sich durch eine wenig ausgeprägte SLR bemerkbar macht. Für gutes Indexmatching, wie in b), ist die Resonanz bei allen gezeigten Gitterkonstanten deutlich zu sehen und hat eine sehr geringe Linienbreite. Dies zeigt sich vor allem bei größeren Gitterperioden.

Abbildung 4.13 c) zeigt die Ergebnisse für eine feste Periode von 520 nm. Die Schichtdicken betragen dabei 100 nm (unten), 200 nm, 300 nm, 500 nm, und den komplett aufgefüllten oberen Halbraum (oben). Man erkennt die Beugungskante bei einer Wellenlänge von 692 nm. Die Transmission bei dieser Wellenlänge nimmt mit zunehmendem Indexmatching zu, so dass ein deutliches Minimum der Extinktion zu sehen ist. Außerdem ist zu erkennen, wie die Intensität der SLR mit zunehmender Schichtdicke stark ansteigt und ihre Linienbreite abnimmt.

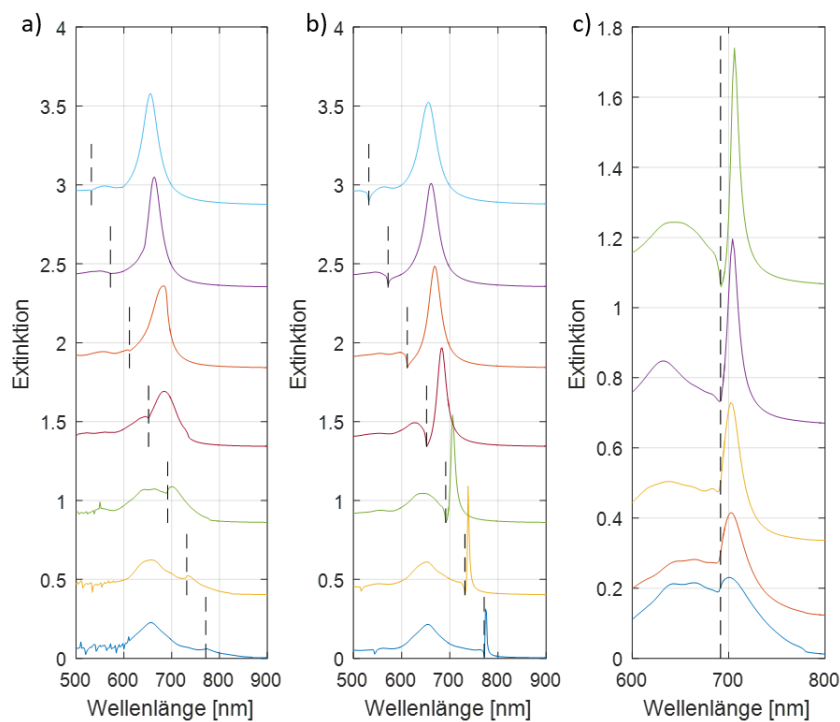


ABBILDUNG 4.13: Simulierte Extinktionsspektren für Gitter von Gold-Nanodiscs auf einem Glassubstrat mit Kryolithschicht in Wasser. Gitterkonstanten von 400 nm (oben) und 580 nm (unten) in 30 nm Schritten bei a) einer Schichtdicke von 100 nm, b) komplett mit Kryolith gefülltem unteren Halbraum, c) Schichtdicken von 100 nm (unten), 200 nm, 300 nm, 500 nm und komplett gefülltem unteren Halbraum (oben) für eine feste Gitterkonstante von 520 nm. Für bessere Übersicht versetzt dargestellt.

### Magnesiumfluorid/Wasser

Es werden in diesem Abschnitt zunächst Simulationen zu Gittern von Gold-Nanodiscs betrachtet, welche sich auf einer Schicht Magnesiumfluorid auf einem Glassubstrat befinden, die einen Brechungsindex von 1,38 hat. Hierbei tritt im Vergleich zum vorigen Abschnitt zusätzlich eine Verringerung der Intensität der SLR auf, bedingt durch schlechteres „Indexmatching“ durch den Unterschied des Brechungsindex zwischen  $\text{MgF}_2$  und Wasser.

Durch Simulationen wurde zunächst untersucht, welche Spektren für die SLRs bei einer Schichtdicke von 200 nm Magnesiumfluorid auf einem Glassubstrat, bedeckt mit Wasser, zu erwarten waren. Abbildung 4.14 zeigt die Ergebnisse für Gitter aus Gold-Nanodiscs für zwei verschiedene Durchmesser von a) 100 nm und b) 140 nm. Es sind dabei jeweils Spektren für Gitterperioden von 450 nm, 500 nm und 550 nm gezeigt. Die Beugungskanten treten bei  $\lambda = n \cdot P$  auf. Die Beugungskanten für den mit Wasser gefüllten oberen Halbraum mit einem Brechungsindex von  $n = 1,33$  (gestrichelt) und das Glassubstrat mit  $n = 1,5$  (gepunktet) sind eingezeichnet. Diese sind im Spektrum zu erkennen. Für den Brechungsindex von Magnesiumfluorid erkennt man keine Beugungskante. Die SLR ist auch für diese Konfigurationen deutlich zu sehen und ausgeprägt genug, um in Sensormessungen ausgewertet werden zu können.

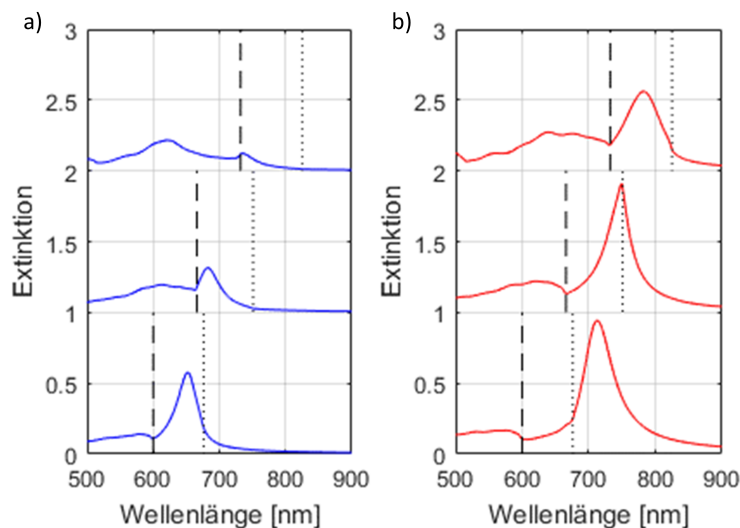


ABBILDUNG 4.14: Simulation von Arrays von Nanostrukturen auf einem Glassubstrat mit 200 nm dicker Schicht Magnesiumfluorid. Gitterkonstanten von unten nach oben 450 nm, 500 nm und 550 nm. Durchmesser a) 100 nm, b) 140 nm. Für bessere Übersicht versetzt dargestellt.

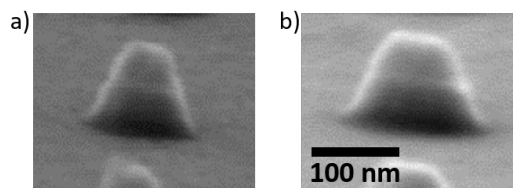
Mit Hilfe von Extinktionsmessungen wurden die Eigenschaften von Gittern aus vertikalen Dimeren untersucht. Dafür wurde auf ein Glassubstrat

## 4.2. Surface Lattice Resonance

---

eine Schicht von 500 nm Magnesiumfluorid aufgedampft. Es wurde eine größere Schichtdicke als in den Simulationen gewählt, damit die Substrateigenschaften hauptsächlich durch diese bestimmt sind. Darauf wurden mittels EBL, Aufdampfen und Lift-off Arrays von Dimeren mit verschiedenen Gitterkonstanten und verschiedenen Durchmessern hergestellt. REM-Bilder der kleinsten und größten vermessenen Strukturen sind in Abbildung 4.15 zu sehen. Ihre Basisdurchmesser betragen zwischen ca. 100 nm und ca. 130 nm.

In Abbildung 4.16 sind Extinktionsspektren von Dimer-Gittern mit verschiedenen Gitterkonstanten gezeigt. In a) beträgt sie ca. 350 nm und nimmt bis f) in Schritten von ca. 36 nm bis ca. 530 nm zu. Für jede Gitterkonstante sind Dimere mit vier verschiedenen Durchmessern abgebildet, dabei sind die kleinsten in rot dargestellt, die größten in blau. Für die Messungen wurde die Oberfläche mit Wasser benetzt, um einen möglichst homogenen Brechungsindex in der Umgebung zu erhalten. Es sind jeweils zwei Beugungskanten mit gestrichelten Linien markiert. Sie können zum einen dem sich auf der Probe findenden Wasser zugeordnet werden, zum anderen dem Substrat. Dieses sollte aufgrund der Schichtdicke von 500 nm weitgehend die Eigenschaften der aufgedampften Magnesiumfluoridschicht besitzen.



---

ABBILDUNG 4.15: REM-Bilder von Au-SiO<sub>2</sub>-Au-Dimeren mit Dischöhen von ca. 40 nm, einer Spacerdicke von ca. 10 nm und Basisdurchmessern von a) ca. 100 nm und b) ca. 130 nm.

Es ist zu sehen, wie sich die symmetrische Resonanz, sowie die SLR mit zunehmendem Durchmesser zu längeren Wellenlängen verschieben. Die antisymmetrische Resonanz tritt hier entgegen der Intuition mit zunehmendem Durchmesser bei kürzeren Wellenlängen auf. Außerdem vergrößert sich ihre Linienbreite. Weiterhin sieht man, dass der Effekt bei Gittern mit kleiner Periode größer ist. Dies zeigt, dass die Mode ihren Ursprung in der Wechselwirkung mit dem Gitter hat.

In Abbildung 4.17 a) sind die Ergebnisse aus der Messung für einen festen Durchmesser für verschiedene Gitterkonstanten von ca. 385 nm (oben) bis ca. 530 nm (unten) gezeigt. Die SLR verschiebt sich mit zunehmender Gitterkonstante zu längeren Wellenlängen. Man sieht, wie sich die antisymmetrische Resonanz bei gleichbleibendem Durchmesser mit größer werdender Gitterkonstante zu längeren Wellenlängen verschiebt.

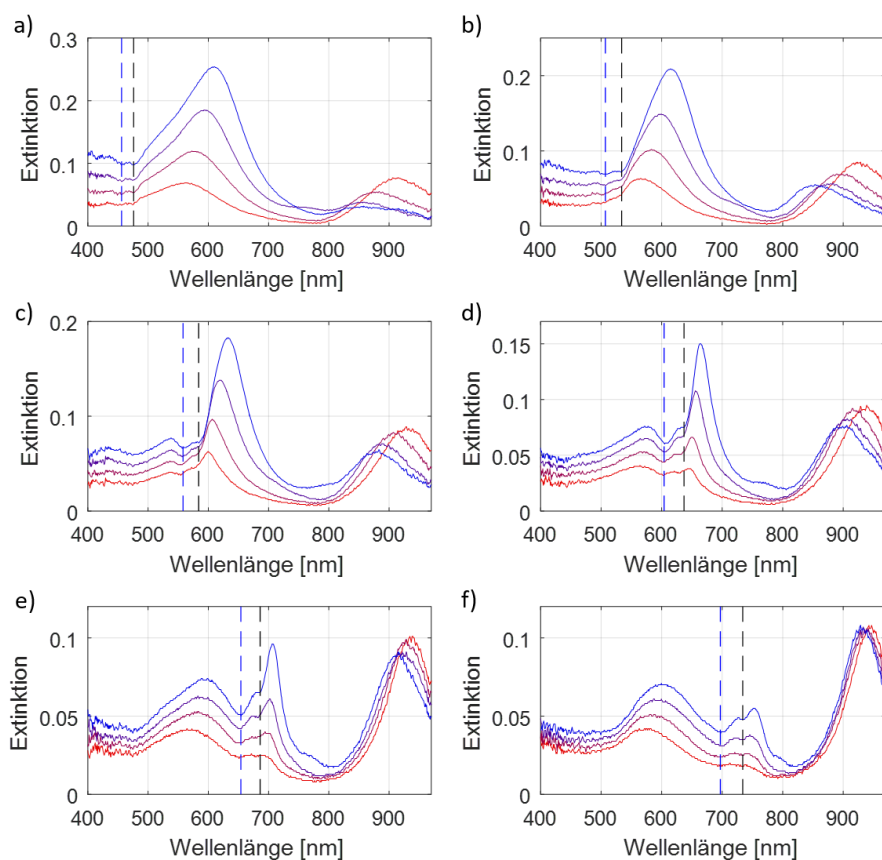


ABBILDUNG 4.16: Messungen von Extinktionsspektren von gitterförmig angeordneten vertikalen Dimeren. Die Gitterkonstante erhöht sich von a) nach f) in 36 nm Schritten von ca. 350 nm bis ca. 530 nm. Jeweils zwei Beugungskanten für Substrat und Wasser sind gestrichelt markiert. Für jede Gitterkonstante sind Dimere mit vier verschiedenen Basisdurchmessern zwischen 100 nm (rot) und 130 nm (blau) dargestellt.

In Abbildung 4.17 b) sind die Wellenlängen der antisymmetrischen Resonanz für die verschiedenen Gitterkonstanten aufgetragen (rot). Im betrachteten Bereich verschiebt sie sich um 10 nm für eine Zunahme der Gitterkonstante von ca. 36 nm. Außerdem sind die Wellenlängen der Beugungskanten für jede Gitterperiode aufgetragen (schwarz und blau). Die Wellenlängen der Beugungskanten wurden durch die Gitterkonstanten geteilt. Dies ist in Abbildung 4.17 c) dargestellt. Dies ergibt einen näherungsweise konstanten Wert, der dem Brechungsindex der Umgebung entspricht. Für die Werte von der Beugungskante bei kürzeren Wellenlängen erhält man einen Brechungsindex, der etwa dem von Wasser entspricht. Für die Werte der anderen Beugungskanten erhält man einen Wert von ca. 1,4. Dieser

## 4.2. Surface Lattice Resonance

---

kann dementsprechend der aufgedampften Magnesiumfluoridschicht zugeordnet werden.

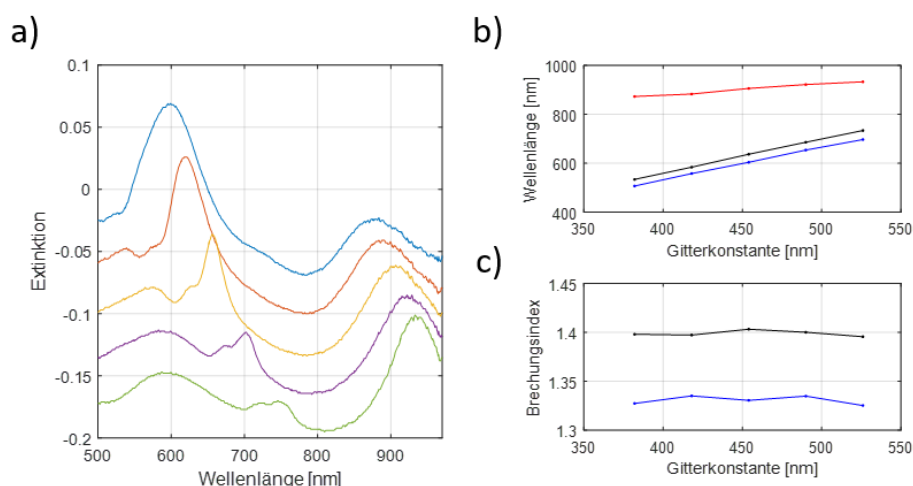


ABBILDUNG 4.17: Messungen von Extinktionsspektren von gitterförmig angeordneten vertikalen Dimeren. a) Extinktionsspektren für einen konstanten Durchmesser und Gitterkonstanten von ca. 385 nm (oben) bis ca. 530 nm (unten). b) Resonanzwellenlänge der antisymmetrischen Resonanz (rot) und Beugungskanten (schwarz und blau), c) Verhältnis von Wellenlänge der Beugungskanten zu Gitterkonstanten.

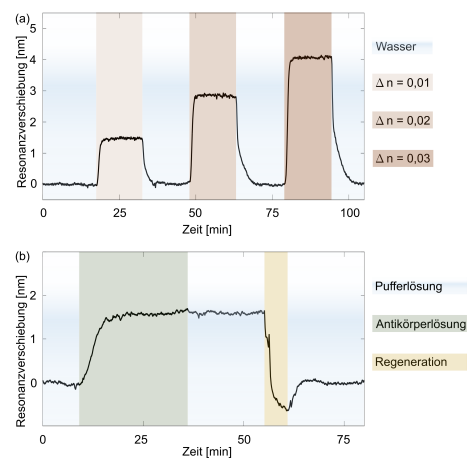


# Kapitel 5

## LSPR-Brechungsindexsensor

Eine der Anwendungen für plasmonische metallische Nanostrukturen, welche sich bei der Betrachtung von Formel 2.22 für die Resonanzbedingung ergibt, ist die Analyse des Mediums in ihrer direkten Umgebung durch die Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von dessen dielektrischer Konstanten. Da der Brechungsindex eines Mediums direkt mit der dielektrischen Funktion zusammenhängt, spricht man auch von Sensoren für den Brechungsindex. Um auch unbekannte Medien

analysieren zu können, ist es erforderlich, die Sensitivität der Nanostrukturen zu kennen. Dafür benötigt man eine Kalibrierung mit Medien, deren Brechungsindizes bekannt sind. So kann dann durch Messen der Resonanzwellenlänge der Brechungsindex bestimmt werden. Im folgenden Kapitel werden Strukturen verschiedener Formen auf ihre Sensitivität hinsichtlich solcher Änderungen untersucht und verglichen. Dies geschieht zum einen durch Simulationen idealisierter Strukturen, zum anderen durch optische Untersuchungen von wie zuvor beschrieben hergestellten Strukturen. Mit einigen dieser Strukturen wurde, um die Anwendbarkeit in biologischen Systemen zu zeigen, ein Testosteron-Immunassay durchgeführt. Einige Teile dieses Kapitels, wie die Untersuchung der Sensitivität von Proben mit Arrays von vertikalen Dimeren und einige der Messungen von Immunassays wurden in [Hor+15] publiziert.



Das Bild zeigt die Resonanzverschiebung von Nanodiscs in Medien mit verschiedenen Brechungsindizes.

## 5.1 Allgemeine Betrachtungen zur Sensitivität auf Brechungsindexänderungen

Für viele Anwendungen ist nicht die Messung des absoluten Brechungsindex eines Mediums interessant, sondern die Änderung im Vergleich zu einem Referenzmedium. Bei einem Sensor für Biomoleküle beispielsweise untersucht man häufig nicht in erster Linie den durch die angelagerten Moleküle hervorgerufenen effektiven Brechungsindex in der Umgebung der Strukturen, sondern die Verschiebung der Resonanz gegenüber einem Basislevel. Daraus können dann quantitative Aussagen über eine Anlagerung der Biomoleküle abgeleitet werden.

Die Sensitivität ist eines der Hauptkriterien für die Eignung und Güte von Biosensoren. Eine hohe Sensitivität sorgt für große Verschiebungen bei kleinen Brechungsindexänderungen und verspricht somit die Möglichkeit, bereits kleine Mengen der Testsubstanz nachweisen zu können.

Biomoleküle werden häufig in wässrigen Lösungen untersucht. Der Brechungsindex von Wasser liegt bei  $n_{\text{Wasser}} = 1,33$ . Messungen durch Ellipsometrie an dünnen Filmen von Biomolekülen, wie z.B. Proteinen, liefern Brechungsindizes im Bereich von  $n = 1,5$  [Vör04]. Eine wässrige Lösung von Biomolekülen kann daher als eine Flüssigkeit mit einem effektiven Brechungsindex, der je nach Konzentration um wenige Prozent größer ist als derjenige von Wasser, angesehen werden. Dadurch erwartet man bei LSPR-Biosensoren eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen bei einer Untersuchung von Biomolekül-Lösungen.

Eine Verstärkung der Resonanzverschiebung für den Nachweis von Molekülen bei einer bestimmten Sensitivität kann durch Anhäufung der Biomoleküle an den Nanostrukturen, z.B. durch chemische Anbindung, erreicht werden. Eine große Verschiebung erhält man, wenn die Biomoleküle aus der Lösung eine möglichst dichte und dicke Schicht um die Nanostruktur bilden oder möglichst nahe an die Nanostrukturen gebunden werden. Es ist bekannt, dass die Sensitivität bei Änderungen im Bereich des stärksten Nahfelds, also möglichst nahe an der Nanostruktur, am größten ist. Typischerweise erreichen die Biomoleküle die Nanostruktur durch Diffusion in ihrer Lösung. Dieser Transport zur Nanostruktur kann beispielsweise durch Dielektrophorese noch weiter erhöht werden [SKF15]. Dadurch wird vor allem die Nachweisgeschwindigkeit erhöht.

Bei der Untersuchung der Streuung oder Extinktion von plasmonischen Nanostrukturen wird die Sensitivität durch die Verschiebung der Resonanzwellenlänge einer plasmonischen Mode pro Brechungsindexeinheit definiert [Ank+08]. Je größer die Verschiebung der Resonanz durch Änderung des Brechungsindex, desto größer die Sensitivität.

Für die Extinktion eines kugelförmigen oder ellipsoiden metallischen Nanopartikels erhält man in der quasistatischen Näherung, wie in Kapitel 2

## 5.1. Allgemeine Betrachtungen zur Sensitivität auf Brechungsindexänderungen

gezeigt, ein Maximum in der Extinktion bei der Wellenlänge, für die gilt:

$$\epsilon_r(\lambda_{res}) = -\chi\epsilon_m$$

$\chi$  ist dabei ein von der Partikelgeometrie abhängiger Parameter, welcher für Kugeln einen Wert von 2 annimmt und beim Übergang zu Rotationsellipsoiden mit größer werdendem Aspektverhältnis zunimmt. Die Sensitivität kann beschrieben werden durch die Änderung der Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit des Brechungsindex.

$$S = \frac{d\lambda_{res}(n)}{dn}$$

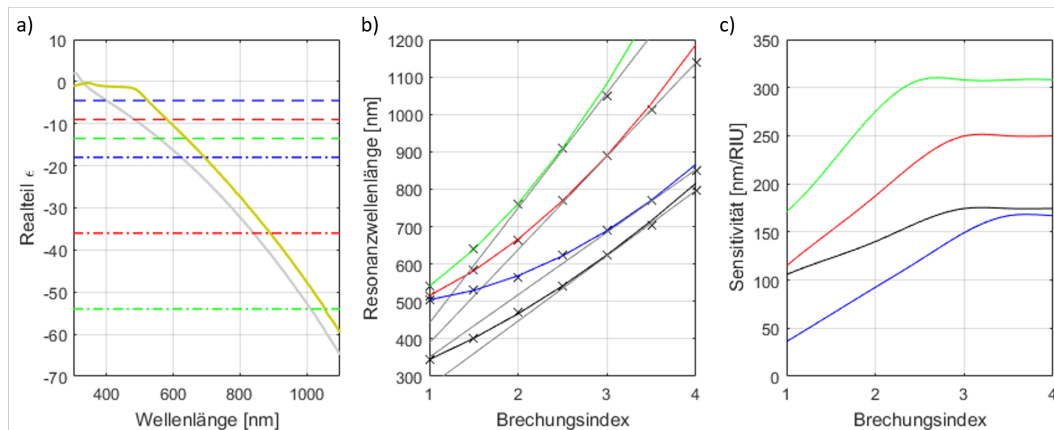


ABBILDUNG 5.1: Lage der Resonanz in Abhängigkeit des Brechungsindex und des Aspektverhältnisses einer Nanostruktur in quasistatischer Näherung. a) Realteile der dielektrischen Funktionen von Gold (gelb) und Silber (grau) und Geraden für die Resonanzbedingung bei  $n = 1,5$  (gestrichelte Linien) und  $n = 3$  (Strichpunktlinien) für  $\chi = 2$  (blau),  $\chi = 4$  (rot) und  $\chi = 6$  (grün), b) Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit des Brechungsindex, Farbcode für Gold wie zuvor und  $\chi = 2$  für Silber (schwarz), jeweils mit quadratischem Fit und linearer Näherung für große  $n$ , c) Sensitivität der verschiedenen Strukturen in Abhängigkeit des Brechungsindex.

Einige Eigenschaften dieser Beziehungen können anhand von Abbildung 5.1 nachvollzogen werden. In a) sind die Realteile der dielektrischen Funktionen von Silber und Gold gezeigt. Sie wurden aus Messwerten von Johnson u. Christy für den Real- und Imaginärteil des Brechungsindex gewonnen. Die Realteile der dielektrischen Funktionen wurden dafür nach  $\epsilon_{real} = n^2 - k^2$  berechnet. Weiterhin sind die Resonanzbedingungen von Medien mit Brechungsindizes von  $n = 1.5$  (gestrichelte Linien) und  $n = 3$  (Strichpunktlinien) gegeben durch  $\epsilon = \chi n^2$  multipliziert mit dem Faktor  $\chi = 2$  (blau),  $\chi = 4$  (rot) und  $\chi = 6$  (grün) eingezeichnet. Die Schnittpunkte mit den Realteilen

der dielektrischen Funktionen der Metalle markieren die Wellenlängen der Plasmonenresonanzen. Diese sind in 5.1 b) über den Brechungsindex aufgetragen. Der Farbcode entspricht dem aus a) und zeigt die Resonanzwellenlängen von Goldpartikeln. Die schwarze Linie steht für einen sphärischen Silberpartikel. Für kleine Resonanzwellenlängen steigt die Resonanz dabei näherungsweise quadratisch, für größere wird der Anstieg zunehmend linear. Entsprechende Fits wurden den Daten hinzugefügt. Man sieht hier, dass Silberstrukturen Resonanzen bei kürzeren Wellenlängen aufzeigen als Goldstrukturen. Die Resonanzen von Strukturen mit großem Aspektverhältnis liegen bei längeren Wellenlängen als diejenigen von Kugeln. Es sind dabei jeweils nur die Anregungen entlang der langen Achse berücksichtigt. Die Steigung in Abhängigkeit des Brechungsindex ist für den sphärischen Silberpartikel größer als für den entsprechenden Goldpartikel. Die Steigung nimmt außerdem mit zunehmendem Aspektverhältnis zu. Partikel mit großen Aspektverhältnissen gehen schon bei kleineren Brechungsindizes in den linearen Bereich über, da ihre Resonanzen generell bei längeren Wellenlängen liegen. Für die Sensitivität eines Partikels hat dies zur Folge, dass ihr Betrag zunächst in Medien mit größer werdenden Brechungsindizes ansteigt und sich dann einer Konstanten annähert. Die Sensitivität ist in Abbildung 5.1 c) dargestellt und wurde durch die Ableitung der Fits in b) gewonnen. Es ist zu sehen, dass Silberpartikel im betrachteten Bereich eine größere Sensitivität als Goldpartikel vorweisen. Dies liegt am steileren Verlauf der dielektrischen Funktion. Man sieht außerdem, dass ein größeres Aspektverhältnis (rote Linie) zu einer größeren Sensitivität auf eine Änderung des Brechungsindex führt.

### Methoden zur Sensitivitätsbestimmung

Zu verschiedenen Partikelgeometrien wurden Messungen und Simulationen durchgeführt, um deren Sensitivität bestimmen und einordnen zu können. Diese sind in den folgenden Abschnitten gezeigt. Bei den Simulationen wurde um ein Spektrum zu erhalten meist das normierte elektrische Nahfeld über die Oberfläche der Struktur integriert. Für einige Strukturen wurde bei Dunkelfeld- oder Transmissionsmessungen die Sensitivität durch Vergleich der Resonanzen von Spektren in Luft und in Wasser ermittelt. Für einige andere Messungen wurden die Strukturen in eine Flusszelle eingebaut und mit Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Brechungsindex überspült. Bestimmt man die Sensitivität durch Vergleichsmessungen in Luft/Wasser, so kann man andere Werte als für den Vergleich der Resonanzen in anderen Flüssigkeiten erhalten. Dies liegt daran, dass wie oben gesehen die Sensitivität mit dem Brechungsindex ansteigen kann.

Die Sensitivität von hergestellten Strukturen wurde in dieser Arbeit durch Messung von Streu- oder Extinktionsspektren untersucht. Dafür wurde die Umgebung der Strukturen durch Benetzen des Substrats mit verschiedenen

## 5.1. Allgemeine Betrachtungen zur Sensitivität auf Brechungsindexänderungen

---

flüssigen Medien verändert. Meist wurden nicht einzelne Strukturen vermessen, sondern die Spektren von mehreren ähnlichen Strukturen, welche in Arrays angeordnet waren, betrachtet. Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurde dabei mit Hilfe einer Blende in der Bildebene des Mikroskops ein Teil der Strukturen herausgeschnitten und spektral untersucht.

Eine einfache Methode, die Strukturen in Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes zu bringen, ist, einen Tropfen eines Mediums auf das Substrat zu geben. Die Schwierigkeit hierbei ist, das Medium kontrolliert zu wechseln und dabei sicher zu gehen, dass nach dem Wechseln wieder dieselben Bedingungen (Beleuchtung, Ausrichtung der Probe, die gleiche Struktur) vorherrschen. Bei solchen Messungen konnte nur beim ersten Wechsel des Mediums von Luft auf eine Flüssigkeit sicher davon ausgegangen werden, exakt dieselben Strukturen zu messen. Danach musste die Probe für einen weiteren Wechsel des Mediums vom Mikroskop entfernt und gereinigt werden. Zur Ermittlung der Sensitivität gab es hierbei also nur zwei Werte, welche dann durch eine Gerade gefittet werden konnten.

Um verlässliche Aussagen über die Sensitivität der Strukturen machen zu können, muss man dabei sicher gehen, dass Randbedingungen, wie z.B. die Beleuchtung und die Position der Blende im Bild des Arrays, möglichst unverändert bleiben. Um den Wechsel auch von mehreren verschiedenen flüssigen Medien möglichst kontrolliert durchführen zu können, wurde eine Flusszelle gebaut. Dies sollte außerdem gewährleisten, dass das Volumen der Flüssigkeit über den Strukturen konstant blieb und dass der Austausch der Medien reproduzierbar durchgeführt werden konnte. Für die am Ende des Kapitels beschriebenen Biosensor-Messungen mit einem Testosteron-Immunoassay war dies besonders wichtig. Außerdem mussten die Substrate, auf welchen sich die Nanostrukturen befanden, gut in die Zelle einsetzbar sein und der Flusskanal dicht verschlossen werden können. Um all diese Anforderungen erfüllen zu können, wurde die Flusszelle aus PDMS gegossen. Somit konnte die Form frei verändert und an die Gegebenheiten angepasst werden. Die Herstellung der Flusszellen ist in Kapitel 6 genauer beschrieben. Um für Bestimmung der Sensitivität Flüssigkeiten mit definierten Brechungsindizes im Bereich des Brechungsindex von Wasser zu erhalten, kann man Glycerin/Wasser-Gemische verwenden. Die Brechungsindizes verschiedener Mischungsverhältnisse wurden aus [Hoy34] entnommen.

Eine weitere Methode wäre, die Nanostrukturen in eine dünne Schicht eines festen Stoffes beispielsweise durch Aufdampfen oder „atomic layer deposition“ einzubetten. Hierdurch können beispielsweise kontrollierte Schichtdicken erreicht werden, welche eine feine Abstufung des effektiven Brechungsindex in der Nähe der Struktur erlauben. Es handelt sich dabei jedoch um eine permanente Veränderung, da die Schicht oft nicht einfach wieder entfernt werden kann.

## 5.2 Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

Dieser Abschnitt beschreibt die Untersuchung der Sensitivitäten auf Brechungsindexänderungen verschiedener Nanostrukturen. Mit Hilfe von Simulationen können dabei die Eigenschaften einer Vielzahl von Geometrien unterschiedlicher Dimensionen ermittelt werden. Einige Strukturen wurden hergestellt und optisch vermessen. Zum Vergleich betragen typische Sensitivitäten von sphärischen Goldkolloiden etwa 70 nm/RIU [SX02].

### 5.2.1 Discs, Rods und Kegel

Zunächst werden einfache Strukturen wie Scheibchen (im Folgenden als Discs bezeichnet) und Stäbchen (im Folgenden als Rods bezeichnet) betrachtet. Diese können näherungsweise als in ein oder zwei Dimensionen gestauchte Kugeln betrachtet werden. Die Sensitivität ist hier aufgrund von  $\chi > 2$  also größer als die von Kugeln. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich die Strukturen allesamt auf einem Substrat befinden. Dadurch ist in einem beträchtlicher Teil der Umgebung der Strukturen der Brechungsindex konstant, was die Sensitivität im Vergleich zu freien Strukturen vermindert. Die Simulationen in diesem Abschnitt wurden mit Modell 1 aus Kapitel 3 gewonnen. Es handelt sich hierbei um die Auswertung des Betrags des Nahfelds an der Oberfläche der Strukturen. Als Substrat wurde jeweils ein Medium mit einem Brechungsindex von 1,5 gewählt. Die optisch untersuchten Strukturen wurden mittels Aufdampfen oder Ionenätzen hergestellt und befanden sich je nach dem entweder auf einem Glassubstrat oder auf einer Schicht ITO.

#### Discs

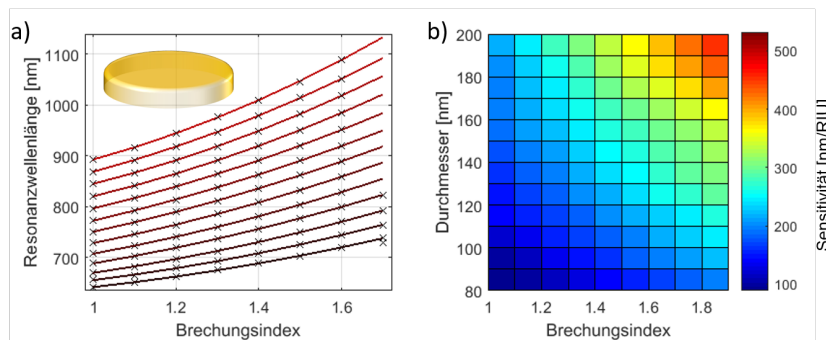


ABBILDUNG 5.2: a) Resonanzwellenlänge und b) Sensitivität von Gold-Nanodiscs in Abhängigkeit des Brechungsindex für Durchmesser von  $D = 80$  nm (dunkelrot in a) bis 200 nm (hellrot in a)).

