

Kanten- und Oberflächenplasmonen in der Nahfeldmikroskopie mit der Tetraedersonde

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von Dipl.-Phys.

Tobias Maletzky

aus Hamm (Westfalen)

– 2009 –

| | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Dekan: | Prof. Dr. Johannes P. Wessels |
| Erster Gutachter: | Prof. Dr. Harald Fuchs |
| Zweiter Gutachter: | Prof. Dr. Alain Dereux |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 03.02.2009 |
| Tag der Promotion: | 03.02.2009 |

*Meinen Eltern
Ursula und Claus Maletzky*

Abstract

This work deals with surface and edge plasmons and their relevance to near field microscopy.

The surface plasmons themselves are objects of great interest. The ongoing miniaturization requires new methods of energy and information transfer. These days, telecommunication is based on the information transfer by glass fibres. That provides the advantage of optical bandwidth but also restricts further miniaturization to the diffraction limit. Surface plasmons could solve this problem: on the one hand they offer optical bandwidth and on the other hand they can be spatially concentrated when being guided in suitable metallic plasmon waveguide structures.

In this context, highly localized surface plasmon modes are relevant which have a very short wavelength and are non-radiative at extended thin metallic films. They are imaged here, when they form standing waves e.g. by reflection at the rim of a metallic structure.

Here, Near Field Optical Microscopy (SNOM) is chosen as a well suited tool for the optical investigation of the surface plasmon modes. For this purpose high resolution near field probes are required such as the metal coated dielectric Tetrahedral Tip. For a further improvement of its properties the excitation mechanism of the Tetrahedral Tip is investigated. Numerical calculations show, that an edge plasmon is the crucial link for transporting far field light to the near field at the tip apex. Measured angular spectra, fluorescence measurements and SNOM-measurements at metal triangles support the calculated excitation mechanism.

Previously a simple tilted dipole model described optical properties of the Tetrahedral Tip. Here the model had to be improved - especially to account for the measured angular spectra - by a dipole with a complex dipole moment reflecting the phase shift of the electric field components of the edge plasmon which excites the tip.

The high resolution of the Tetrahedral Tip is used for measuring the fluorescence of the thylakoid-membrane, which contains the supramolecular assemblies of the photosystems and the antenna complexes which are densely packed with chlorophyll molecules. Near field fluorescence images of isolated aggregates of the Light-Harvesting-Complexes II (LHCII) do not show a highly localized fluo-

rescence when prepared on a glass substrate. Here it is shown that by preparing these biological objects on a thin gold film an improvement of resolution and of the signal-to-noise ratio is achieved. It is connected to the coupling of the fluorescence to the surface plasmons at the metal-air interface. Furthermore, the combination of the Tetrahedral Tip and the surface plasmons leads to an optical resolution of about 20 nm for fragments of the thylakoid membrane and is therefore the first step for a detailed nanoscopic optical investigation of a photosynthetic membrane and the energy transfer processes therein.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Abbildungsverzeichnis | IX |
| Tabellenverzeichnis | XII |
| 1 Einführung | 1 |
| 2 Der elektrische Dipol | 6 |
| 2.1 Green-Dyadic | 8 |
| 2.2 Winkelspektrum des elektrischen Dipols | 9 |
| 2.2.1 Elektrischer Dipol im homogenen Medium | 10 |
| 2.2.2 Elektrischer Dipol über einer Grenzfläche | 12 |
| 2.2.3 Winkelspektrum und Fernfeld | 16 |
| 2.3 Leistung eines Dipols | 17 |
| 2.3.1 Dissipierte Leistung | 18 |
| 2.3.2 Abgestrahlte Leistung | 20 |
| 2.3.3 Absorbierte Leistung | 23 |
| 2.4 Spontane Emission | 27 |
| 2.5 Quantenausbeute und Streuquerschnitt | 30 |
| 3 Bildentstehung in der Nahfeldmikroskopie | 34 |
| 3.1 SNOM-Messung in Transmission | 34 |
| 3.1.1 Effekt des Rasterns | 38 |
| 3.1.2 Effekt der Faltung | 39 |
| 3.2 Messung der Fluoreszenz | 41 |
| 4 Oberflächenplasmonen | 43 |
| 4.1 Oberflächenplasmonen zwischen unendlichen Halbräumen | 46 |
| 4.2 Oberflächenplasmonen an dünnen Metallfilmen | 51 |
| 4.3 Kantenplasmonen | 57 |
| 4.4 Partikelplasmonen | 62 |
| 5 Experimenteller Aufbau | 65 |
| 5.1 Abstandskontrolle | 66 |
| 5.2 Sondenherstellung | 67 |
| 5.3 Nahfeld-Mikroskop | 70 |

| | |
|--|------------|
| 6 Die Tetraedersonde | 76 |
| 6.1 Anregungsmechanismus der Tetraedersonde | 78 |
| 6.1.1 Anregung durch einen Dipol | 79 |
| 6.1.2 Anregung durch einen Gaußschen Strahl | 83 |
| 6.2 Winkelspektrum der Tetraedersonde | 89 |
| 6.3 Messungen an Metalldreiecken | 99 |
| 6.4 Fluoreszenzmikroskopie mit der Tetraedersonde | 108 |
| 6.5 Zusammenfassung | 112 |
| 7 Nachweis nicht-strahlender Oberflächenplasmonen | 115 |
| 7.1 Mit Farbstoffen gefüllte Löcher in Goldfilmen als Detektoren | 116 |
| 7.1.1 Präparation der mit Farbstoff gefüllten Löcher | 116 |
| 7.1.2 Messungen an Goldfilmen mit der Dreiecksapertursonde | 118 |
| 7.2 Golddisks als Plasmonenresonatoren | 126 |
| 7.2.1 Präparation der Golddisks | 126 |
| 7.2.2 Messungen an Golddisks mit der Tetraedersonde | 127 |
| 7.3 Kantenmoden an Goldstrukturen | 133 |
| 7.4 Zusammenfassung | 140 |
| 8 Fluoreszenzmikroskopie auf Goldfilmen | 142 |
| 8.1 Messungen an fluoreszierenden Beads | 144 |
| 8.2 Messungen an biologischen Objekten | 148 |
| 8.2.1 Antennenkomplex LHCII der höheren Pflanzen | 150 |
| 8.2.2 Thylakoid-Membran | 152 |
| 8.3 Zusammenfassung | 154 |
| 9 Zusammenfassung | 156 |
| Literaturverzeichnis | 158 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Dielektrizitätsfunktion von Gold, Silber und Aluminium | 7 |
| 2.2 | Dipol-Felder im Ortsraum | 11 |
| 2.3 | Vorzeichen-Definition der Fresnelkoeffizienten | 13 |
| 2.4 | Dipol über zwei Grenzflächen | 13 |
| 2.5 | Winkelspektren eines x - und eines z -orientierten Dipols | 14 |
| 2.6 | Normierte dissipierte Leistung von Dipolen über einer Luft-Glas-Grenzfläche | 19 |
| 2.7 | Vergleich zwischen einem Dipol mit konstanter Leistung und einem Dipol mit konstantem Dipolmoment | 22 |
| 2.8 | Lebensdauer in Abhängigkeit vom Abstand zum Metallfilm | 30 |
| 2.9 | Normierte Quantenausbeute in Abhängigkeit vom Abstand zu einem Goldfilm | 32 |
| 3.1 | Verschiedene Dipole über einem Golddreieck | 35 |
| 3.2 | Verschiedene Dipole über einem Aluminiumdreieck | 36 |
| 3.3 | Messung an einem eingebetteten Projektionsmuster | 40 |
| 3.4 | Berechnete Quantenausbeute über Metalldreiecken | 42 |
| 4.1 | Otto- und Kretschmann-Konfiguration | 44 |
| 4.2 | Feldverteilung eines Oberflächenplasmons an einer Luft-Glas- und an einer Glas-Gold-Grenzfläche | 47 |
| 4.3 | Oberflächenplasmonen-Eigenschaften an einer Luft-Metall-Grenzfläche | 48 |
| 4.4 | Oberflächenplasmonen-Eigenschaften an einer Glas-Metall-Grenzfläche | 49 |
| 4.5 | Verteilung der Fourierkoeffizienten unter einem Goldfilm, der von einem einzigen Medium umgeben ist | 52 |
| 4.6 | Verteilung der Fourierkoeffizienten unterhalb eines Metallfilms bei $\lambda_0 = 633$ nm | 53 |
| 4.7 | Verteilung der Fourierkoeffizienten unterhalb eines Metallfilms bei $\lambda_0 = 488$ nm | 54 |
| 4.8 | Wellenlänge der nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen | 55 |
| 4.9 | Moden in einer Wellenleiterstruktur | 56 |
| 4.10 | Kantenplasmonen-Wellenlänge und Feldverteilung an einer Silberkante | 57 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.11 | Kantenplasmonen in Abhängigkeit von der Filmdicke: Schnittebenen entlang der Kante | 58 |
| 4.12 | Kantenplasmonen bei $\lambda_0 = 633$ nm und $\lambda_0 = 514$ nm an einer Goldkante | 59 |
| 4.13 | Kantenplasmonen in Abhängigkeit von der Filmdicke: Schnittebenen entlang einer Fläche | 60 |
| 4.14 | Eindringtiefe in Metalle | 62 |
| 4.15 | Absorptions- und Streuquerschnitt an Metallpartikeln | 63 |
| 5.1 | Experimenteller Aufbau | 65 |
| 5.2 | Elektronik für Abstandskontrolle | 66 |
| 5.3 | Herstellung des Glasfragments | 67 |
| 5.4 | Montage des Prismas auf das Glasfragment | 68 |
| 5.5 | Montage des Glasfragments auf die Stimmgabel | 69 |
| 5.6 | Quarzstimmgabel mit Glasfragment | 69 |
| 5.7 | Schematischer experimenteller Aufbau | 71 |
| 5.8 | Einkopplungsoptik | 72 |
| 5.9 | Mikroskop mit Detektoren | 73 |
| 5.10 | Scankopf | 74 |
| 5.11 | Winkelspektrum-Messaufbau | 74 |
| 5.12 | Transmissionsbild der Tetraedersonde | 75 |
| 6.1 | REM Aufnahmen der Tetraedersonde | 77 |
| 6.2 | Geometrie der Tetraedersonde | 78 |
| 6.3 | Anregung der Tetraedersonde durch verschieden orientierte Dipole | 80 |
| 6.4 | Anregung der Tetraedersonde durch Dipole bei $\lambda_0 = 514$ nm | 81 |
| 6.5 | Anregung der Tetraedersonde durch gekippte Dipole | 82 |
| 6.6 | Anregung der Tetraedersonde durch einen Gaußschen Strahl: Schnitte entlang der z -Achse | 84 |
| 6.7 | Anregung der Tetraedersonde durch einen Gaußschen Strahl: Komponenten der Intensität parallel und senkrecht zur Kante K1 | 85 |
| 6.8 | Anregung durch einen Gaußschen Strahl: Intensität in verschiedenen xy -Ebene | 86 |
| 6.9 | Intensität unterhalb der Spitze bei verschiedenen Positionen des anregenden Gaußschen Strahls | 87 |
| 6.10 | Erklärung des Balkensymbols | 90 |
| 6.11 | Winkelspektren bei angenäherter und entfernter Au-beschichteter Tetraedersonde bei $\lambda_0 = 633$ nm | 91 |
| 6.12 | Gemessenes und zwei berechnete Winkelspektren einer Al-beschichteten Tetraedersonde bei $\lambda_0 = 633$ nm | 92 |
| 6.13 | Berechnetes und gemessenes Winkelspektrum einer Au-beschichteten Tetraedersonde bei $\lambda_0 = 633$ nm | 93 |
| 6.14 | Winkelspektren verschiedener Tetraedersonden bei $\lambda_0 = 633$ nm | 94 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.15 | Winkelspektren einer Al-beschichteten Tetraedersonde bei Einstrahlung mit zwei unterschiedlichen Polarisierungen | 95 |
| 6.16 | Winkelspektren bei $\lambda_0 = 488$ nm und $\lambda_0 = 633$ nm einer Au-beschichteten Tetraedersonde | 96 |
| 6.17 | Winkelspektren bei $\lambda_0 = 488$ nm und $\lambda_0 = 633$ nm einer Al-beschichteten Tetraedersonde | 97 |
| 6.18 | Gemessenes und berechnetes Winkelspektrum einer Al-beschichteten Tetraedersonde bei $\lambda_0 = 488$ nm | 98 |
| 6.19 | Messungen an verschiedenen Projektionsmustern | 100 |
| 6.20 | Messungen und Berechnungen an einem Aluminiumdreieck | 102 |
| 6.21 | Berechnungen an einem Aluminiumdreieck | 103 |
| 6.22 | Messungen und Berechnungen an einem Golddreieck | 104 |
| 6.23 | Berechnungen an einem Golddreieck | 105 |
| 6.24 | Messungen an Beads mit einem Glasfragment | 109 |
| 6.25 | Messungen an Beads mit einer Au-beschichteten Tetraedersonde | 110 |
| 6.26 | Messungen an Beads mit einer Al-beschichteten Tetraedersonde | 111 |
| 6.27 | Einzelmolekülmessungen mit der Tetraedersonde | 112 |
| 6.28 | Zwei-Dipole-Modell für die Tetraedersonde | 114 |
| | | |
| 7.1 | Präparation der mit Farbstoff gefüllten Löcher in einem Goldfilm | 117 |
| 7.2 | Charakterisierung der verwendeten TA-Sonden | 118 |
| 7.3 | SNOM-Messung an Löchern mit Linienprofilen | 119 |
| 7.4 | SNOM-Messung an Löchern | 120 |
| 7.5 | Fluoreszenz und korrelierte Topographie an Löchern | 121 |
| 7.6 | Fluoreszenz-Interferenzen an Löchern | 122 |
| 7.7 | Berechnung der Fluoreszenz an Löchern | 123 |
| 7.8 | Vergleich Rechnung-Messung an einem Loch | 123 |
| 7.9 | SNOM-Messung an Löchern mit einer Tetraedersonde | 124 |
| 7.10 | SNOM-Messung an Löchern mit Golddeckel | 124 |
| 7.11 | Präparation der Golddisks auf einem Deckglas | 127 |
| 7.12 | 220 nm Golddisks | 128 |
| 7.13 | 220 nm Golddisks mit Linienprofilen | 129 |
| 7.14 | Abschätzung der stehenden Wellen in Golddiskstrukturen | 130 |
| 7.15 | Verschiedene 450 nm Golddisks | 130 |
| 7.16 | 450 nm Golddisk mit Linienprofil | 131 |
| 7.17 | 450 nm Disk bei 514 nm Anregung | 131 |
| 7.18 | 800 nm Golddisks mit Linienprofil | 132 |
| 7.19 | 800 nm Golddisk-Strukturen | 133 |
| 7.20 | Kantenplasmonen an Gold-Fehlstellen | 134 |
| 7.21 | Berechnung und Messung eines Kantenplasmons an einer eingebetteten Au-Fehlstelle bei paralleler Anregung | 136 |
| 7.22 | Berechnung und Messung eines Kantenplasmons an einer eingebetteten Au-Fehlstelle bei orthogonaler Anregung | 137 |
| 7.23 | Übergang von Partikel- zu Kantenplasmonen | 138 |