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

Abbildung 5.2 a) zeigt die Resonanzwellenlängen von Discs mit variierenden Durchmessern von 80 nm bis 200 nm (von dunkelrot nach hellrot) in Schritten von 10 nm mit einer Höhe von jeweils 20 nm in Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices. Die Resonanzen für Discs dieser Größe liegen nach diesen Simulationen an Luft im Bereich von 640 nm bis 890 nm. Die Resonanzwellenlängen wurden in Abhängigkeit vom Brechungsindex mit einer quadratischen Funktion angefitet. Die Sensitivität erhält man als Ableitung davon. Sie steigt demnach linear mit dem Brechungsindex des Mediums, in dem sich die Strukturen befinden. In b) ist die Sensitivität in Abhängigkeit des Durchmessers und des Brechungsindex gezeigt. Wie man erkennen kann, steigt die Sensitivität sowohl mit steigendem Durchmesser als auch steigendem Brechungsindex linear an. Der Bereich, der dabei abgedeckt wird, liegt zwischen 100 nm/RIU für kleine Discs und niederen Brechungsindex und über 500 nm/RIU für sehr große Discs in Medien mit hohem Brechungsindex. Im Bereich des Brechungsindex von Wasser ( $1,3 < n < 1,4$ ) liegt die Sensitivität zwischen ca. 130 nm/RIU für Discs mit einem Durchmesser von  $D = 80$  nm, 230 nm/RIU für  $D = 140$  nm und 330 nm/RIU für  $D = 200$  nm.

Abbildung 5.3 zeigt Dunkelfeldspektren von Gold-Nanodiscs mit drei verschiedenen Durchmessern. Die Discs waren durch Aufdampfen hergestellt und in einem Array angeordnet. Es handelt sich bei den Spektren jeweils um eine Mittelung über mehrere ähnliche Strukturen. Es sind für jeden Durchmesser REM-Bilder und Spektren in Luft (schwarz) und in Wasser (rot) zu sehen.

Die Durchmesser der Discs betragen ca. 100 nm, 140 nm und 170 nm. Ihre Resonanzen in Luft liegen bei ca. 675 nm, 735 nm und 840 nm. Die Sensitivitäten der Resonanzverschiebung bei Medienwechsel zu Wasser betragen 61 nm/RIU, 121 nm/RIU und 182 nm/RIU. Man kann hier einen starken Anstieg mit größer werdendem Durchmesser beobachten.

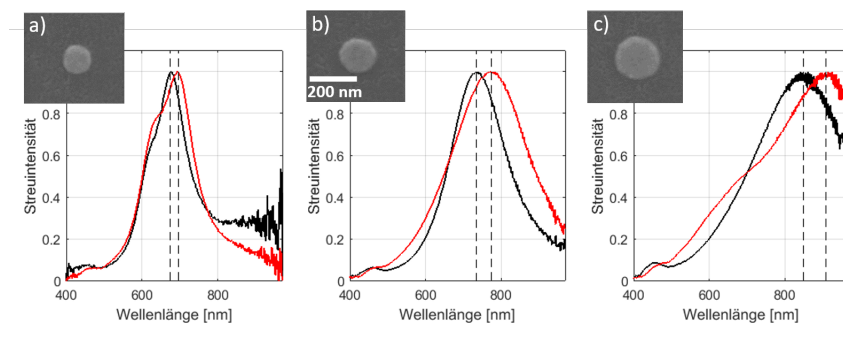


ABBILDUNG 5.3: REM-Bilder und Dunkelfeldspektren von Gold-Nanodiscs mit Durchmessern von a) ca. 100 nm, b) ca. 140 nm und c) ca. 170 nm in Luft (schwarz) und Wasser (rot).

Die Simulation liefert für diese Durchmesser Sensitivitäten von 130 nm/RIU, 180 nm/RIU bzw. 230 nm/RIU zwischen Luft und Wasser. Die Werte der gemessenen Strukturen liegen unter denen der Simulation. Dies kann zum einen an der Ensemble-Messung liegen, bei der durch Mittelung über die Spektren vieler Strukturen geringere Sensitivitäten als bei Einzelstrukturen zu erwarten sind. Zum anderen wird bei der Simulation das Maximum des Nahfeldspektrums betrachtet, in der Messung das Maximum der Streuung. Die Zunahme der Sensitivität in Abhängigkeit des Durchmessers ist jedoch in Simulation und Experiment in etwa gleich.

Abbildung 5.4 zeigt eine Messung der Resonanz von Gold-Nanodiscs in einer Flusszelle, durchgeführt von Viktoria Wedler und Sarah El-Asfar in einem im Rahmen dieser Arbeit betreuten Praktikum. Die Discs wurden durch Nanosphere-Lithografie mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Prozess hergestellt. Die Ergebnisse wurden aus dem Praktikumsbericht (Viktoria Wedler, Plasmonische Nanostrukturen, 2016, Universität Tübingen) verändert entnommen. Der Brechungsindex wurde bei den Messungen zwischen  $n = 1,33$  und  $n = 1,38$  in Schritten von 0,01 variiert. Anschließend wurden die Werte der Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Brechungsindex mit einer Geraden gefittet, deren Steigung die Sensitivität ergab.

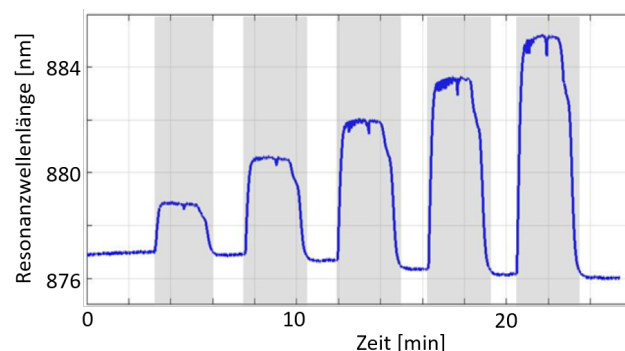


ABBILDUNG 5.4: Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs, hergestellt durch Nanosphere-Lithografie, in Wasser und Glycerin/Wasser-Gemischen. Der Brechungsindex nimmt für jedes Plateau um 0,01 im Vergleich zu dem von Wasser zu. Verändert entnommen aus „Viktoria Wedler, Plasmonische Nanostrukturen, 2016, Universität Tübingen“

Die Discs, deren Resonanzwellenlängen in der Abbildung gezeigt sind, hatten einen Durchmesser von ca. 155 nm bei einer Höhe von 20 nm. Ihre Resonanz in Wasser liegt bei einer Wellenlänge von ca. 877 nm. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Simulation, welche für  $D = 160$  nm einen Wert von 873 nm liefert. Die gemessene Sensitivität der Discs liegt bei 174 nm/RIU, die simulierte wiederum deutlich höher, bei 258 nm/RIU. Weitere Messungen ergaben für Discs mit Durchmessern von 176 nm und

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

---

195 nm Sensitivitäten von 178 nm/RIU bzw. 193 nm/RIU. Die Simulationen liefern hier Werte von 274 nm/RIU bzw. 305 nm/RIU. Auch hier sieht man die ansteigende Sensitivität mit größerem Durchmesser.

Die Abweichungen zur Simulation sind hier etwas stärker, als in der vorigen Messung. Die Inhomogenität der Strukturen ist hier größer als bei den durch EBL hergestellten. Dadurch folgt eine größere Verbreiterung der Peaks in den Spektren bei Mittlung über mehrere Strukturen. Auch eventuelle aufgrund des Herstellungsprozesses vorhandene Polystyrolreste auf den Discs könnten die Sensitivität in diesem Fall verringern.

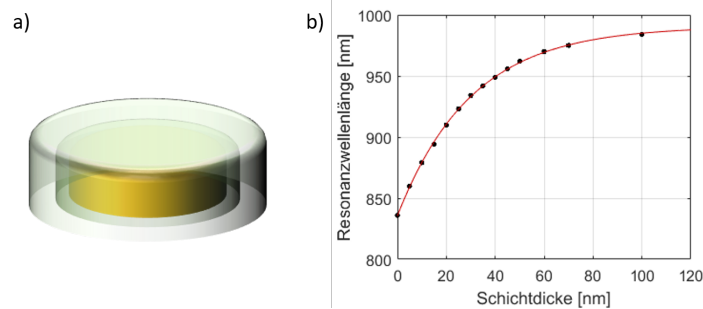


ABBILDUNG 5.5: Simulation der Resonanzwellenlänge einer Gold-Nanodisc in Abhängigkeit der sie umgebenden Schichtdicke mit Brechungsindex 1,5

Für Biosensoranwendungen ist die Resonanzverschiebung bei einer Anlagerung von einer zunehmenden Anzahl von Biomolekülen interessant. Dies kann durch eine effektive Änderung des Brechungsindex in einer zunehmenden Schichtdicke um die Nanostruktur beschrieben werden. Aufgrund des näherungsweise exponentiellen Abfalls des Betrags des plasmatischen Nahfelds bewirken Änderungen des Brechungsindex nahe bei der Struktur eine größere Veränderung der Plasmonenresonanz als Änderungen in einem größeren Abstand. Die Änderung der Resonanzwellenlänge kann dabei durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden [Jun+98], [HVD02]:

$$\Delta\lambda_{max} = S\Delta n(1 - \exp(-2d/l_d)) \quad (5.1)$$

Dabei ist  $S$  die Sensitivität,  $d$  die Schichtdicke und  $l_d$  die Abklinglänge des elektrischen Nahfelds. Um diesen Zusammenhang nachzuvollziehen, wurde durch Modellierung einer dünnen Schicht mit einem Brechungsindex von  $n = 1,5$  um eine Disc simuliert. Für den restlichen oberen Halbraum wurde ein Brechungsindex von 1 verwendet. Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse einer Simulation der Resonanzwellenlängen einer Gold-Disc mit einem Durchmesser von 180 nm und einer Höhe von 20 nm auf einem Glassubstrat in Luft bei Variation der Dicke der sie umgebenden Schicht. Der

Fit nach Gleichung 5.1 ergibt für die Sensitivität einen Wert von  $S = 310$  nm/RIU und für die Abklinglänge einen Wert von  $l_d = 60,5$  nm. Dies bedeutet, dass eine Beschichtung mit nur  $d = 10$  nm schon zu ungefähr 30% der maximalen Verschiebung führt. Eine weitere Betrachtung hierzu folgt am Ende von Kapitel 6. Experimentell wurde durch Beschichtung von Silberstrukturen mittels „atomic layer deposition“ in [Whi+05] gezeigt, dass dieser Zusammenhang näherungsweise auf Nanostrukturen angewendet werden kann.

## Rods

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich Resonanzwellenlängen und Sensitivität verändern, wenn man die Discs in einer lateralen Dimension staucht. Dadurch erhält man Strukturen mit elliptischer Grundfläche. Hierfür wurde eine Disc mit einem Durchmesser von 150 nm betrachtet. Dieser Durchmesser wurde in einer Dimension auf 105 nm, 75 nm, 60 nm, 45 nm bzw. 30 nm gestaucht (dies entspricht Aspektverhältnissen von 1, 43, 2, 2, 5, 3, 33, 5). Im Folgenden werden ausschließlich die Resonanzen bei Anregung entlang der konstant bei 150 nm Länge gehaltenen langen Achse betrachtet.

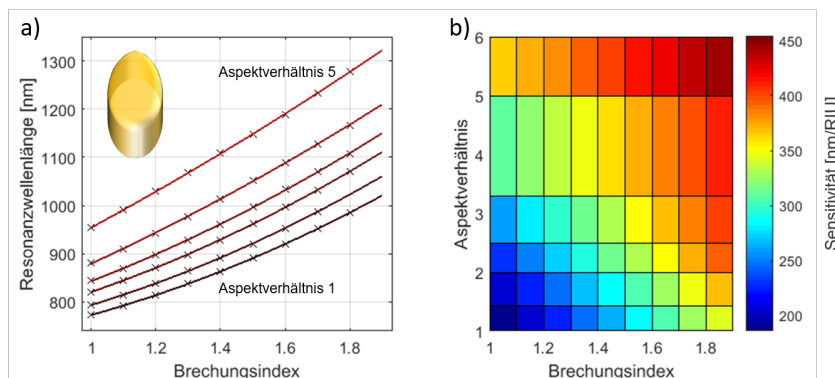


ABBILDUNG 5.6: a) Resonanzwellenlängen und b) Sensitivität von in einer Dimension gestauchten Gold-Nanodiscs in Abhängigkeit des Brechungsindex für verschiedene Aspektverhältnisse von 1 bis 5.

In Abbildung 5.6 a) sind die Resonanzwellenlängen der Ellipsen für verschiedene Aspektverhältnisse gegen den Brechungsindex des umgebenden Mediums aufgetragen. Wie zuvor wurde der Verlauf mit einer quadratischen Funktion gefittet. Die Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge vom Aspektverhältnis, wenn sich die Ellipsen in Luft befinden, ist näherungsweise linear und reicht von 770 nm für die runde Disc bis 955 nm für die Ellipse mit einem Aspektverhältnis von 5. In Abbildung 5.6 b) ist die Sensitivität über dem Brechungsindex und dem Aspektverhältnis dargestellt.

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

Die Werte für die Sensitivität wurden dabei wie zuvor durch die Auswertung der Steigung des quadratischen Fits an die Resonanzwellenlängen erhalten. Der Bereich, der dabei abgedeckt wird, liegt zwischen 200 nm/RIU und 400 nm/RIU. Die Sensitivität der Ellipsen mit dem größten Aspektverhältnis ist dabei vergleichbar mit der der größten Disc aus 5.2, obwohl ihre lange Achse deutlich kleiner ist als der Disc-Durchmesser. Auch generell ist die Sensitivität der Rods deutlich höher als die von Discs.

Die Ellipsen mit der Länge von 150 nm und der Breite von 75 nm, also mit einem Aspektverhältnis von 2, und die Discs mit einem Durchmesser von 170 nm haben in Luft eine ähnliche Resonanzwellenlänge bei 820 nm. Die Sensitivitäten bei  $n = 1,5$  betragen 325 nm/RIU und 333 nm/RIU. Die Ellipsen mit der Länge von 150 nm und der Breite von 45 nm, also mit einem Aspektverhältnis von 3,3, und die Discs mit einem Durchmesser von 190 nm haben in Luft eine ähnliche Resonanzwellenlänge bei 880 nm bzw. 870 nm. Die Sensitivitäten bei  $n = 1,5$  betragen 373 nm/RIU und 363 nm/RIU. Dies lässt vermuten, dass verschiedene Strukturen, die ihre Resonanz bei einer ähnlichen Wellenlänge haben, auch eine ähnliche Sensitivität besitzen.

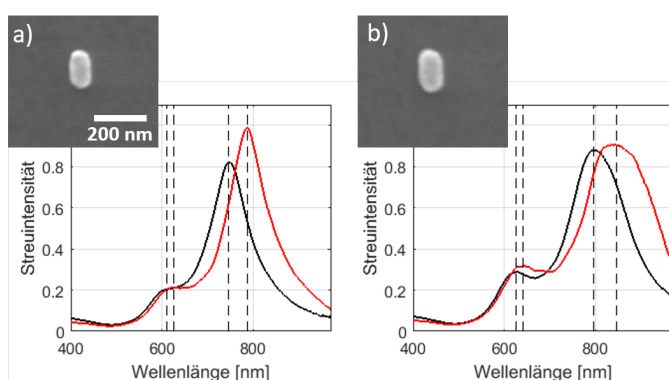


ABBILDUNG 5.7: REM-Bilder und Dunkelfeldspektren von Gold-Nanorods mit verschiedenen Längen von a) ca. 115 nm und b) ca. 130 nm und einer Breite von ca. 70 nm in Luft (schwarz) und in Wasser (rot).

Abbildung 5.7 zeigt Dunkelfeldspektren von Gold-Nanorods mit zwei verschiedenen Längen (115 nm und 130 nm) bei nahezu gleicher Breite (ca. 70 nm). Es sind REM-Bilder und Spektren in Luft (blau) und in Wasser (rot) zu sehen. In den Spektren sind jeweils zwei Resonanzen zu erkennen, wobei jene bei den kürzeren Wellenlängen der Anregung entlang der kurzen Achse der Rods zuzuordnen ist, die bei den längeren Wellenlängen der langen Achse. Die Resonanzwellenlängen in Luft und in Wasser des Rods in a) betragen 611 nm und 627 nm für die transversale, und 746 nm und 787 nm für longitudinale Mode. Dies ergibt Sensitivitäten von 48 nm/RIU und 124 nm/RIU. Die Rod in b) hat ca. die gleiche Breite. Die Resonanzwellenlängen

der transversalen Mode betragen 627 nm und 642 nm, was zu einer Sensitivität von 45 nm/RIU führt. Hier zeigt sich, wie man erwarten kann, kein Unterschied zu dem kürzeren Rod. Die Resonanzwellenlängen der longitudinalen Mode liegen bei längeren Wellenlängen und betragen 796 nm und 846 nm. Daraus folgt eine Sensitivität von 151 nm/RIU, was deutlich größer ist als für den etwas kürzeren Rod. Man kann außerdem sehen, dass die Rods eine größere Sensitivität als die oben vermessene Disc mit einem Durchmesser von 140 nm (121 nm/RIU) haben, obwohl ihre Dimensionen kleiner sind. Hier sieht man, wie die Sensitivität von Strukturen mit größerem Aspektverhältnis zunimmt.

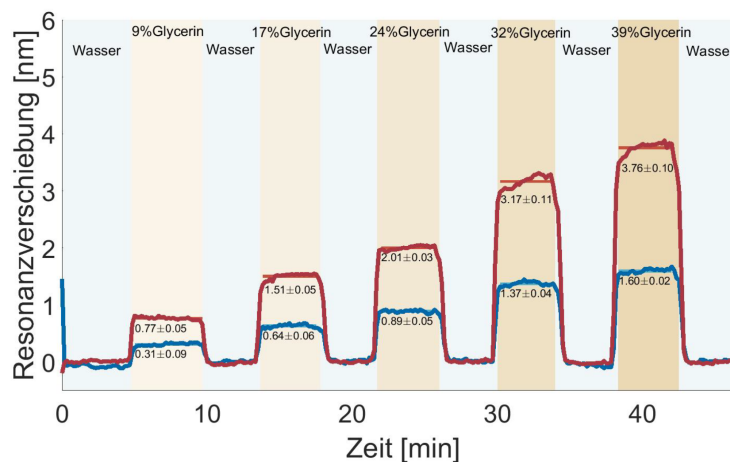


ABBILDUNG 5.8: Resonanzverschiebung der longitudinalen (rot) und der transversalen Mode (blau) von Gold-Nanorods in Wasser und Glycerin/Wasser-Gemischen. Verändert entnommen aus [Bla17]

In Abbildung 5.8 ist eine Messreihe von Gold-Nanorods dargestellt. Sie wurde von Patricia Blach innerhalb einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit durchgeführt [Bla17]. Es sind die Resonanzverschiebungen der transversalen (blau) und der longitudinalen (rot) Mode der Rods über der Zeit aufgetragen. Man sieht jeweils die Verschiebung zur Resonanz in Wasser, welche auf null gesetzt wurde. Es ist zu erkennen, dass die Verschiebung und somit auch die Sensitivität auf Brechungsindexänderungen für die longitudinale Mode mit ca. 75 nm/RIU deutlich größer ist, als für die transversale mit ca. 30 nm/RIU.

### Kegel

Gold-Nanokegel sind aufgrund ihrer Spitze - und dem daraus bei Anregung durch Licht resultierenden sehr starken Nahfeld - vielversprechend für sensorische Anwendungen. Untersucht man ihre Streuspektren, so kann man zwei Peaks erkennen, welche durch die Plasmonenmoden parallel (in-plane) und senkrecht (out-of-plane) zum Substrat entstehen. Beide Moden wurden auf ihre Sensitivität untersucht. Hier kann man erwarten, dass die Sensitivität der out-of-plane Mode größer ist, da sich der Großteil des verstärkten elektromagnetischen Nahfelds an der Spitze, also im Medium befindet. Ebendies wurde in Simulationen für einem Kegel mit einem Basisdurchmesser und einer Höhe von jeweils 100 nm gesehen. Die beiden Resonanzen liegen für Luft im selben Wellenlängenbereich, die in-plane-Resonanz bei ca. 640 nm, die out-of-plane Resonanz bei ca. 610 nm. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Sensitivität. Für einen Brechungsindex von  $n = 1,5$  verschiebt sich die in-plane Resonanz zu 690 nm und die out-of-plane Resonanz zu 760 nm. Daraus resultieren Sensitivitäten von 100 nm/RIU und 300 nm/RIU, also eine dreifach höhere Sensitivität für die Plasmonenmode, welche das Nahfeld an der Kegelspitze anregt.

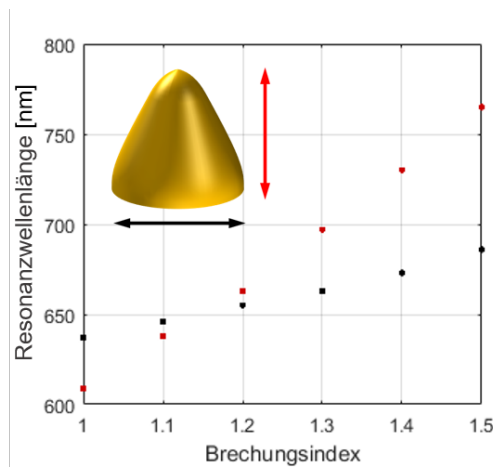


ABBILDUNG 5.9: Resonanzwellenlängen der in-plane (schwarz) und out-of-plane Resonanz (rot) eines Gold-Kegels mit einem Basisdurchmesser und einer Höhe von 100 nm in Medien mit verschiedenen Brechungsindizes.

## 5.2.2 Vertikale Dimere

Die später in diesem Kapitel vorgestellten Biosensor-Experimente wurden allesamt mit vertikalen Dimeren durchgeführt. In Kapitel 3 wurden die Einflüsse einiger geometrischer Parameter auf ihre Plasmonenresonanzen beschrieben. Diese können jeweils auf ihre Sensitivität auf Brechungsindexänderungen der Umgebung untersucht werden. Dafür wurden Simulationen von verschiedenen Dimergeometrien durchgeführt. Die Parameter, die hierbei variiert wurden, waren Durchmesser, Spacerdicke, Seitenwinkel, Material und Elliptizität. Es wurden hierbei jeweils Spektren von Strukturen auf einem Glassubstrat mit variierendem Brechungsindex im oberen Halbraum zwischen  $n = 1$  und  $n = 1,5$  simuliert. Zunächst soll die Sensitivität in Abhängigkeit des Durchmessers bei Dimeren mit schrägen Seitenwänden, welche den experimentell hergestellten Strukturen ähneln, untersucht werden. Der Seitenwinkel wurde für die Simulationen zu  $60^\circ$  gewählt.

### Durchmesservariation

Wie bei den Discs wird hier eine Zunahme der Sensitivität mit größer werdendem Durchmesser, und damit sich bei längeren Wellenlängen befindenden Resonanzen, erwartet. Der Durchmesser der Dimere an der Basis wurde für die Simulationen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.10 gezeigt sind, von 100 nm (in a) gezeigt) bis 150 nm (in b) gezeigt) in 10 nm Schritten variiert. Die Höhe der beiden Discs betrug jeweils 40 nm und die Höhe des Spacers 10 nm. Es sind jeweils Spektren von Dimeren in Medien mit Brechungsindizes von  $n = 1$  bis  $n = 1,5$  zu sehen. Die Peaks bei einer Wellenlänge von ca. 550 nm können, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, einer Mode höherer Ordnung zugeordnet werden. Sie wurden hier jedoch nicht näher untersucht. In Abbildung 5.10 c) und d) sind die Sensitivitäten der antisymmetrischen bzw. symmetrischen Moden über dem Durchmesser und dem Brechungsindex aufgetragen (die Resonanzwellenlängen für diese Simulationsreihe sind in Abbildung 5.13 dargestellt). Es fällt dabei auf, dass die Sensitivitäten der symmetrischen Mode mit größerem Brechungsindex und größerem Durchmesser stärker ansteigen, als die der antisymmetrischen. So erhält man für Durchmesser von 100 nm Sensitivitäten von etwa 55 nm/RIU und 135 nm/RIU. Bei Durchmessern von 150 nm und Brechungsindizes von 1,5 liegen beide bei etwa 230 nm/RIU. Die Sensitivitäten für die symmetrische (antisymmetrische) Resonanz bei einem Brechungsindex von 1,3 liegen zwischen 90 nm/RIU (170 nm/RIU) für  $D = 100$  nm und 190 nm/RIU (200 nm/RIU) für  $D = 150$  nm.

Eine experimentell untersuchte Durchmesservariation ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Die Größen der untersuchten Dimere reichen dabei von 100 nm Basisdurchmesser und 55 nm Durchmesser der oberen Disc für das kleinste, bis zu 155 nm an der Basis und 90 nm bei der oberen Disc für das

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

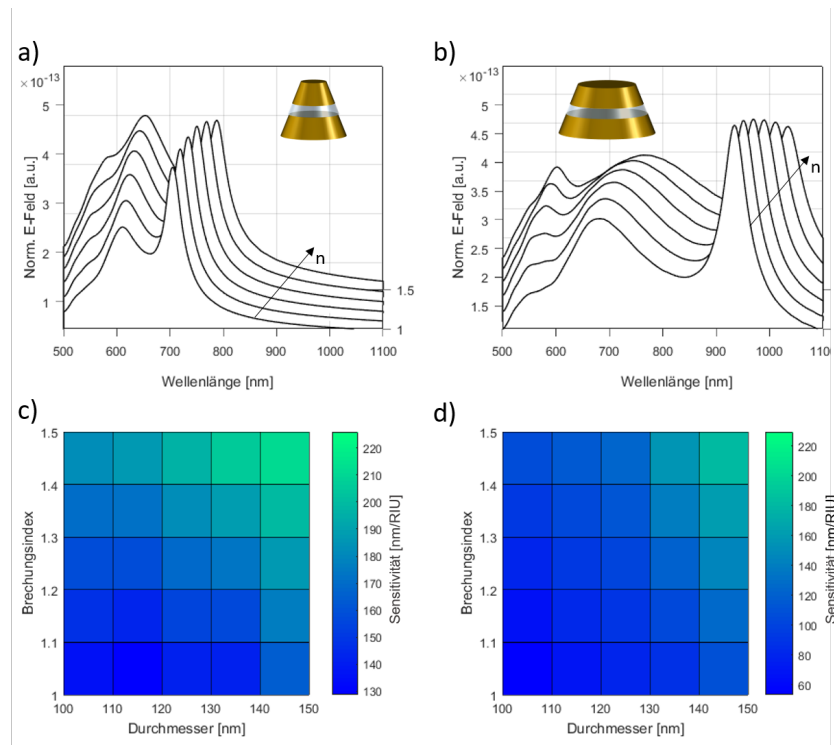


ABBILDUNG 5.10: Simulation der Spektren von Dimeren in Medien mit Brechungsindizes zwischen 1 und 1,5 in Abhängigkeit des Durchmessers. a) Dimere mit einem Basisdurchmesser von 100 nm, b) 150 nm, c) Sensitivitäten der antisymmetrischen und d) der symmetrischen Resonanz.

größte Dimer. Die Höhen der Discs waren 40 nm mit einem Spacer von ca. 10 nm. In Abbildung 5.11 a) sind Spektren für Dimere mit vier verschiedenen Durchmessern jeweils in Luft (rot) und in Wasser (blau) gezeigt. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht in der Intensität verschoben. Man sieht jeweils die beiden Resonanzen, wobei die antisymmetrische eine deutlich größere Intensität aufweist. In Abbildung 5.11 b) sind REM-Aufnahmen in Aufsicht von einzelnen Dimeren aus den Arrays zu sehen. Man kann die Größe der unteren und der oberen Disc deutlich unterscheiden. In Abbildung 5.11 c) sind die Sensitivitäten der beiden Resonanzen in Abhängigkeit des Basisdurchmessers der Dimere aufgetragen. Beide steigen mit zunehmendem Durchmesser an. Für diese Dimere weist die symmetrische Mode für fast alle gezeigten Durchmesser eine höhere Sensitivität auf als die antisymmetrische. Sie liegt zwischen 175 nm/RIU und 225 nm/RIU und ist somit größer als die zuvor simulierten Werte. Für die antisymmetrische Resonanz erhält man Werte zwischen 150 nm/RIU und 220 nm/RIU.

Die Strukturen wurden durch Ionenätzen hergestellt. Auf den Dimeren befanden sich deshalb zunächst Reste der Ätzmaske, was die Sensitivität

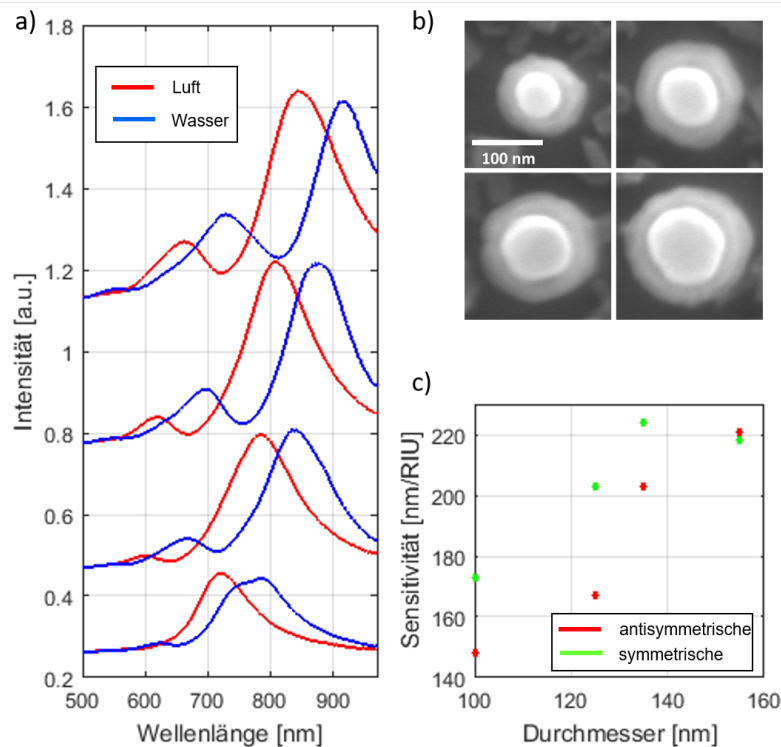


ABBILDUNG 5.11: a) Dunkelfeldspektren von Dimeren mit verschiedenen Durchmessern (ansteigend von unten nach oben, den REM-Bildern entsprechend) in Luft und in Wasser, b) REM-Bilder der Dimere in Aufsicht und c) Sensitivitäten der beiden Dimerresonanzen für verschiedene Basisdurchmesser.

stark vermindert. Die Ätzmaske wurde durch chemisches Ätzen in  $\text{maD-331}$  entfernt (siehe auch Abschnitt Dimere mit freigelegtem Spacer).

### Dimere mit elliptischer Querschnittsfläche

In Simulationen wurde zusätzlich die Sensitivität von elliptischen Dimeren untersucht. Dabei war die Zunahme der Sensitivität mit größer werdendem Aspektverhältnis interessant, weshalb nur die Resonanzen bei Anregung entlang der langen Achse betrachtet wurden. In Abbildung 5.12 sind die Sensitivitäten von elliptischen vertikalen Dimeren mit Aspektverhältnissen von 3 und 5 zu sehen. Die Länge der kurzen Achse der Strukturen betrug dabei jeweils 30 nm, die der langen Achse 100 nm bzw. 150 nm. Wie schon im vorigen Abschnitt bei der Beschreibung der Rods gesehen, verschieben sich auch hier die Resonanzen im Vergleich zu runden Strukturen zu längeren Wellenlängen und die Sensitivitäten steigen an. Die Untersuchung beschränkt sich hierbei auf die Resonanzen bei Anregung entlang der langen

Achse.

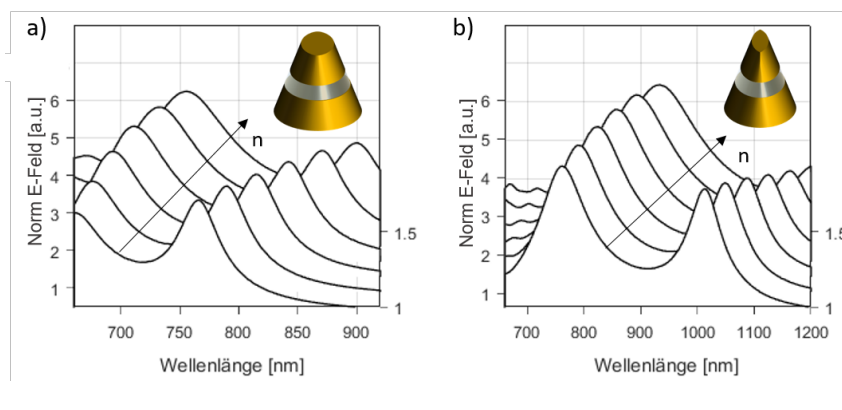


ABBILDUNG 5.12: Simulierte Spektren des Nahfelds elliptischer vertikaler Dimere in Medien mit Brechungsindizes zwischen 1 und 1,5 mit Aspektverhältnissen von a) 3 und b) 5 bei Anregung entlang der langen Achse.

Bei einem Brechungsindex von 1,3 betragen sie für die Dimere mit Aspektverhältnis 3 Werte von 210 nm/RIU und 290 nm/RIU für die symmetrische und antisymmetrische Resonanz. Im Vergleich zu den runden Dimeren mit einem Durchmesser von 100 nm bedeutet dies einen Anstieg auf das 2,3- bzw. 1,7-fache. Für die Dimere mit Aspektverhältnis 5 erhält man Sensitivitäten von 340 nm/RIU und 390 nm/RIU für die symmetrische und die antisymmetrische Resonanz. Hier ist im Vergleich zu den runden Dimeren mit einem Durchmesser von 150 nm ein Anstieg auf das 1,8- bzw. 1,95-fache zu beobachten.

### Dimere mit angeätztem Spacer

Um die Sensitivität der vertikalen Dimerstrukturen zu erhöhen wurde versucht, den Raum zwischen den Discs partiell freizulegen. Im Experiment wurde der Spacer dafür aus Aluminiumoxid hergestellt, welches mit schwachen Basen geätzt werden kann. Zunächst wurde die Sensitivität in Simulationen untersucht. Bei diesen wurde, wie im vorherigen Abschnitt, Siliziumdioxid als Spacermaterial verwendet.

Da die Nahfeldverstärkung bei plasmonischen Multimeren am höchsten im Raum zwischen den Strukturen ist, ist bei solchen Strukturen eine hohe Sensitivität auf Brechungsindexänderungen im umgebenden Medium zu erwarten. Bei gleichmäßiger Änderung des Brechungsindex zwischen den Discs tritt, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, neben der Resonanzverschiebung durch die Änderung zusätzlich eine Änderung der Kopplungsstärke und damit der Hybridisierung der beiden Moden auf. In Abbildung 5.13

sieht man das normierte elektrische Feld an einem Schnitt durch einen Dimer, bei dessen antisymmetrischer Resonanzwellenlänge. Es ist gut zu sehen, dass die größten Feldstärken genau zwischen den Discs am Rand des Dimers liegen. In der Abbildung werden die Spektren von Dimeren mit einem Durchmesser von 140 nm mit komplett ausgefülltem Spacerraum (in a)) und solche mit teilweise zurückgeätzten Spacern (in b)) verglichen. Es sind jeweils Spektren in Medien mit Brechungsindizes von 1 (vorne) bis 1,5 (hinten) gezeigt. Es fällt auf, dass sich die antisymmetrische Resonanz der geätzten Dimere an Luft deutlich zu kleineren Wellenlängen verschiebt. In Abbildung 5.13 c) und d) sind die Resonanzwellenlängen der antisymmetrischen, sowie der symmetrischen Mode der Dimere aus Abbildung 5.10 in Abhängigkeit des Brechungsindex gezeigt. Der Dimer mit einem Durchmesser von 140 nm ist blau dargestellt. In einer weiteren Simulation wurde für diesen Dimer der Durchmesser des Spacers um 60 nm im Vergleich zu den Durchmessern der Discs verringert. Dem freigegebenen Raum zwischen den Discs war nun der gleiche Brechungsindex wie dem umliegenden Medium zugeordnet. Die Resonanzwellenlängen des Spektrums dieses Dimers sind blau und gestrichelt dargestellt. Man erkennt, dass die Resonanzen für kleine Brechungsindizes bei kürzeren Wellenlängen liegen als die des ungeätzten Dimers. Wenn der Brechungsindex des umgebenden Mediums sich dem der Spacerschicht annähert (ca. 1,5), so liegen auch die Resonanzen wieder nahezu bei der gleichen Wellenlänge. Die Steigung, und damit die Sensitivität der antisymmetrischen Mode der Dimere mit einem Durchmesser von 140 nm beträgt ca. 200 nm/RIU. Bei den geätzten Dimeren desselben Durchmessers erhöht sich diese auf über 500 nm/RIU. Die Sensitivität der symmetrischen Mode steigt ebenfalls an, jedoch um einen geringeren Wert von 160 nm/RIU auf 200 nm/RIU.

Abbildung 5.14 zeigt vertikale Trimere aus Gold und Aluminiumoxid auf einer ITO Schicht, welche vier Minuten in maD 331 geätzt wurden. Diese wurden hergestellt, um die geätzten Schichten abbilden zu können, welche bei anderen Dimeren schwer zu sehen waren. Die Discs waren dafür durch 20 nm (unten) und 10 nm (oben) Aluminiumoxid getrennt. Die Probe wurde im REM unter einem Winkel von 80° betrachtet. Die Höhe der Golddiscs betrug in diesem Fall 30 nm. An der unteren Spacerschicht ist deutlich die Unterätzung zu erkennen. Die Proben für diese Experimente wurden per Ionenstrahlätzen hergestellt. Auf dem Substrat war daher noch eine Schicht ITO, welche bei langen Ätzzeiten zunehmend rauer wurde. Außerdem befand sich auf den Dimeren direkt nach der Herstellung noch ein Rest der Aluminiumdioxid-Ätzmaske. Dies hat zur Auswirkung, dass sich die Resonanzen der Spektren, welche direkt nach der Herstellung aufgenommen wurden, bei deutlich längeren Wellenlängen befinden, als jene nach einigen Minuten Ätzzeit. Die Reste der Ätzmaske auf den Strukturen werden beim

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

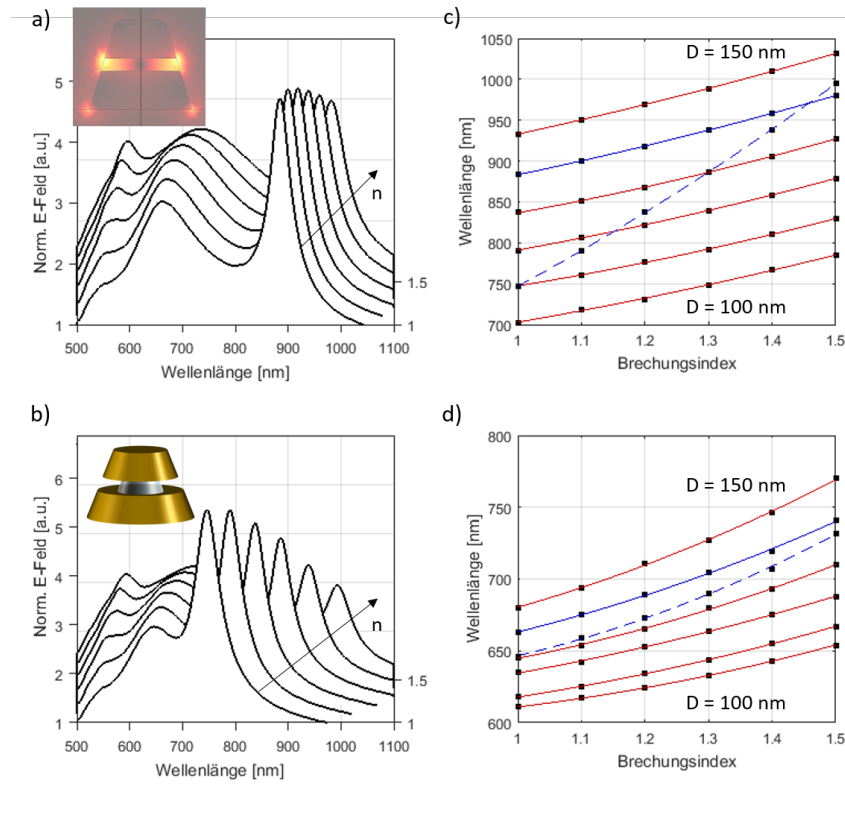


ABBILDUNG 5.13: Simulierte Nahfeldspektren von a) Dimeren und b) Dimeren mit zurückgeätztem Spacer mit einem Durchmesser von 140 nm in Medien mit Brechungsindizes zwischen 1 und 1,5 (das Inset in a) zeigt die Nahfeldverteilung bei der Wellenlänge der antisymmetrischen Resonanz); Resonanzwellenlängen der c) antisymmetrischen und d) symmetrischen Mode von Dimeren mit Durchmessern von 100 nm bis 150 nm, blau: Dimer mit  $D = 140$  nm, blau gestrichelt: Dimer mit mit  $D = 140$  nm und um 60 nm zurückgeätztem Spacer

chemischen Ätzen in maD-331 dabei schneller abgetragen als die Spacer-schicht zwischen den Discs, da sie deutlich mehr Angriffsfläche für den chemischen Ätzprozess bietet.

In Abbildung 5.15 a) sieht man die gemessenen Spektren von vertikalen Dimeren mit Spacerdicken von 10 nm nach verschiedenen Ätzzeiten. Dafür wurden die Spektren der Streuung im Dunkelfeld an Ensembles von ca. 100 Strukturen durchgeführt. Die Strukturen befanden sich bei den Messungen an Luft. Die gepunktete Linie zeigt das Spektrum direkt nach der Herstellung der Strukturen. Man erkennt Resonanzen bei Wellenlängen von 765 nm und 920 nm, welche sich der symmetrischen, sowie der antisymmetrischen Dimermode zuordnen lassen. Die gestrichelte Linie zeigt das Spektrum nach 7-minütiger Ätzzeit. Beide Resonanzen haben sich deutlich

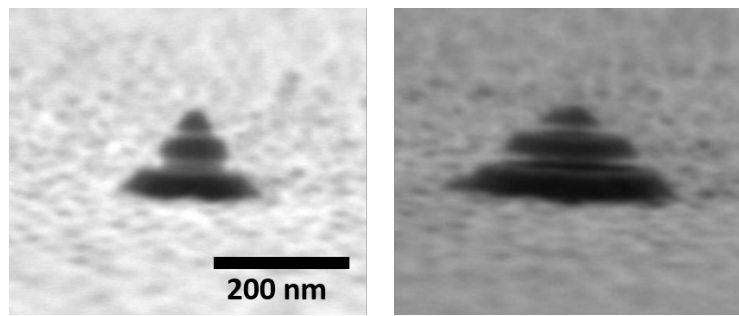


ABBILDUNG 5.14: Trimere aus Golddiscs und teilweise zurückgeätzten Aluminiumoxidspacern

zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Sie befinden sich nun bei 663 nm und 847 nm. Neben der Verringerung des Durchmessers des Spacers ist in diesem ersten Ätzschritt vor allem das Entfernen der Reste der Aluminiumätzmaske für die starke Verschiebung beider Moden (um ca. 100 nm für die symmetrische Mode) verantwortlich. Nach einer Ätzzeit von weiteren 8 min hat sich die antisymmetrische Mode so weit zu kürzeren Wellenlängen verschoben (700 nm), dass die beiden Moden nun überlappen (Strichpunktlinie). Die Resonanzwellenlängen wurden durch einen Fit mit zwei addierten Lorentzkurven erhalten. Für die Verschiebung ist nun hauptsächlich die Verringerung des Durchmessers des Spacers verantwortlich. Dies wirkt sich, wie in den Simulationen gesehen, vor allem auf die antisymmetrische Mode aus, die symmetrische Mode verschiebt sich bei diesem Ätzschritt deshalb nur noch wenig zu kürzeren Wellenlängen (645 nm). Ein weiterer Ätzschritt von 10 min Dauer führt den Trend fort (durchgezogene Linie). Die symmetrische Resonanz befindet sich nach insgesamt 25 min Ätzzeit bei 637 nm, die antisymmetrische bei 677 nm.

Bei jeder Ätzzeit wurden die Spektren der Strukturen zusätzlich in Wasser gemessen, um die Sensitivität auf Brechungsindexänderung zu bestimmen. Abbildung 5.15 b) zeigt die Resonanzwellenlängen der symmetrischen Mode in grün und der antisymmetrischen Mode in rot, jeweils in Luft und in Wasser. Die Zuordnung der Linienarten zu den verschiedenen Ätzzeiten entspricht dabei der aus a). Man erkennt hier, wie sich beide Moden mit abnehmendem Durchmesser des Spacers jeweils zu kürzeren Wellenlängen verschieben, sowohl in Luft als auch in Wasser. Außerdem nimmt die Steigung der Geraden durch die Resonanzwellenlängen in Luft und in Wasser ebenfalls für beide Moden mit zunehmender Ätzzeit zu. Dies zeigt einen Anstieg der Sensitivität. In Abbildung 5.15 c) sieht man Spektren der geätzten Dimere in Luft (schwarz), Wasser (blau) und Isopropanol ( $n = 1,38$ , rot) für die Strukturen mit dem kleinsten Spacerdurchmesser, also am Ende der

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

Ätzreihe. An Luft überlappen die beiden Resonanzen im Spektrum. In Wasser sind sie aufgrund der unterschiedlich starken Verschiebung zu längeren Wellenlängen deutlich unterscheidbar. Das Spektrum in Isopropanol setzt diesen Trend fort. Die Resonanzen sind noch deutlicher unterscheidbar, und ihre Wellenlängen verschieben sich bei einer Brechungsindexänderung von 0,047 zu Wasser um weitere 11 nm bzw. 17 nm für die symmetrische bzw. antisymmetrische Mode.

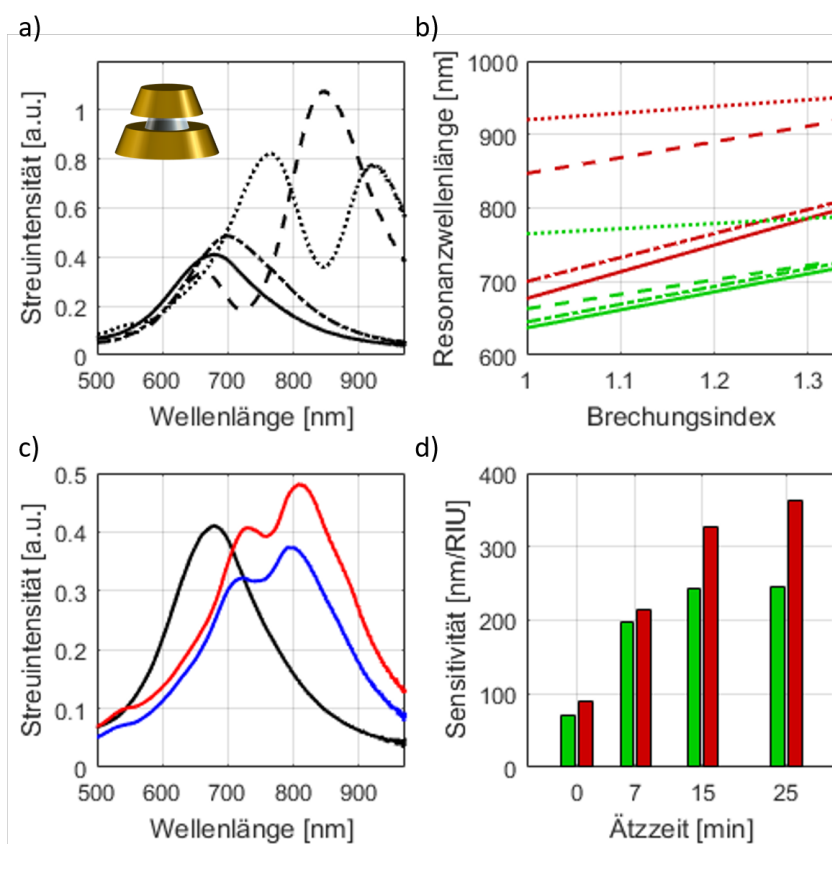


ABBILDUNG 5.15: a) Dunkelfeldspektren von Dimeren nach verschiedenen Ätzzeiten in Luft (gepunktet: ungeätzt, gestrichelt: 7 min, Strichpunktlinie: 15 min, durchgezogen: 25 min Ätzzeit), b) Resonanzwellenlänge der symmetrischen (grün) und der antisymmetrischen Mode (rot) nach verschiedenen Ätzzeiten gemessen in Luft und in Wasser verbunden mit Geraden mit Linienstilen wie in a) für verschiedene Ätzzeiten, c) Dunkelfeldspektren nach 25 min Ätzzeit in Luft (schwarz), Wasser (blau) und Isopropanol (rot), d) Sensitivitäten der symmetrischen (grün) und der antisymmetrischen Mode (rot) nach verschiedenen Ätzzeiten.

In Abbildung 5.15 d) sind die Sensitivitäten der Messreihe aufgetragen. Grün steht hier wiederum für die symmetrische Resonanz, rot für die antisymmetrische. Zu Beginn liegen die Sensitivitäten bei 70 nm/RIU bzw.

91 nm/RIU. Diese relativ geringen Werte können auf die noch vorhandene Bedeckung durch die Aluminium-Ätzmaske zurückgeführt werden. Durch sie ist ein großer Teil des Nahfelds der Dimere „blind“ für Brechungsindexänderungen. Die Maske ist nach den ersten 7 min Ätzen nicht mehr vorhanden. Dadurch steigt die Sensitivität beider Resonanzen deutlich um vergleichbare Werte an. Sie beträgt nun 197 nm/RIU bzw. 215 nm/RIU. Der Spacer wird in diesem Ätzschritt auch um einige Nanometer verkleinert, was die Sensitivität ebenfalls erhöht. Da sich hier jedoch die Sensitivitäten beider Resonanzen ähnlich stark steigern, kann vermutet werden, dass der Einfluss der verschwindenden Ätzmaske in diesem Schritt überwiegt. Mit weiter fortschreitendem Ätzen steigt die Sensitivität der antisymmetrischen Resonanz deutlich stärker an als die der symmetrischen. Hier wirkt sich nun allein die Verringerung des Durchmessers des Spacers aus. Nach 15 min Ätzzeit liegt die Sensitivität der symmetrischen Resonanz bei 242 nm/RIU und ist damit nach einem Anstieg von 127 nm/RIU im ersten Ätzschritt nur noch um ca. ein Fünftel dieses Wertes gestiegen. Die antisymmetrische Resonanz liegt bei 327 nm/RIU. Der Anstieg ist mit 112 nm/RIU damit ähnlich groß wie nach dem ersten Ätzschritt. Nach 10 weiteren Minuten steigen die Sensitivitäten weniger deutlich und betragen schließlich 246 nm/RIU, bzw. 364 nm/RIU zwischen Luft und Wasser. Die Sensitivität der antisymmetrischen Mode hat damit im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit gezeigten Strukturen ein sehr großer Wert für Resonanzen in diesem Wellenlängenbereich.

Wie weit die Dimere unterätzt waren, konnte hier nicht gemessen werden, da dies selbst in Schrägansicht im REM schwer zu sehen war. Auch eine Abschätzung anhand der Ätzrate war nicht ohne Weiteres möglich, da diese in solch einem kleinen Volumen wie zwischen zwei Discs geringer ist als bei größerer Angriffsfläche. Die Resonanzen und Sensitivitäten entwickeln sich jedoch mit zunehmender Ätzzeit in die durch Simulationen erwartete Richtung.

### **Vertikale Dimere mit steilen Seitenwänden**

In einer weiteren Simulationsreihe wurde anhand von Dimeren mit senkrechten Seitenwänden der Einfluss weiterer Geometrieparameter auf die Sensitivität untersucht. In Abbildung 5.16 sieht man die simulierten Spektren verschiedener Dimere in Abhängigkeit des Brechungsindex des umgebenden Mediums. Die Farbskala stellt dabei den Betrag des elektrischen Felds an der Oberfläche der Dimere dar. Die Dimere befinden sich jeweils auf einem Glassubstrat, sodass nur der Brechungsindex des oberen Halbraums variiert. In diesen Simulationen wurde ein Seitenwinkel von  $90^\circ$  gewählt. Im Vergleich zu Dimeren mit flacherem Seitenwinkel liegen die symmetrischen und antisymmetrischen Resonanzen daher weiter auseinander,

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

da, wie in Kapitel 4 gesehen, eine Abflachung der Seiten eine geringere Modenaufspaltung nach sich zieht.

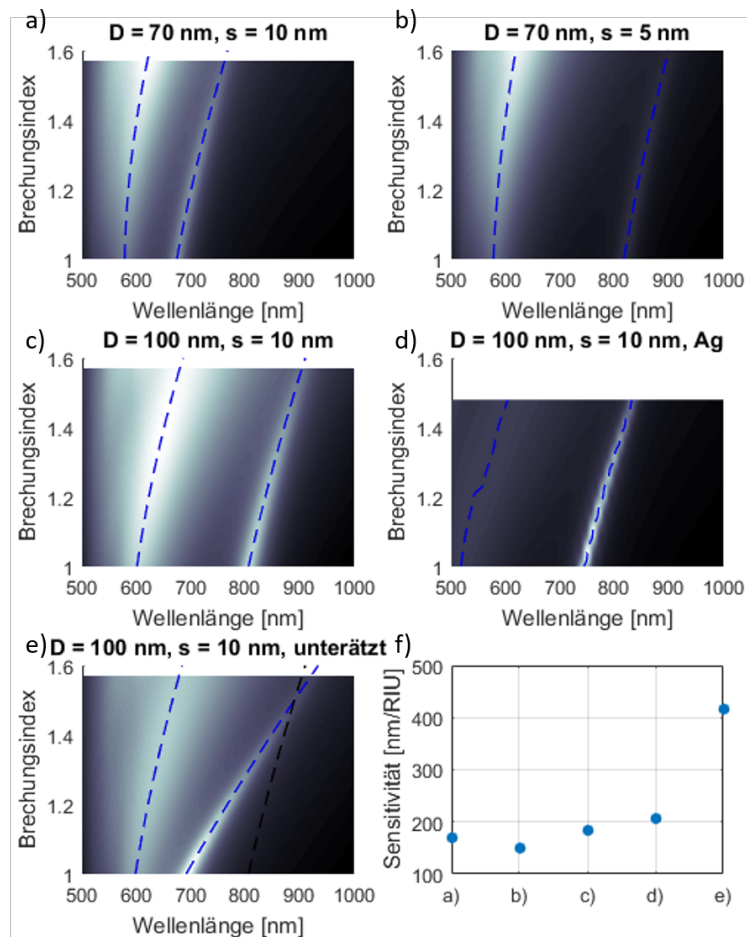


ABBILDUNG 5.16: Simulation der Spektren von vertikalen Dimeren mit steilen Seitenwänden auf einem Glassubstrat in Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, Parameter siehe Bild.

In Abbildung 5.16 a) ist ein Dimer mit einem Durchmesser von 70 nm und einem Spacer von 10 nm gezeigt. In den weiteren Bildern wird jeweils ein Parameter des Dimers variiert. Die Sensitivitäten in a) betragen 80 nm/RIU für die symmetrische und 170 nm/RIU für die antisymmetrische Mode.

In Abbildung 5.16 b) wurde der Spacer auf 5 nm verringert. Die Verschiebung der antisymmetrischen Resonanz zu längeren Wellenlängen ist deutlich zu sehen. Die symmetrische Mode befindet sich hier bei einer um wenige Nanometer kürzeren Wellenlänge als in a). Dies zeigt das erwartete Verhalten für zunehmende Kopplung der beiden Discs. Die Sensitivität für die symmetrische Resonanz ändert sich im Vergleich zu a) jedoch kaum. Sie beträgt 70 nm/RIU. Diejenige der antisymmetrischen Resonanz nimmt

sogar etwas ab. Sie beträgt hier nur noch 150 nm/RIU. Das kann so interpretiert werden, dass für stärker werdende Kopplung zwischen den Discs der Einfluss der Umgebung abnimmt.

In Abbildung 5.16 c) wurde der Durchmesser der Dimere auf 100 nm erhöht. Dadurch verschieben sich beide Resonanzen zu etwas längeren Wellenlängen. Sie liegen bei 600 nm und 805 nm (bei den zuvor beschriebenen Dimeren mit abgeflachten Seitenwänden waren diese bei 610 nm und 705 nm). Die Sensitivitäten steigen jeweils auf 110 nm/RIU und 185 nm/RIU an.

In Abbildung 5.16 d) wurde Silber statt Gold als Discmaterial verwendet, der Durchmesser bei 100 nm belassen. Die Resonanzen liegen dadurch jeweils etwas weiter im Blauen als in c), und die Aufspaltung ist etwas größer. Die Sensitivitäten liegen für Silber jedoch deutlich höher als für Gold. Man erhält für die beiden Resonanzen 165 nm/RIU und 205 nm/RIU. Wie zuvor erwähnt, liegt dies am steileren Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion von Silber im Vergleich zu demjenigen von Gold.

Für Abbildung 5.16 e) wurde der Durchmesser der Spacerschicht im Vergleich zum Discdurchmesser verringert. Dadurch variiert bei Austausch des Mediums der Brechungsindex auch zwischen den Discs, was die Sensitivität, vor allem die der antisymmetrischen Mode, deutlich erhöht. Sie betragen hier 145 nm/RIU und 415 nm/RIU. Zum Vergleich ist die antisymmetrische Mode aus c) schwarz gestrichelt mitskizziert. In f) sind die Sensitivitäten der antisymmetrischen Mode aus a) bis e) zusammengefasst.

### Multimere

Strukturen mit mehreren Resonanzen eignen sich sehr gut zur Erfassung von Brechungsindexänderungen und zur Bestimmung von absoluten Werten. Sind die Sensitivitäten der einzelnen Resonanzen bekannt, so kann die Genauigkeit durch Auswerten der Verhältnisse der Resonanzen gesteigert werden. Als Beispiel wurden hier vertikale Multimere durch Simulation untersucht. In Abbildung 5.17 sind die Nahfeldspektren von a) Trimeren und c) Quadrumeren in Medien mit Brechungsindizes zwischen 1 und 1,5 zu sehen. In den Spektren kann man drei bzw. vier Resonanzen unterscheiden. In b) und d) sind die Resonanzwellenlängen über dem Brechungsindex aufgetragen. Die Werte wurden wie zuvor gefittet und die Sensitivität als Steigung des Fits ausgewertet. Die Sensitivitäten für die einzelnen Resonanzen betragen 250 nm/RIU, 270 nm/RIU und 290 nm/RIU für das Trimer. Sie steigen also leicht an, je weiter sie sich bei längeren Wellenlängen befinden. Für das Quadrumer liegen die Sensitivitäten bei 250 nm/RIU, 280 nm/RIU, 300 nm/RIU und 290 nm/RIU.

Solche Strukturen bieten also die Möglichkeit, auch bei der Betrachtung nur einer einzelnen Struktur mehrere Resonanzen auf einmal auszuwerten und somit die Genauigkeit von Sensormessungen zu erhöhen.

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

---

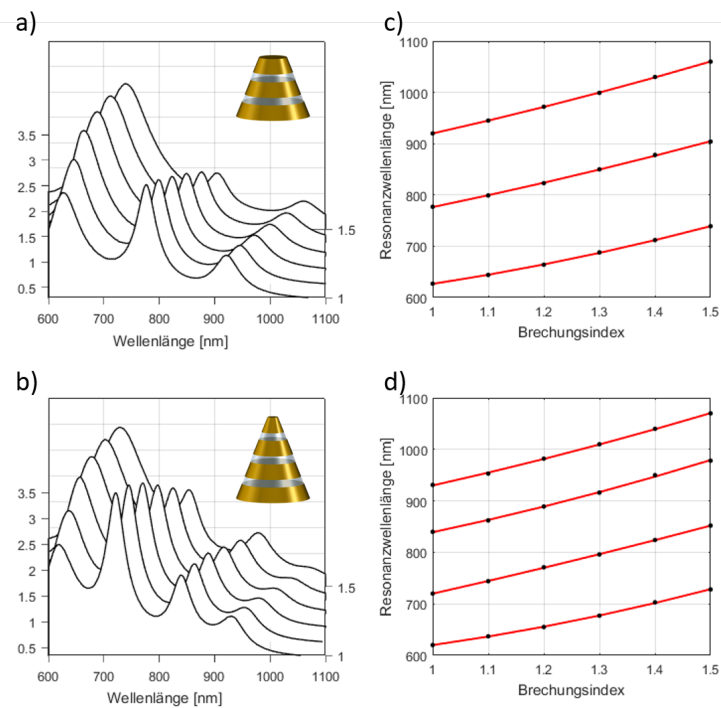


ABBILDUNG 5.17: Simulation von Nahfeldspektren von a) vertikalen Trimeren und b) Quadrumeren in Medien mit verschiedenen Brechungsindizes, c) und d) zeigen die jeweils zugehörigen Resonanzwellenlängen der verschiedenen Moden.

### 5.2.3 Surface Lattice Resonance

In den Biosensormessungen, welche im nächsten Abschnitt beschrieben sind, wurden zweidimensionale Gitter von vertikalen Dimeren verwendet. Wie in Kapitel 4 beschrieben, zeigen solche Gitter bei günstiger Wahl der Größenparameter drei Resonanzen in ihrem Spektrum. Diese werden im Folgenden als die symmetrische und die antisymmetrische Resonanz der Dimere und als die SLR bezeichnet, welche ihren Ursprung in der Gitterkopplung hat. Die Gitterkonstanten und die Dimensionen der Dimere wurde dabei stets so gewählt, dass die SLR bei Wellenlängen zwischen der symmetrischen und der antisymmetrischen Dimermode lag.

Die wässrige Umgebung spielt bei dieser Probe eine Rolle, da versucht wurde, die Gitter möglichst mit einem konstanten Brechungsindex zu umgeben. Dieses „index-matching“ ist, wie in Kapitel 4 gezeigt, besonders günstig für das Auftreten von scharfen SLR. Kryolith wäre mit einem Brechungsindex, welcher fast dem von Wasser entspricht (reines Kryolith ist in Wasser daher nahezu nicht zu sehen), optimal für diese Art von Sensorproben. Da die Beschichtungen sich jedoch teilweise in Wasser lösten, waren sie für die Messungen in einer Flusszelle ungeeignet. Daher wurden die Glassubstrate vor der Herstellung der Nanostrukturen mit einer Schicht Magnesiumfluorid ( $n \approx 1,38$  bei einer Wellenlänge von 500 nm) bedampft.

Lässt man die plasmonischen Nanostrukturen unverändert, so kann die spektrale Lage der SLR, wie in Kapitel 2 beschrieben, durch die Periode der Arrays festgelegt werden. Simulationen von SLR in Arrays mit verschiedenen Perioden zeigten außerdem, dass die Sensitivität auf eine Brechungsindexänderung mit zunehmend längerer Wellenlänge erhöht wird. In Abbildung 5.18 sind simulierte Spektren von Dimer-Arrays mit unterschiedlichen Perioden von 300 nm, 400 nm, 500 nm und 550 nm, jeweils in einem Medium mit Brechungsindex  $n = 1,33$  und  $n = 1,35$ , zu sehen. Es zeigt sich, dass die Verschiebung von 4 nm bis hin zu 7 nm zunimmt. Die Verschiebung für die antisymmetrische Dimermode beträgt in diesem Beispiel unabhängig von der Periode jeweils etwa 5,6 nm. Für die SLR ist außerdem mit zunehmender Periode eine deutliche Verringerung der Linienbreite zu erkennen, was mit einer Zunahme der FOM einhergeht.

Eine Untersuchung der Sensitivität von SLR und antisymmetrischer Dimermode von in einem quadratischen Gitter angeordneten vertikalen Dimeren ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Dabei wurden simulierte und gemessene Extinktionsspektren untersucht. In der Simulation wurde sowohl eine Änderung des Brechungsindex im gesamten Raum über dem Substrat, als auch eine Änderung nur in einer dünnen Schicht um die Nanostrukturen betrachtet. Dadurch konnten die unterschiedlichen Eigenschaften der Sensitivität von Gittermoden und plasmonischen Moden untersucht werden. Für diese Simulationen wurde das in Kapitel 3 beschriebene Modell mit periodischen Randbedingungen verwendet, um den Einfluss der Gitteranordnung

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

---

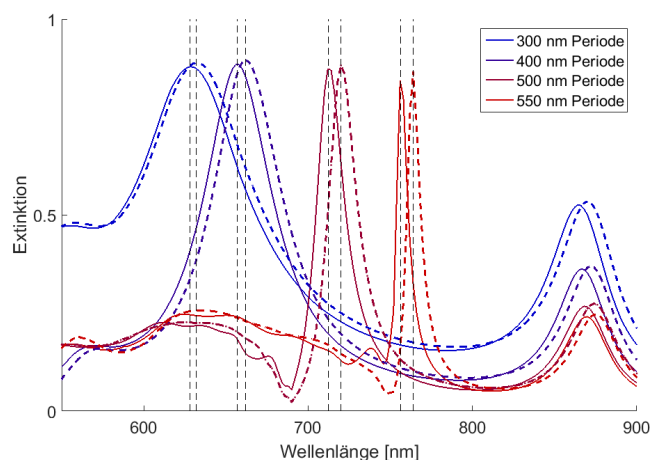


ABBILDUNG 5.18: Simulierte Extinktionsspektren von Dimer-Arrays auf einem Substrat mit  $n = 1.38$  mit verschiedenen Perioden in Medien mit Brechungsindizes von 1,33 (durchgezogen) und 1,35 (gestrichelt). Die Positionen der SLRs sind markiert.

und die daraus resultierende SLR miteinzubeziehen. Der Durchmesser der Dimere betrug 130 nm, die Periode wurde auf 545 nm festgelegt.

Zum einen wurden Brechungsindexänderungen im gesamten oberen Halbraum zwischen  $n = 1,33$  und  $n = 1,35$  untersucht. Die simulierten Extinktionsspektren hierzu sind in Abbildung 5.19 a) zu sehen. Die Verschiebungen der Resonanzen betragen ca. 6,8 nm für SLR und ca. 5,6 nm für die antisymmetrische Dimermode. Daraus lassen sich die Sensitivitäten der beiden Moden zu 340 nm/RIU für die SLR und 280 nm/RIU für die antisymmetrische Mode berechnen.

In einer weiteren Simulation wurde der Brechungsindex nur in einer 7 nm dünnen Schicht direkt um die Nanostrukturen von  $n = 1,33$  auf  $n = 1,5$  geändert. Der restliche obere Halbraum wurde bei  $n = 1,33$  gehalten. Diese Parameter wurden so gewählt, um eine Anlagerung von Biomolekülen zu modellieren. Diese Simulationen können mit den Messungen in Abschnitt 5.3 zur Anbindung von Testosteron-Antikörpern verglichen werden. In Abbildung 5.19 b) sind Extinktionsspektren hierzu dargestellt. Die Resonanzverschiebungen betragen hier ca. 2,5 nm für SLR und ca. 20,1 nm für die antisymmetrische Mode. Die Dimerresonanz zeigt wie erwartet eine größere Verschiebung für die dünne Schicht, da wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, bei einer 7 nm dicken Schicht schon knapp 30% der maximalen Verschiebung für eine gegebene Brechungsindexänderung erreicht wird.

Es zeigt sich hier, dass die SLR sehr sensitiv auf kleine Brechungsindexänderungen im gesamten Halbraum, jedoch eher weniger sensitiv auf eine

große Änderung in einem kleinen Bereich ist. Dies resultiert aus der Natur dieser Resonanz, welche über das gesamte Array delokalisiert ist. Aus Gleichung 5.1 kann man außerdem für bekannte Verschiebung, Sensitivität, Brechungsindexänderung und Schichtdicke eine typische Abklinglänge für das elektrische Feld der Moden berechnen. Sie beträgt für die antisymmetrische Mode ca. 76 nm. Diese Länge ist ähnlich groß wie jene, die in Kapitel 5.2.1 für eine einfache Disc simuliert wurde. Wendet man die Gleichung auf die simulierten Ergebnisse der SLR an, so erhält man eine Abklinglänge von ca. 1  $\mu\text{m}$ . Dieser Wert liefert keine konkrete Aussage, gibt jedoch eine Vorstellung für das gegenüber lokalisierten Oberflächenplasmonen deutlich größere Modenvolumen.