| | | |
|------|--|-----|
| 8.1 | Lebensdauer und Quantenausbeute an einem Goldfilm in Abhängigkeit der Filmdicke | 143 |
| 8.2 | Lebensdauer und Quantenausbeute an Metallfilmen in Abhängigkeit der Vakuum-Wellenlänge | 144 |
| 8.3 | Präparation auf Goldfilmen | 145 |
| 8.4 | Messungen an Beads mit einer Au-Sonde | 146 |
| 8.5 | Messungen an Beads mit einer Al-Sonde | 146 |
| 8.6 | Messungen an Beads mit einer Glas-Sonde | 147 |
| 8.7 | Messungen an einzelnen Beads auf einem Goldfilm | 148 |
| 8.8 | Biologische Objekte | 149 |
| 8.9 | LHCII auf einem Goldfilm | 150 |
| 8.10 | LHCII auf einem Glas- und einem Goldfilm-Substrat | 151 |
| 8.11 | Aufnahmen an Thylakoid-Membranen | 152 |
| 8.12 | Bearbeitet Aufnahmen an Thylakoid-Membranen | 153 |
| 8.13 | AFM Aufnahme einer Thylakoid-Membran | 153 |
| 8.14 | Fluoreszenz einer Thylakoid-Membran mit Profilen | 154 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.1 | Wellenlängen der verschiedenen Oberflächenplasmonen | 43 |
| 4.2 | Eigenschaften von Luft-Metall-Oberflächenplasmonen | 50 |
| 4.3 | Eigenschaften von Glas-Metall-Oberflächenplasmonen | 50 |
| 5.1 | Montage-Winkel für das Klebstoff-Prisma | 67 |
| 6.1 | Wellenzahlen zur Kalibration der Winkelspektren | 89 |
| 6.2 | Kenndaten der fluoreszierenden Beads | 108 |

Kapitel 1

Einführung

1864 veröffentlichte James Clerk Maxwell seine berühmten Gleichungen [1], die 1888 durch den Nachweis sich im freien Raum ausbreitender elektromagnetischer Wellen durch Heinrich Hertz eine experimentelle Bestätigung fanden [2]. Im Zusammenhang mit dem daraus entstandenen Gebiet der drahtlosen Telegraphie, befasste sich bereits 1907 Jonathan Ze-neck mit elektromagnetischen Wellen, die sich auf ausgedehnten Metallflächen ausbreiten [3]. Diese Idee wurde erst 1957 von Rufus H. Ritchie wieder aufgegriffen, als er sich mit den anregbaren Moden eines Festkörpers beschäftigte [4]. Hier sagte er voraus, dass durch den Beschuss von Metallfolien mit schnellen geladenen Teilchen nicht nur Volumen- sondern auch Oberflächenplasmonen angeregt werden können. 1968 folgte dann die erste experimentelle optische Anregung von Oberflächenplasmonen in Reflexionsmessungen (Abb. 4.1 auf Seite 44) von A. Otto [5] und etwas später in einer leicht veränderten Anregungsgeometrie von E. Kretschmann [6]. Als man feststellte, dass die Oberflächenplasmonen-Wellenlänge sehr empfindlich auf Adsorbate auf dem Metallfilm reagiert, wurde dies als Sensor für kleinste Stoffmengen eingesetzt [7, 8, 9]. Zusätzlich führen die durch die Oberflächenplasmonen erzeugten hohen Feldstärken an der Oberfläche der Metallfilme zur Oberflächen-verstärkten Raman-Streuung an dort deponierten Molekülen (engl. Surface Enhanced Raman Scattering, kurz SERS [10]). SERS ergibt sich einerseits aus der hohen Verstärkung des Anregungsfeldes und andererseits aus einer erhöhten Abstrahlung des Raman gestreuten Lichts, da dieses an strahlende Oberflächenplasmonen ankoppeln kann. Nach wie vor sucht man in der Raman-Spektroskopie nach Metallstrukturen, die ein besonders großen Raman-Streuquerschnitt liefern, was eine Motivation für die Untersuchung der Golddisks in Abschnitt 7.2.2 war.

Mit der Weiterentwicklung der Mikro- bzw. Nanotechnologie eröffnete sich ein weiteres Einsatzfeld für Oberflächenplasmonen. Da sie bei optischen Frequenzen oszillieren, jedoch durch bestimmte Geometrien des Träger-Metalls räumlich eingeschränkt werden können, bieten sie die hohe Bandbreite optischer Übertragung, ohne an das Beugungslimit der klassischen Optik gebunden zu sein. So gelang beispielsweise kürzlich eine Verbindung zwischen zwei elektronischen Chips mit Hilfe von Oberflächenplasmonen [11]. Auch die gerichtete Leitung von Oberflächen-

plasmonen [12] ist mit Hilfe von keilförmigen Kanälen in Metallfilmen [13, 14], Metallstreifen [15, 16], Metallkanten [17, 18, 19, 20, 21], Metallnanodrähten [22, 23] oder Metallpartikel-Ketten [24, 25] möglich. Durch diesen gerichteten Energietransport in kleinste räumliche Ausdehnungen sollen Oberflächenplasmonen, insbesondere Kantenplasmonen, beim Design von Schreib-Köpfen bei thermisch unterstützten magnetischen Schreibvorgängen in der Festplattenindustrie eingesetzt werden. Weiterhin wurden für die sogenannten Channel-Modes in Kanälen mit dreieckigem Querschnitt bereits unterschiedlichste Leitungswege realisiert [26, 27]. Dadurch können in Zukunft beispielsweise Schalter und Splitter auf kleinstem Raum mit optischer Bandbreite in der Telekommunikation realisiert werden, die heutzutage hauptsächlich auf der optischen Datenübertragung mit Glasfasern basiert.

In dieser Arbeit soll insbesondere das Verhalten von Oberflächenplasmonen räumlich aufgelöst untersucht werden, die in einem Luft-Metall-Glas-Schichtsystem an der Glas-Metall-Grenzfläche propagieren. Da diese bei einem ausgedehnten glatten Metallfilm nicht an das Strahlungsfeld ankoppeln können, werden sie auch als nicht-strahlende Oberflächenplasmonen bezeichnet. Diese sind besonders für die Energieleitung interessant, da sie nicht, wie die strahlenden Oberflächenplasmonen, ihre meiste Energie durch Ankopplung an das Strahlungsfeld verlieren, während sie entlang des Metallfilms propagieren. Außerdem versprechen sie aufgrund ihrer zu erwartenden kürzeren Wellenlänge eine kleinere räumliche Ausdehnung. Für ihren Nachweis sind stehende Plasmonen notwendig, so dass in diesem Zusammenhang auch ihr Reflexionsverhalten untersucht wird. Hier stellte sich auch die Frage, ob sich Resonator-ähnliche Strukturen finden lassen, in denen besonders hohe Plasmonen-Nahfelder auftreten und die damit auch für die Raman-Spektroskopie interessant sind.

Um nun die durch die Oberflächenplasmonen erzeugten Strukturen bzw. ihre räumliche Konzentration in Plasmonenleitern nachweisen zu können, braucht man eine optisch hochauflösende Methode. Diese bietet die Nahfeldmikroskopie (engl. Scanning Near Field Optical Microscopy, kurz SNOM). Die Idee mit an Aperturen auftretenden Nahfeldern optisch hochaufgelöste Bilder aufzunehmen, wurde bereits 1928 von E. H. Synge vorgeschlagen [28, 29]. Die ersten Nahfeld-optischen Aufnahmen erfolgten allerdings erst in den '80 Jahren des letzten Jahrhunderts. 1982¹ wurden erste Aufnahmen von D. W. Pohl et al. [30] an 200 nm breiten Chrom-Streifen mit einer Apertursonde gemacht. Unabhängig davon bildete 1983² U. Ch. Fischer [31] eine $\varnothing 1 \mu\text{m}$ Apertur mit einer $\varnothing 0.1 \mu\text{m}$ Apertur ab. Durch die Entwicklung der Rastertunnel (engl. Scanning Tunneling Microscopy, kurz STM) bzw. der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) durch Binnig et al. [32, 33] standen der Nahfeldmikroskopie auch Abstandsregelungen zur Verfügung, die unabhängig vom optisch gemessenen Signal waren. In dieser

¹ Hierzu existiert die im Dezember 1982 eingereichte europäische Patentschrift No. 0112401 ² Eine Dokumentation dieses Experiments findet sich im Jahrbuch 1983 der Max-Planck-Gesellschaft, das allerdings erst 1984 veröffentlicht wurde.

Arbeit wird zur Regelung des Abstands ein auf einer Quarzstimmgabel basierendes AFM benutzt. Die Nahfeldsonde wird dabei an der Stimmgabel befestigt und dient auch als AFM-Sonde. Die elektrische Anregung der Quarzstimmgabel erfolgt mit Hilfe einer von J. Jersch et al. [34] neu entwickelten Elektronik.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Nahfeldsonde ist die Tetraedersonde, die zu den aperturlosen Sonden zählt. Sie wurde 1993 von U. Ch. Fischer [35, 36] entwickelt und basiert auf einem Glasprisma, dessen tetraederförmige Ecke zum Rastern benutzt wird. Im Laufe der Jahre hat sich die Tetraedersonde in verschiedenen Konfigurationen bewährt [37, 38, 39, 40], jedoch ist der genaue Anregungsmechanismus bisher nicht vollständig geklärt worden.

Basierend auf dieser Erkenntnis und den Berechnungen von Pile et al. [17], die zeigen, dass ein Kantenplasmon an der scharfen Außenkante eines Metallkeils laufen kann, wird hier die Anregung der Tetraedersonde daraufhin untersucht, ob dieses Kantenplasmon für den Energietransport verantwortlich ist. Hieran wird auch deutlich, wie eng Oberflächen- bzw. Kantenplasmonen mit der Nahfeldmikroskopie verknüpft sind. Da bei den Messungen mit der Tetraedersonde jedoch nur indirekte Nachweise des beteiligten Kantenplasmons möglich sind, wird zusätzlich in Abschnitt 7.3 versucht, Kantenplasmonen an Metallstrukturen als stehende Welle nachzuweisen.

Zusätzlich zur Abbildung von Oberflächenplasmonen bei SNOM-Messungen bietet eine gute Nahfeldsonde auch die Möglichkeit bei Fluoreszenzmessungen hohe Auflösungen zu erreichen. Dies ist besonders bei der Untersuchung biologischer Membranen interessant, da sich hier oft die Möglichkeit bietet, die interessierenden Objekte mit passenden Farbstoff-Molekülen zu markieren. Allerdings konkurriert hier die Nahfeldmikroskopie mittlerweile mit hochauflösenden neuen Fernfeld-Mikroskopie-Verfahren, wie z. B. STED (Stimulated Emission Depletion), das auf Löschung der Fluoreszenz durch stimulierte Emission basiert [41, 42]. Hier werden zunächst mit einem kurzen Gauß-förmigen Anregungspuls Farbstoffmoleküle angeregt, die dann von einem ringförmig um den Anregungspuls liegenden zweiten Puls zu stimulierter Emission angeregt werden. Auf diese Weise wird nur noch Fluoreszenzlicht von den Farbstoffmolekülen gemessen, die in der Mitte des Anregungspulses lagen und nicht vom STED-Puls gelöscht wurden. Dies funktioniert nur, wenn Anregung und stimulierte Emission innerhalb eines Zeitraumes stattfinden, der erheblich kürzer als die Lebensdauer des benutzten Farbstoffes ist. Um dann eine Abbildung zu erhalten, muss das zu untersuchende Objekt, wie in der konfokalen Mikroskopie, abgerastert werden. Mit dieser Methode wurden bereits Auflösungen um die 20 nm erreicht [43], sowie hochaufgelöste Messungen an biologischen Objekten durchgeführt [44, 45]. Allerdings ist diese Methode davon abhängig, dass man den passenden Farbstoff zum Markieren der Probe findet. Wichtiger noch als die Abstimmung des Gerätes auf die Wellenlängen und Lebensdauer des Farbstoffes ist, dass dieser den hohen Intensitäten des STED-Pulses standhält und nicht gebleicht wird.

Will man aber die natürlichen optischen Eigenschaften von Membran-Komponenten untersuchen und diese mit der Objekt-Topographie korrelieren, ist die Nahfeldmikroskopie vorzuziehen. Dies ist insbesondere für die in dieser Arbeit untersuchten Objekte des Photosynthese-Apparats der Fall. Präpariert man diese zusätzlich auf dünnen Metallfilmen, kann die Ankopplung der fluoreszierenden Moleküle an Oberflächenplasmonen die optische Auflösung und das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis verbessern.

Übersicht über den Aufbau der Arbeit

Zunächst werden in **Kapitel 2** die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Felder und der Leistung eines Dipol eingeführt, da sowohl die Tetraedersonde als auch fluoreszierende Moleküle durch einen elektrischen Dipol approximiert werden können. Von besonderem Interesse ist dabei der Dipol über planparallelen Grenzflächen. Zur Beschreibung der spontanen Emission wird zusätzlich ein klassisches Oszillatormodell eingeführt.

Um die in dieser Arbeit aufgenommenen Bilder interpretieren zu können, ist in **Kapitel 3** beschrieben, wie die Intensitätsvariationen bei Fluoreszenz-Messungen und insbesondere bei SNOM-Messungen entstehen.

Kapitel 4 befasst sich mit den theoretischen Grundlagen von Oberflächenplasmonen. Ihre Wellenlänge an dünnen Metallfilmen, wird mit Hilfe des in Kapitel 2 eingeführten Winkelspektrum-Formalismus bestimmt. Zusätzlich werden Kantenplasmonen mit Hilfe von numerischen Berechnungen genauer analysiert.

Nach der Behandlung der theoretischen Grundlagen in den vorangegangenen drei Kapiteln wird in **Kapitel 5** der Aufbau der Nahfeldmikroskops beschrieben, mit dem die in den folgenden drei Kapiteln gezeigten Topographie-, Winkelspektrum-, SNOM- und Fluoreszenz-Messungen aufgenommen werden.

In **Kapitel 6** wird dann die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Tetraedersonde sowohl numerisch als auch experimentell untersucht. Die numerischen Berechnungen zeigen, dass Kantenplasmonen eine wichtige Rolle bei der Anregung der Tetraedersonde spielen. Um Hinweise darauf zu finden, wurden SNOM- und Fluoreszenzmessungen an Testobjekten durchgeführt und Winkelspektren der Tetraedersonde aufgenommen. Zur Analyse der gemessenen Winkelspektren wird auf das in Kapitel 2 beschriebene Winkelspektrum eines Dipols über einer Grenzfläche zurückgegriffen.

In **Kapitel 7** sollen stehende nicht-strahlende Oberflächenplasmonen nachgewiesen werden. Dazu werden mit Farbstoffen gefüllte Löcher in Goldfilmen und Golddisks verschiedener Größe eingesetzt. Die hier erhaltenen Ergebnisse werden mit den theoretischen Größen aus Kapitel 4 verglichen. Auch Kantenplasmonen

an Goldstrukturen, an deren Rändern sich stehende Kantenplasmonen ausbilden können, lassen sich in SNOM-Messungen beobachten.

Kapitel 8 zeigt Fluoreszenzmessungen mit der Tetraedersonde auf Goldfilmen. Insbesondere zeigen Messungen an biologischen Objekten des Photosynthese-Apparats Auflösungen von etwa 20 nm. Dabei kann die erhöhte Fluoreszenz mit der in Kapitel 2 entwickelten Beschreibung der spontanen Emission durch ein klassisches Oszillatormodell interpretiert werden.

Kapitel 2

Der elektrische Dipol

Die Felder neutraler Ladungsverteilungen, deren Ausdehnung klein ist gegen die Vakuum-Wellenlänge, können bereits durch die Feldverteilung eines Dipols angenähert werden. Außerdem ist der punktförmige Dipol die einfachste Strahlungsquelle in der Elektrodynamik. Auch Quanten-Emitter können in erster Näherung als Dipole approximiert werden. Daher werden in diesem Kapitel die Eigenschaften eines elektrischen Dipols und die theoretischen Grundlagen, die zu seiner Beschreibung notwendig sind, behandelt. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, kann auch die hier verwendete Tetraedersonde durch einen komplexen Dipol angenähert werden. Zusätzlich bietet sich mit der Dipolnäherung ein überschaubares Konzept zur Beschreibung der Emission von Molekülen in der Nähe von Grenzflächen (Abschn. 2.4 und 2.5).

Zunächst werden einige Konventionen und Definitionen eingeführt, die im weiteren Verlauf der Arbeit benutzt werden. Dabei wurde möglichst die Notation aus dem Lehrbuch von Novotny und Hecht [46] übernommen. Vektoren sind wie üblich fett gedruckt. Beträge von Vektoren werden durch das nicht fett-gedruckte Symbol repräsentiert. λ_0 bezeichnet stets die Vakuum-Wellenlänge des Lichtes.

Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen im Zeitbereich

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \rho(\mathbf{r}, t) & \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\dot{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) \\ \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= 0 & \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \dot{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)\end{aligned}\quad (2.1)$$

und unter Verwendung der zeitlichen Fouriertransformation

$$\mathbf{f}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathbf{f}}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad \tilde{\mathbf{f}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{f}(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.2)$$

ergeben sich die Maxwell-Gleichungen im Frequenzbereich bzw. die Maxwell-Gleichungen für die komplexen Amplituden der harmonisch zeitabhängigen Felder:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) &= \rho(\mathbf{r}, \omega) & \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \\ \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) &= 0 & \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) &= -i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega),\end{aligned}\quad (2.3)$$

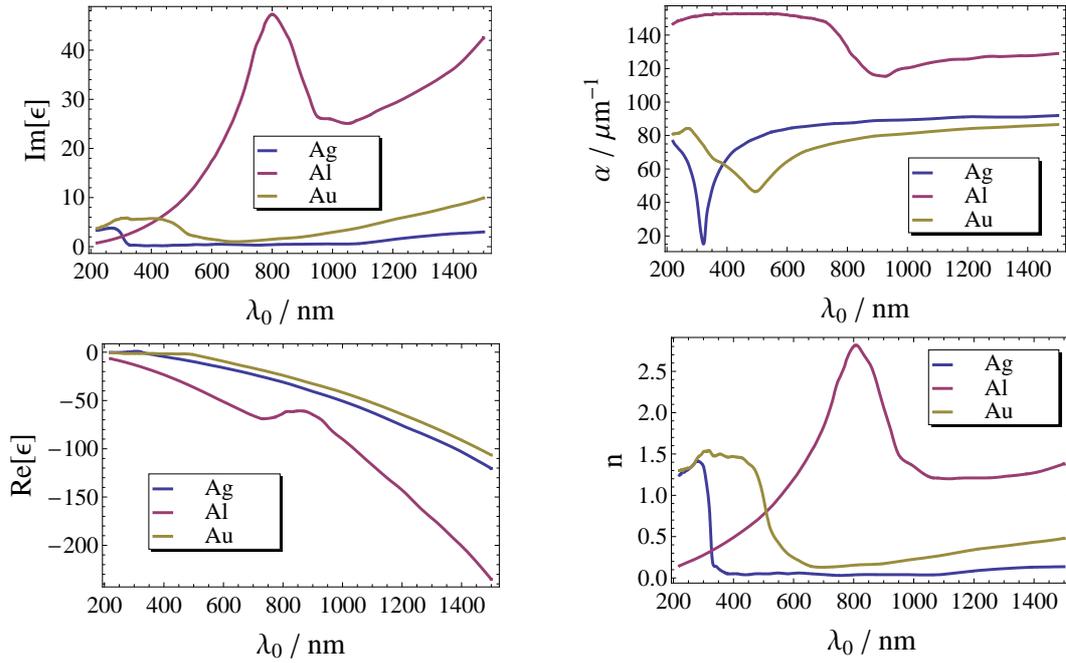


Abbildung 2.1: Die linke Spalte zeigt Real- und Imaginärteil der relativen Dielektrizitätsfunktion ϵ von Gold (goldfarben), Aluminium (violett) und Silber (blau) in Abhängigkeit von der Vakuum-Wellenlänge λ_0 . In der rechten Spalte ist oben der Absorptionskoeffizient $\alpha = 2 k_0 \text{Im}\{\sqrt{\epsilon}\}$ mit $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ und unten der Brechungsindex $n = \text{Re}\{\sqrt{\epsilon}\}$ dargestellt.

wobei $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ die Dichte lokal nicht-kompensierter gebundener Ladungsträger ist und $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega)$ die externe Stromdichte bezeichnet, die nicht durch die Felder induziert wird. Zu diesen externen Stromdichten zählt beispielsweise auch ein anregender Dipol. Die Maxwell-Gleichungen werden durch die folgenden Materialgleichungen für lineare, nicht-magnetische und isotrope Materialien ergänzt:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega); \quad (2.4)$$

dabei ist $\epsilon(\omega, \mathbf{r})$ die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete verallgemeinerte, relative Dielektrizitätsfunktion, die sowohl die Reaktion der gebundenen (Polarisation) als auch die Antwort der freien Ladungsträger (induzierte Ströme) im Material beschreibt (siehe dazu auch Abschnitt 2.1 in [47]). In Abb. 2.1 sind Real- und Imaginärteil der in dieser Arbeit für alle Rechnungen verwendeten Dielektrizitätsfunktionen der Metalle dargestellt. Die Werte für Gold und Silber stammen aus dem Artikel von Johnson und Christy [48], während die Werte für Aluminium dem Buch von Palik [49] entnommen wurden. In dieser Arbeit wird ausschließlich mit monochromatischen Lasern im Dauerstrich-Betrieb gearbeitet, so dass sich alle Rechnungen stets auf die ortsabhängigen komplexen Amplituden der elektromagnetischen Felder mit der harmonischen Zeitabhängigkeit $\exp(-i\omega t)$ beziehen. Im Folgenden wird daher das Argument ω weggelassen.

Hier sei darauf hingewiesen, dass der zeitliche Fourierkoeffizient $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega)$ des elektrischen Feldes die Einheit $\frac{\text{V}}{\text{m}} \text{s}$ besitzt, während die hier benutzte komplexe

Amplitude des elektrischen Feldes eines zeitharmonischen Feldes $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ die normale Einheit $\frac{\text{V}}{\text{m}}$ des elektrischen Feldes hat.¹

2.1 Green-Dyadic

Zuerst soll auf das Konzept der Greenschen Funktion bzw. des Greenschen Tensors, dem sogenannten Green-Dyadic, eingegangen werden (siehe z. B. auch Abschn. 2.10 in [46]). Die Greensche Funktion ist die spezielle Lösung einer Differentialgleichung für eine punktförmige Inhomogenität. Mit Hilfe dieser Funktion lassen sich Lösungen für beliebige Inhomogenitäten berechnen. Die interessierende Differentialgleichung in der Elektrodynamik ist die Wellengleichung, die man aus den Maxwell-Gleichungen und den Materialgleichungen erhält:

$$\begin{aligned}\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega\mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}) \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) - k^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.5)$$

mit der Dispersionsrelation $k^2 = \varepsilon\omega^2/c^2$. Als Lösung für den Operator $\nabla \times \nabla \times \cdot - k^2 \cdot$ bei einer punktförmigen Störung am Ort \mathbf{r}_0 mit der Orientierung \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y bzw. \mathbf{e}_z entlang der Kartesischen Achsen, erhält man die vektoriellen Greenfunktionen \mathbf{G}_x , \mathbf{G}_y bzw. \mathbf{G}_z , die die Einheit $1/\text{m}$ besitzen:

$$\begin{aligned}\nabla \times \nabla \times \mathbf{G}_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) - k^2 \mathbf{G}_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) &= \mathbf{e}_x \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{G}_y(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) - k^2 \mathbf{G}_y(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) &= \mathbf{e}_y \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{G}_z(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) - k^2 \mathbf{G}_z(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) &= \mathbf{e}_z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0).\end{aligned}\quad (2.6)$$

Diese drei Gleichungen kann man auch in abkürzender Schreibweise in einer Gleichung für den Green-Dyadic $\vec{\vec{\mathbf{G}}} = (\mathbf{G}_x, \mathbf{G}_y, \mathbf{G}_z)$ zusammenfassen:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{\vec{\mathbf{G}}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) - k^2 \vec{\vec{\mathbf{G}}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \vec{\vec{\mathbf{I}}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0); \quad (2.7)$$

dabei bezeichnet $\vec{\vec{\mathbf{I}}}$ die Einheitsmatrix, \mathbf{r}_0 die Position der punktförmigen Quelle und \mathbf{r} den Beobachtungsort. Der Operator $\nabla \times \nabla \times \cdot$ wird auf jede Spalte von $\vec{\vec{\mathbf{G}}}$ einzeln angewandt. Im Tensor $\vec{\vec{\mathbf{G}}}$ steht somit in jeder Spalte die zu der entsprechend orientierten Störung zugehörige, vektorielle Greenfunktion. Da man jede Stromdichten-Verteilung aus punktförmigen Stromdichten zusammensetzen kann und diese wiederum an jedem Ort \mathbf{r}' als Linearkombination der Einheitsvektoren dargestellt werden können

$$\begin{aligned}\mathbf{j}(\mathbf{r}) &= \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3r' \\ &= \int_V [j_x(\mathbf{r}') \mathbf{e}_x + j_y(\mathbf{r}') \mathbf{e}_y + j_z(\mathbf{r}') \mathbf{e}_z] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3r',\end{aligned}\quad (2.8)$$

¹ Der Zusammenhang zwischen beiden ist über die ω -Integration der Diracschen Deltafunktion gegeben, wenn das Spektrum nur eine Frequenz enthält.

erhält man mit Hilfe des Green-Dyadics zu jeder beliebigen Stromdichten-Verteilung durch Einsetzen von (2.8) in (2.5) unter Berücksichtigung von (2.6) und Herausziehen des Operators vor das Integral die zugehörige Feldverteilung außerhalb des Volumens V , in dem sich die Stromverteilung befindet:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + i\omega\mu_0 \int_V \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3r' & \mathbf{r} \notin V \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \int_V \left[\nabla \times \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3r' & \mathbf{r} \notin V \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnen $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ und $\mathbf{H}_0(\mathbf{r})$ die Lösungen der zu (2.5) zugehörigen homogenen Differentialgleichungen mit $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$. Die Gleichungen (2.9) werden auch als Lippmann-Schwinger-Gleichungen bezeichnet.

Durch Diskretisierung dieser Integralgleichungen lassen sich verschiedene semi-analytische numerische Methoden entwickeln. Hier stellt sich die Frage, wie man die Stromdichteverteilung aufbauen muss, um eine selbstkonsistente Lösung für die Felder zu erhalten. In der in dieser Arbeit benutzten Methode unterteilt man das zu untersuchende Objekt in kleine würfelförmige Zellen mit der Dielektrizitätskonstanten des zu untersuchenden Materials. Diese Zellen werden zunächst durch das Feld \mathbf{E}_{ex} des anregenden Dipols polarisiert und dann durch einen Dipol in ihrem Mittelpunkt mit passendem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}_{\text{ex}}$ repräsentiert (siehe dazu auch Abschnitt 2.3.3). Die skalare Polarisierbarkeit α lässt sich dabei aus der Dielektrizitätskonstanten des Würfels ähnlich wie bei der Clausius-Mosotti-Formel berechnen (siehe dazu auch Abschnitt 4.4). Danach bestimmt man das Feld \mathbf{E}_{tot} aller Dipole nach (2.9) am Ort der ersten Zelle, ordnet ihr das neue Dipolmoment $\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}_{\text{tot}}$ zu und fährt dann mit der nächsten Zelle fort. Letztendlich erhält man die Felder in ausreichender Entfernung zum Objekt durch die Summe aller korrigierten Dipole des Objektes und des anregenden Dipols nach (2.9). Für eine genauere Beschreibung der numerischen Methode siehe [50, 40, 51].