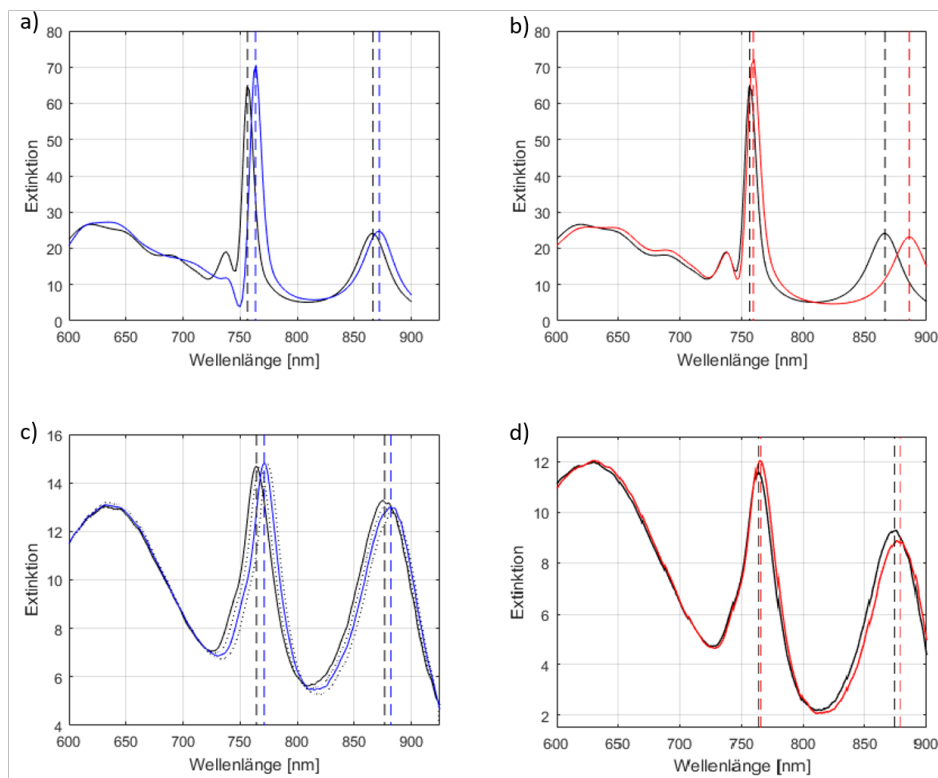


ABBILDUNG 5.19: Simulation der Resonanzverschiebung von vertikalen Dimer-Arrays auf einem Glassubstrat mit einer Schicht von 100 nm Magnesiumfluorid bei Brechungsindexänderungen a) im gesamten oberen Halbraum von  $n = 1,33$  (schwarz) nach 1,35 (blau) und b) ohne (schwarz) und mit (rot) einer 7 nm dünnen Schicht mit  $n = 1,5$  und Messungen der Resonanzverschiebung von vertikalen Dimer-Arrays c) in Wasser (schwarz) und einem Wasser/Glycerin-Gemisch mit  $n = 1,35$  (blau) und d) in Pufferlösung vor (schwarz) und nach (rot) der Anlagerung einer Schicht von Antikörpern.

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

---

Eine Messung der Sensitivität von einer ähnlichen Struktur wie in den Simulationen ist in Abbildung 5.19 c) gezeigt. Hier wurde der Brechungsindex durch Austausch des Mediums über dem Substrat von  $n = 1,33$  in Schritten von 0,01 auf  $n = 1,36$  variiert. Gezeigt sind die Extinktionsspektren in Wasser (schwarz) und in der Glycerinmischung mit  $n = 1,35$  (blau). Die Spektren für  $n = 1,34$  und  $n = 1,36$  sind gepunktet eingezeichnet. Es fällt hier auf, dass das Verhältnis der Intensitäten der SLR zu denen der Dimermoden im Vergleich zur Simulation deutlich geringer ausfällt. Die Gründe hierfür sind bei kleinen Inhomogenitäten im Gitterabstand und dem vermutlich etwas vom angenommenen Wert abweichenden Brechungsindex der Magnesiumfluoridschicht zu suchen. Man erkennt, dass die Resonanzwellenlänge beider Moden in den Lösungen mit steigendem Brechungsindex nahezu linear ansteigt. Die Verschiebung für  $\Delta n = 0,02$  beträgt hier ca. 7,1 nm für die SLR und ca. 5,4 nm für die antisymmetrische Dimermode. Die Sensitivitäten wurden durch die Auswertung der Steigung eines linearen Fits an die Verschiebungen erhalten und betragen 356 nm/RIU für die SLR und 267 nm/RIU für die antisymmetrische Mode. Die Sensitivität der symmetrischen Resonanz wurde zu 110 nm/RIU bestimmt. Diese Werte liegen in sehr guter Übereinstimmung mit der Simulation.

In Abbildung 5.19 d) sind Extinktionsspektren einer Messung, welche im nächsten Abschnitt in Beispielmessung A beschrieben wird, gezeigt. Eines der Spektren (schwarz) wurde in einer wässrigen Pufferlösung aufgenommen, das andere (rot) in derselben Lösung nach der Anlagerung von Testosteron-Antikörpern. Dies kann als Veränderung des effektiven Brechungsindex in einer dünnen Schicht um die Nanostrukturen betrachtet werden. In diesem Beispiel verschiebt sich die SLR um 1,5 nm zu längeren Wellenlängen. Die Verschiebung der antisymmetrischen Mode beträgt 4,5 nm und ist damit dreifach höher als die der SLR. Somit ist auch experimentell die größere Sensitivität von rein plasmonischen Moden auf Änderungen in dünnen Schichten, innerhalb ihres Nahfelds, gezeigt.

Wendet man wiederum Gleichung 5.1 mit dem aus den Simulationen erhaltenen Wert für die Abklinglänge und den experimentell erhaltenen Werten für Sensitivität und Resonanzverschiebung an, so erhält man eine Abschätzung der angelagerten Schichtdicke von Antikörpern. Für die Werte der antisymmetrischen Mode folgt hier eine Schichtdicke von ca. 1,3 nm. Diese Überlegung wird am Ende von Kapitel 6 noch einmal aufgegriffen.

Es kann also festgehalten werden, dass sich kollektive Gittermoden, wie die SLR, besonders gut eignen für Sensoren zur Detektion einer Brechungsindexänderung im gesamten Raum über dem Substrat. Dies kann beispielsweise bei Gassensoren oder bei der Bestimmung von absoluten Brechungsindexwerten bestimmter Medien Anwendung finden. In Biosensoren, bei denen die Anlagerung von nur wenigen Molekülen nachgewiesen werden

soll, kann erwartet werden, dass Moden wie die SLR eine weniger starke Verschiebung zeigen als reine plasmonische Moden. Aufgrund der geringen erzielbaren Linienbreite und der daraus resultierenden hohen FOM sind sie für die Anwendung als Biosensor dennoch interessant.

#### 5.2.4 Vergleich der Sensitivitäten

Abbildung 5.20 zeigt einen Vergleich von Sensitivitäten verschiedener Strukturen, die in diesem Kapitel untersucht wurden. Da die Sensitivität in verschiedenen Brechungsindexbereichen unterschiedlich sein kann, ist jeweils die Sensitivität im Bereich des Brechungsindex von Wasser dargestellt. Im Diagramm sind die Ergebnisse aus Simulationen (S) und Messungen (M) von verschiedenen Strukturen aus diesem Kapitel gezeigt. Bei den Rods ist jeweils die longitudinale Mode aufgetragen, bei den vertikalen Dimeren stets die antisymmetrische Mode.

In den meisten Fällen liegen die Werte der Simulationen höher als die Messwerte ähnlicher Strukturen. Dies kann verschiedene Gründe haben. Bei den Simulationen wurde oft die Resonanzwellenlängenverschiebung des elektrischen Nahfelds betrachtet, bei den Messungen diejenige von Streu- oder Extinktionsspektren im Fernfeld. Der vermutlich schwerwiegendere Grund sind jedoch herstellungsbedingte Unterschiede zum idealisierten Modell der Simulation. Zum einen seien die im Inneren der Strukturen vorhandenen Verunreinigungen, Korngrenzen und andere Abweichungen von einem idealen Kristall erwähnt (diese führen beispielsweise zu einer stärkeren Dämpfung der Plasmonen). Zum anderen treten Inhomogenitäten in den Arrays von nominell identischen Nanostrukturen auf. Im Experiment wurden jeweils Mittelungen über die Spektren von einigen hundert Strukturen gemessen, um eine deutliche Intensität zu erhalten. Weichen diese Spektren voneinander ab, so führt diese Mittelung zu einer Verringerung der gemessenen Sensitivität.

Die Sensitivitäten aller untersuchten Strukturen liegen im Bereich von wenigen hundert Nanometern pro Brechungsindexeinheit. Beim Vergleich der Sensitivitäten muss bedacht werden, dass die Höhe der Strukturen nicht in allen Fällen gleich war. Bei einer Anregung in der Ebene steigt durch eine geringere Höhe das Aspektverhältnis der Struktur. Dadurch führen kleinere Höhen sowohl zu einer Verschiebung der Resonanz zu längeren Wellenlängen, als auch zu einer Erhöhung der Sensitivität. Die in Simulation und Messungen verwendeten Höhen bewegten sich jedoch in einem kleinen Bereich von 20 nm bis 40 nm (ausgenommen sind die Kegel), weshalb der Effekt hier nicht miteinbezogen wurde. Die Sensitivitäten von Strukturen, bei denen sich ein möglichst großer Teil des Nahfelds im sich verändernden Medium befindet, stechen im Vergleich heraus. Vor allem die out-of-plane Mode von

## 5.2. Sensitivität verschiedener Nanostrukturen

Kegeln, die antisymmetrische Mode von unterätzen Dimeren und die SLR-Mode von periodisch angeordneten Gittern weisen sehr hohe Sensitivitäten auf.

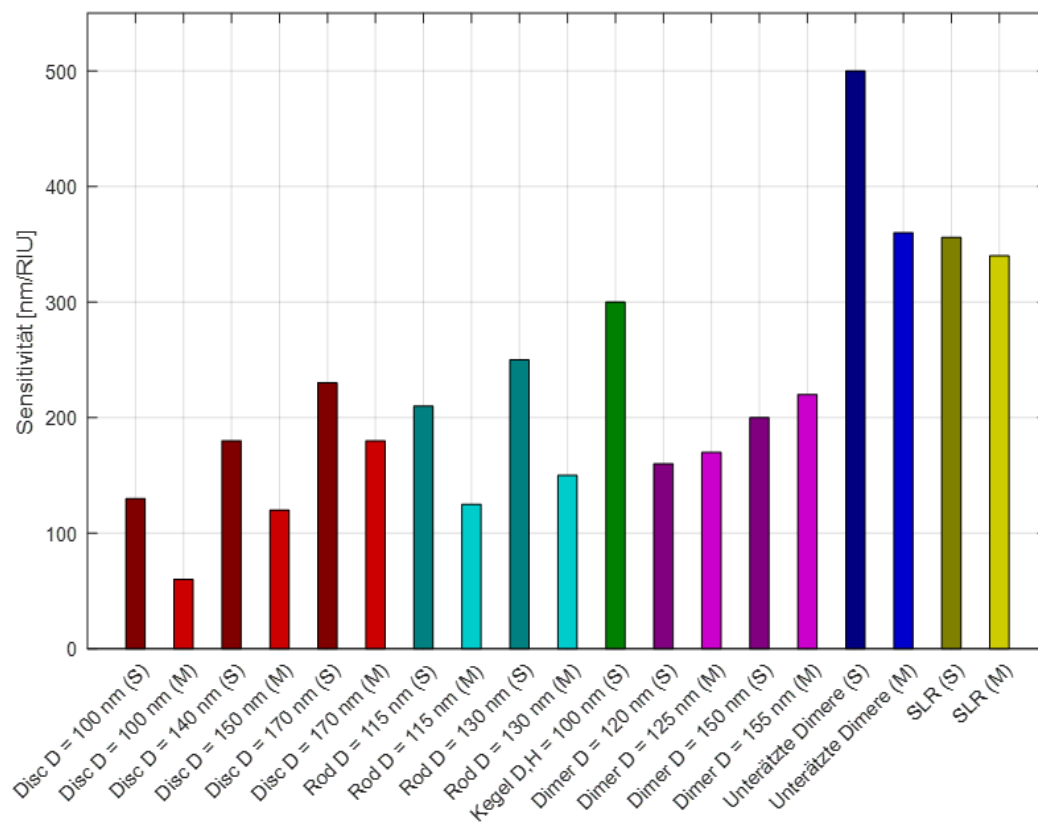


ABBILDUNG 5.20: Sensitivitäten verschiedener Nanostrukturen auf Brechungsindexänderungen in Simulationen (S) und Messungen (M)

### 5.3 Testosteron Immunassay

Die Funktionalität der im vorigen Abschnitt behandelten Gitter aus Dimeren als Brechungsindexsensor zum Nachweis biologischer Moleküle wurde anhand eines Testosteron-Antitestosteron-Immunassays getestet. Dieser Immunassay wurde schon vielfach untersucht und stellt ein erprobtes System mit hoher Detektionswahrscheinlichkeit dar. Dies ist vorteilhaft, um neuartige Sensoren zu testen, da man davon ausgehen kann, dass die Anbindung mit einer großen Wahrscheinlichkeit funktioniert.

Die hier vorgestellten Experimente wurden mit periodischen, quadratischen Arrays von vertikalen Dimeren durchgeführt. Dabei wurden deren vorher beschriebene plasmonische Resonanzen, sowie die SLR auf die Sensitivität bei Anbindung von Testosteron-Antikörpern untersucht.

In einem ersten Schritt wurden die Goldstrukturen dafür mit Rezeptormolekülen funktionalisiert. Dabei handelte es sich um Testosteronoxim, welches über Linkermoleküle chemisch an die Oberfläche der Gold Nanostrukturen angebunden wurde. Eine schematische Darstellung der einzelnen Schritte ist in Abbildung 5.21 zu sehen.

Da das Rezeptormolekül nicht direkt an Goldoberflächen gebunden werden konnte, mussten die Nanostrukturen zunächst mit einem Molekül, welches als Verknüpfung dient, funktionalisiert werden. Als sogenannter Linker wurden hierbei Aminohexanthiole, also kurze Kohlenstoffketten mit einer Aminogruppe auf ihrer einen und einer Thiolgruppe auf der anderen Seite, verwendet. Die Kettenlänge wurde bewusst kurz gewählt, um den Abstand der später nachzuweisenden Antikörper zu den Nanostrukturen klein zu halten. Der Antikörper würde sich somit im Bereich des starken Nahfelds der Nanostrukturen befinden, was die Sensitivität erhöht. Die Proben mit den Nanostrukturen wurden für die Funktionalisierung in eine Lösung von Aminohexanthiol in Ethanol mit einer Konzentration von 0,84 mg/mL eingelegt. In einer Stickstoffatmosphäre wurde die Probe für 24 Stunden in der Lösung belassen, so dass die Kohlenstoffketten über ihre Thiolgruppen an die Goldstrukturen binden konnten.

Für den zweiten Schritt wurden die Proben nun zunächst mit Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet. Diisopropylcarbodiimid wurde mit einer Konzentration von 0,1 mg/mL in Dimethylformamid gelöst. Dazu wurden pro Milliliter 87 Milligramm Testosteronoxim gegeben. Wenige Mikroliter dieser Lösung wurden nun direkt auf das Deckglas mit den Nanostrukturen gegeben und mit einem weiteren Deckglas abgedeckt. In 40 Stunden Einwirkungszeit wurde das Testosteronoxim auf der Oberfläche der

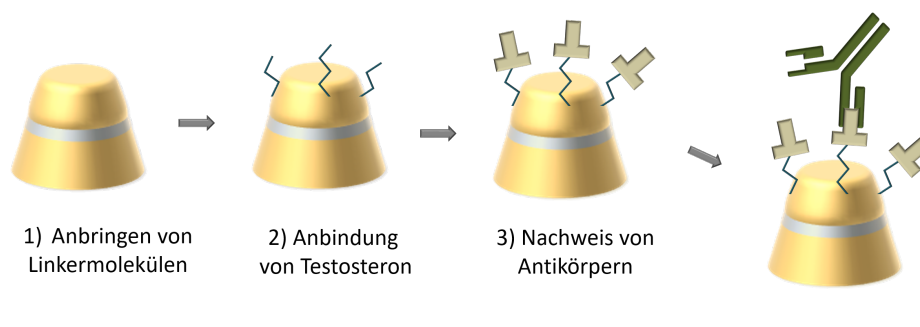


ABBILDUNG 5.21: Schema der Funktionalisierung der Dimere mit Linkermolekülen und Antigenen und der Antikörperanbindung

Gold Nanostrukturen durch chemische Bindung an das Aminohexanthiol-Linkermolekül immobilisiert. Nach erneutem Spülen mit Ethanol und Trockenblasen mit Stickstoff war die Sensoroberfläche, bestehend aus Gold-Nanostrukturen funktionalisiert mit spezifischer Erkennungsstruktur, fertiggestellt.

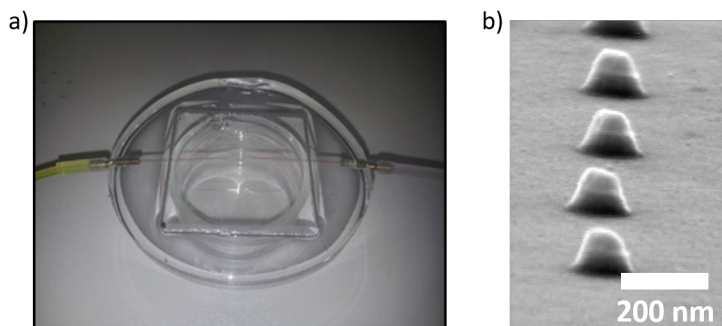
Zuletzt wurden die Glasplättchen auf eine PDMS-Flusszelle gelegt. Die Haftung von PDMS auf Glas war stark genug, um den Kanal dicht zu verschließen.

#### 5.3.1 Messablauf

Für den Messaufbau wurde ein Mikroskop mit angeschlossenem Spektrometer verwendet, womit sowohl die Extinktion, als auch die Dunkelfeldstreuung von Nanopartikeln ausgewertet werden konnte. Die Proben waren in eine Flusszelle eingebaut, um das Medium in ihrer Umgebung kontrolliert austauschen zu können. Die Herstellung der Flusszellen verlief ähnlich zu dem in Kapitel 6 im Detail beschriebenen Prozess.

Ein Foto einer Flusszelle ist in Abbildung 5.22 a) zu sehen. In b) sieht man beispielhaft REM-Bilder einiger Dimere, wie sie in den Messungen verwendet wurden. Die Proben wurden für diese Messreihen durch Aufdampfen hergestellt. Ihr Spacer wurde nicht, wie zuvor beschreiben, zurückgeätzt. Durch die Herstellungsmethode waren hier jedoch auch keine Reste von Ätzmasken auf den Strukturen vorhanden, welche die Sensitivität verringern hätten können.

Im Folgenden soll der Ablauf der Messungen zum Nachweis von Antikörpern aus einer Lösung beschrieben werden. Nachdem das Mikroskop und das Spektrometer auf ein bestimmtes Feld von Strukturen justiert waren, wurde der Tisch fixiert und fortan nicht mehr bewegt, um eine Veränderung der Resonanz aufgrund von Messung unterschiedlicher Strukturen



---

ABBILDUNG 5.22: a) Flusszelle mit einem Durchmesser von ca. 6 cm, b) REM-Bild von vertikalen Dimeren, welche durch Aufdampfen hergestellt wurden

ausschließen zu können. Nun wurde die Pumpe gestartet und die Flusszelle mit Pufferlösung geflutet. In bestimmten, regelmäßigen Zeitabschnitten wurden Extinktionsspektren der Strukturen aufgenommen. Deren Resonanzen wurden in der Nachbearbeitung mit MATLAB mit Gausskurven gefittet und deren Maxima ausgewertet. Für die Messung wurde eine Fließgeschwindigkeit von  $15 \mu\text{l}/\text{min}$  gewählt. Dazu wurde zunächst für ca. eine halbe Stunde mit Pufferlösung gespült, wobei sich die Lage der Resonanz idealerweise nicht verändern sollte, um eine Basislinie für die Messung der Resonanzverschiebung zu erhalten. Nun wurden die einzelnen Zyklen der Antikörperanbindung und Dissoziation durchgeführt. Der zeitliche Ablauf eines solchen Zyklus ist schematisch Abbildung 5.23 dargestellt.

Dazu wurde jeweils eine definierte Menge von in Puffer gelösten Antikörpern verschiedener Konzentrationen durch die Flusszelle gepumpt. Dabei konnten Verschiebungen der Resonanzen zu höheren Wellenlängen beobachtet werden. Wie weit sich die Resonanzen verschieben, hängt dabei von der Anzahl der an die Goldstrukturen bindenden Antikörpermoleküle und damit von der verwendeten Antikörperkonzentration in der Lösung ab. Im Anschluss wurde wieder auf die Pufferlösung gewechselt. Dieser Schritt diente der Überprüfung, ob die Antikörper wirklich angebonden hatten. Wäre dies nicht der Fall, würde sich nun die Lage der Resonanz zurück zur ursprünglichen Wellenlänge verschieben. Man könnte die Rotverschiebung auf nicht gebundene, unerwünschte Ablagerungen oder einen etwas anderen Brechungsindex der Antikörperlösung im Vergleich zur Pufferlösung zurückführen. Ist die Lage der Resonanz nun jedoch stabil bei längeren Wellenlängen als zu Beginn bei der Messung der Basislinie, kann davon ausgegangen werden, dass die Antikörper an die Nanostrukturen gebunden waren.

### 5.3. Testosteron Immunassay

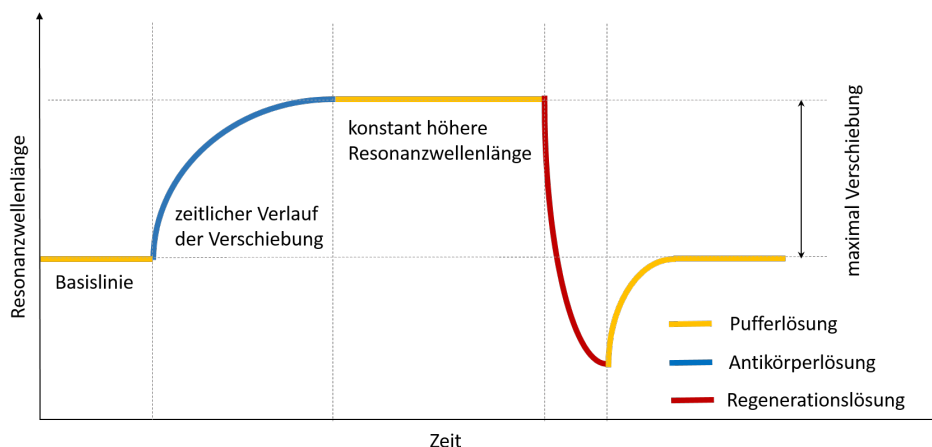


ABBILDUNG 5.23: Messzyklus mit Antikörperanbindung und Regeneration

Im nächsten Schritt sollte die Oberfläche regeneriert, d.h. die Antikörper-Antigen-Bindungen gelöst werden. Um einen Sensor für Biomoleküle sinnvoll nutzen zu können, reicht es nicht, nur einmalig eine Anbindung der Testmoleküle nachweisen zu können. Man möchte eine wiederverwendbare Oberfläche, welche mehrmaliges, verlässliches Messen auch verschiedener Konzentrationen von Biomolekülen ermöglicht. Dazu muss gewährleistet sein, dass sich das Testmolekül von der spezifischen Erkennungsstruktur abtrennen lässt, ohne diese zu beschädigen. In den Messungen wurde dafür eine Lösung von Natriumlaurylsulfat verwendet. Im letzten Schritt wurde wieder auf Pufferlösung gewechselt, um auf den Anfangswert der Resonanzwellenlänge zurückzukehren. In einigen Fällen war die Resonanzwellenlänge nun jedoch etwas kürzer als zu Beginn, da sich vermutlich im Laufe der Zeit bei ständigem Durchfluss oder verursacht durch das Regenerationsmittel Teile der spezifischen Erkennungsstruktur von den Nanostrukturen abgelöst hatten. Dies führt zu einer Verringerung des effektiven Brechungsindex in der nahen Umgebung der Strukturen und somit zu einer Blauverschiebung der Resonanz. Außerdem ist eine Verringerung der Sensitivität aufgrund der verminderten Anzahl an Bindungsstellen für den Antikörper zu erwarten.

### 5.3.2 Antikörpernachweis

Die Ergebnisse verschiedener Messreihen auf jeweils unterschiedlichen Proben der gleichen Art werden im Folgenden besprochen. Die Messreihen dauerten jeweils über mehrere Stunden an und beinhalten mehrere Zyklen von Antikörperanbindung unterschiedlicher Konzentrationen und anschließender Regeneration. Sie wurden meist einen Tag nach Beenden der Funktionalisierung der Nanostrukturen und Aufkleben der Probe auf die Flusszelle durchgeführt.

Ein allgemeiner Drift der Resonanzwellenlänge über den Zeitraum der Messungen ist in allen Beispielen zu sehen. Eine mögliche Ursache dafür ist die Dissoziation von Molekülen der spezifischen Erkennungsstruktur. Dadurch würde sich der effektive Brechungsindex in der Umgebung der Strukturen verringern, und eine Blauverschiebung der Resonanzen wäre die Folge. Dies ist jedoch nicht der einzige Grund, auf den der Drift zurückzuführen ist, da er bei verschiedenen Messungen mal hin zu längeren, mal hin zu kürzeren Wellenlängen beobachtet wurde. Auch kleine Veränderungen des Beleuchtungsspektrums oder der Lichteinkopplung in den Kanal durch Formveränderung der gummiartigen Flusszelle (eventuell Ausdehnung durch Aufwärmen) könnten für den Drift verantwortlich sein. Dadurch kann sich das Referenzspektrum ändern, auf welches während der gesamten Messung normiert wird. Auch eine leichte Verschiebung des Mikroskopisches über die Zeit und damit ein Wechsel eines Teils der Strukturen im betrachteten Feld kann nicht ausgeschlossen werden. Ein Drift kann bei der Auswertung durch Fitten einer Kurve an das Wasserniveau und Subtraktion derselben ausgeglichen werden, um die zeitlichen Verläufe der Verschiebung bei Antikörperanbindung richtig darzustellen.

Abbildungen 5.24, 5.25 und 5.26 zeigen den zeitlichen Verlauf der Resonanzwellenlängen der beiden Moden der vertikalen Dimere (blau für die symmetrische, rot für die antisymmetrische Mode) und der SLR (grün). Ein Beispielspektrum zu Beginn der Messung mit den entsprechenden Gaussfits ist jeweils gezeigt.

Generell kann man in den Messreihen die einzelnen Zyklen, wie sie in Abbildung 5.23 schematisch gezeigt sind, deutlich erkennen. In den Messreihen sind die Zeiten, zu denen sich Pufferlösung in der Flusszelle befand, blau markiert. Zu den rot markierten Zeiten wurde Antikörperlösungen durch die Flusszelle geleitet und zu den grün markierten Zeiten die Regenerationslösung. Es ist ersichtlich, dass höhere Antikörperkonzentrationen für größere Verschiebungen sorgen. Im Laufe der Messungen lässt die Sensitivität der Sensoroberflächen teilweise merklich nach, was für die zuvor erwähnte Degenerierung der Erkennungsstruktur sprechen könnte. Eine unvollständige Regeneration und eine damit einhergehende Abnahme der freien Bindungsstellen oder eine Kombination dieser beiden Mechanismen könnte jedoch ebenfalls der Grund dafür sein.

Anhand von drei Messreihen sollen nun die Ergebnisse erläutert werden. Die genaue Größe der Strukturen, welche in den Messungen zum Antikörpernachweis verwendet wurden, war nicht bekannt, da sie vor der Messung in der Flusszelle nicht im REM betrachtet wurden. Da das Substrat nicht leitend war, hätte eine leitende Schicht aufgebracht werden müssen. Dies und die Kontamination mit Kohlenstoff, welche beim Abrastern mit dem Elektronenstrahl im REM auftritt, sollten vermieden werden, um keine Rückstände auf den Strukturen zu hinterlassen, was die Sensitivität negativ beeinflusst hätte. Auf den Proben wurden jeweils mehrere Felder mit Strukturen verschiedenen Durchmessers und verschiedener Gitterperioden hergestellt. So konnte nach Einbau in die Flusszelle und nach Einpumpen von Wasser das gewünschte Feld spektral untersucht werden. Die Strukturen wurden jeweils so ausgewählt, dass die antisymmetrische Resonanz weit am roten Ende des Spektralbereichs der Lampe und des Spektrometers lag, um eine möglichst große Sensitivität zu erhalten. Anhand der Lage der Resonanzen kann die Größe jeweils abgeschätzt werden.

#### **Beispielmessung A - Auswertung der Resonanzverschiebung**

In Abbildung 5.24 sind die Ergebnisse einer Messreihe zur Antikörperanbindung gezeigt. Sie umfasste acht Zyklen von Anbindung und Regeneration. In a) ist ein Extinktionsspektrum, welches zu Beginn der Messung aufgenommen wurde, gezeigt. Die Gaussfits an die verschiedenen Peaks der Moden sind ebenfalls eingezeichnet. Die Farben entsprechen denen in b), c) und d), in denen die Maxima der jeweiligen Fits über den Zeitraum der Messung dargestellt sind. Es sind der Reihe nach die symmetrische Dimermode, die SLR und die antisymmetrische Dimermode gezeigt. Die Dimere in dieser Messung hatten Resonanzen bei ca. 625 nm und bei ca. 880 nm für die beiden Dimermoden sowie bei ca. 765 nm für die SLR. Der Basisdurchmesser der Strukturen beträgt nach Vergleich der Resonanzwellenlängen mit den Simulationen ca. 120 nm. Die Periode des Arrays betrug ca. 550 nm. Aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten - es wurde während der Antikörperanbindung nur alle 30 Sekunden ein Spektrum gespeichert - konnte bei dieser Messung kein Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt werden. Die Detektionsgrenze konnte hier somit nicht ermittelt werden. Es wurde zunächst eine Antikörperlösung mit einer Konzentration von 50 mg/L durch die Flusszelle gepumpt. Dies hatte nach 5 Minuten eine Verschiebung von ca. 2 nm, 0,8 nm und 3 nm für die symmetrische, SLR und antisymmetrische Mode zur Folge. Es ist nicht ganz klar, ob dabei die Verschiebung für diese Konzentration schon in Sättigung ging, es ist jedoch zu sehen, dass sie nach 5 Minuten schon wieder abnahm. Eine zweite Anbindung mit derselben Konzentration nach einer ersten Regeneration über den gleichen Zeitraum führte zu maximalen Verschiebungen von ca. 1,3 nm,

0,6 nm und 2,1 nm für die jeweiligen Resonanzen. Im Vergleich zur ersten Anbindung nahm die Verschiebung also etwa um ein Drittel ab.

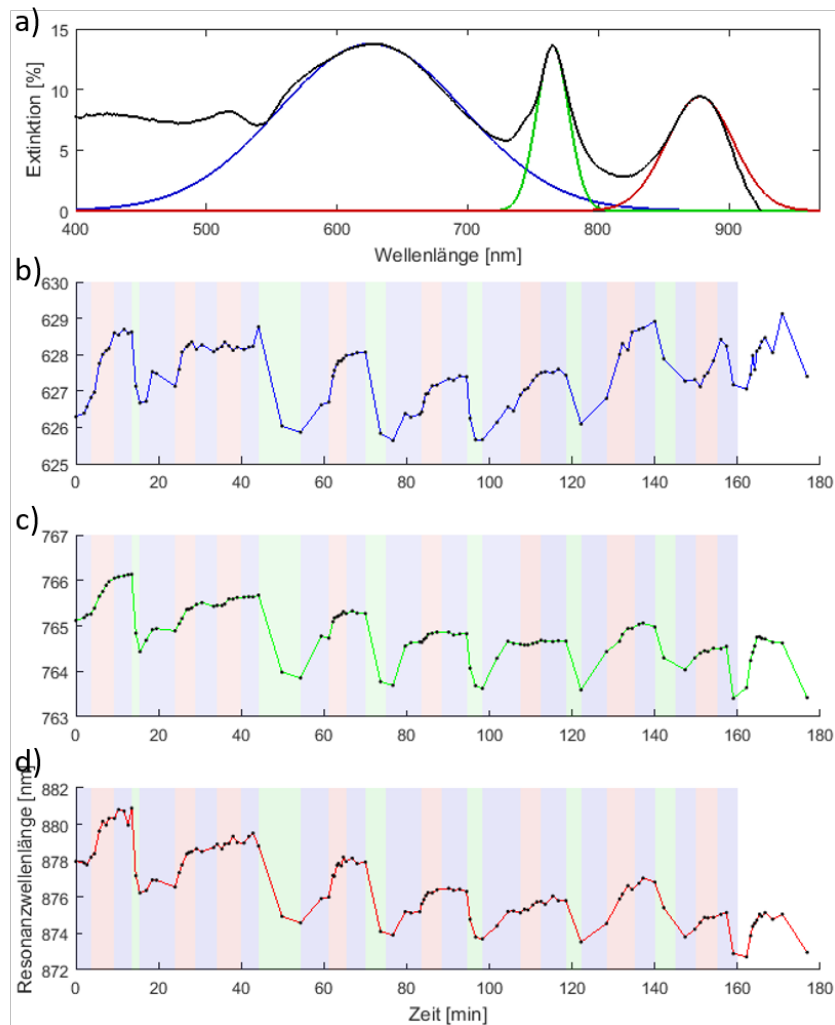


ABBILDUNG 5.24: Beispielmessung A: a) Spektrum zu Beginn der Messung mit eingezeichneten Gaussfits für die einzelnen Moden, sowie die zeitlichen Verläufe der Resonanzwellenlängen der b) symmetrischen Mode, c) SLR und d) der antisymmetrischen Mode.