2.2 Winkelspektrum des elektrischen Dipols

Plane Grenzflächen spielen in der Nahfeldoptik eine große Rolle, da die untersuchten Proben in der Regel auf dielektrischen Substraten präpariert werden. Beschichtet man diese mit Polymeren oder Metallfilmen, hat man es mit einem Mehrschichtsystem paralleler Grenzflächen zu tun. Zusätzlich bildet man diese orthogonal zur optischen Achse liegenden Ebenen wiederum mit Linsen in orthogonal zur optischen Achse liegende Ebenen ab. Daher bietet es sich an in einer solchen Ebene eine Fouriertransformation des elektrischen Feldes vorzunehmen (siehe auch Abschnitt 2.12 in [46]). Liege nun die optische Achse in z -Richtung, dann ergibt sich für das elektrische Feld in der xy -Ebene bei z folgendes Winkelspektrum, wobei

k_x und k_y reelle Wellenzahlen sind:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(x, y, z) &= \iint_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y \\ \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i[k_x x + k_y y]} dx dy.\end{aligned}\quad (2.10)$$

In einem Medium mit der Dielektrizitätsfunktion ε_1 muss der Wellenvektor \mathbf{k} die Dispersionsrelation $k^2 = \varepsilon_1 \omega^2 / c^2$ erfüllen. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Komponenten von \mathbf{k} :

$$k_z = \pm \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2} = \pm \sqrt{\varepsilon_1 \omega^2 / c^2 - k_x^2 - k_y^2}. \quad (2.11)$$

Damit lässt sich die Ausbreitung des Winkelspektrums des elektrischen Feldes, das sich in der xy -Ebene befindet, in z -Richtung berechnen:

$$\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z = 0) e^{\pm i k_z z}. \quad (2.12)$$

$e^{\pm i k_z z}$ wird auch als Feldpropagator des reziproken Raumes bezeichnet. Man erhält also die Feldverteilung $\mathbf{E}(x, y, z)$ in der xy -Ebene im Abstand z aus dem Winkelspektrum $\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z = 0)$ ¹ der xy -Ebene bei $z = 0$ wie folgt:

$$\boxed{\mathbf{E}(x, y, z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y]} e^{\pm i k_z z} dk_x dk_y} \quad (2.13)$$

Das Vorzeichen von k_z ergibt sich dabei aus den Randbedingungen in z -Richtung, z. B. der Position einer Strahlungsquelle oder eines streuenden Objektes relativ zur betrachteten xy -Ebene, und muss physikalisch sinnvoll gewählt werden.

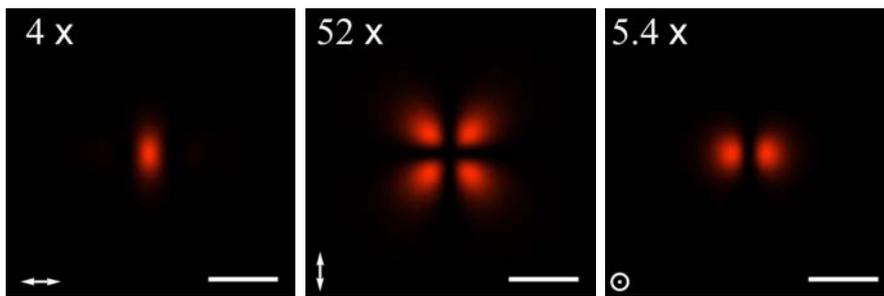
2.2.1 Elektrischer Dipol im homogenen Medium

Das elektrische Feld am Ort $\mathbf{r} = (x, y, z)$ eines Dipols, der sich im Ursprung befindet, mit dem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ ergibt sich in einem homogenen Medium mit der Dielektrizitätsfunktion ε_1 zu (Abschnitt 4.5.3 in [52])

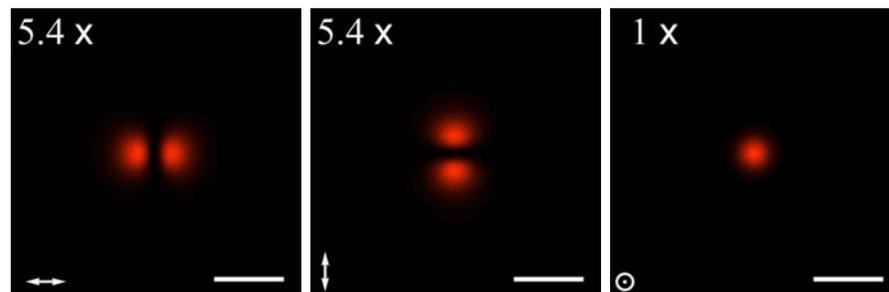
$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \frac{e^{ikr}}{r} \left[k^2 \left((\mathbf{n}_r \times \boldsymbol{\mu}) \times \mathbf{n}_r \right) + \left(\frac{1}{r} - ik \right) \frac{3\mathbf{n}_r (\mathbf{n}_r \cdot \boldsymbol{\mu}) - \boldsymbol{\mu}}{r} \right]. \quad (2.14)$$

Die sich aus (2.14) ergebende Intensitätsverteilung der Komponenten des elektrischen Feldes eines in x - bzw. z -Richtung orientierten Dipols in zwei unterschiedlichen xy -Ebenen unterhalb der Dipole ist in Abb. 2.2 dargestellt. Die Feldkomponente parallel zur Dipolachse besitzt die größte Intensität. Allerdings hat sie im Nahfeld ihren größten Wert in Richtung der Dipolachse, während sie im Fernfeld

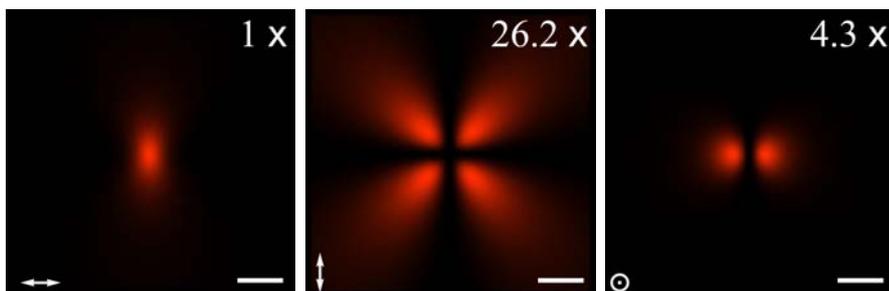
¹ $\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z)$ besitzt als zweidimensionaler räumlicher Fourierkoeffizient eines zeitharmonischen elektrischen Feldes die Einheit $\frac{\text{V}}{\text{m}} \text{m}^2$.



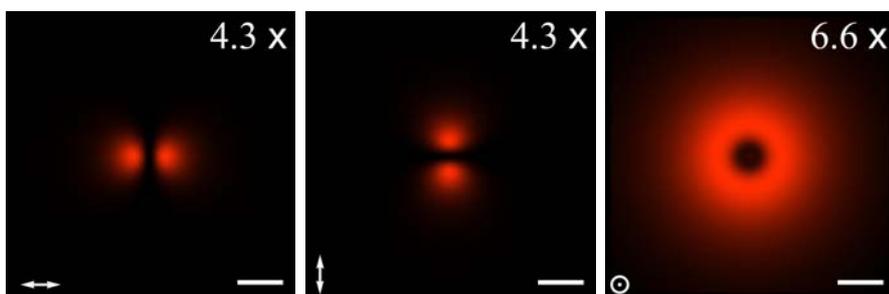
(a) 5 nm Abstand zu einem in x -Richtung orientierten Dipol. Skalierungsbalken: 5 nm.



(b) 5 nm Abstand zu einem in z -Richtung orientierten Dipol. Skalierungsbalken: 5 nm.



(c) 1000 nm Abstand zu einem in x -Richtung orientierten Dipol. Skalierungsbalken: 1000 nm.



(d) 1000 nm Abstand zu einem in z -Richtung orientierten Dipol. Skalierungsbalken: 1000 nm.

Abbildung 2.2: $|E_x(\mathbf{r})|^2$, $|E_y(\mathbf{r})|^2$ bzw. $|E_z(\mathbf{r})|^2$, angezeigt durch den Doppelpfeil unten links, in einer xy -Ebene unterhalb eines Dipols im Vakuum bei einer Vakuum-Wellenlänge von 633 nm. Die Faktoren geben an, um wie viel die jeweilige Intensität kleiner ist als die entsprechende Referenz des Nahfeldes ((a),(b)) bzw. Fernfeldes ((c),(d)), die den Faktor $1\times$ besitzt. Dabei ist die höchste Intensität des Nahfeldes 2.7×10^{10} -mal größer als die höchste des Fernfeldes.

orthogonal zur Dipolachse in Richtung des größten Energieflusses liegt, der durch den Poyntingvektor $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ beschrieben wird. D. h. in der Nahfeldoptik hat man die stärkste Wechselwirkung mit einem Dipol immer an Orten, die in der Verlängerung der Dipolachse liegen.

Das Winkelspektrum von (2.14) erhält man, wenn man die Weyl-Identität

$$\frac{e^{ikr}}{r} = \frac{e^{ik\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \frac{i}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i(k_x x + k_y y + k_z |z|)}}{k_z} dk_x dk_y, \quad (2.15)$$

mit deren Hilfe eine Kugelwelle in der Ebene z in ebene Wellen zerlegt wird, auf das Vektorpotential des Dipols im homogenen Medium anwendet (siehe z. B. [46, 53]).

Man erhält folgendes Winkelspektrum des Green-Dyadics für den Dipol, der sich am Ort $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ im homogenen Medium mit der relativen Dielektrizitätsfunktion ε_1 befindet:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(k_x, k_y; z, \mathbf{r}_0) &= \frac{i}{8\pi^2} \overleftrightarrow{\mathbf{M}} e^{-i(k_x x_0 + k_y y_0)} e^{ik_{1z}|z-z_0|} \\ \overleftrightarrow{\mathbf{M}} &= \frac{1}{k_1^2 k_{1z}} \begin{bmatrix} k_1^2 - k_x^2 & -k_x k_y & \mp k_x k_{1z} \\ -k_x k_y & k_1^2 - k_y^2 & \mp k_y k_{1z} \\ \mp k_x k_{1z} & \mp k_y k_{1z} & k_1^2 - k_{1z}^2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Dabei gilt das obere Vorzeichen für den Halbraum $z > z_0$ und das untere Vorzeichen für $z < z_0$. Wählt man in Gleichung (2.11) das positive Vorzeichen, d. h.

$$k_{1z} = \sqrt{k_1^2 - k_x^2 - k_y^2}, \quad (2.17)$$

so wählt der Betrag $|z - z_0|$ stets die korrekte Propagationsrichtung: Sich entfernend von der Quelle. Mit (2.16) ergibt sich nach der Lippmann-Schwinger-Gleichung (2.9) für das Winkelspektrum des elektrischen Feldes eines Dipols, der die Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega \boldsymbol{\mu} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ besitzt, in einem homogenen Medium:

$$\tilde{\mathbf{E}}_0(k_x, k_y; z) = \omega^2 \mu_0 \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(k_x, k_y; z, \mathbf{r}_0) \cdot \boldsymbol{\mu}. \quad (2.18)$$

2.2.2 Elektrischer Dipol über einer Grenzfläche

Da sich in der Nahfeldmikroskopie die zu untersuchenden Objekte so gut wie immer auf Trägersubstraten befinden, soll in diesem Abschnitt das Verhalten eines Dipol in der Nähe von planparallelen Grenzflächen untersucht werden (siehe dazu auch Kap. 10 in [46]). Das Reflexions- und Transmissionsverhalten elektromagnetischer ebener Wellen an einer Grenzfläche wird durch die Fresnelkoeffizienten

$$\begin{aligned} r^s(k_x, k_y) &= \frac{\mu_2 k_{1z} - \mu_1 k_{2z}}{\mu_2 k_{1z} + \mu_1 k_{2z}} & r^p(k_x, k_y) &= \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \\ t^s(k_x, k_y) &= \frac{2\mu_2 k_{1z}}{\mu_2 k_{1z} + \mu_1 k_{2z}} & t^p(k_x, k_y) &= \frac{2\varepsilon_2 k_{1z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \sqrt{\frac{\mu_2 \varepsilon_1}{\mu_1 \varepsilon_2}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

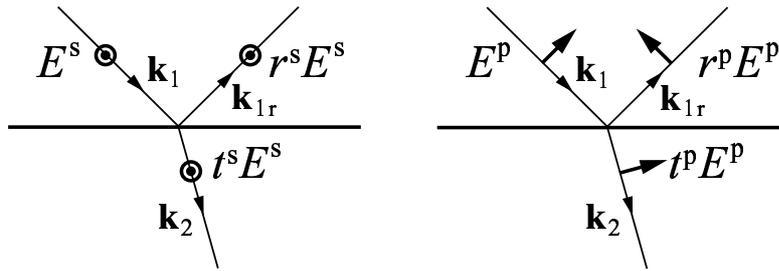


Abbildung 2.3: Die eingezeichneten elektrischen transmittierten und reflektierten Feldvektoren bei s- bzw. p-polarisierten einfallenden ebenen Wellen ergeben sich für positive Werte der Fresnelkoeffizienten (2.19).

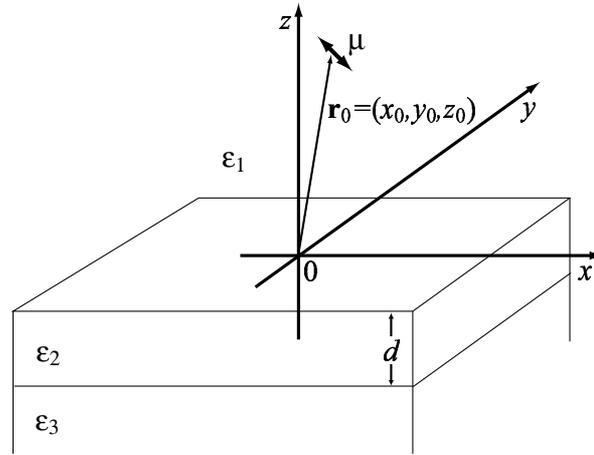


Abbildung 2.4: Der Dipol mit dem Dipolmoment μ befindet sich am Ort \mathbf{r}_0 über zwei planparallelen Grenzflächen im Medium mit der Dielektrizitätsfunktion ϵ_1 . Der Ursprung liegt in der Grenzfläche zwischen Medium 1 und 2. Das Medium 2 mit der Dielektrizitätsfunktion ϵ_2 besitzt die Dicke d , während Medium 1 und Medium 3 bis ins Unendliche ausgedehnt sind.

beschrieben. Dabei ergeben sich für positive Werte der Fresnel-Koeffizienten die in Abb. 2.3 eingezeichneten elektrischen Feldvektoren, die zu einfallenden ebenen Wellen gehören, die entweder senkrecht zur Einfallsebene (s-Polarisation) oder parallel zur Einfallsebene (p-Polarisation) polarisiert sind. Besteht das System aus mehreren parallelen Grenzflächen (Abb. 2.4), so lassen sich verallgemeinerte Fresnelkoeffizienten für das Mehrschichtsystem bestimmen. Für ein System mit zwei Grenzflächen erhält man:

$$\begin{aligned}
 r^{(p,s)} &= \frac{r_{1,2}^{(p,s)} + r_{2,3}^{(p,s)} \exp(2ik_{2z}d)}{1 + r_{1,2}^{(p,s)} r_{2,3}^{(p,s)} \exp(2ik_{2z}d)} \\
 t^{(p,s)} &= \frac{t_{1,2}^{(p,s)} t_{2,3}^{(p,s)} \exp(ik_{2z}d)}{1 + r_{1,2}^{(p,s)} r_{2,3}^{(p,s)} \exp(2ik_{2z}d)};
 \end{aligned}
 \tag{2.20}$$

d bezeichnet dabei die Dicke der mittleren Schicht, $r_{1,2}^{(p,s)}$ und $t_{1,2}^{(p,s)}$ sind die Fresnelkoeffizienten aus (2.19) für die Grenzfläche zwischen Medium 1 und Medium 2,

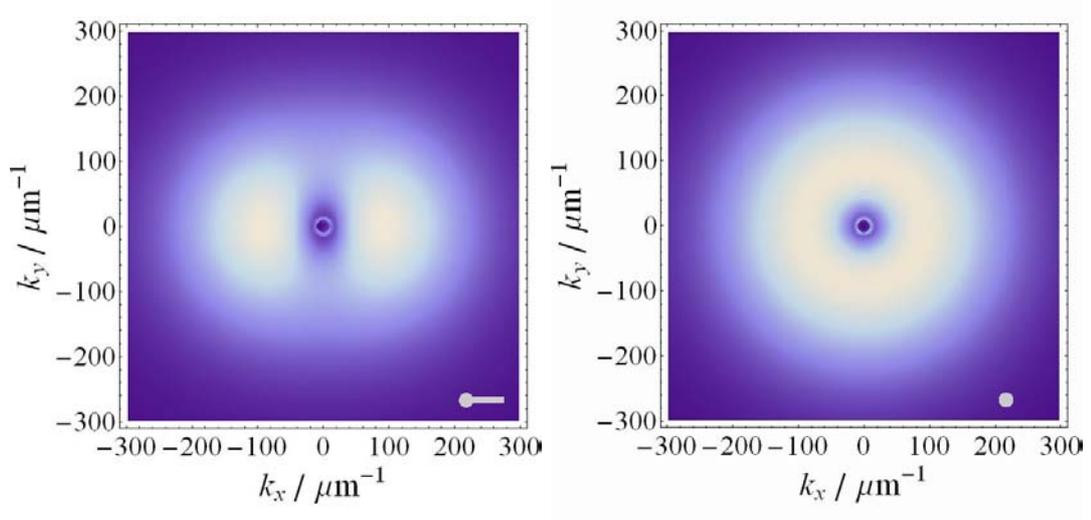


Abbildung 2.5: Spektrale Energiedichte $|\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z = -1 \text{ nm})|^2$ nach (2.25) 1 nm unterhalb der Glas-Luft-Grenzfläche für einen in xz -Richtung gekippten (links) bzw. in z -Richtung orientierten Dipol (rechts), wobei die Orientierung durch das Balkensymbol unten rechts gekennzeichnet ist. Der Dipol befindet sich 10 nm oberhalb der Grenzfläche in Luft. Der kleine innere hellere Ring um den Nullpunkt ergibt sich durch den Totalreflexionswinkel und die Wellenlänge in Glas.

$r_{2,3}^{(p,s)}$ und $t_{2,3}^{(p,s)}$ die für die Grenzfläche zwischen Medium 2 und Medium 3. Es ist zu beachten, dass man mit den verallgemeinerten Fresnelkoeffizienten nur die Felder außerhalb des Schichtsystems, also in den beiden äußeren unendlich ausgedehnten Halbräumen berechnen kann.

Um die Fresnelkoeffizienten für die Berechnung der Felder eines Dipols über einem Mehrschichtsystem benutzen zu können, muss das Winkelspektrum des Green-Dyadics des Dipols im homogenen Medium (2.16) noch in einen s- und einen p-polarisierten Anteil zerlegt werden:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{M}} &= [\vec{\mathbf{M}}^s + \vec{\mathbf{M}}^p] \\ \vec{\mathbf{M}}^s &= \frac{1}{k_{1z}(k_x^2 + k_y^2)} \begin{bmatrix} k_y^2 & -k_x k_y & 0 \\ -k_x k_y & k_x^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \vec{\mathbf{M}}^p &= \frac{1}{k_1^2(k_x^2 + k_y^2)} \begin{bmatrix} k_x^2 k_{1z} & k_x k_y k_{1z} & \mp k_x (k_x^2 + k_y^2) \\ k_x k_y k_{1z} & k_y^2 k_{1z} & \mp k_y (k_x^2 + k_y^2) \\ \mp k_x (k_x^2 + k_y^2) & \mp k_y (k_x^2 + k_y^2) & (k_x^2 + k_y^2)^2 / k_{1z} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Auch hier gilt das obere Vorzeichen für $z > z_0$ und das untere Vorzeichen für $z < z_0$. Anschließend müssen nur die sich aus den s- und p-Anteilen des Green-Dyadics (2.16) ergebenden ebenen Wellen in der Ebene $z = 0$ mit den entsprechenden Fresnelkoeffizienten multipliziert und der für den entsprechenden Halbraum passende Feldpropagator des reziproken Raumes hinzugefügt werden. Für das reflektierte

Feld erhält man auf diese Weise folgenden Green-Dyadic:

$$\begin{aligned}
 \vec{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(k_x, k_y; z, \mathbf{r}_0) &= \frac{i}{8\pi^2} \left[\vec{\mathbf{M}}_{\text{ref}}^{\text{s}} + \vec{\mathbf{M}}_{\text{ref}}^{\text{p}} \right] e^{-i(k_x x_0 + k_y y_0 - k_{1z} z_0)} e^{ik_{1z} z} \\
 \vec{\mathbf{M}}_{\text{ref}}^{\text{s}} &= \frac{r^{\text{s}}(k_x, k_y)}{k_{1z}(k_x^2 + k_y^2)} \begin{bmatrix} k_y^2 & -k_x k_y & 0 \\ -k_x k_y & k_x^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 \vec{\mathbf{M}}_{\text{ref}}^{\text{p}} &= \frac{-r^{\text{p}}(k_x, k_y)}{k_1^2(k_x^2 + k_y^2)} \begin{bmatrix} k_x^2 k_{1z} & k_x k_y k_{1z} & k_x(k_x^2 + k_y^2) \\ k_x k_y k_{1z} & k_y^2 k_{1z} & k_y(k_x^2 + k_y^2) \\ -k_x(k_x^2 + k_y^2) & -k_y(k_x^2 + k_y^2) & -(k_x^2 + k_y^2)^2/k_{1z} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Da sich unsere Grenzfläche zwischen Medium 1 und Medium 2 definitionsgemäß bei $z = 0 < z_0$ befindet und der reflektierte Anteil nur für $z \geq 0$ gilt, ergibt sich die korrekte Propagationsrichtung der reflektierten Felder für den Feldpropagator $e^{ik_{1z} z}$ bei positiver Vorzeichenwahl für k_{1z} in (2.11). Für das Winkelspektrum des reflektierten elektrischen Feldes eines Dipols mit der Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega \boldsymbol{\mu} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ ergibt sich nach (2.9) somit:

$$\vec{\mathbf{E}}_{\text{ref}}(k_x, k_y; z) = \omega^2 \mu_0 \vec{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(k_x, k_y; z, \mathbf{r}_0) \cdot \boldsymbol{\mu}. \tag{2.23}$$