Um zu testen, ob die vorhandenen Bindungsplätze nahezu vollständig belegt waren, wurde nach fünfminütigem Spülen mit PBS eine weitere Antikörperlösung mit denselben Parametern wie zuvor, ohne zwischenzeitliche Regeneration, durch die Flusszelle geleitet. Dies führte nur zu einer geringen weiteren Rotverschiebung. Daraus kann man schließen, dass die meisten Bindungen besetzt waren und somit keine weiteren Antikörper aus der Lösung an die Strukturen anbinden konnten.

### 5.3. Testosteron Immunassay

Zyklus	Konzentration	$\Delta\lambda_{max}^{symm}$	$\Delta\lambda_{max}^{SLR}$	$\Delta\lambda_{max}^{anti}$
1:	50 mg/L	2 nm	0,8 nm	3 nm
2:	50 mg/L	1,3 nm	0,6 nm	2,1 nm
3:	50 mg/L	x	x	x
4:	50 mg/L	1,3 nm	0,6 nm	2,2 nm
5:	10 mg/L	0,9 nm	0,3 nm	1,3 nm
6:	2 mg/L	0,4 nm	0,1 nm	0,7 nm
7:	50 mg/L	1,5 nm	0,6 nm	2,1 nm
8:	2 mg/L	0,4 nm	0,2 nm	0,7 nm

TABELLE 5.1: Übersicht über die Verschiebungen der einzelnen Resonanzen bei verschiedenen Konzentrationen in Beispielmessung A

Die weiteren Werte für die Verschiebung der durchgeführten Zyklen bei verschiedenen Antikörperkonzentrationen sind in Tabelle 5.1 gezeigt. Bei dieser Probe war die Erkennungsstruktur über den gesamten Zeitraum (mit Ausnahme nach der ersten Regeneration) sehr stabil. So wurden z.B. bei der siebten Messung, nach zweieinhalb Stunden Betrieb und fünfmaliger vorheriger Regeneration, ähnliche Werte wie zu Beginn der Messreihe bei der zweiten Anbindung gemessen.

#### Beispielmessung B - FOM, Linienbreite und Intensität

In Abbildung 5.25 ist ein weitere Messung eines Zyklus aus Antikörperanbindung und Regeneration gezeigt. Wiederum wurden die drei Resonanzen durch Gausskurven angefüttet. a), b) und c) zeigen den zeitlichen Verlauf der Peaks der symmetrischen Resonanz, der SLR und der antisymmetrischen Resonanz. In d) ist ein Spektrum der Probe abgebildet. Die Resonanzen sind farblich gekennzeichnet. Sie liegen bei 626 nm und 868 nm für die beiden Dimermoden und 732 nm für die SLR, die Gitterperiode betrug hier ca. 520 nm. Die maximalen Verschiebungen bei dieser Messung betragen ca. 1 nm, 1, 2 nm und 3 nm.

Man kann bei dieser Messung außerdem sehr gut erkennen, wie eine größere FOM sich auf das Signal-Rausch-Verhältnis auswirkt. Die SLR mit einer Linienbreite von 35 nm zeigt ein deutlich geringeres Rauschen als die antisymmetrische Mode mit 110 nm und die symmetrische Mode mit 170 nm.

In Abbildung 5.25 e) ist die zeitliche Intensitätsänderung des Spektrums bei einer Wellenlänge von 740 nm dargestellt. Durch die Resonanzverschiebung ändert sich die Intensität. Dies kann vor allem an steilen Flanken im Spektrum zu großen Änderungen und damit einem deutlichen Signal führen.

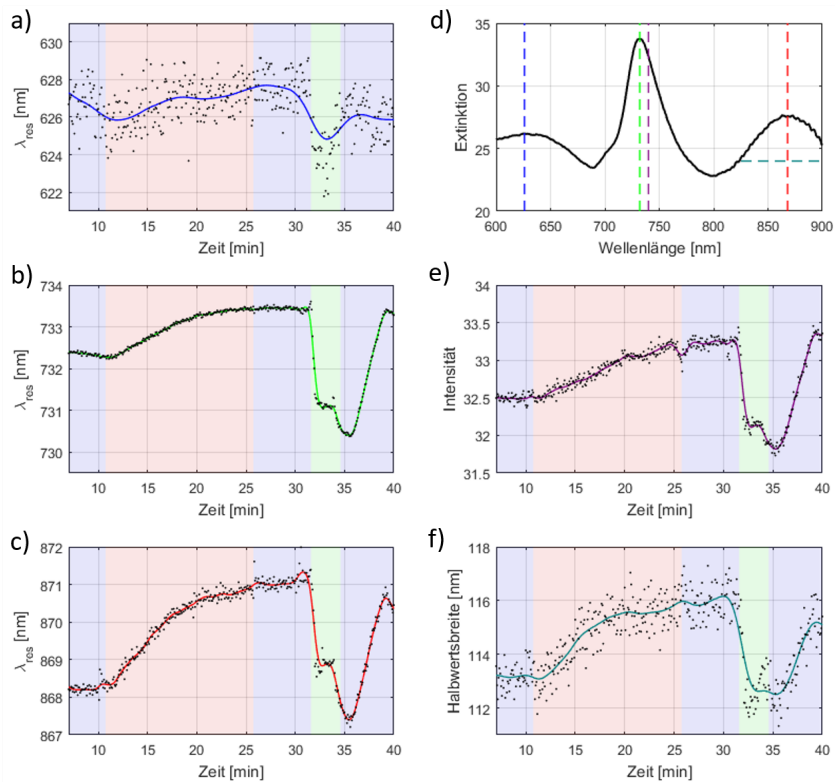


ABBILDUNG 5.25: Beispielmessung B: Zeitlicher Verlauf der a) symmetrischen Mode, b) SLR und c) antisymmetrischen Mode. d) Spektrum, e) zeitlicher Verlauf der Intensität bei einer Wellenlänge von 740 nm und f) der Linienbreite der antisymmetrischen Mode.

Die Brechungsindexänderung zeigt sich außerdem auch in der Linienbreite der Resonanzen. Die Resonanz verbreitert sich, wie in Abbildung 5.25 f) dargestellt, wenn die Resonanzwellenlänge sich zu längeren Wellenlängen hin verschiebt. Auch dieser Wert kann zur Auswertung einer zeitlichen Änderung herangezogen werden. Im Beispiel verbreitert sich die antisymmetrische Resonanz um 3 nm bei der Anlagerung von Antikörpern.

Beispielmessung C - Kalibrierkurve

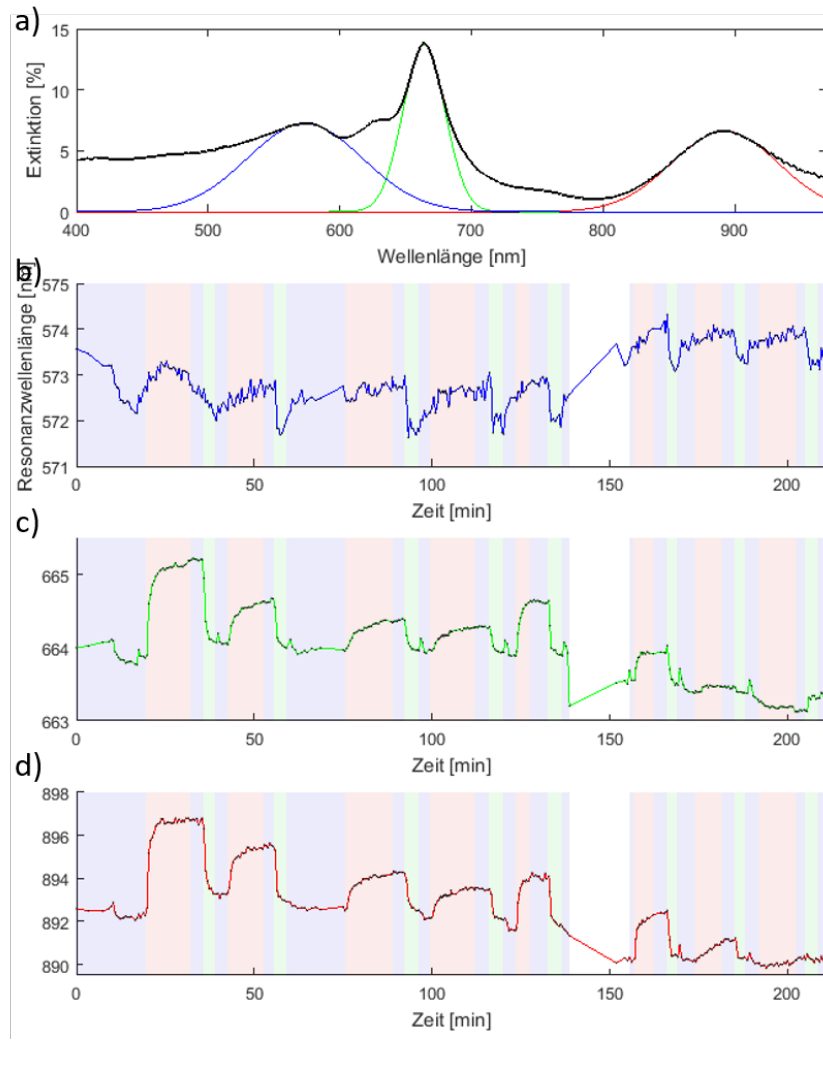


ABBILDUNG 5.26: Beispielmessung C: a) Spektrum zu Beginn der Messung mit eingezeichneten Gaussfits für die einzelnen Moden; zeitlichen Verläufe der Resonanzwellenlängen der b) symmetrischen Mode, c) SLR und d) der antisymmetrischen Mode.

Eine weitere Messreihe mit acht Anbindungszyklen ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Dimere in dieser Messung hatten Resonanzen bei ca. 573 nm für die symmetrische und bei ca. 895 nm für die antisymmetrische Mode, sowie bei ca. 665 nm für die SLR, die Gitterperiode betrug hier 460 nm.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, war der Fit für die symmetrische Resonanz aufgrund ihrer geringen Ausprägung in diesem Beispiel nicht

sehr gut. Dies drückt sich durch ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis im zeitlichen Verlauf aus. Somit konnten hier keine eindeutigen Plateaus ausgemacht werden, um die maximale Resonanzverschiebung abzulesen. Das Signal-Rausch-Verhältnis für die beiden anderen Moden war jedoch sehr hoch, so dass die Resonanzverschiebungen hier sehr deutlich auszumachen waren. Wie in Beispielmessung A nimmt die Sensitivität nach der ersten Antikörperanbindung und Regeneration deutlich ab. Danach sind die Verschiebungen für gleiche Konzentrationen eher vergleichbar, wie beispielsweise Zyklen 2 und 6 zeigen. Die maximale Verschiebung nimmt jedoch stetig weiter ab (siehe Zyklen 3,4 und 7), was entweder für eine Degeneration der Erkennungsstruktur oder eine jeweils nicht vollständige Regeneration spricht.

Zyklus	Konzentration	$\Delta\lambda_{max}^{SLR}$	$\Delta\lambda_{max}^{anti}$
1:	50 mg/L	1,4 nm	4,6 nm
2:	50 mg/L	0,6 nm	2,4 nm
3:	5 mg/L	0,4 nm	1,7 nm
4:	5 mg/L	0,3 nm	1,4 nm
5:	200 mg/L	0,8 nm	2,7 nm
6:	50 mg/L	0,3 nm	2,2 nm
7:	5 mg/L	0,1 nm	1,1 nm
8:	1 mg/L	-	0,4 nm

TABELLE 5.2: Übersicht über die Verschiebungen der einzelnen Resonanzen bei verschiedenen Konzentrationen in Beispielmessung C

Anhand von Beispielmessung C wurde der zeitliche Verlauf der Resonanzverschiebung der antisymmetrischen Mode betrachtet. Dieser ist in Abbildung 5.27 a) für verschiedene Konzentrationen gezeigt. Es ist gut zu sehen, wie sich die Resonanzverschiebung nach anfänglich starkem Anstieg einem Maximum annähert. Diese maximale Resonanzverschiebung hängt von der Konzentration der verwendeten Antikörperlösung ab. Es zeigt sich dabei außerdem zu Beginn ein steilerer Anstieg für höhere Analytkonzentrationen. Die Dauer bis zum Erreichen ihrer jeweiligen maximalen Verschiebung nimmt mit abnehmenden Konzentrationen zu. Dies kann durch eine einfache kinetische Gleichung für die Änderung der Anzahl  $N$  der gebundenen Antikörper beschrieben werden [OW96], [Hom03]:

$$\frac{dN}{dt} = k_a c(1 - N) - k_d N \quad (5.2)$$

Dabei sind  $k_a$  und  $k_d$  die Raten der Assoziation und Dissoziation des Analyten an die und von der Erkennungsstruktur. Man kann annehmen, dass die Verschiebung  $\Delta\lambda$  proportional zur Anzahl der angelagerten Antikörper ist. Dies stimmt in einem gewissen Bereich, wie man in Abbildung

### 5.3. Testosteron Immunassay

5.5 sieht. Aus Gleichung 5.2 erhält man dann für die Resonanzverschiebung in Abhängigkeit der Zeit  $t$  für verschiedene Konzentrationen  $c$ :

$$\Delta\lambda(t) = \frac{k_a c}{k_a c + k_d} (1 - \exp(-t(k_a c + k_d))) \quad (5.3)$$

Eine sogenannte Kalibrierkurve kann aus Gleichung 5.3 für große Zeiten gewonnen werden:

$$\Delta\lambda(c) = \Delta\lambda_{max} \frac{k_a c}{k_a c + k_d} \quad (5.4)$$

Dabei ist  $\Delta\lambda_{max}$  die maximal erreichbare Resonanzverschiebung des Sensors. Diese ist nicht gleichzusetzen mit der maximalen Verschiebung der plasmonischen Nanostruktur, sondern hängt noch von weiteren Faktoren ab (siehe weiter unten). Abbildung 5.27 b) zeigt eine Kalibrierkurve für den Sensor. Dabei ist die maximale Resonanzverschiebung der antisymmetrischen Mode in Abhängigkeit der Konzentration aufgetragen. Es sind die Messwerten und ein Fit nach Gleichung 5.4 zu sehen. Durch die Bestimmung einer Kalibrierkurve kann der sensitive Bereich eines Sensors bezüglich der Analytkonzentration aufgezeigt werden. Dieser findet sich dort, wo ihre Steigung am größten ist, bei dem hier beschriebenen Sensor also etwa bei Antikörperkonzentrationen zwischen 1,5 mg/L und 15 mg/L. In diesem Bereich verläuft die Resonanzverschiebung linear mit der Konzentration und beträgt ca. 0,15 nm für eine Änderung der Konzentration um 1 mg/L.

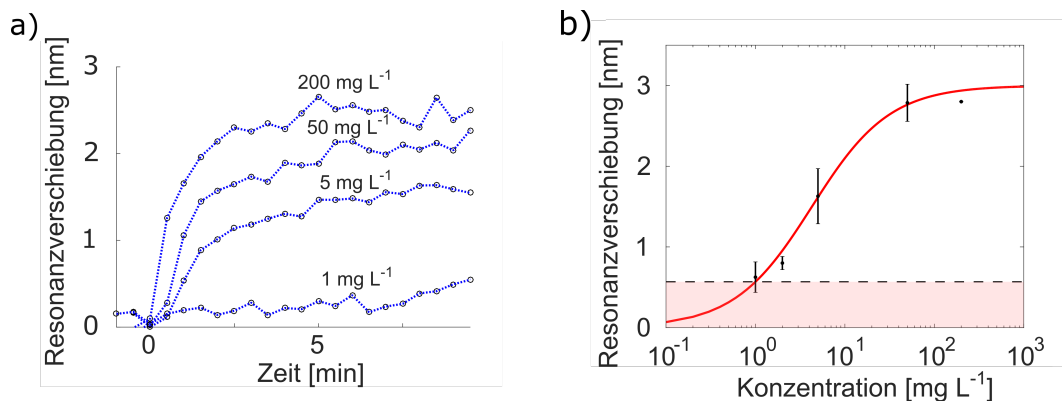


ABBILDUNG 5.27: a) Zeitlicher Verlauf der Resonanzverschiebung für die einzelnen Konzentrationen, b) Abhängigkeit der Resonanzverschiebung von der Konzentration. Verändert entnommen aus [Hor+15]

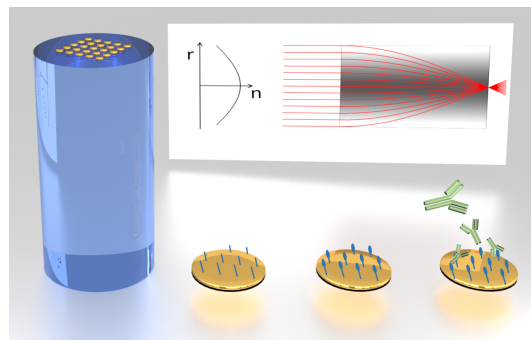
Die maximale Verschiebung nähert sich für sehr große Konzentrationen einem Grenzwert an, der in dieser Messung ca. 3 nm beträgt. Ein Detektionslimit konnte durch Auswerten der Standardabweichung der kleinsten

gemessenen Konzentration von 1 mg/L bestimmt werden [OBH93]. Für den vorliegenden Sensor liegt der Anwendungsbereich zwischen 0,9 mg/L und 50 mg/L. Der obere Grenzwert ist maßgeblich durch die Erkennungsstruktur und die Geometrie des Sensors bestimmt. Die Anzahl der vorhandenen Bindungsplätze bestimmt die maximale Anzahl der Antikörper, die an die Nanostrukturen binden können. Ab einer bestimmten Konzentration werden immer alle freien Bindungsplätze der spezifischen Erkennungsstruktur an den Nanostrukturen besetzt. Eine weitere Erhöhung der Konzentration führt dann zu keinem weiteren Anstieg der maximalen Verschiebung. Weitere Einflüsse stammen von der Geometrie der Flusszelle und des Kanals, sowie der Fließgeschwindigkeit. Diese Eigenschaften bestimmen den Anteil der Lösung - und damit die Anzahl der Antikörper - welcher mit den Strukturen in Kontakt treten kann. Außerdem legen sie fest, wie die Diffusion der Antikörper in der Lösung zu den Strukturen abläuft.

# Kapitel 6

## GRIN-Linsen und Nanostrukturen

In diesem Kapitel wird ein Setup behandelt, welches zur Kompaktifizierung von Biosensoren auf der Basis von LSPR-Verschiebung beitragen kann. Es beruht auf der Kombination von Sensoroberflächen, wie sie im vorherigen Kapitel beschrieben wurden, mit GRIN-Linsen (GRIN von engl. gradient index, Brechungsindexgradient), welche hier sowohl als Substrat als auch als optische Elemente dienen.



Die Integration in eine Flusszelle ermöglicht die Anwendung zur Detektion von Biomolekülen. Das Kapitel bezieht sich zu großen Teilen auf [Hor+17a], [Hor+17b] und auf die im Rahmen dieser Arbeit betreute Bachelorarbeit von Jonas Haas [Haa15]. Die Eigenschaften von GRIN-Linsen, die Herstellung des Sensors, seine optischen Eigenschaften und die Anwendung in einem Immunassay werden im Folgenden behandelt.

### 6.1 GRIN-Linsen

Konventionelle Linsen erhalten ihre fokussierenden bzw. zerstreuen Eigenschaften durch die Ablenkung von Licht bei der Brechung an ihren gekrümmten Oberflächen. Der Übergang von Luft in ein Medium mit größerem Brechungsindex sorgt für eine Änderung der Ausbreitungsrichtung, welche durch das Snelliussche Gesetz  $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$  gegeben ist. Durch gekrümmt geschliffene Oberflächen kann somit eine Fokussierung oder Zerstreung von einfallendem Licht erreicht werden (siehe Abbildung 6.1 a)).

Ein anderer Ansatz, um eine Linse zu konstruieren, liegt in der Verwendung von transparenten Materialien, bei welchen sich der Brechungsindex

---

Das Bild stellt eine GRIN-Linse mit Nanodiscs auf ihrer Oberfläche, den Strahlengang durch solch eine Linse und ein Schema eines Immunassays auf Nanodiscs dar (entnommen aus [Hor+17a]).

in ihrem Inneren ändert. Erfolgt diese Änderung graduell in kleinen Schritten, so ist es möglich, dass die Ausbreitungsrichtung des Lichts folgt und im Medium einen Bogen beschreibt. Bei einer geschickten Wahl des Brechungsindexprofils kann dabei erreicht werden, dass auf das Medium einfallendes, kollimiertes Licht nach dem Durchgang einen Fokus durchläuft oder zerstreut wird. Solche Materialien werden als GRIN-Linsen bezeichnet [Moo80]. Wie in Abbildung 6.1 a) und b) dargestellt, ändert sich im Vergleich zur konventionellen Linse die Richtung des Lichts also nicht abrupt an der Grenzfläche zweier Materialien, sondern wird graduell im Medium abgelenkt.

Auch in der Natur findet man Linsen, die auf diesem Prinzip beruhen. So hat z.B. die Linse des Auges von Wirbeltieren einen internen Indexgradienten, welcher neben der Linsenform zusätzlich zur Fokussierung beiträgt [Blo77]. Der Gradient wird hierbei durch eine variierende Konzentration an Proteinen im Linsenmaterial erzeugt [VT89].

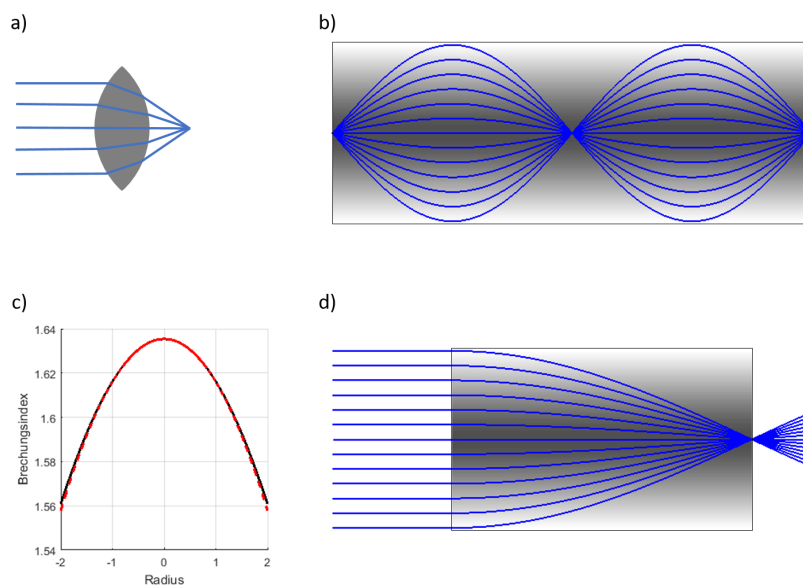


ABBILDUNG 6.1: a) Konventionelle Sammellinse, b) sinusförmiger Verlauf von Lichtstrahlen in einer GRIN-Linse, c) radialer Brechungsindexverlauf einer zylinderförmigen GRIN-Linse und d) Strahlengang für eine Linse mit einem Pitch von 0,25 mit parallel einfallendem Licht und Fokus auf der Oberfläche

Für viele Anwendungen werden kleine Glaszylinder mit Dimensionen von wenigen Millimetern verwendet, bei denen das Licht auf eine der flachen Seiten eingestrahlt wird. In diesen wird durch inhomogene Dotierung mit Fremdatomen ein Indexgradient eingebaut. Für eine Sammellinse muss der Brechungsindex dabei in radialer Richtung von innen nach außen hin

abnehmen, für eine Zerstreuungslinse umgekehrt. Es ist ersichtlich, dass die äußeren Strahlen stärker abgelenkt werden müssen, als jene, welche sich näher an der optischen Achse befinden. Dafür ist erforderlich, dass der Gradient des Brechungsindex mit größerem Abstand zur Achse ansteigt. Man kann auf diese Weise erreichen, dass die Ausbreitungsrichtung von Licht in der Linse einem sinusförmigen Verlauf folgt. Das Dotier- und damit auch das Brechungsindexprofil für eine Sammellinse muss dafür idealerweise dem in Abbildung 6.1 b) dargestellten Secanshyperbolicus als Funktion des Radius entsprechen. Diese Funktion kann in einem gewissen Bereich sehr gut durch eine Parabel angenähert werden. Die Änderung des Gradienten des Brechungsindex lässt sich in diesem Fall durch die Gradientenkonstante  $g$ , die Krümmung dieser Parabel, beschreiben.

$$n(r) = n_0 \left( 1 - \frac{g}{2} r^2 \right)$$

Der zentrale Brechungsindex  $n_0$  und die Gradientenkonstante können durch die Dotierung so eingestellt werden, dass Lichtstrahlen, welche unter genügend kleinen Winkeln an einer flachen Oberfläche des Zylinders in ihn eindringen, so abgelenkt werden, dass sie sich komplett innerhalb des Zylinders ausbreiten. Ein Strahl, welcher sich von der optischen Achse entfernt, wird dabei durch die ständige Verringerung des Brechungsindex zurück zur optischen Achse gebogen. Der daraus entstehende Sinusverlauf hat bei obigem Brechungsindexprofil gerade eine Periodenlänge von  $\frac{2\pi}{g}$ . Es ist anzumerken, dass die Periodenlänge innerhalb gewisser Grenzen nicht vom Abstand zur optischen Achse oder dem Einfallswinkel des Strahls abhängt. Von einem Punkt an der Oberfläche ausgehende Lichtstrahlen durchlaufen innerhalb des Zylinders nach Vielfachen der halben Periodenlänge wieder einen gemeinsamen Punkt. In Abbildung 6.1 b) ist dies exemplarisch für eine Periode dargestellt. Aufgrund dieser Eigenschaft, kann durch seine Länge  $L$  der Fokus auf verschiedene Abstände zur Austrittsfläche festgelegt werden. Der Parameter, der dies ausdrückt, ist der Pitch  $P$ , welcher in Vielfachen der Periode angegeben wird.

$$P = \frac{gL}{2\pi}$$

Ein Pitch von  $P = 1$  entspricht also einer kompletten Periodenlänge des Sinusverlaufs der Lichtstrahlen im Zylinder. Ein Objekt, welches sich auf einer der beiden Oberflächen einer solchen GRIN-Linse befindet, wird durch diese also 1:1 auf die gegenüberliegende Oberfläche abgebildet. Die Abbildungseigenschaften können somit einfach durch die Linsenlänge bestimmt werden. Pitches, welche für viele Anwendungen interessant sind, sind solche mit einem Wert von  $P = 0,25$  oder etwas geringer. Mit Linsen mit einem etwas kleinerem Pitch, beispielsweise  $P = 0,23$ , können vergrößerte Abbildungen von Objekten, welche sich in sehr kleinem Abstand zur Linse

befinden, erzeugt werden. Dies wird z.B. in Endoskopen verwendet.

Passt man die Länge der Linse so an, dass der Pitch  $P = 0,25$  beträgt, so kann für parallel einfallendes Licht der Fokus direkt auf die Oberfläche der Linse gesetzt werden. Dies ist in Abbildung 6.1 d) gezeigt. Aufgrund des dispersiven Verhaltens des Brechungsindex sind obige Bedingungen meist nur für einen kleinen Wellenlängenbereich ideal erfüllt. Deshalb sind GRIN-Linsen meist auf eine der jeweiligen Anwendung entsprechenden Wellenlänge optimiert, und ihre Abbildungen unterliegen einer chromatischen Aberration. Die für diese Arbeit verwendeten Linsen werden beim Hersteller GoFoton als SELFOC Microlenses vertrieben. Im Speziellen wurden Linsen benutzt, deren Parameter auf eine Wellenlänge von 630 nm optimiert waren. Abbildung 6.2 a) zeigt ein Foto zweier Linsen. Die größere der beiden, welche für alle hier vorgestellten Versuche verwendet wurde, hat einen zentralen Brechungsindex von  $n_0 = 1,6354$ , eine Gradientenkonstante von  $g = 0,154 \frac{1}{\text{mm}^2}$  und eine Länge von  $L = 10,24 \text{ mm}$ , was einen Pitch von  $P = 0,25$  bedeutet.

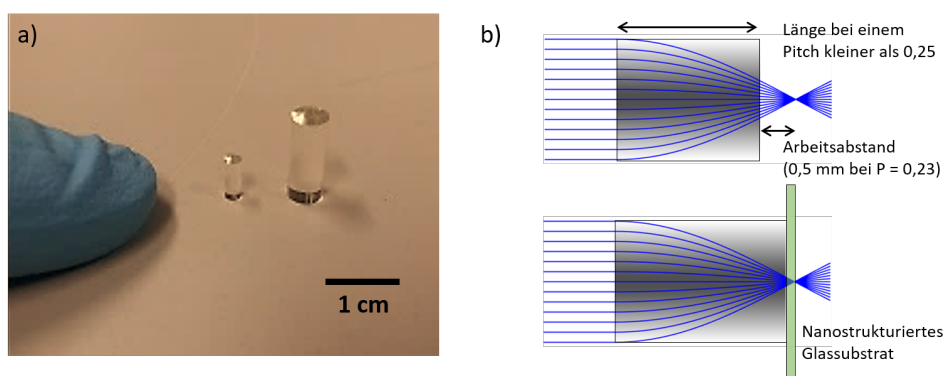


ABBILDUNG 6.2: a) Foto von zylinderförmigen GRIN-Linsen, b) Brennweite und Arbeitsabstand bei verschiedenen Pitches

Zu große Einfallswinkel führen dazu, dass die äußeren Strahlen die Linse durch die Seitenwand verlassen, oder an ihr reflektiert werden, wodurch diese nicht zur Abbildung beitragen. Dies bestimmt die numerische Apertur der Linse. Die Abbildungseigenschaften einer GRIN-Linse, wie etwa die NA, die Brennweite und die Vergrößerung, können aus den oben genannten Parametern berechnet werden. Die NA ergibt sich bei entsprechendem Brechungsindexverlauf zu  $NA = \sqrt{n_0^2 - n_R^2}$  mit dem Radius  $R$  der GRIN-Linse. Die Brennweite berechnet sich aus  $f = \frac{1}{n_0 g \sin(gL)}$ , der Arbeitsabstand aus  $s = \frac{1}{n_0 g \tan(gL)}$ . Im Spezialfall einer Linse mit einem Pitch von  $P = 0,25$  wird der Sinus zu 1 und die Brennweite zu  $f = \frac{1}{n_0 g}$ , der Arbeitsabstand geht entsprechend gegen 0. Für  $P = 0,23$  ist der Arbeitsabstand in Abbildung 6.2 b) gezeigt. Eine weitere interessanter Pitchlänge wäre eine solche,

welche beim Aufsetzen eines strukturierten Substrats den Fokus gerade an dessen Oberfläche setzt. Dieser Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt, verspricht jedoch interessante Möglichkeiten.

## 6.2 Nanostrukturen auf der Oberfläche von GRIN-Linsen

Durch ihre ebenen Oberflächen eignen sich GRIN-Linsen sehr gut dafür, definierte Nanostrukturen auf sie aufzubringen. Vor allem solche Linsen mit einem Pitch von  $P = 0,25$  sind interessant, da der Fokus direkt auf der Oberfläche liegt. In einem solchen Aufbau übernimmt das Substrat der Nanostrukturen also zusätzlich einen Teil des optischen Systems zu ihrer Anregung oder Untersuchung. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaft wurden Verfahren gesucht, um Nanostrukturen auf solche Oberflächen aufzubringen. Die direkte Herstellung durch Elektronenstrahlithografie und Beschichten erwies sich zwar als möglich, jedoch als eher unpraktisch. Die geringe Größe und die Unhandlichkeit der Linsen erschweren die Durchführung einiger Prozessschritte. Daher wurde ein alternativer Prozess verwendet, welcher im Folgenden beschrieben wird.

### 6.2.1 Herstellung der Strukturen

Zur Herstellung von definierten Nanostrukturen auf der Oberfläche von GRIN-Linsen wurde meist ein mehrstufiger Prozess verwendet. In einem ersten Schritt wurden die gewünschten Strukturen per EBL und Aufdampfen auf einem Stück Siliziumwafer hergestellt, wie in Kapitel 3 beschrieben. Deren genaue Größe, Form und Anordnung konnten im Anschluss in einem REM charakterisiert werden. In einem zweiten Schritt wurden die Strukturen durch einen Transferprozess auf die Oberflächen der GRIN-Linsen übertragen.