Ebenso ergibt sich für den Green-Dyadic des transmittierten Feldes:

$$\begin{aligned}
 \vec{\mathbf{G}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; z, \mathbf{r}_0) &= \frac{i}{8\pi^2} \left[\vec{\mathbf{M}}_{\text{tra}}^{\text{s}} + \vec{\mathbf{M}}_{\text{tra}}^{\text{p}} \right] e^{-i(k_x x_0 + k_y y_0 - k_{1z} z_0)} e^{-ik_{3z}(z+d)} \\
 \vec{\mathbf{M}}_{\text{tra}}^{\text{s}} &= \frac{t^{\text{s}}(k_x, k_y)}{k_{1z}(k_x^2 + k_y^2)} \begin{bmatrix} k_y^2 & -k_x k_y & 0 \\ -k_x k_y & k_x^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 \vec{\mathbf{M}}_{\text{tra}}^{\text{p}} &= \frac{t^{\text{p}}(k_x, k_y)}{k_1 k_3 (k_x^2 + k_y^2)} \begin{bmatrix} k_x^2 k_{3z} & k_x k_y k_{3z} & k_x(k_x^2 + k_y^2) k_{3z}/k_{1z} \\ k_x k_y k_{3z} & k_y^2 k_{3z} & k_y(k_x^2 + k_y^2) k_{3z}/k_{1z} \\ k_x(k_x^2 + k_y^2) & k_y(k_x^2 + k_y^2) & (k_x^2 + k_y^2)^2/k_{1z} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Dabei ist k_3 die Wellenzahl im Medium 3 mit der zugehörigen z -Komponente $k_{3z} = \sqrt{k_3^2 - k_x^2 - k_y^2}$. Beachtet man zusätzlich, dass die Felder nur für z -Werte berechnet werden können, die außerhalb der mittleren Schicht mit der Dicke d liegen, so liefert der Feldpropagator $e^{-ik_{3z}(z+d)}$ die korrekte Ausbreitungsrichtung der ins Medium 3 transmittierten Felder für $z \leq -d$. Für das Winkelspektrum des transmittierten elektrischen Feldes eines Dipols mit der Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega \boldsymbol{\mu} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ ergibt sich nach (2.9) damit:

$$\vec{\mathbf{E}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; z) = \omega^2 \mu_0 \vec{\mathbf{G}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; z, \mathbf{r}_0) \cdot \boldsymbol{\mu}. \tag{2.25}$$

Addiert man zum reflektierten Feld noch die Abstrahlung des Dipols im homogenen Medium (2.18), so erhält man die Winkelspektren der elektrischen Felder in den

beiden Halbräumen:

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\uparrow}(k_x, k_y; z) = \tilde{\mathbf{E}}_0(k_x, k_y; z) + \tilde{\mathbf{E}}_{\text{ref}}(k_x, k_y; z) \quad \text{für } z \geq 0 \quad (2.26)$$

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\downarrow}(k_x, k_y; z) = \tilde{\mathbf{E}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; z) \quad \text{für } z \leq -d. \quad (2.27)$$

In Abb. 2.5 ist die spektrale Energiedichte nach (2.25) 1 nm unterhalb der Luft-Glas-Grenzfläche verschieden zur Oberfläche orientierter Dipole dargestellt, die sich 10 nm oberhalb der Grenzfläche im mit Luft gefüllten Halbraum befinden. Der innere helle Ring um den Nullpunkt ergibt sich aus den \mathbf{k} -Vektoren, deren Betrag zwischen der Wellenzahl in Luft ($k_0 = 9.93 \mu\text{m}^{-1}$) und der Wellenzahl in Glas ($k_{\text{Glas}} = 14.89 \mu\text{m}^{-1}$) liegt, d. h. $k_0 < \sqrt{k_x^2 + k_y^2} < k_{\text{Glas}}$. Alle \mathbf{k} -Vektoren, deren Betrag außerhalb des Ringes liegt, gehören zu den Nahfeldern des Dipols und können nicht ins Glas abstrahlen. Diese sind in der Nahfeldmikroskopie für die hohe Auflösung verantwortlich (siehe Kap. 3).

2.2.3 Winkelspektrum und Fernfeld

Da man im Experiment nur die propagierenden Anteile des Lichts aufsammeln kann, soll in diesem Abschnitt das Fernfeld im Ortsraum nach (2.13) berechnet werden (siehe dazu auch Abschnitt 3.4 in [46]). Mit dem Ortseinheitsvektor

$$\mathbf{n}_r = (n_x, n_y, n_z) = \left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r} \right) = \frac{\mathbf{r}}{r} \quad \text{mit } r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.28)$$

und unter Vernachlässigung der evaneszenten Felder, erhält man für das elektrische Feld, weit entfernt von der betrachteten Ebene bei $z = 0$

$$\mathbf{E}_{\infty}(\mathbf{r}) = \lim_{kr \rightarrow \infty} \iint_{(k_x^2 + k_y^2 \leq k^2)} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{ikr \left[\frac{k_x}{k} n_x + \frac{k_y}{k} n_y \pm \frac{k_z}{k} n_z \right]} dk_x dk_y, \quad (2.29)$$

wobei k die Wellenzahl im Dielektrikum ist, das den betrachteten Halbraum ausfüllt. Dieses Integral kann nach der Methode der stationären Phase gelöst werden. Dazu sei angemerkt, dass im Fall einer Summe von Deltafunktionen (diskrete Summe ebener Wellen) das Integral (2.13) direkt gelöst werden muss, da dann das hier verwendete Integrationsverfahren nicht mehr anwendbar ist. Aus (2.29) erhält man mit (2.28) für das elektrische Fernfeld:

$$\mathbf{E}_{\infty}(\mathbf{r}) = -2\pi i k n_z \tilde{\mathbf{E}}(k n_x, k n_y; 0) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{mit } n_z = \sqrt{1 - n_x^2 - n_y^2}. \quad (2.30)$$

Mit $\mathbf{k} = k \mathbf{n}_r$ kann man auch schreiben:

$$\mathbf{E}_{\infty}(k_x, k_y; r) = -2\pi i k_z \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{mit } k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}. \quad (2.31)$$

Für den zeitgemittelten Poyntingvektor für harmonisch zeitabhängige Felder

$$\bar{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{E}(\mathbf{r}) \times \mathbf{H}^*(\mathbf{r})\} \quad (2.32)$$

erhält man mit (2.30) im Fernfeld in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε und der zugehörigen Wellenzahl k :

$$\bar{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{n}_r = \frac{2\pi^2 k^2 n_z^2}{r^2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} \left| \tilde{\mathbf{E}}(k n_x, k n_y; 0) \right|^2 \mathbf{n}_r. \quad (2.33)$$

Damit ergibt sich folgender wichtiger Zusammenhang zwischen dem Winkelspektrum der Ebene bei $z = 0$ und dem zeitgemittelten Poyntingvektor:

$$\boxed{\bar{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi^2 k_z^2}{r^2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} \left| \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) \right|^2 \mathbf{n}_r} \quad (2.34)$$

Dies ermöglicht einen einfachen experimentellen Zugang zum Winkelspektrum (Abschn. 6.2). Denn bekanntlich kann man mit einer Linse das Beugungsbild im Unendlichen ins Endliche, nämlich in die Brennsphäre der Linse holen, in der alle ebenen Wellen, die aus der gleichen Richtung kommen, in einem Punkt fokussiert werden. Eine Linse führt damit eine Transformation der Winkel des einfallenden Lichtes in Orte in der Brennsphäre durch. Das Linsensystem des Mikroskops transformiert das komplette Winkelspektrum auf kleinere Winkel, so dass die paraxiale Näherung verwendet werden kann, d. h. die Brennsphäre am Ausgang des Mikroskops kann durch die Brennebene ersetzt werden, in der man einen planaren Detektor, z. B. einen CCD-Chip, platzieren kann. Da die äußere Begrenzung des gemessenen Winkelspektrums durch die Numerische Apertur des verwendeten Objektivs gegeben ist und weiterhin bei Messungen an einem Deckglas der Winkel der Totalreflexion bekannt ist, lässt sich das gemessene Winkelspektrum auf die ursprünglichen lateralen Wellenzahlen kalibrieren.

2.3 Leistung eines Dipols

In diesem Abschnitt wird eine Betrachtung der zeitlich gemittelten Leistungen durchgeführt. Bisher wurde stets ein konstantes Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ angenommen, ohne zu berücksichtigen, welche Leistung dazu benötigt wird, das Dipolmoment auch bei Veränderung der Umgebung konstant zu halten. Jedoch wirken die vom Dipol abgestrahlten Felder, nachdem sie in seiner Umgebung gestreut werden, auch wieder auf ihn zurück. Die zeitlich gemittelten Leistungen sind durch den Poyntingschen Satz für Felder mit harmonischer Zeitabhängigkeit verknüpft (siehe dazu auch Abschnitt 6.9 in [54]):

$$\oint_{A(V)} \bar{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{f} + 2\omega \int_V (\bar{w}_e(\mathbf{r}) + \bar{w}_m(\mathbf{r})) \, d^3r = -\frac{1}{2} \int_V \operatorname{Re}\{\mathbf{j}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})\} \, d^3r \quad (2.35)$$

mit den zeitgemittelten Größen bei harmonischer Zeitabhängigkeit

$$\bar{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*\} \quad (2.36)$$

$$\bar{w}_e = \frac{1}{4} \operatorname{Re}\{i\mathbf{D}^* \cdot \mathbf{E}\} = \frac{1}{4} \operatorname{Im}\{\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}^*\} \quad (2.37)$$

$$\bar{w}_m = \frac{1}{4} \operatorname{Re}\{i\mathbf{B}^* \cdot \mathbf{H}\} = \frac{1}{4} \operatorname{Im}\{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}^*\} \quad (2.38)$$

und der extern getriebenen, d. h. von den im Volumen herrschenden Feldern unbeeinflussten Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. Im Folgenden werden die einzelnen Leistungen untersucht und mit den im vorherigen Abschnitt berechneten Greenfunktionen verknüpft.