Dieses Vorgehen ermöglicht somit die Herstellung von Strukturen mit bekannten Dimensionen und Anordnungen auf einer Glasoberfläche. Abbildung 6.3 zeigt schematisch die einzelnen Schritte des Transferprozesses zum Übertragen von Gold-Nanostrukturen auf die Oberfläche einer GRIN-Linse. Dafür werden die Strukturen zunächst in ein Prepolymergemisch eingebettet. Es besteht aus Di(trimethylolpropane)tetraacrylate (Sigma Aldrich), dessen Thiolgruppen eine hohe Affinität zur Bindung an Goldoberflächen aufweisen und Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionate) (Sigma Aldrich), was für eine bevorzugte Haftung an PDMS gegenüber Silizium sorgt. Diese Bestandteile werden in Propylenglycolmethyletheracetat (Sigma Aldrich) gelöst und Irgacure 754 (Ciba AG), ein Photoinitiator, hinzugefügt. Die Lösung wird mit einer Lackschleuder in dünnen Schichten auf die

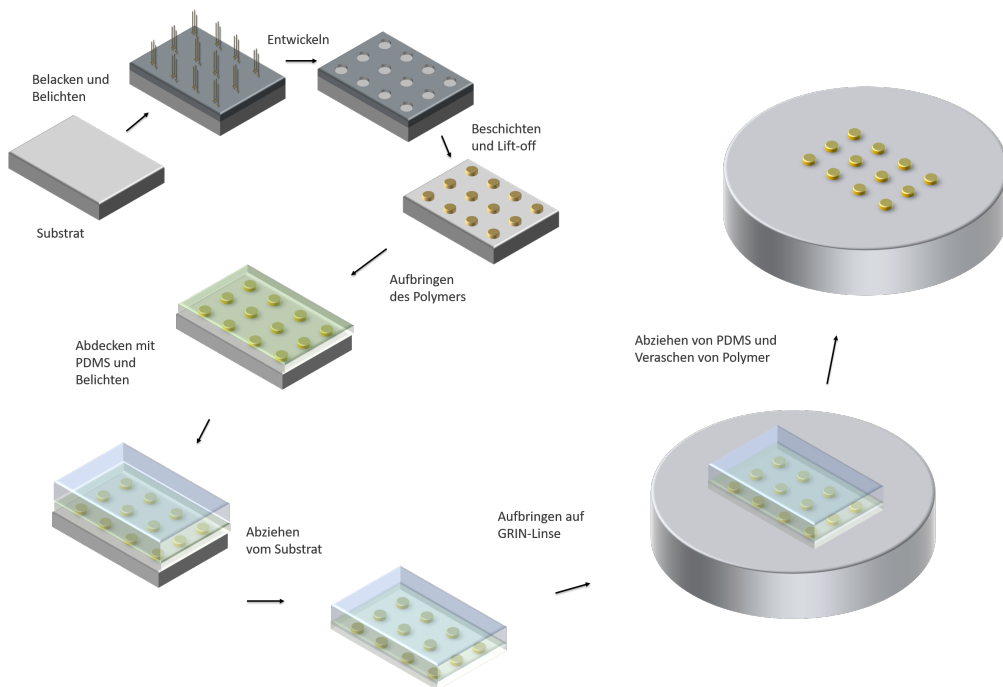


ABBILDUNG 6.3: Schema des Transferprozesses zum Übertragen von Gold-Nanostrukturen auf die Oberfläche einer GRIN-Linse

Siliziumprobe aufgebracht. Die Schicht wird nun mit einem Stück PDMS abgedeckt und mit UV-Licht belichtet. Der Photoinitiator sorgt dabei für eine Vernetzung des Prepolymers, wodurch die Schicht aushärtet. Das Polymer ist nun durch seine verschiedenen Bestandteile an die Goldstrukturen und an das PDMS gebunden, welches im nächsten Schritt, bei dem der Verbund vom Siliziumwafer abgelöst wird, als Träger für die Polymerschicht dient. Das Ablösen erfolgt, nachdem der Verbund einige Zeit in Wasser eingelegt war, was das Abziehen vom Siliziumstück erleichtert. Das PDMS mit anhaftendem Polymer und darin eingebetteten Nanostrukturen wird nun auf die Linsenfläche übertragen. Heizen auf einer Hotplate und leichtes Andrücken sorgen für eine gute Haftung auf der Glasoberfläche. Nun kann das PDMS-Stück von Glas und Polymer abgezogen werden. Zuletzt wird das Polymer in einem Sauerstoffplasma verascht, und die Gold-Nanostrukturen bleiben frei auf der Oberfläche zurück.

Abbildung 6.4 zeigt einige Bilder des Transferprozesses. In a) sieht man ein PDMS-Stück, an dessen Unterseite sich eine Polymerschicht mit eingebetteten Nanostrukturen befindet, nach dem Ablösen des Verbunds vom Siliziumstück. Die Nanostrukturen sind dabei schwach als rote Linie zu erkennen. Es handelt sich dabei um viele in Arrays angeordnete Strukturen. Zur Verdeutlichung ist die Linie in d) vergrößert gezeigt. In b) liegt der Verbund mit den Strukturen zentriert auf der GRIN-Linse. Das Polymer haftet

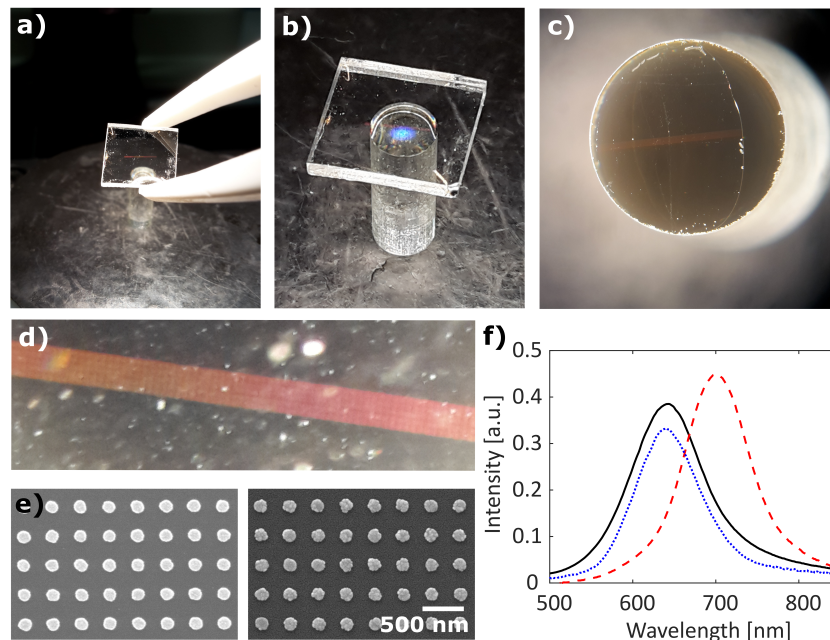


ABBILDUNG 6.4: Fotos des Transferprozesses nach Nanostrukturenherstellung auf Siliziumwafer, Einbetten in Polymer und Abziehen mit Hilfe eines PDMS-Plättchens. a) Auflegen des PDMS-Plättchens mit den Strukturen auf die Oberfläche einer GRIN-Linse, b) Plättchen und Linse in Kontakt, c) Strukturen auf Linse mit einem Durchmesser von 4 mm nach Transfer, d) Strukturen mit größerer Vergrößerung, der Bildausschnitt hat eine Breite von 2 mm, e) Arrays von Nanodiscs vor (links) und nach dem Transfer (rechts) auf eine GRIN-Linse, f) Spektren von Nanodiscs in Polymer, nach Abziehen von Silizium (blau), in Polymer und auf Glas (rot) und auf Glas, nach entfernen des Polymers (schwarz). e) und f) sind verändert entnommen aus [Hor+17a].

nach Andrücken und Erhitzen an der Linsenoberfläche. c) zeigt die Linsenoberfläche samt roter Linie als Ergebnis des Transfers nach Entfernen des PDMS-Plättchens und Veraschen des Transferpolymers.

Einige Nanodiscs wurden vor und nach dem Transferprozess im REM abgebildet und durch Dunkelfeldstreuung optisch charakterisiert. Man sieht in e) einen Vergleich von Discs vor und nach dem Transferprozess. Links erkennt man einen Ausschnitt eines Arrays nach EBL, Aufdampfen und Lift-off auf einem Siliziumstück. Rechts sind Discs aus demselben Array nach dem Transfer auf ein Glasplättchen abgebildet. Sie wurden dafür mit einer dünnen Goldschicht besputtert. Rauigkeiten und Abweichungen von der kreisrunden Form sind dadurch besonders gut zu erkennen. An der mittleren Größe hat sich im Vergleich zu den Discs vor dem Transfer jedoch kaum

etwas verändert. Die Spektren zeigen die Streuung von Discarrays nach verschiedenen Prozessschritten. Das blaue Spektrum ist der Zustand nach dem Abziehen vom Siliziumstück, wobei die Strukturen im Polymer eingebettet sind und ihre Unterfläche frei ist. Die Resonanzwellenlänge liegt bei ca. 640 nm. Das rote Spektrum wurde nach dem Aufbringen auf ein Glasplättchen aufgenommen. Dadurch, dass die Strukturen nun komplett von Medien mit hohem Brechungsindex umgeben sind, befindet sich ihre Resonanz bei einer etwas längeren Wellenlänge von ca. 700 nm. Das schwarze Spektrum wurde nach dem Entfernen der Polymerschicht aufgenommen. Die Resonanz liegt nun wieder bei ca. 640 nm. Es ist keine starke Vergrößerung der Linienebreite auszumachen, wie es bei einer Beschädigung der Strukturen beim Transfer zu erwarten wäre. REM-Bilder und Spektren zeigen also, dass die Discs beim Transfer weitgehend unversehrt bleiben.

Abbildung 6.5 verdeutlicht die Größenverhältnisse noch einmal. Zunächst ist eine GRIN-Linse, deren runde, flache Oberfläche einen Durchmesser von 4 mm hat, dargestellt. In der Mikroskopaufnahme in b) ist auf dieser Oberfläche ein rotes Quadrat zu erkennen. Dabei handelt es sich um ein ca.  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  großes Array von Gold Nanodiscs. Die rote Farbe kommt durch ein Zusammenspiel zweier Effekte zustande. Zum einen sind die Nanostrukturen im roten Spektralbereich resonant, zum anderen tritt Beugung des Anregungslichts am Array auf. In c) ist eine weiter vergrößerte Dunkelfeldaufnahme dieses Arrays zu sehen. d) zeigt in einem REM-Bild eine Nahaufnahme der Golddiscs.

### 6.2.2 Untersuchung von Strukturen auf einer GRIN-Linse

Die Strukturen auf der Oberfläche von GRIN-Linsen können einfach mit Hilfe eines Mikroskops abgebildet werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 6.6 a) zu sehen. Hierfür wurden die Strukturen durch einen Dunkelfeldkondensator mit schräg einfallendem Licht durch die Seitenwände der Linse hindurch beleuchtet. Das durch die Strukturen gestreute Licht wird dann mit einem Objektiv detektiert. Das Bild in der Abbildung setzt sich aus einzelnen Teilbildern zusammen, welche an verschiedenen Orten auf der Oberfläche aufgenommen wurden. Die Oberfläche der Linse ist zur Veranschaulichung als blauer Kreis eingezeichnet. Es handelt sich hierbei um Arrays von Nanodiscs, welche durch EBL, Beschichtung und Lift-off direkt auf der Linsenoberfläche hergestellt wurden. In Abbildung 6.6 b) sind mehrere Arrays von Nanodiscs in quadratischer Anordnung zu sehen. Sie wurden durch den oben beschriebenen Transferprozess zentral auf eine GRIN-Linse übertragen. Solche Felder wurden für die Sensormessungen, welche später beschrieben werden, verwendet. In c) erkennt man ein weiteres transferiertes Array. In diesem Fall sind einzelne Fehlstellen von Discs auszumachen, die

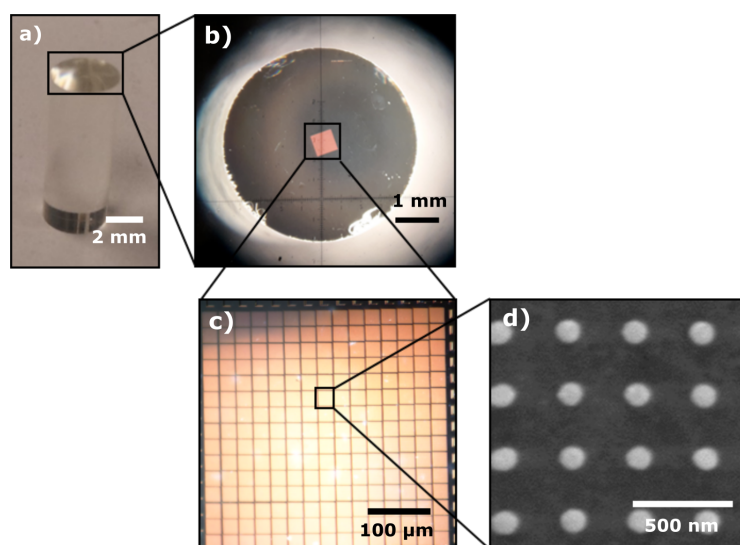


ABBILDUNG 6.5: Gold-Nanodiscs auf der Oberfläche einer GRIN-Linse. a) Foto einer GRIN-Linse, b) Mikroskopaufnahme einer GRIN-Linse mit Array von Nanodiscs auf der Oberfläche (rotes Quadrat), c) Dunkelfeldbild des Arrays auf der GRIN-Oberfläche und d) REM Aufnahme von Gold-Nanodiscs. Verändert entnommen aus [Hor+17b].

im ersten Schritt des Herstellungsprozesses beim Lift-off vom Siliziumsubstrat abgelöst wurden.

Da die Resonanzen von plasmonischen Nanostrukturen von ihrer Umgebung abhängen, hat auch der Brechungsindex ihres Substrats Auswirkungen auf die Resonanzwellenlänge. Der graduelle Verlauf des Brechungsindex auf der Oberfläche einer GRIN-Linse eignet sich sehr gut, um dies zu zeigen. Dazu wurden Spektren von Gold-Nanodiscs an verschiedenen Stellen der Oberfläche einer GRIN-Linse, ähnlich zu derjenigen in Abbildung 6.6 a), gemessen. Da die Größe der Discs über die gesamte Oberfläche als etwa konstant angenommen werden konnte, war zu erwarten, dass sich die Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit des Brechungsindexprofils der Oberfläche (siehe Abbildung 6.1) verschiebt. Die Resonanzen der Discs nahe am Mittelpunkt der Linsenoberfläche ( $n_0 = 1.6354$ ) würden also bei längeren Wellenlängen liegen als jene am Rand ( $n_R = 1.5613$ ). Für eine Variation des Brechungsindex über einen solch relativ kleinen Bereich ( $\Delta n < 0,1$ ), ist die Sensitivität näherungsweise konstant. Trägt man die Resonanzwellenlänge über dem Abstand zum Linsenmittelpunkt auf, so wird dadurch der Brechungsindexverlauf, welcher einer Parabel folgt, abgebildet. Die Krümmung der Parabel hängt dabei von der Sensitivität der Strukturen auf Brechungsindexänderungen ab.

Abbildungen 6.7 a) und b) zeigen für zwei verschiedene Linsenoberflächen die Resonanzwellenlängen von Goldnanodiscs in Abhängigkeit ihres

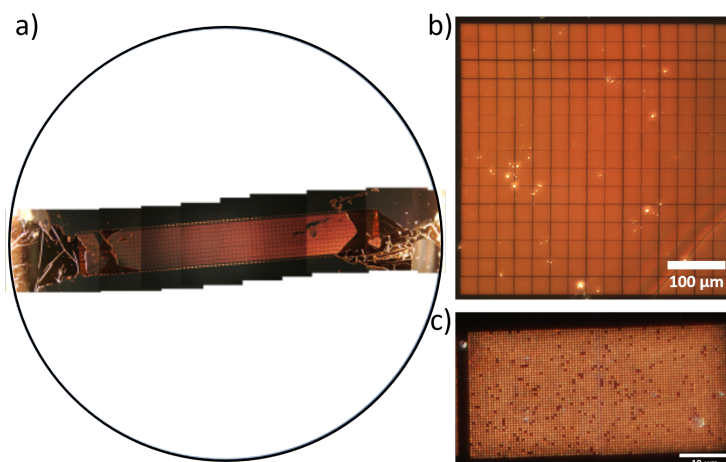


ABBILDUNG 6.6: a) Aneinandergereihte Dunkelfeldaufnahmen von Arrays von Nanostrukturen auf der Oberfläche einer GRIN-Linse mit einem Durchmesser von 4 mm, b) Quadratisches Array auf GRIN-Linse für Sensormessungen und c) Array von Strukturen mit Fehlstellen

Abstands zum Linsenmittelpunkt. Dafür wurden für jeden Abstand zehn Spektren gemessen, über die Resonanzwellenlänge gemittelt und mit Fehlerbalken aufgetragen. An die Mittelwerte wurde ein parabelförmiger Fit angelegt.

Zusätzlich wurden die Resonanzwellenlängen für Discs aus einer Simulation ausgewertet. Dafür wurde in den Simulationen die Größe der Discs konstant bei einem Durchmesser von 130 nm gehalten und der Brechungsindex des Substrats im Bereich des Brechungsindexprofils der Linsenoberfläche (zwischen  $1,56 < n < 1,64$ ) variiert. Die Resonanzwellenlängen dieser Discs über dem Brechungsindex wurden linear gefittet. Mit der somit erhaltenen Sensitivität gegenüber dem Substratbrechungsindex wurden die Resonanzwellenlängen entsprechend der Position auf der Linsenoberfläche berechnet. Die Werte und ein quadratischer Fit sind ebenfalls im Schaubild dargestellt.

Der parabelförmige Fit an die Messwerte und die Simulation zeigen dabei sehr gute Übereinstimmung. Im zweiten Beispiel wurden dabei die Ausreißer (bei den Positionen  $-1000 \mu\text{m}$  und  $-800 \mu\text{m}$ ) nicht berücksichtigt. Die großen Schwankungen bei den Messwerten sind vor allem auf Inhomogenitäten der Größe der Discs zurückzuführen, welche mittels der hier verwendeten Elektronenstrahlolithografie über solch große Bereiche nicht völlig kontrollierbar waren. Eine Tendenz zum erwarteten Verhalten kann jedoch in beiden Messungen ausgemacht werden. Die Resonanzwellenlängen variieren hier zwischen etwa 765 nm am Mittelpunkt und ca. 750 nm am Rand der Oberfläche. Im zweiten Beispiel sind die Schwankungen größer.

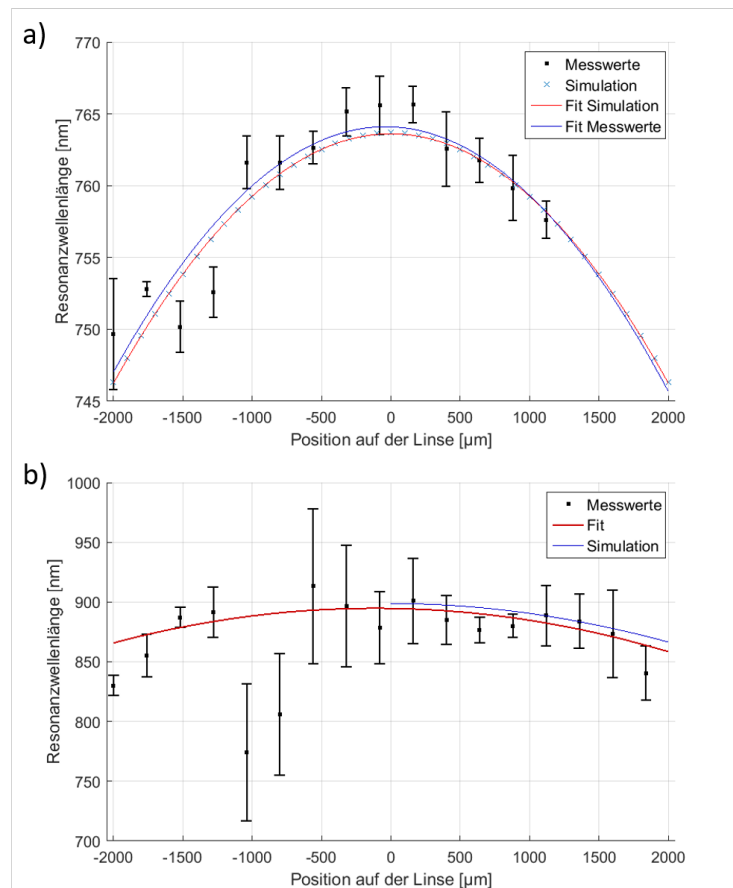


ABBILDUNG 6.7: Messung und Simulation der Resonanz von Gold-Nanostrukturen mit Durchmessern von a) ca. 130 nm und b) ca. 200 nm an verschiedenen Stellen der Oberfläche einer GRIN-Linse

Der quadratische Fit verläuft jedoch zwischen ca. 900 nm am Mittelpunkt und 860 nm am Rand. Durch Fit der Resonanzwellenlängen der Discs an den Brechungsindex der GRIN-Oberfläche an ihren jeweiligen Positionen konnte ihre Sensitivität auf Brechungsindexänderungen des Substrats ermittelt werden. Sie beträgt im ersten Fall ca. 230 nm/RIU, im anderen Fall ca. 390 nm/RIU. Der Vergleich mit Abbildung 5.2 zeigt für diese Sensitivitäten Discs mit Durchmessern von 140 nm und 200 nm (im Bereich von  $n = 1.6$ ). Dabei muss jedoch beachtet werden, dass ein direkter Vergleich hier schwierig ist, da hier das Medium variiert, welches nur die Grundfläche der Strukturen berührt, während in den Simulationen der andere Halbraum verändert wurde.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass man Änderungen des Brechungsindex in Substraten mit Gold Nanostrukturen konstanter Größe gut untersuchen kann.

### 6.2.3 Abbildung der Strukturen durch die GRIN-Linse

Nun soll untersucht werden, wie Strukturen abgebildet werden können, wenn die GRIN-Linse selbst als Objektiv agiert. Dazu werden die metallischen Nanostrukturen näherungsweise als Punktlichtquellen betrachtet. Für den Fall einer Linse mit einem Pitch von  $P = 0,25$  verlassen die Strahlen die Linse dann parallel. Dies entspricht dem Strahlengang in typischen Mikroskopen, welche auf Unendlich korrigierte Objektive verwenden. Eine weitere Linse kann nun also eine Abbildung der Strukturen erzeugen. Die hier beschriebenen Experimente wurden mit Hilfe eines Mikroskops durchgeführt, bei dem das Objektiv durch eine mit Nanostrukturen bestückte GRIN-Linse ersetzt wurde. Dies hatte den Vorteil eines bereits gut kalibrierten Strahlengangs sowohl im Mikroskop mit Ausgängen zu Okular, Kamera und Spektrometer, als auch der Beleuchtung durch einen rotationssymmetrischen, zentrierten Dunkelfeldkondensator. Dies ermöglichte die Aufnahme der im Folgenden gezeigten Abbildungen und der Spektren für die Anwendung als Sensor. Für eine weitere Kompaktifizierung ist jedoch ein anderer Aufbau mit individuell angepassten optischen Elementen erforderlich.

Abbildung 6.8 a) zeigt die verwendete Konfiguration. Durch die sich im Mikroskop befindende Tubuslinse entsteht demnach eine Abbildung der GRIN-Oberfläche. Dies wird entweder direkt per Kamera oder Okular abgegriffen, oder über ein Pinhole und weitere Linsen in ein Spektrometer eingekoppelt. Ein Bild von Arrays von Nanostrukturen ist in b) dargestellt. Es handelt sich dabei um ein ähnliches Array wie in Abbildung 6.6 b). Hier ist die Abbildung jedoch unter Verwendung der GRIN-Linse als Objektiv entstanden. In c) erkennt man ein Beispielspektrum von Nanostrukturen auf einer GRIN-Linse. Der Plasmonenpeak ist bei einer Wellenlänge von etwa 800 nm zu sehen. Die zusätzlichen Peaks zwischen Wellenlängen von 600

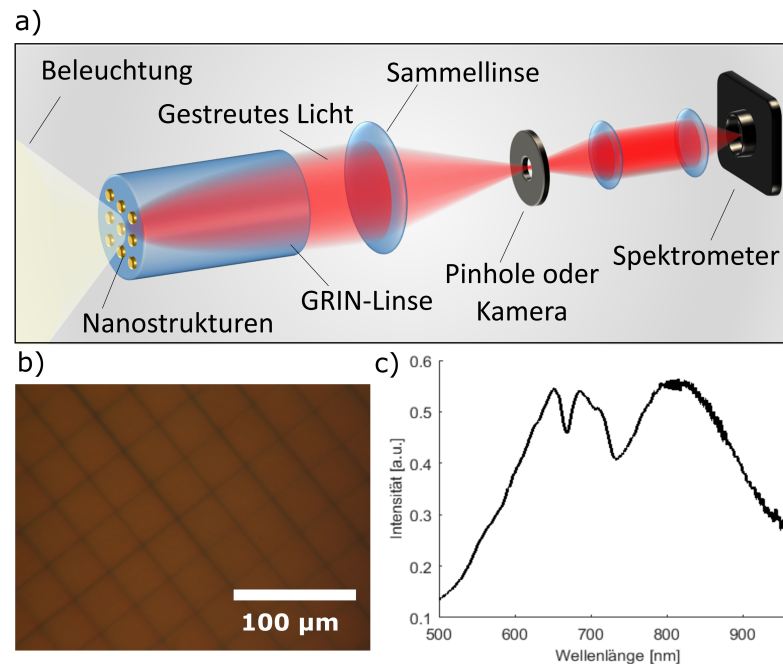
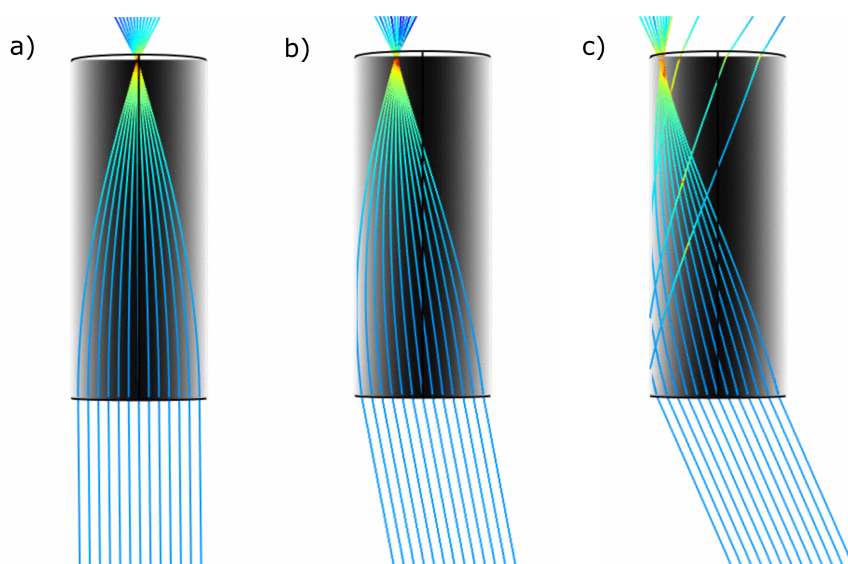


ABBILDUNG 6.8: a) Nutzung der GRIN-Linse sowohl als Substrat als auch als Objektiv für einen kompakten Versuchsaufbau, b) Arrays von Nanostrukturen, welche durch die GRIN-Linse abgebildet wurden, c) Beispielspektrum von Nanodiscs auf einer GRIN-Linse.

nm und 700 nm kommen durch Licht, welches am Gitter der Strukturen in die Linse gebeugt wurde, zustande.

Der Winkel, unter dem die parallelen Strahlen die GRIN-Linse verlassen, hängt von der Position auf der Oberfläche ab. Je größer der Abstand zum Mittelpunkt, desto größer der Winkel. Die Strahlengänge einer zweidimensionalen Simulation des Strahlengangs durch eine GRIN-Linse sind in Abbildung 6.9 zu sehen. Sie wurde mit COMSOL Multiphysics erstellt. Dafür wurde ein Rechteck modelliert mit einem in radialer Richtung parabelförmigen Brechungsindexverlaufs, wie er in einer GRIN-Linse zu finden ist. Dies ist durch Graustufen verdeutlicht. In der Simulation wurde der Strahlengang innerhalb des Rechtecks berechnet, wenn parallele Strahlen unter verschiedenen Winkeln auf dieses einfallen. Wie in der Abbildung zu sehen ist, werden sie an verschiedenen Positionen auf der gegenüberliegenden Seite fokussiert. Umgekehrt verlässt Licht, welches aus einer Punktquelle auf der Oberfläche stammt, die Linse als kollimierter Strahl. Sein Austrittswinkel hängt von der Position der Punktlichtquelle auf der Linsenoberfläche ab. In Abbildung 6.9 a) sieht man, dass Strahlen, welche parallel zur optischen Achse einfallen, auf eben jene fokussiert werden. Das Einstrahlen unter einem kleinen Winkel, wie in Abbildung 6.9 b) gezeigt, verschiebt den

Fokuspunkt in Richtung des Rands der Linse. Für noch größere Winkel tragen mehr und mehr der äußeren Strahlen nicht mehr zur Abbildung bei. In Abbildung 6.9 c) sieht man die Situation für einen Winkel von ca.  $25^\circ$ , wobei der Fokuspunkt schon sehr nahe am Rand liegt. Es ist also ersichtlich, dass die Qualität der Abbildung mit zunehmendem Abstand zur optischen Achse stark abnimmt. Die Abstrahlcharakteristik von plasmonischen Nanostrukturen bei Anregung parallel zur Substratebene, welcher derjenigen eines schwingenden Dipols ähnelt, ist dabei vorteilhaft für die Abbildung. Sie hat ihre Vorzugsrichtung entlang der optischen Achse, wodurch der Hauptteil des gestreuten Lichts innerhalb des Öffnungswinkels liegt, welchen die NA der Linse vorgibt.



---

ABBILDUNG 6.9: Simulation der Strahlengangs durch eine GRIN Linse bei paralleler Beleuchtung mit Einfallswinkeln von a)  $0^\circ$ , b) ca.  $10^\circ$  und c) ca.  $25^\circ$ .

Um die Möglichkeit der Abbildung von Strukturen an verschiedenen Stellen der Oberfläche zu verdeutlichen, wurden mittels des oben beschriebenen Transferprozesses Teststrukturen auf einer GRIN-Linse hergestellt. Ein Übersichtsbild ist in Abbildung 6.10 b) zu sehen. Die Strukturen, welche aus kleiner werdenden Balken und Kreisen bestehen, wurden im REM sowie im Dunkelfeld-Mikroskop abgebildet. Diese Strukturen wurden im Abstand von  $100 \mu\text{m}$  diagonal über den Mittelpunkt auf die GRIN-Linse transferiert.

Ein Dunkelfeld-Übersichtsbild, zusammengesetzt aus mehreren Einzelbildern, ist in Abbildung 6.10 c) dargestellt. Es wurde aufgenommen, nachdem die Strukturen in das Transferpolymer eingebettet und vom Siliziumwafer entfernt wurden. Man erkennt neben den zuvor beschriebenen Teststrukturen einen bunten, das Lichtspektrum abbildenden Streifen, welcher aus Golddiscarrays verschiedener Gitterabstände besteht und der Orientierung diene. Die Länge des Streifens betrug 4 mm, sodass er die gesamte GRIN-Linsenoberfläche überspannte (siehe 6.10 b)). Das Schaubild zeigt den parabelförmigen Verlauf des Brechungsindex an der Oberfläche (orange), sowie den näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen Kippwinkel und abgebildeter Position auf der Oberfläche (blau). Genauer folgt er der Relation  $\sin(\theta) = \sqrt{n_0^2 - n(r)^2}$ . Darunter sieht man Bildausschnitte an Positionen im Abstand von jeweils einem halben Millimeter, mit zugehörigem Kippwinkel.

Die Felder wurden nun unter Verwendung der GRIN-Linse als Objektiv, wie zuvor gezeigt, im Mikroskop abgebildet. Durch Anbringen an einem drehbaren Probenhalter mit manuell verstellbarem Winkel konnte die Linse kontrolliert gegenüber dem Mikroskop, bzw. der optischen Achse, verkippt werden. Dadurch war es möglich, Strahlen, welche die Linse unter unterschiedlichen Winkeln verlassen, und damit Strukturen an verschiedenen Stellen der Oberfläche, separat abzubilden.

In Abbildung 6.10 d) sind einige dieser Felder gezeigt. Die Zahlen geben den Abstand vom Mittelpunkt in Millimetern an. Wie man sieht, konnten die Strukturen, die sich bis zu einem halben Millimeter vom Mittelpunkt der Linse befanden, also einem Kippwinkel von etwa  $7^\circ$ , mit guter Qualität abgebildet werden. Die Streifen und Kreise sind allesamt zu erkennen.

Die Qualität der Abbildung hängt hier neben dem Abstand zum Mittelpunkt stark von der Beleuchtung ab. Da der für diese Versuche verwendete Dunkelfeldkondensator des Nikon Mikroskops nicht mit der Linse mitgekippt wurde, sind die Felder, zu deren Abbildung ein großer Winkel nötig ist, undeutlicher zu erkennen. Die Beleuchtung ist bei hohen Winkeln zunehmend asymmetrisch. Dies sieht man an der in eine Richtung etwas verzogen wirkenden Abbildung der Felder.

Weiterhin wirkt sich auch bei konstanter Beleuchtung die Position der Felder auf der Linsenoberfläche auf die Abbildung aus. Wie in Abbildung 6.9 zu sehen, treffen bei zunehmender Kippung mehr und mehr Randstrahlen an die Außenwand des Linsenzylinders, verlassen die Linse oder werden teilweise reflektiert, und tragen nicht mehr zur Abbildung bei. Dadurch verringert sich die NA der Linse für solche Felder und somit auch die Auflösung mit zunehmendem Abstand zum Mittelpunkt. Dennoch ist es möglich, die Spektren von Strukturen an verschiedenen Stellen auf der Linsenoberfläche durch Kippen separat zu untersuchen.

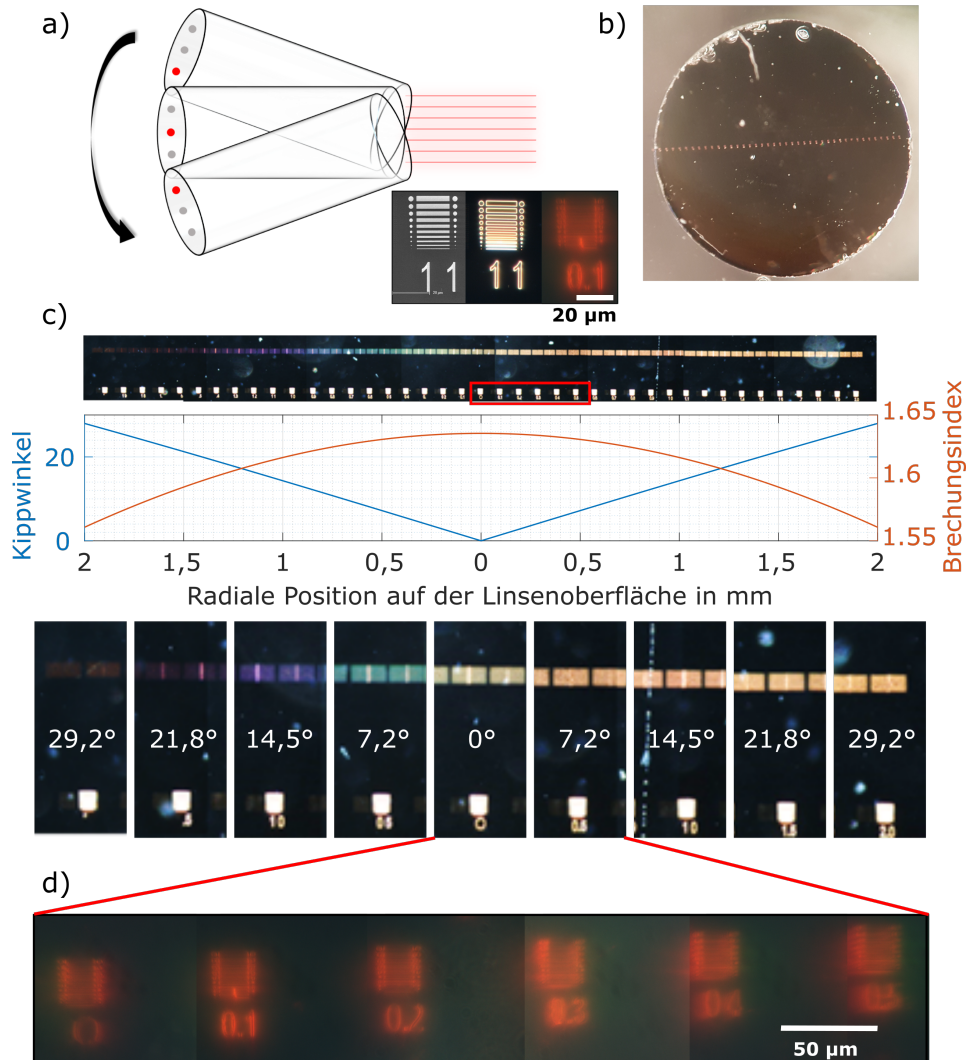
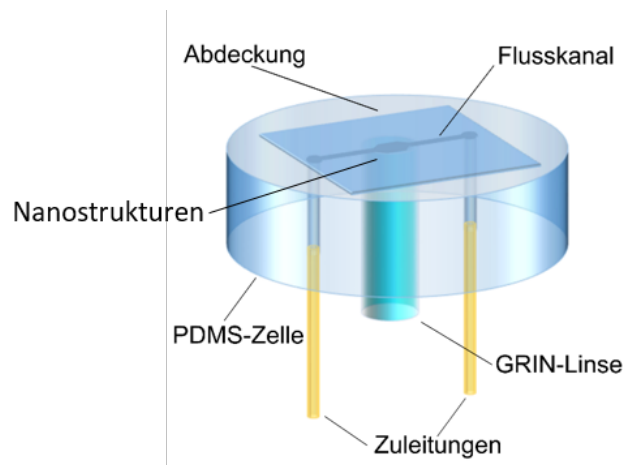


ABBILDUNG 6.10: Abbildung von Teststrukturen auf verschiedenen Positionen auf der Linsenoberfläche, durch Kippen der Linse gegenüber der optischen Achse. a) Schema der jeweils abgebildeten Position auf der GRIN-Linse (rot) bei unterschiedlicher Kippung, der Einsatz zeigt die Teststrukturen als REM-Bild, Dunkelfeldmikroskopbild und abgebildet durch eine GRIN-Linse, b) Oberfläche der GRIN-Linse mit einem Durchmesser von 4 mm mit Teststrukturen, c) Dunkelfeldabbildung der Teststrukturen sowie der nötige Kippwinkel in Grad um die entsprechenden Position abzubilden und der positionsabhängige Brechungsindex der Linse, d) Teststrukturen an verschiedenen Positionen abgebildet durch die GRIN-Linse bei verschiedenen Kippwinkeln.

## 6.3 Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie

Im Folgenden wird beschrieben, wie mit der Kombination von GRIN-Linsen mit metallischen Nanostrukturen eine Verkleinerung und Vereinfachung gängiger optischer Aufbauten für plasmonische Sensorik erreicht werden kann. Um das Spektrum der Strukturen auf der Oberfläche einer GRIN-Linse in verschiedenen Medien zu untersuchen, wurde dafür als Grundgerüst ein Mikroskop mit angeschlossenem Spektrometer verwendet. Dabei konnte, wie zuvor gezeigt, auf ein Objektiv verzichtet werden, da die GRIN-Linse diese Eigenschaft übernahm. Die Linse wurde dabei in eine Flusszelle integriert, um einen einfachen Austausch des Mediums in der Umgebung der Strukturen und somit zeitlich aufgelöste Spektroskopie zu ermöglichen. Abbildung 6.11 zeigt schematisch den Aufbau der Sensorzelle mit einem Flusskanal, der sich in Kontakt mit der Oberfläche einer GRIN-Linse befindet.



---

ABBILDUNG 6.11: Schema des Sensoraufbaus mit einer GRIN-Linse integriert in eine PDMS-Flusszelle

### 6.3.1 Herstellung der Sensorzelle

Die Flusszellen für die GRIN-Linsen wurde auf eine ähnliche Weise wie jene für flache Glassubstrate im vorherigen Kapitel hergestellt. Jedoch wurde in diesem Fall das Substrat - die Linse - direkt bei der Herstellung in die Flusszelle mit eingebaut und war danach stabil mit dieser verbunden. Abbildung 6.12 zeigt schematisch die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesses. Die Entwicklung dieser Flusszellen wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Jonas Haas [Haa15] durchgeführt. Dafür wurde zuerst durch

EBL eine Maske zur optischen Lithografie für die Herstellung des Flusskanals belichtet. Er war aus  $100\ \mu\text{m}$  breiten Armen aufgebaut, an deren Enden sich jeweils Kreise mit einem Durchmesser von  $500\ \mu\text{m}$  befanden. Diese waren als Verbindung zu den Zuleitungen der Schläuche in den Kanal gedacht. Der Mittelteil des Kanals war ringförmig gestaltet, mit einem etwas geringeren Durchmesser als dem der verwendeten GRIN-Linse.

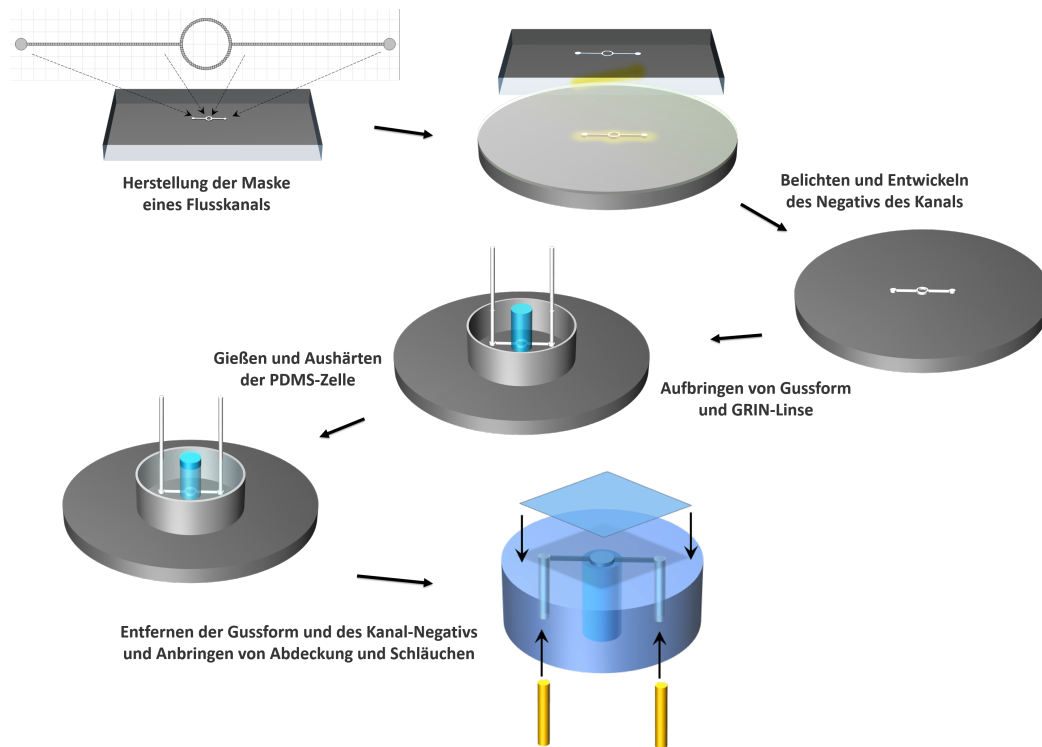


ABBILDUNG 6.12: Schematischer Herstellungsprozess der Flusszelle für GRIN-Linsen

Mit Hilfe dieser Maske konnte das Negativ des Flusskanals durch optische Lithografie in eine Schicht SU-8 auf einen Siliziumwafer übertragen werden. Der Kanal mit dem Ring in der Mitte war nach Belichten und Entwickeln des Lacks etwa  $60\ \mu\text{m}$  hoch. Der strukturierte Wafer wurde mit einer Monolage F13-TCS (Micro Resist Technology) funktionalisiert. Dabei handelt es sich um fluorierte Kohlenstoffketten, welche nach Anbindung an die Wafer- und Kanaloberfläche die Haftung zu PDMS minimieren [Sch+05]. Der Wafer konnte nun als Basis für eine Gussform verwendet werden. Dazu wurde die GRIN-Linse mit den Nanostrukturen direkt auf den ringförmigen Mittelteil gestellt. Die Nanostrukturen, welche sich im Zentrum der Linsenoberfläche befanden, kamen somit nicht in Kontakt mit dem SU-8-Kanal und konnten nicht durch diesen beschädigt werden.

### 6.3. Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie

---

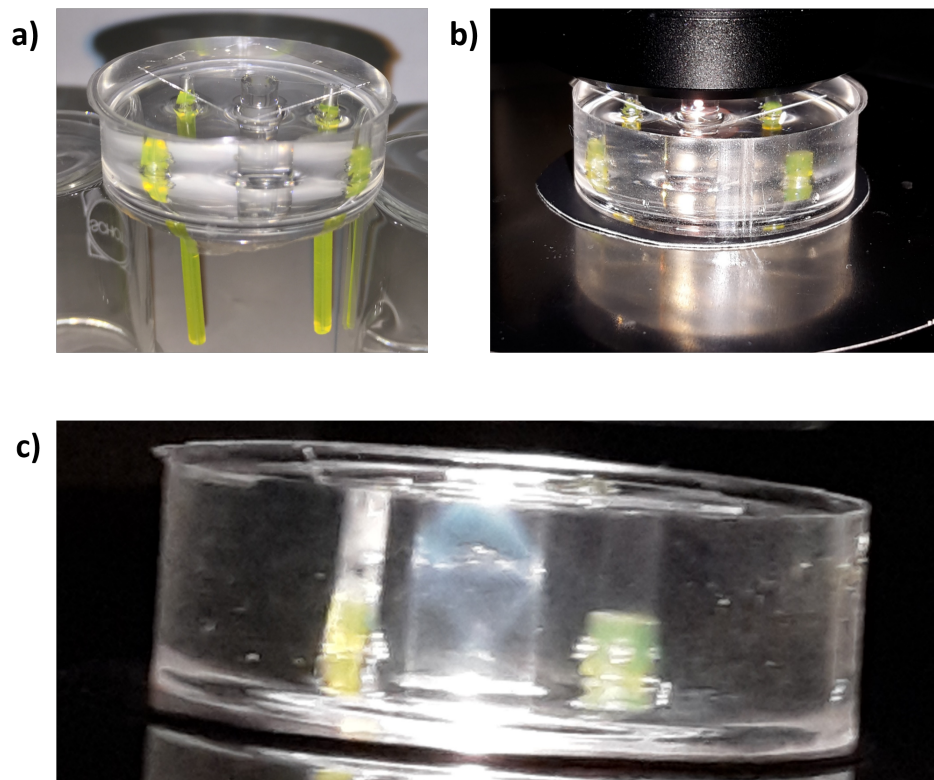


ABBILDUNG 6.13: Foto einer GRIN-Linse in einer Flusszelle (Durchmesser ca. 3 cm) mit Beleuchtung mit schräg einfallendem Licht durch einen Dunkelfeldkondensator

Auf die Kreise am Ende der Kanäle wurden dünne Metallstäbe gestellt, welche als Platzhalter für die Zuleitungen dienten. Das Ganze wurde mit einem Metallring umrandet und mit PDMS aufgeglitten. Die Nanostrukturen waren dabei durch den sie umgebenden SU-8-Ring abgeschirmt und blieben somit frei von Verunreinigungen. Nach Aushärten des PDMS durch leichtes Erhitzen konnte die Sensorzelle von Wafer, Metallring und Metallstäben befreit werden. An die Öffnungen konnten nun Schläuche angebracht werden. Die Oberseite des Kanals wurde durch Abdecken mit einem Mikroskop-Deckglas verschlossen. Diese zeigten eine sehr starke Haftung auf der extrem glatten Oberfläche der PDMS-Zelle, weshalb kein weiteres Festkleben notwendig war. Dadurch, dass der Ring des Flusskanals etwas kleiner war als die Oberfläche der GRIN-Linse, entstand ein dünner Ring aus PDMS auf der Linsenoberfläche. Der Flusskanal bedeckte somit fast die ganze Linsenoberfläche. Der Ring diente zusätzlich als Abstandshalter zwischen GRIN-Linse und Deckglas.

### 6.3.2 Anwendung als Brechungsindexsensor

Einige Bilder der fertigen Flusszelle mit integrierter Linse sind in Abbildung 6.13 zu sehen. a) zeigt die Zelle direkt nach der Herstellung. Die eingegossene Linse, sowie die angeschlossenen Schläuche samt Zuleitungen sind zu erkennen. Der Kanal, samt ringförmiger Verbreiterung über der Linse, ist als dünne Linie auf der Oberseite auszumachen. In b) sieht man die beleuchtete Zelle während einer Messung. Die Beleuchtung erfolgte rotations-symmetrisch mit dem Dunkelfeldkondensor des Mikroskops unter Winkeln zwischen  $53^\circ$  und  $72^\circ$ . Diese liegen oberhalb der NA der Linse, weshalb das Licht nicht auf die gegenüberliegende Oberfläche fokussiert wird. In c) erkennt man innerhalb der Linse die Strahlen des Kondensorlichts, welche nach wenigen Millimetern in der Linse auf deren Rand treffen, wo ein Teil des Lichts die Linse verlässt und ein Teil reflektiert wird. Der reflektierte Teil läuft wiederum unter einem ausreichend großen Winkel durch die Linse, so dass er nach Austritt durch die untere Oberfläche nicht ins Spektrometer gelangt. Das Streulicht der Nanostrukturen ist hier nicht zu erkennen. Es durchläuft die Linse wie zuvor gezeigt und verlässt sie unter kleinen Winkeln, so dass es vom Spektrometer detektiert werden kann.

Für die Sensormessungen wurden Linsen mit Discs verwendet, welche in einem auf der Linsenoberfläche zentrierten, quadratischen Array angeordnet waren (siehe Abbildungen 6.5 und 6.6 b)). Diese wurden mittels des zuvor beschriebenen Transferprozesses hergestellt und in Flusszellen integriert. Es werden hier die Messungen zweier Linsen mit verschiedenen großen Nanodiscs gezeigt, deren Durchmesser ca. 80 nm bzw. ca. 150 nm betragen. Diese wurden auch, wie im folgenden Abschnitt gezeigt, als Biosensor verwendet.

Zu Beginn der Messung wurde durch Kippen ein Bereich auf der Oberfläche der Linse ausgewählt, auf dem sich Nanostrukturen befanden. Dann wurde die Sensorzelle am Mikroskoptisch so fixiert, dass während der Messung über meist mehrere Stunden keine Veränderungen auftreten konnten, welche das Spektrum beeinflusst hätten. Zur Überprüfung wurde gleichmäßig Wasser durch die Zelle gepumpt, um eine stabile Basislinie zu erhalten.

Mit den Strukturen auf den Linsen wurde zunächst ein Sensitivitätstest durchgeführt.

In Abbildung 6.14 a) und b) ist der zeitliche Verlauf des Resonanzmaximums dargestellt. Nach bestimmten Zeiten wurde jeweils die Flüssigkeit in der Flusszelle getauscht. Es wurden nacheinander Mischungen von Wasser und Glycerin mit ansteigendem Brechungsindex verwendet. Die Mischungen wurden dabei so hergestellt, dass der Brechungsindex jeweils um 0,01 zunahm. Nach jedem Gemisch wurde wieder reines Wasser in die Zelle gepumpt, um zur Referenzlinie zurückzukehren. Die dadurch erhaltenen Plateaus im zeitlichen Verlauf konnten verwendet werden, um die Sensitivität zu bestimmen. Weiterhin ist zu sehen, dass die Resonanzwellenlänge bei

### 6.3. Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie

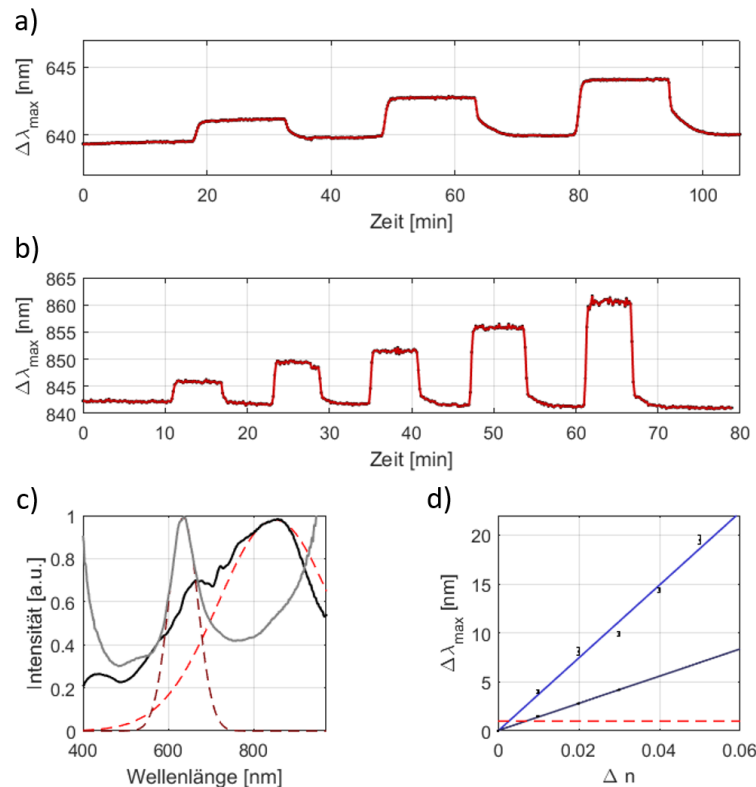


ABBILDUNG 6.14: Sensitivitätsmessung von Nanostrukturen auf GRIN-Linsen im GRIN-Objektiv-Aufbau. Zeitlicher Verlauf der Resonanz von a) Linse 1 und b) Linse 2, c) Beispielspektren der Strukturen von Linse 1 (grau) und Linse 2 (schwarz) mit Gauss-Fit an den Peak der Resonanz, d) Resonanzverschiebung in Abhängigkeit der Brechungsindexänderung mit linearem Fit für Linse 1 (dunkelblau) und Linse 2 (hellblau) und Detektionslimit (rot gestrichelt).

beiden Linsen sehr stabil ist. Über die gesamte Zeit der Messung, etwa 80 bzw. 100 Minuten, ist jeweils nur ein sehr kleiner, gleichmäßiger Drift der Wasserlinie von ca. 1 nm zu erkennen. Die vollständige Verschiebung der Resonanz von Wasser zu den Glycerinmischungen dauert bei Linse 1 jeweils ca. 90 Sekunden. Dies kommt durch Vermischung der beiden Flüssigkeiten im Schlauch, sowie der Flusszelle zustande, so dass es eine gewisse Zeit benötigt, bis die Strukturen komplett vom jeweiligen Medium umgeben sind. Sie hängt von der Pumpgeschwindigkeit und Schlauchlänge ab, ist in diesem Fall jedoch unabhängig von der jeweiligen Flüssigkeit. Bei der Rückkehr zu Wasser beobachtet man zunächst einen steilen Abfall der Resonanzwellenlänge, dann jedoch eine nur langsame Rückkehr zum vorherigen Wasserlevel. Die Zeiten in a) hierfür betragen 4, 6 und 8 Minuten für

die verschiedenen Glycerin/Wasser-Gemische. Hier benötigen höhere Konzentrationen an Glycerin länger, bis sie wieder komplett aus der Flusszelle gespült sind. Für die Messung mit Linse 2 in b) wurde eine höhere Pumpgeschwindigkeit verwendet, womit die Änderungszeiten kürzer ausfallen. Sie betragen hier nur etwa ein Drittel derer aus a).

In c) ist jeweils ein Beispielspektrum der Strukturen mit Gauss-Fit an die Plasmonenresonanz zu Beginn der Messung gezeigt. Dabei sieht man das Maximum von Linse 1 (graues Spektrum) etwa bei  $\lambda_{max,1} = 640$  nm liegen. Die Anstiege bei kleinen und großen Wellenlängen sind in diesem Fall einem ungenauen Hintergrundspektrum zuzuordnen und stammen nicht vom Streulicht der Nanostrukturen. Man muss die Linse kippen, um einen Bereich ohne Strukturen für den Hintergrund abzubilden. Dies kann die Beleuchtung und den Strahlengang in der Linse leicht verändern, was zu minimalen Veränderungen in der Intensität im Spektrum führt. Dies hat bei der Normierung nach dem Lampenspektrum vor allem in den Bereichen mit geringer Beleuchtungsintensität große Auswirkungen (bei der Messung von Linse 1 tritt dies bei Wellenlängen kleiner als 450 nm und größer als 800 nm auf, bei Linse 2 konnte ein passenderes Hintergrundspektrum aufgenommen werden). Man erkennt auch, dass die Linienbreite des Fits mit nur 80 nm sehr klein ist und dass der Fit sehr gut am Peak anliegt. Das macht sich im Signal-Rausch-Verhältnis im zeitlichen Verlauf in a) bemerkbar, das hier sehr gering ist.

Die Resonanz der Strukturen auf Linse 2 (schwarzes Spektrum) liegt bei etwa  $\lambda_{max,2} = 840$  nm. Die Linienbreite des Fits beträgt hier ca. 350 nm und ist deutlich breiter als für die Strukturen auf Linse 1. Die geringe Intensität der Beleuchtungslampe im Bereich der Resonanz wirkt sich hier während der Messung stärker aus als bei Linse 1. Dies führt zu dem im Vergleich größeren Rauschen im zeitlichen Verlauf. Die weiteren Peaks im Spektrum bei Wellenlängen von 665 nm und 720 nm können Beugungseffekten an den Arrays, sowie Unterschieden im Transmissionsgrad der Linse zugeordnet werden. Eine genauere Betrachtung der Beugung ist hier aufgrund der nicht genau bekannten Beleuchtungswinkel und aufgrund der starken Abhängigkeit vom nicht exakt bestimmten Kippwinkel der Linse schwierig und wurde nicht durchgeführt. In künftigen Messungen könnten solche Beugungseffekte jedoch durch gezieltes Einstellen des Linsenkippwinkels auf bestimmte Beugungsordnungen für Sensormessungen genutzt werden.

In d) sind jeweils die über die Plateaus gemittelten Werte für die Resonanzverschiebung gegenüber dem Wasserlevel über der Differenz des Brechungsindex des jeweiligen Mediums dargestellt. Die Werte wurden mit einer Geraden gefittet, um die Sensitivität der Strukturen zu erhalten. Vergleicht man die Steigungen der Geraden in den Abbildungen, ist zu erkennen, dass die Sensitivität von Linse 1 dabei deutlich geringer ist als

### 6.3. Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie

die von Linse 2. Dies liegt, wie zuvor erläutert daran, dass sich die Resonanzen der Strukturen auf Linse 2 bei längeren Wellenlängen befinden. Die Sensitivitäten für die beiden Linsen betragen etwa  $S_1 = 139 \text{ nm/RIU}$  und  $S_2 = 373 \text{ nm/RIU}$ . Hier zeigt sich wiederum eine sehr gute Übereinstimmung mit den Simulationen aus dem vorherigen Kapitel für Discs mit dieser Resonanzwellenlänge in einem Medium mit dem hier vorliegenden Brechungsindex. Die Figures of Merit der beiden Sensoren, jeweils im Bezug auf die gefitteten Gauss-Kurven, liegen bei Werten von  $\text{FOM}_1 = 1,7 \frac{1}{\text{RIU}}$  und  $\text{FOM}_2 = 1,1 \frac{1}{\text{RIU}}$ .

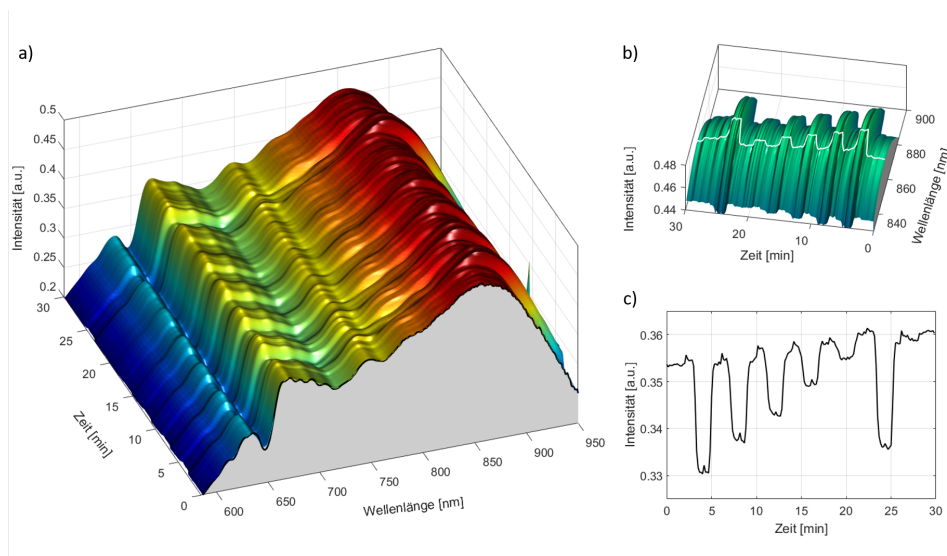


ABBILDUNG 6.15: a) Oberflächenplot aller Spektren aus einer Sensitivitätsmessung über die Zeit aufgetragen, b) Gaussfits an die Maxima mit markierten Peakwellenlängen, c) Intensitätsverlauf bei einer Wellenlänge von 670 nm.

Wie schon in Kapitel 5 erwähnt, können verschiedene Eigenschaften der Spektren, wie die Resonanzwellenlänge, Abstände von Resonanzen oder die Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge zur Auswertung herangezogen werden. Abbildung 6.15 a) zeigt alle Spektren einer weiteren Sensitivitätsmessung von Nanostrukturen auf einer GRIN-Linse über den gesamten Zeitraum der Messung aneinandergereiht in einem Oberflächenplot. Man erkennt deutlich die Plateaus im zeitlichen Verlauf, bei denen sich die verschiedenen Flüssigkeiten in der Flusszelle befanden. Die Verschiebungen hin zu längeren Wellenlängen sind im kompletten Spektrum zu erkennen. Hier wurde zunächst eine Brechungsindexänderung von  $\Delta n = 0,05$  im Vergleich zu Wasser gemessen. Bei den nächsten Plateaus wurde die Änderung um jeweils  $0,01$  verringert und zuletzt noch einmal eine Flüssigkeit mit  $\Delta n = 0,05$  durch die Flusszelle gepumpt.

Die an die Resonanz bei ca. 870 nm gefitteten Gausskurven sind in Abbildung 6.15 b) ebenfalls für die komplette Messung aufgetragen, die Wellenlänge von deren Maxima ist als weiße Linie auf der Oberfläche zu sehen. Die Variation der Intensität ist in c) beispielhaft bei einer Wellenlänge von 670 nm gezeigt. Die steile Kante im Spektrum an dieser Stelle wird durch Beugung am Array der Nanostrukturen hervorgerufen. Die verschiedenen Flüssigkeiten sind dabei als unterschiedlich starke Abnahmen der Intensitäten zu erkennen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist hier größer als bei der Auswertung der Resonanzwellenlänge. Dies liegt vor allem an der hohen Beleuchtungsintensität bei dieser Wellenlänge, wodurch das Spektrum hier glatter ist. Eine Auswertung der Intensität kann vor allem für Resonanzen mit sehr scharfen Peaks im Bereich deren größter Steigung sehr gute Ergebnisse liefern.

### 6.3.3 Anwendung als Biosensor mittels eines Testosteron-Immunassays

Mit den beiden Linsen aus dem vorherigen Abschnitt wurde je ein Testosteron-Immunassay durchgeführt. Der Ablauf war analog zu dem in den Messungen in Kapitel 5, jedoch wurden hier die Funktionalisierungsschritte geändert. Da die Linse schon bei der Herstellung der Flusszelle in diese eingebaut wurde - und dies einige Zeit und zum Aushärten des PDMS hohe Temperaturen benötigte - wurde die Funktionalisierung, um eine Beschädigung der Erkennungsstruktur zu vermeiden, erst anschließend durchgeführt. Also wurde auf eine „online“-Funktionalisierung geändert, bei der die Chemikalien zur Bildung der Erkennungsstruktur direkt durch die Flusszelle langsam über die Strukturen gepumpt werden. Dafür wurde der Linker wie zuvor in Ethanol gelöst. Anstatt des Einlegens der Probe in diese Lösung wurde diese jedoch über einen Zeitraum von 12 Stunden durch die Flusszelle über die Sensoroberfläche gepumpt - danach für ca. 20 Minuten eine Lösung, die Testosteronoxim enthielt. Dies resultierte in einer Anbindung an die Nanostrukturen und somit einer Sensoroberfläche mit Erkennungsstruktur, wie sie bei den Messungen im vorigen Kapitel gezeigt sind.

In Abbildung 6.16 ist der zeitliche Verlauf der Resonanzverschiebung von Nanostrukturen auf Linse 1 bei einem Testosteron-Immunassay zu sehen. Die verschiedenen Lösungen sind mit unterschiedlichen Farben hinterlegt, wobei die blauen Bereiche für Pufferlösung stehen. Die Resonanzwellenlänge der Strukturen unterlag in dieser Messung einem leichten Drift, welcher eventuell durch minimale Verschiebung oder Verkippung während der Messung zustande kam. Eine weitere Ursache könnte ein teilweises Ablösen der Erkennungsstruktur von den Nanostrukturen sein. Der Drift ist

### 6.3. Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie

---

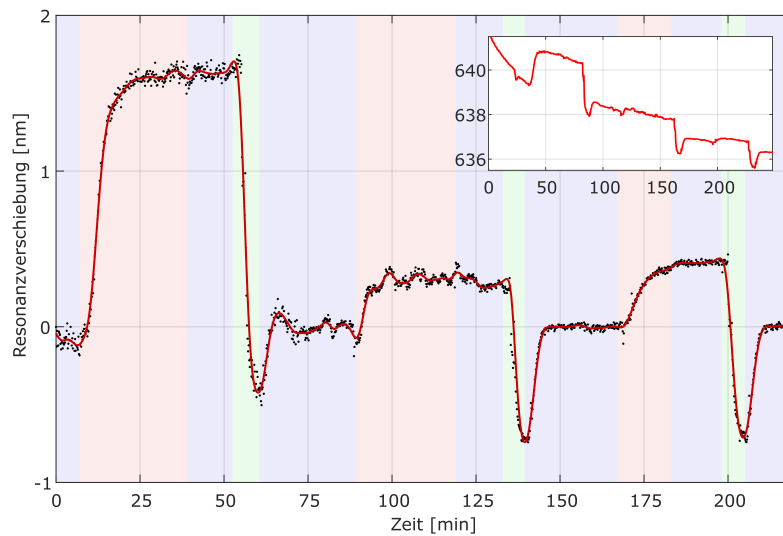


ABBILDUNG 6.16: Basislinien-korrigierte Resonanzverschiebung von Gold-Nanodiscs mit einem Durchmesser von ca. 80 nm auf einer GRIN-Linse bei einem Testosteron Immunassay. Antikörperlösung (20 mg/L, rot), Pufferlösung (blau) und Regenerationsmittel (SDS, grün). Das Inset zeigt die Messung ohne Basislinienkorrektur.

im Inset, das die Originaldaten zeigt, zu sehen. Er beträgt über den gesamten Zeitraum der Messung, etwa 4 Stunden, ungefähr 6 nm hin zu kürzeren Wellenlängen. Das Pufferlevel wurde durch ein Polynom gefittet und über die gesamte Messung von der absoluten Resonanzwellenlänge abgezogen, so dass in der Abbildung die tatsächliche Verschiebung zum Pufferlevel über der Zeit aufgetragen ist. In der Messung wurden drei Zyklen durchgeführt. Es wurde jeweils eine Anbindung von Antikörpern aus Lösungen mit einer Konzentration von 20 mg/L gemessen. Die Zeiten, zu denen sich die Lösung in der Flusszelle befand, sind in der Abbildung rot hinterlegt. Die jeweils darauffolgende Regeneration ist grün markiert. Nach der Regeneration wurde wiederum Pufferlösung durch die Flusszelle geleitet, um zum Anfangslevel zurückzugelangen. Außerdem wurde die Pufferlösung nach der Antikörperanbindung verwendet, um zu bestätigen, dass eine Anbindung stattgefunden hat und die Verschiebung nicht auf einen unterschiedlichen Brechungsindex von Antikörper- und Pufferlösung zurückzuführen ist. Die Verschiebung der Resonanz bei der ersten Anbindung, welche über einen Zeitraum von 30 Minuten erfolgte, betrug ca. 1,6 nm. Die maximale Verschiebung war nach etwa 15 Minuten erreicht und blieb dann auch in Pufferlösung bestehen.

Die zweite Anbindung war mit einer geringeren Verschiebung von nur etwa 0,35 nm deutlich schwächer zu erkennen. Außerdem ist der Verlauf

hier etwas verrauschter als bei den anderen beiden Zyklen. Beim dritten Zyklus war die Verschiebung mit ca. 0,4 nm ähnlich groß. Hier wurde die Antikörperlösung deutlich kürzer durch den Flusskanal gepumpt. Das Maximum wurde nach einer ähnlichen Zeit wie im ersten Zyklus erreicht. Wie in den Messungen im vorherigen Kapitel hat auch hier die erste Antikörperanbindung vor einer Regeneration der Sensoroberfläche eine deutlich größere Auswirkung auf die Resonanzwellenlänge als die beiden anderen. Es kann also auch hier vermutet werden, dass die erste Regeneration einen Teil der Erkennungsstruktur von den Nanostrukturen ablöst. Die etwas größeren Verschiebungen bei der Regeneration nach den Zyklen zwei und drei von  $-0,7$  nm im Vergleich mit  $-0,4$  nm bei der ersten könnten ebenfalls darauf hindeuten.

Eine weitere Messreihe mit einem Testosteron-Immunoassay auf Linse 2 ist in Abbildung 6.17 zu sehen. Bei dieser Messung wurde mit Guanidiniumchlorid ein anderes Regenerationsmittel als bei den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen verwendet. Dieses hat einen höheren Brechungsindex als die Pufferlösung, was an der Verschiebung der Resonanz zu längeren Wellenlängen zu sehen ist. Anhand der Verschiebung von etwa 15 nm zu längeren Wellenlängen und der im vorigen Abschnitt ermittelten Sensitivität von 373 nm/RIU kann auf eine Brechungsindexänderung von etwa 0,04 zur Pufferlösung, und damit auf einen Brechungsindex von ca. 1,373 für das Regenerationsmittel, geschlossen werden.

Nach 20-minütigem Spülen mit Puffer, Regeneration der Oberfläche und Rückkehr zum Wasserniveau, was in diesem Fall vergleichsweise lange dauerte, da eventuell Rückstände des Regenerationsmittels schwer aus der Zelle zu spülen waren, wurde eine Lösung von Antikörpern mit einer Konzentration von 20 mg/L über die Sensoroberfläche gepumpt. Es konnte eine maximale Verschiebung von etwa 3 nm gemessen werden. Das Maximum wurde in diesem Fall schon nach einer Zeit von etwa 3 min erreicht, also deutlich schneller als in Messung 1. Ab Minute 53 nach der zweiten Regeneration ist ein relativ steiler Abfall der Resonanz zu sehen. Die Flusszelle war zu diesem Zeitpunkt im Bereich des Ausflusses undicht, wodurch ein Flüssigkeitsfilm im Strahlengang die Spektren beeinflusste. Das zu Beginn der Messung aufgenommene Referenzspektrum war dann nicht mehr korrekt, was zu einer leichten Verschiebung des Peaks der Resonanz zu kürzeren Wellenlängen führte. Da dieser stärker war als die Verschiebung durch die Antikörperanbindung, konnte eine genaue Auswertung hier nicht vorgenommen werden. Die zweite Testosteron-Anbindung ist im zeitlichen Verlauf jedoch noch zu erkennen. Nach Ausgleich des Verlaufs (in schwarz dargestellt) durch einen Fit einer Geraden an die Pufferlinie, konnte zumindest vermutet werden, dass die Größenordnung der Verschiebung der zweiten Anbindung vergleichbar mit der im ersten Zyklus war.

### 6.3. Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie

---

Da in dieser Messreihe die Oberfläche schon vor der ersten Antikörperanbindung einen Regenerationsschritt durchlief, bei dem außerdem ein anderes Regenerationsmittel verwendet wurde, kann man die Verschiebungen nicht direkt mit dem ersten Zyklus aus der vorherigen Messung vergleichen. Dafür spricht auch die zweite Anbindung, welche zumindest vermutlich nicht deutlich geringer ausfiel als die erste, wie es in Messung 1 zu beobachten ist. Stattdessen scheint ein Vergleich mit der zweiten bzw. dritten Antikörpermessung aus Messung 1 sinnvoller. Die Sensitivität der Sensoroberfläche in Messung 2 ist etwa 2,5-fach höher als die derjenigen in Messung 1. Die Verschiebung ist jedoch ca. 7 mal so groß. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Vor allem eine unterschiedlich gut gelungene Anbindung der Erkennungsstruktur kann die Menge der eingefangenen Antikörper stark beeinflussen. Es muss weiter untersucht werden, ob der Durchmesser der Nanostrukturen ebenfalls einen Einfluss hat. Es ist möglich, dass eventuell an größeren Strukturen eine größere Anzahl an freien Plätzen vorhanden ist, und somit bei gleicher Konzentration mehr Antikörper aus der Lösung gebunden werden können.

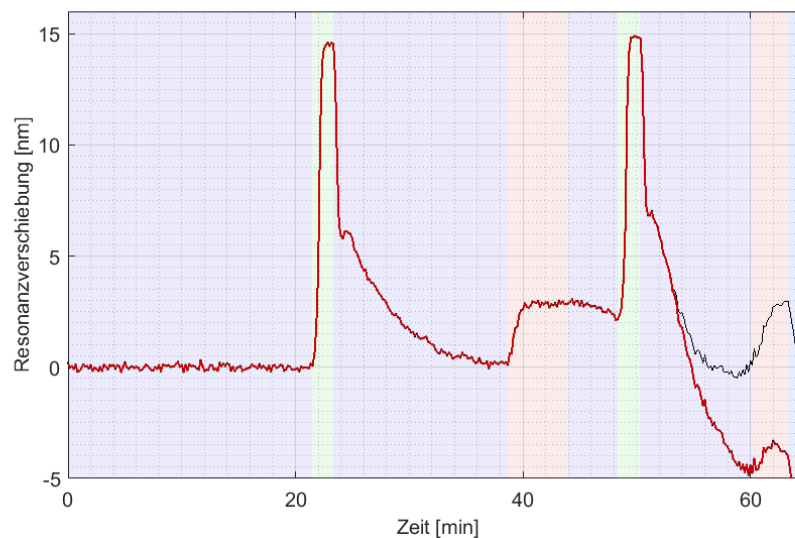


ABBILDUNG 6.17: Resonanzverschiebung von Gold-Nanodiscs mit einem Durchmesser von ca. 150 nm auf einer GRIN-Linse bei einem Testosteron Immunassay. Antikörperlösung (20 mg/L, rot), Pufferlösung (blau) und Regenerationsmittel (SDS, grün). Schwarze Linie ab ca. 53 min mit zusätzlicher Basiskorrektur.

### Abschätzung der Anzahl der gebundenen Antikörper

Um eine Vorstellung von der Anzahl der bei den Messungen pro Nanostruktur angelagerten Antikörper zu bekommen, kann man mit den aus den Messungen gewonnenen Daten eine auf Gleichung 5.1 zur Resonanzverschiebung in Abhängigkeit der angelagerten Schichtdicke basierende Überlegung anstellen.

Eine Auswertung der Gleichung liefert eine Abschätzung für die angelagerte Schichtdicke der Antikörper. Aus dieser kann bei bekannter Größe der Nanostruktur das von den Antikörpern ausgefüllte Volumen berechnet werden. Bei bekannter Größe eines Antikörpers kann so auf die Anzahl der gebundenen Antikörper geschlossen werden. Für diese Abschätzung wird ein Antikörper als ein Dielektrikum mit der Form eines Würfels mit einem Brechungsindex von  $n = 1,5$  beschrieben. Die Größe eines Antikörpers liegt im Bereich von etwa 10 nm [Ret13]. Der Unterschied zum Brechungsindex von Wasser ist damit  $\Delta n \approx 0,17$ . Die maximalen Resonanzverschiebungen der beiden Sensoroberflächen bei kompletter Bedeckung mit einem Medium dieses Brechungsindex beträgt  $\Delta\lambda_{max,1} = S \cdot \Delta n = 139 \cdot 0,17 \text{ nm} \approx 24 \text{ nm}$  bzw.  $\Delta\lambda_{max,2} = 373 \cdot 0,17 \text{ nm} \approx 63 \text{ nm}$ . Die tatsächlich gemessenen Werte betragen  $\Delta\lambda_1 = 1,6 \text{ nm}$  und  $\Delta\lambda_2 = 3 \text{ nm}$ . Daraus erhält man Schichtdicken von  $d_1 = -l_d/2 \cdot \ln(1 - \Delta\lambda/S \cdot \Delta n) \approx 2,1 \text{ nm}$  und  $d_2 \approx 1,5 \text{ nm}$ . Diese stimmen in der Größenordnung sehr gut miteinander überein. Für die Abklinglänge des Nahfelds wurde dabei der Wert  $l_d = 60 \text{ nm}$  verwendet, der bei der Simulation in Kapitel 5 für eine Gold-Nanodisc ermittelt wurde.

Es wurde nun angenommen, dass diese Schichtdicke gleichmäßig über die Oberfläche einer Nanodisc verteilt ist. Somit kann man das Gesamtvolumen der angelagerten Antikörper berechnen. Die in den Biosensorexperimenten beschriebenen Discs hatten Höhen von 30 nm und Durchmesser von ca. 80 nm, bzw. 150 nm. Teilt man das aus diesen Größen und der Schichtdicke erhaltene Gesamtvolumen durch das Volumen eines einzelnen Antikörpers (für diese Berechnung zu  $7^3 \text{ nm}^3$  angenommen) kommt man auf ca. 80 bzw. 140 angebundene Antikörper pro Nanostruktur.

Für Messung 1 ist es interessant, die unterschiedlichen Messzyklen zu betrachten. Nach der ersten Regeneration betrug die Resonanzverschiebung nur noch ca. 0,4 nm. Mit obiger Rechnung kommt man dafür auf ca. 20 Antikörper pro Nanostruktur. Da die Messbedingungen sonst gleich waren, kann darauf geschlossen werden, dass im Vergleich zum ersten Zyklus nur noch etwa ein Viertel der Erkennungsstruktur Antikörper binden konnte.

Im Rahmen dieser Abschätzung kann auch bestimmt werden, was die kleinste detektierbare Anzahl von Antikörpern pro Nanostruktur bei den untersuchten Sensoren ist. Laut Abbildung 6.14 c) geht das Signal ab Brechungsindexverschiebungen von  $\Delta n < 0,005$  im Rauschen unter. Die Anzahl, die eine solche effektive Änderung des Brechungsindex verursachen würde, liegt im Bereich von wenigen einzelnen Antikörpern.

### 6.3. Kompakter Aufbau zur zeitlich aufgelösten Spektroskopie

---

Es muss angemerkt werden, dass diese Abschätzung nur eine Idee zur Größenordnung der Anzahl der Antikörper gibt, da weder der Durchmesser der Antikörper noch der Verlauf des Nahfelds genau bekannt waren. Der Bereich der Anzahl von gebundenen Antikörpern für die Nanodiscs aus Messung 1 bei Variation der Abklinglänge zwischen 40 nm und 100 nm und der Größe des Antikörpers zwischen 7 nm und 10 nm liegt bei 20 bis 140 Antikörpern pro Nanostruktur und ist dabei innerhalb einer Größenordnung.

Diese Abschätzung zeigt das große Potential von LSPR-Brechungsindexsensoren für den Nachweis von Biomolekülen auf. Es wird jedoch auch deutlich, dass die Grenzen von Biosensoren dieser Art zu einem großen Teil dadurch definiert werden, wie gut der Analyt aus einer Lösung an den Ort der Nanostrukturen transportiert wird und wie gut er von der spezifischen Erkennungsstruktur gebunden wird.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Sensoren untersucht, welche auf dem Prinzip der Resonanzverschiebung von lokalisierten Oberflächenplasmonen in metallischen Nanostrukturen basieren. Dafür wurden in Kapitel 4 zunächst die grundsätzlichen Eigenschaften von gekoppelten metallischen Nanostrukturen betrachtet. Es wurde das Verhalten der plasmonischen Resonanzen von vertikalen Dimeren durch Simulation untersucht. Dabei handelt es sich um gestapelte Nanodiscs, welche durch einen dielektrischen Spacer getrennt sind. Es konnte der Einfluss verschiedener Geometrieparameter wie Durchmesser oder Spacerdicke auf die Resonanzwellenlängen bestimmt werden.

Weiterhin wurden regelmäßige Gitteranordnungen von metallischen Nanostrukturen betrachtet. Deren generelle Eigenschaften konnten mit Berechnungen und Simulationen dargestellt werden. Es zeigt sich, dass in solchen Anordnungen eine Gittermode auftritt, welche eine sehr geringe Linienbreite haben kann. An Arrays von vertikalen Dimeren wurden Extinktionsmessungen durchgeführt.

In Kapitel 5 wurden verschiedene Strukturen aus Gold auf ihre Sensitivität auf eine Änderung des Brechungsindex des sie umgebenden Mediums untersucht. Es handelte sich dabei um verschiedene Strukturgeometrien von Discs, Rods und Kegeln bis zu vertikalen Dimeren. Für die meisten Strukturen wurde die Sensitivität zum einen durch Simulationen und zum anderen durch Messungen der Extinktion oder der Streuung ermittelt. Dabei konnte festgestellt werden, dass vor allem vertikale Dimere mit zurückgeätztem Spacer sehr große Sensitivitäten aufweisen. Auch die Gittermoden in periodischen Arrays sind sehr sensitiv auf Brechungsindexänderungen, wenn diese in einem großen Volumen stattfinden. Für Änderungen in kleinen Volumina, wie sie z.B. durch Anlagerungen von Biomolekülen hervorgerufen werden, weisen plasmonische Moden eine höhere Sensitivität auf. Dies zeigte sich bei einem Testosteron-Immunoassay, welcher als Modellsystem für die Anwendung als Biosensor durchgeführt wurde. Für diese Messungen wurden Arrays von vertikalen Dimeren verwendet, deren verschiedene Moden verglichen werden konnten. Diese wurden in eine PDMS-Flusszelle integriert, welche einen kontrollierten Austausch von flüssigen Medien erlaubte. Bei den Immunoassay-Messungen konnte mehrfach

eine Anbindung von Antikörpern aus einer Lösung an die Nanostrukturen nachgewiesen werden. Die antisymmetrische Dimermode zeigte dabei die größten Resonanzverschiebungen. Es bleibt zu bemerken, dass die gemessenen Verschiebungen allesamt nur wenige Nanometer betragen. Die Messmethode erlaubte jedoch stabile Messungen über lange Zeiträume mit einem sehr geringen Rauschen, so dass auch diese kleinsten Resonanzwellenlängenänderungen detektiert werden konnten.

Im Hinblick auf Kompaktheit von LSPR-Biosensoren wurde in dieser Arbeit ein Ansatz verfolgt, welcher die Dimension des optischen Aufbaus verringern kann. In Kapitel 6 wurde die Verwendung von GRIN-Linsen in Verbindung mit metallischen Nanostrukturen untersucht. Diese Linsen ermöglichen eine Abbildung der Strukturen ohne aufwendige Justage des Aufbaus, da in diesem Fall das Substrat, auf dem sie sich befinden, zusätzlich auch als Objektiv wirken kann. Die strukturierten GRIN-Linsen konnten in PDMS-Flusszellen integriert und damit als Brechungsindexsensor für flüssige Medien verwendet werden. Auch mit diesem Sensor gelang der Nachweis der Anbindung von Testosteron-Antikörpern an die Nanostrukturen durch Resonanzverschiebung in einem Immunassay.

Die Ergebnisse der Resonanzwellenlängenabhängigkeit vom genauen Ort auf der Oberfläche einer GRIN-Linse bieten ebenfalls Möglichkeiten für Anwendungen. So könnte man z.B. den Transferprozess mit bekannten Strukturen auf beliebige Substrate vollziehen und durch Messung von deren Resonanz auf den Substratbrechungsindex schließen.

Befinden sich Nanostrukturen auf einer GRIN-Linse, so kann durch ihre Fokuseigenschaften erreicht werden, dass diese Strukturen, wenn sie durch die Linse hindurch beleuchtet werden, ohne aufwendiges Fokussieren angeregt werden. Dies könnte für Effekte, die auf Nahfeldverstärkung beruhen, wie etwa die Raman-Streuung bei SERS-Oberflächen, Anwendung finden.

Weitere Schritte für die Steigerung der Kosteneffizienz und Kompaktheit können ein Ersetzen der Beleuchtung durch LEDs, sowie ein Ersetzen des Spektrometers durch ein Beugungsgitter samt CCD-Kamera, sein.

Weiterhin wurde gezeigt, dass Strukturen an verschiedenen Stellen auf der Linsenoberfläche separat abgebildet werden können, da ihr Streulicht die Linse auf der anderen Seite unter verschiedenen Winkeln verlässt. Dies wurde durch Kippen der Linse im Strahlengang erreicht. Durch zusätzliche optische Elemente, wie z.B. eine zweite GRIN-Linse können verschiedene Orte auf der Linsenoberfläche auch parallel abgebildet werden. Dies erlaubt die simultane Untersuchung dieser Positionen in einem kompakten Aufbau. In Verbindung mit komplex gestalteten Flusszellen mit verschiedenen Kammern und selektiver Funktionalisierung bietet dies eine Möglichkeit für einen orts aufgelösten LSPR-Sensor mit einzeln adressierbaren Nachweisen.

# Literatur

- [AB08] Baptiste Auguié und William L Barnes. „Collective resonances in gold nanoparticle arrays“. In: *Physical review letters* 101.14 (2008), S. 143902.
- [Aci+09] Srdjan S Acimovic u. a. „Plasmon near-field coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing“. In: *ACS nano* 3.5 (2009), S. 1231–1237.
- [Ail+09] Daniel Aili u. a. „Colorimetric protein sensing by controlled assembly of gold nanoparticles functionalized with synthetic receptors“. In: *Small* 5.21 (2009), S. 2445–2452.
- [Ali+17] J Ali u. a. „Biosensors: Their Fundamentals, Designs, Types and Most Recent Impactful Applications: A Review“. In: *J Biosens Bioelectron* 8.235 (2017), S. 2.
- [Ank+08] Jeffrey N Anker u. a. „Biosensing with plasmonic nanosensors“. In: *Nature materials* 7.6 (2008), S. 442–453.
- [Bar06] William L Barnes. „Surface plasmon–polariton length scales: a route to sub-wavelength optics“. In: *Journal of optics A: pure and applied optics* 8.4 (2006), S. 87.
- [Bau+14] Martin Bauch u. a. „Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review“. In: *Plasmonics* 9.4 (2014), S. 781–799.
- [BH08] Craig F Bohren und Donald R Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [Bla17] Patricia Blach. „Plasmonische Nanoantennen zur Brechungsindex-abhängigen Sensitivitätsbestimmung in Mikrofluidik-Biosensoren“. Masterarbeit. Universität Tübingen, 2017.
- [Blo77] Hans Bloemendal. „The vertebrate eye lens“. In: *Science* 197.4299 (1977), S. 127–138.
- [Che+16a] How-Foo Chen u. a. „Compact surface plasmon resonance biosensor utilizing an injection-molded prism“. In: *SPIE Commercial+ Scientific Sensing and Imaging*. International Society for Optics und Photonics. 2016, S. 986205–986205.
- [Che+16b] Yiqin Chen u. a. „Rapid focused ion beam milling based fabrication of plasmonic nanoparticles and assemblies via sketch and peel strategy“. In: *ACS nano* 10.12 (2016), S. 11228–11236.

- 
- [Chu+11] Taerin Chung u. a. „Plasmonic nanostructures for nano-scale bio-sensing“. In: *Sensors* 11.11 (2011), S. 10907–10929.
- [CSG14] Jie Cao, Tong Sun und Kenneth TV Grattan. „Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors A review“. In: *Sensors and actuators B Chemical* 195 (2014), S. 332–351.
- [Dre+12] Erik C Dreaden u. a. „The golden age: gold nanoparticles for biomedicine“. In: *Chemical Society Reviews* 41.7 (2012), S. 2740–2779.
- [DSM09] Elizabeth Diesel, Madeline Schreiber und Jan Roelof Meer. „Development of bacteria-based bioassays for arsenic detection in natural waters“. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 394.3 (2009), S. 687–693.
- [Eng98] Patrick Englebienne. „Use of colloidal gold surface plasmon resonance peak shift to infer affinity constants from the interactions between protein antigens and antibodies specific for single or multiple epitopes“. In: *Analyst* 123.7 (1998), S. 1599–1603.
- [Est+14] M-Carmen Estevez u. a. „Trends and challenges of refractometric nanoplasmonic biosensors: a review“. In: *Analytica chimica acta* 806 (2014), S. 55–73.
- [GCM02] Manju Gerard, Asha Chaubey und BD Malhotra. „Application of conducting polymers to biosensors“. In: *Biosensors and bioelectronics* 17.5 (2002), S. 345–359.
- [GG14] Davy Gérard und Stephen K Gray. „Aluminium plasmonics“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.18 (2014), S. 184001.
- [Gia+14] Fabio Giavazzi u. a. „A fast and simple label-free immunoassay based on a smartphone“. In: *Biosensors and Bioelectronics* 58 (2014), S. 395–402.
- [Gie+06] Ben NG Giepmans u. a. „The fluorescent toolbox for assessing protein location and function“. In: *Science* 312.5771 (2006), S. 217–224.
- [Gol75] Stanley J Goldsmith. „Radioimmunoassay: Review of basic principles“. In: *Seminars in nuclear medicine*. Bd. 5. 2. Elsevier. 1975, S. 125–152.
- [Gun+05] Linda Gunnarsson u. a. „Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.3 (2005), S. 1079–1087.

- [GW07] Shaojun Guo und Erkang Wang. „Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles“. In: *Analytica Chimica Acta* 598.2 (2007), S. 181–192.
- [Haa15] Jonas Haas. „Transfer von Goldnanostrukturen auf eine GRIN-Linse und Integration in eine Flusszelle mit Mikrofluidikkanal zur Verwendung als LSPR-Sensor“. Bachelorarbeit. Universität Tübingen, 2015.
- [HB14] Alastair D Humphrey und William L Barnes. „Plasmonic surface lattice resonances on arrays of different lattice symmetry“. In: *Physical Review B* 90.7 (2014), S. 075404.
- [Hen+11] Mario Hentschel u. a. „Plasmonic oligomers: the role of individual particles in collective behavior“. In: *Acs Nano* 5.3 (2011), S. 2042–2050.
- [HM17] Valentin Henken-Mellies. „Resonanzverschiebung vertikaler Dimere bei Geometrie- und Materialvariation“. Masterarbeit. Universität Tübingen, 2017.
- [Hob+16] Richard G Hobbs u. a. „High-energy surface and volume plasmons in nanopatterned sub-10 nm aluminum nanostructures“. In: *Nano letters* 16.7 (2016), S. 4149–4157.
- [Hof+11] Katja Hoflich u. a. „The Direct Writing of Plasmonic Gold Nanostructures by Electron-Beam-Induced Deposition“. In: *Advanced Materials* 23.22-23 (2011), S. 2657–2661.
- [Hom03] Jiří Homola. „Present and future of surface plasmon resonance biosensors“. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 377.3 (2003), S. 528–539.
- [Hor+13] Andreas Horrer u. a. „Parallel fabrication of plasmonic nanocone sensing arrays“. In: *small* 9.23 (2013), S. 3987–3992.
- [Hor+15] Andreas Horrer u. a. „Plasmonic vertical dimer arrays as elements for biosensing“. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 407.27 (2015), S. 8225–8231.
- [Hor+17a] Andreas Horrer u. a. „Compact plasmonic optical biosensors based on nanostructured gradient index lenses integrated in microfluidic cells“. In: *Nanoscale* 9.44 (2017), S. 17378–17386.
- [Hor+17b] Andreas Horrer u. a. „Nanostrukturierte GRIN-Linsen als kompakte optische Sensoren“. In: *InFocus* (2017).
- [Hoy34] LF Hoyt. „New table of the refractive index of pure glycerol at 20 C“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 26.3 (1934), S. 329–332.

- [HVD02] Amanda J Haes und Richard P Van Duyne. „A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles“. In: *Journal of the American Chemical Society* 124.35 (2002), S. 10596–10604.
- [HVD95] John C Hulthen und Richard P Van Duyne. „Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 13.3 (1995), S. 1553–1558.
- [HYG99] J. Homola, S. S. Yee und G. Gauglitz. „Surface plasmon resonance sensors“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 54.1 (1999), S. 3–15.
- [JC72] Peter B Johnson und R.W. Christy. „Optical constants of the noble metals“. In: *Physical review B* 6.12 (1972), S. 4370.
- [Jen+99] Traci Jensen u. a. „Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters“. In: *Journal of Cluster Science* 10.2 (1999), S. 295–317.
- [JHES07] Prashant K Jain, Wenyu Huang und Mostafa A El-Sayed. „On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation“. In: *Nano Letters* 7.7 (2007), S. 2080–2088.
- [Jun+98] Linda S Jung u. a. „Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films“. In: *Langmuir* 14.19 (1998), S. 5636–5648.
- [Kam+15] Izabela Kaminska u. a. „Near-Field and Far-Field Sensitivities of LSPR Sensors“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.17 (2015), S. 9470–9476.
- [Kay+17] Savannah Kaye u. a. „Label-free detection of DNA hybridization with a compact LSPR-based fiber-optic sensor“. In: *Analyst* (2017).
- [Kne+09] Janina Kneipp u. a. „Optical probing and imaging of live cells using SERS labels“. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 40.1 (2009), S. 1–5.
- [Kne+97] Katrin Kneipp u. a. „Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)“. In: *Physical review letters* 78.9 (1997), S. 1667.
- [Kri+17] Anders Kristensen u. a. „Plasmonic colour generation“. In: *Nature Reviews Materials* 2.1 (2017), S. 16088.

- [Kuw+03] Hitoshi Kuwata u. a. „Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation“. In: *Applied physics letters* 83.22 (2003), S. 4625–4627.
- [Köß+92] Conrad Kößlinger u. a. „A quartz crystal biosensor for measurement in liquids“. In: *Biosensors and Bioelectronics* 7.6 (1992), S. 397–404.
- [LSM07] Angela Leung, P Mohana Shankar und Raj Mutharasan. „A review of fiber-optic biosensors“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 125.2 (2007), S. 688–703.
- [LZ13] Jingjing Li und Jun-Jie Zhu. „Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications“. In: *Analyst* 138.9 (2013), S. 2506–2515.
- [Mai07] Stefan Alexander Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [Mar05] Vadim A Markel. „Divergence of dipole sums and the nature of non-Lorentzian exponentially narrow resonances in one - dimensional periodic arrays of nanospheres“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 38.7 (2005), S. L115.
- [May+10] Kathryn M Mayer u. a. „A single molecule immunoassay by localized surface plasmon resonance“. In: *Nanotechnology* 21.25 (2010), S. 255503.
- [Mie08] Gustav Mie. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“. In: *Annalen der Physik* 330.3 (1908), S. 377–445.
- [MK06] Saraju P Mohanty und Elias Kougiannos. „Biosensors: a tutorial review“. In: *IEEE Potentials* 25.2 (2006), S. 35–40.
- [Moh+06] Bernd P Mohrle u. a. „Label-free characterization of cell adhesion using reflectometric interference spectroscopy (RIfS)“. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 384.2 (2006), S. 407–413.
- [Mon+12] Rastislav Monosik u. a. „Application of enzyme biosensors in analysis of food and beverages“. In: *Food Analytical Methods* 5.1 (2012), S. 40–53.
- [Moo80] Duncan T Moore. „Gradient-index optics: a review“. In: *Applied Optics* 19.7 (1980), S. 1035–1038.
- [MSŠ12] Rastislav Monošík, Miroslav Stred’anský und Ernest Šturdík. „Biosensors-classification, characterization and new trends“. In: *Acta Chimica Slovaca* 5.1 (2012), S. 109–120.
- [MW83] M Meier und A Wokaun. „Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization“. In: *Optics letters* 8.11 (1983), S. 581–583.

- [NH12] Lukas Novotny und Bert Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.
- [Nor+04] Peter Nordlander u. a. „Plasmon hybridization in nanoparticle dimers“. In: *Nano letters* 4.5 (2004), S. 899–903.
- [NP04] Peter Nordlander und Emil Prodan. „Plasmon hybridization in nanoparticles near metallic surfaces“. In: *Nano Letters* 4.11 (2004), S. 2209–2213.
- [OBH93] MA O’Connell, BA Belanger und PD Haaland. „Calibration and assay development using the four-parameter logistic model“. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 20.2 (1993), S. 97–114.
- [Ord+83] MA Ordal u. a. „Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared“. In: *Applied Optics* 22.7 (1983), S. 1099–1119.
- [OS12] Marinus A Otte und Borja Sepulveda. „Figures of merit for refractometric LSPR biosensing“. In: *Nanoplasmonic Sensors*. Springer, 2012, S. 317–331.
- [Osa97] Masatoshi Osawa. „Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS)“. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 70.12 (1997), S. 2861–2880.
- [OW96] Daniel J O’Shannessy und Donald J Winzor. „Interpretation of deviations from pseudo-first-order kinetic behavior in the characterization of ligand binding by biosensor technology“. In: *Analytical biochemistry* 236.2 (1996), S. 275–283.
- [Pak+08] Tavakol Pakizeh u. a. „Structural asymmetry and induced optical magnetism in plasmonic nanosandwiches“. In: *JOSA B* 25.4 (2008), S. 659–667.
- [Pal98] Edward D Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Bd. 3. Academic press, 1998.
- [Pil+09] Marek Piliarik u. a. „Compact and low-cost biosensor based on novel approach to spectroscopy of surface plasmons“. In: *Biosensors and Bioelectronics* 24.12 (2009), S. 3430–3435.
- [PK11] Eleonora Petryayeva und Ulrich J Krull. „Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing - a review“. In: *Analytica chimica acta* 706.1 (2011), S. 8–24.
- [PN04] E Prodan und PJCP Nordlander. „Plasmon hybridization in spherical nanoparticles“. In: *The Journal of chemical physics* 120.11 (2004), S. 5444–5454.

- [Pre+12] Pakorn Preechaburana u. a. „Surface plasmon resonance chemical sensing on cell phones“. In: *Angewandte Chemie* 124.46 (2012), S. 11753–11756.
- [Pro+03] Emil Prodan u. a. „A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures“. In: *science* 302.5644 (2003), S. 419–422.
- [PS59] CJ Powell und JB Swan. „Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum“. In: *Physical Review* 115.4 (1959), S. 869.
- [PSC89] JC Pickup, GW Shaw und DJ Claremont. „In vivo molecular sensing in diabetes mellitus: an implantable glucose sensor with direct electron transfer“. In: *Diabetologia* 32.3 (1989), S. 213–217.
- [Rai+01] Roberto Raiteri u. a. „Micromechanical cantilever-based biosensors“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 79.2-3 (2001), S. 115–126.
- [Ram+16] Sara Rampazzi u. a. „A localized surface plasmon resonance-based portable instrument for quick on-site biomolecular detection“. In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 65.2 (2016), S. 317–327.
- [Ran+12] Tonatiuh Rangel u. a. „Band structure of gold from many-body perturbation theory“. In: *Physical Review B* 86.12 (2012), S. 125125.
- [Rec+03] W Rechberger u. a. „Optical properties of two interacting gold nanoparticles“. In: *Optics communications* 220.1 (2003), S. 137–141.
- [Rej+12] CS Rejiya u. a. „Laser immunotherapy with gold nanorods causes selective killing of tumour cells“. In: *Pharmacological research* 65.2 (2012), S. 261–269.
- [Ret13] Michael Reth. „Matching cellular dimensions with molecular sizes“. In: *Nature immunology* 14.8 (2013), S. 765.
- [Rib+03] Jonathan C Riboh u. a. „A nanoscale optical biosensor: real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.8 (2003), S. 1772–1780.
- [Rit57] RH Ritchie. „Plasma losses by fast electrons in thin films“. In: *Physical Review* 106.5 (1957), S. 874.
- [Sch+05] Helmut Schiff u. a. „Controlled co-evaporation of silanes for nanoimprint stamps“. In: *Nanotechnology* 16.5 (2005), S171.
- [Sch+97] Hans-Martin Schmitt u. a. „An integrated system for optical biomolecular interaction analysis“. In: *Biosensors and Bioelectronics* 12.8 (1997), S. 809–816.

- 
- [Sep+09] Borja Sepulveda u. a. „LSPR-based nanobiosensors“. In: *Nano Today* 4.3 (2009), S. 244–251.
- [SF60] EA Stern und RA Ferrell. „Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas“. In: *Physical Review* 120.1 (1960), S. 130.
- [SKF15] Christian Schäfer, Dieter P Kern und Monika Fleischer. „Capturing molecules with plasmonic nanotips in microfluidic channels by dielectrophoresis“. In: *Lab on a Chip* 15.4 (2015), S. 1066–1071.
- [Sla+10] Liane S Slaughter u. a. „Effects of symmetry breaking and conductive contact on the plasmon coupling in gold nanorod dimers“. In: *ACS Nano* 4.8 (2010), S. 4657–4666.
- [Son+05] Carsten Sonnichsen u. a. „A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles“. In: *Nature biotechnology* 23.6 (2005), S. 741.
- [SX02] Yugang Sun und Younan Xia. „Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes“. In: *Analytical Chemistry* 74.20 (2002), S. 5297–5305.
- [The+99] Daniel R Thevenot u. a. „Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification“. In: *Pure and applied chemistry* 71.12 (1999), S. 2333–2348.
- [TKF15] Omar Tanirah, Dieter P Kern und Monika Fleischer. „Fabrication of a plasmonic nanocone on top of an AFM cantilever“. In: *Microelectronic Engineering* 141 (2015), S. 215–218.
- [VT89] F Veretout und A Tardieu. „The protein concentration gradient within eye lens might originate from constant osmotic pressure coupled to differential interactive properties of crystallins“. In: *European Biophysics Journal* 17.2 (1989), S. 61–68.
- [Vör04] Janos Vörös. „The density and refractive index of adsorbing protein layers“. In: *Biophysical journal* 87.1 (2004), S. 553–561.
- [Wan+06] Hui Wang u. a. „Nanorice: a hybrid plasmonic nanostructure“. In: *Nano letters* 6.4 (2006), S. 827–832.
- [Wan+17] Hao Wang u. a. „Full Color Generation Using Silver Tandem Nanodisks“. In: *ACS nano* (2017).
- [WBN08] B Willingham, DW Brandl und P Nordlander. „Plasmon hybridization in nanorod dimers“. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 93.1 (2008), S. 209–216.

- [Whi+05] Alyson V Whitney u. a. „Localized surface plasmon resonance nanosensor: a high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.43 (2005), S. 20522–20528.
- [YZVD03] Chanda Ranjit Yonzon, Xiaoyu Zhang und Richard P Van Duyne. „Localized surface plasmon resonance immunoassay and verification using surface-enhanced Raman spectroscopy“. In: *Proc. of SPIE Vol. Bd. 5224*. 2003, S. 79.
- [Zha+06] Jing Zhao u. a. „Localized surface plasmon resonance biosensors“. In: *Nanomedicine* 1.2 (2006), S. 219–228.
- [Zhu+11] Hongying Zhu u. a. „Cost-effective and compact wide-field fluorescent imaging on a cell-phone“. In: *Lab on a Chip* 11.2 (2011), S. 315–322.
- [ZJS04] Shengli Zou, Nicolas Janel und George C Schatz. „Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes“. In: *The Journal of chemical physics* 120.23 (2004), S. 10871–10875.