2.3.1 Dissipierte Leistung

Das Volumen V enthalte nun die Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ externer Quellen, so gilt für die dort zeitlich gemittelte dissipierte Leistung bei harmonischer Zeitabhängigkeit:

$$P_{\text{diss}} = -\frac{1}{2} \int_V \operatorname{Re}\{\mathbf{j}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})\} d^3r. \quad (2.39)$$

Diese ist nach dem Poyntingschen Satz (2.35) gleich der Summe der durch die Oberfläche $A(V)$ des Volumens V abgestrahlten Leistung und der im Volumen V absorbierten Leistung. Im Falle nicht-absorbierender Materialien im Volumen V sind die zeitlich gemittelte magnetische Feldenergiedichte \bar{w}_m und die zeitlich gemittelte elektrische Feldenergiedichte \bar{w}_e gleich Null. Dann entspricht die bei den Quellen dissipierte Leistung der abgestrahlten Leistung aus dem betrachteten Volumen V . Die hier verwendete externe Stromquelle ist ein Dipol mit Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ am Ort \mathbf{r}_0 mit der Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega\boldsymbol{\mu}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$, umgeben von einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε_1 . Für diesen ergibt sich die folgende am Ort \mathbf{r}_0 gemittelte dissipierte Leistung:

$$P_{\text{diss}} = \frac{\omega}{2} \operatorname{Im}\{\boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)\}. \quad (2.40)$$

Dabei kann man das elektrische Feld in den Anteil $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)$ zerlegen, der durch den Dipol im homogenen Medium erzeugt wird und in den Anteil $\mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0)$, der das an der Umgebung zum Ort des Dipols zurückgestreute elektrische Feld beschreibt:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0). \quad (2.41)$$

Damit ergibt sich für die dissipierte Leistung P_{diss} :

$$P_{\text{diss}} = \underbrace{\frac{\omega}{2} \operatorname{Im}\{\boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)\}}_{=P_0} + \frac{\omega}{2} \operatorname{Im}\{\boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0)\}. \quad (2.42)$$

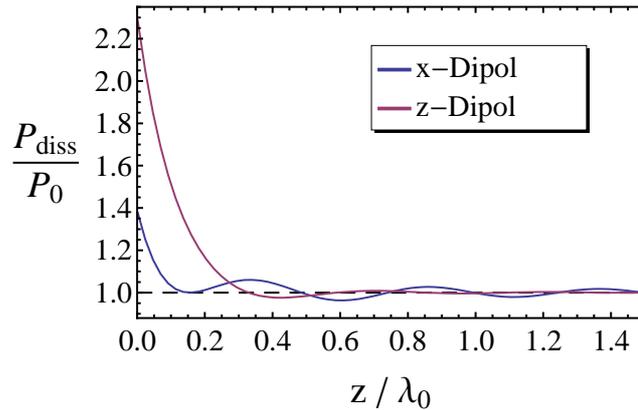


Abbildung 2.6: Normierte dissipierte Leistung nach (2.46) eines parallel (blau) bzw. senkrecht (violett) zur Luft-Glas-Grenzfläche orientierten Dipols in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche in Einheiten der Vakuum-Wellenlänge λ_0 .

Betrachtet man im homogenen Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε_1 speziell $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{e}_z$, so kann P_0 berechnet werden, indem man die Exponentialfunktion in (2.14) durch eine Taylorreihe ersetzt und anschließend den Grenzübergang für $r \rightarrow 0$ entlang der z -Achse, d. h. $\mathbf{n}_r = \mathbf{e}_z$, durchführt. Übrig bleibt die dissipierte Leistung des Dipols im homogenen Medium mit Brechungsindex $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$:

$$P_0 = \frac{n_1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\omega^4}{3c^3} |\boldsymbol{\mu}|^2 = \frac{\omega}{12\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1^3 |\boldsymbol{\mu}|^2. \quad (2.43)$$

Normiert man nun die dissipierte Leistung P_{diss} aus (2.42) auf P_0 aus (2.43), so erhält man:

$$\frac{P_{\text{diss}}}{P_0} = 1 + \frac{6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1}{|\boldsymbol{\mu}|^2} \frac{1}{k_1^3} \text{Im}\{\boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0)\}. \quad (2.44)$$

Im Falle planparalleler Grenzflächen entspricht das gestreute Feld $\mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0)$ dem reflektierten Feld $\mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r}_0)$. Dieses elektrische Feld lässt sich mit Hilfe von (2.23) und der Rücktransformation in den Ortsraum (2.13) durch den Green-Dyadic (2.22) darstellen. Transformiert man diesen in Polarkoordinaten

$$k_x = k_\rho \cos \phi \quad k_y = k_\rho \sin \phi \quad dk_x dk_y = k_\rho dk_\rho d\phi, \quad (2.45)$$

so kann man den Greenschen Tensor im Ortsraum am Ort \mathbf{r}_0 des Dipols durch ein einfaches Integral über eine einzige Variable darstellen, was aus numerischer Sicht einen großen Vorteil bedeutet:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) = \frac{i}{8\pi k_1^2} \int_0^\infty \frac{k_\rho}{k_{1z}} \begin{bmatrix} k_1^2 r^s - k_{1z}^2 r^p & 0 & 0 \\ 0 & k_1^2 r^s - k_{1z}^2 r^p & 0 \\ 0 & 0 & 2k_\rho^2 r^p \end{bmatrix} e^{2ik_{1z}z_0} dk_\rho.$$

Daraus ergibt sich für die auf den Dipol im homogenen Medium (2.43) normierte dissipierte Leistung eines Systems planparalleler Grenzflächen:

$$\boxed{\frac{P_{\text{diss}}}{P_0} = 1 + \frac{6\pi}{k_1} \operatorname{Im}\left\{\mathbf{n}_\mu \cdot \left[\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{n}_\mu\right]\right\}} \quad (2.46)$$

\mathbf{n}_μ bezeichnet dabei den Einheitsvektor in Richtung des Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}$. Die Abhängigkeit der normierten dissipierten Leistung vom Abstand zu einer Glasoberfläche nach (2.46) ist in Abb. 2.6 dargestellt. Bei Entfernungen von größer als etwa einer viertel Wellenlänge erkennt man, dass der Dipol mit seinem reflektierten Fernfeld wechselwirkt (Oszillationen). Bei kleinen Abständen zwischen Dipol und Grenzfläche werden die nicht-strahlenden Nahfelder in Luft in strahlende Felder in Glas umgewandelt, was zu einer erhöhten Dissipation am Ort des Dipols führt.

Bisher wurde das Dipolmoment konstant gehalten und die Veränderung der Leistung betrachtet. Unter der Annahme, dass nun die Leistung, die der Dipol abgeben kann, konstant ist, muss das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{neu}}$ in veränderter inhomogener Umgebung mit Hilfe von (2.44) bzw. im Fall planparalleler Grenzflächen mit (2.46) angepasst werden, wenn $\boldsymbol{\mu}$ das Dipolmoment in der homogenen Umgebung mit der Dielektrizitätskonstanten ε_1 ist:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{neu}} = \boldsymbol{\mu} \sqrt{\frac{P_0(\boldsymbol{\mu})}{P_{\text{diss}}(\boldsymbol{\mu})}}. \quad (2.47)$$

2.3.2 Abgestrahlte Leistung

Zur Berechnung der mittleren abgestrahlten Leistung eines Dipols wird der Poyntingvektor über eine den Dipol umschließende Oberfläche integriert:

$$P_s = \oint_A \bar{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{f}. \quad (2.48)$$

Hier gibt es zwei Möglichkeiten die umschließende Oberfläche zu wählen:

- Die Oberfläche umschließt nur den Dipol. Alle absorbierenden Raumbereiche liegen außerhalb des umschlossenen Volumens. Dann erhält man die gesamte Leistung, die ins System gepumpt wird bzw. am Ort des Dipols dissipiert wird. Diese kann auch, wie schon im vorherigen Abschnitt 2.3.1 beschrieben, berechnet werden.
- Die umschließende Oberfläche ist so groß gewählt, dass in dem umschlossenen Volumen jegliche in diesem System mögliche Absorption stattfindet. In diesem Fall erhält man die Leistung, die ins Unendliche abgestrahlt wird, wo sich aus theoretischer Sicht die Detektoren befinden.

In diesem Abschnitt ist der zweite Fall von Interesse. Um die ins Unendliche abgestrahlte Leistung zu berechnen, wird der Poyntingvektor über zwei ausreichend

große Halbkugeloberflächen integriert. Für die Wahl des korrekten Poyntingvektors im jeweiligen Halbraum, muss der Nullpunkt in (2.34), der hier dem Mittelpunkt der jeweiligen Integrationshalbkugel entspricht, so gewählt werden, dass das korrekte in den jeweils betrachteten Halbraum ins Unendliche propagierende Winkelspektrum $\tilde{\mathbf{E}}_{\uparrow,\downarrow}$ benutzt wird. Ansonsten spielt die genaue Wahl des Mittelpunktes keine Rolle, da nur über propagierende Anteile integriert wird. Für ein Kugelflächelement auf einer Kugel mit dem Radius r gilt in kartesischen Koordinaten:

$$d\mathbf{f} = \mathbf{n}_r \frac{r}{z} dx dy. \quad (2.49)$$

Liege nun der Mittelpunkt der Kugel bei $(0, 0, z_{\uparrow})$ für den oberen Halbraum bzw. bei $(0, 0, z_{\downarrow})$ für den unteren Halbraum, so erhält man für die in einen Halbraum abgestrahlte Leistung P_{\uparrow} bzw. P_{\downarrow} :

$$\begin{aligned} P_{\uparrow,\downarrow} &= 2\pi^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} \iint_{(x^2+y^2) \leq r^2} \frac{k^2 \left(\frac{z}{r}\right)^2}{r^2} \left| \tilde{\mathbf{E}}_{\uparrow,\downarrow} \left(k \frac{x}{r}, k \frac{y}{r}; z_{\uparrow,\downarrow}\right) \right|^2 \mathbf{n}_r \cdot \mathbf{n}_r \frac{r}{z} dx dy \\ &= 2\pi^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} \iint_{(n_x^2+n_y^2) \leq 1} k^2 n_z \left| \tilde{\mathbf{E}}_{\uparrow,\downarrow}(k n_x, k n_y; z_{\uparrow,\downarrow}) \right|^2 dn_x dn_y \\ &= 2\pi^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} \iint_{(k_x^2+k_y^2) \leq k^2} \frac{k_z}{k} \left| \tilde{\mathbf{E}}_{\uparrow,\downarrow}(k_x, k_y; z_{\uparrow,\downarrow}) \right|^2 dk_x dk_y. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Dabei wurden die folgenden abkürzenden Schreibweisen verwendet:

$$z = \sqrt{r^2 - x^2 - y^2} \quad n_z = \sqrt{1 - n_x^2 - n_y^2} \quad k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}, \quad (2.51)$$

wobei k die Wellenzahl in dem Dielektrikum ist, das den jeweiligen Halbraum ausfüllt.

Im Fall eines Dipols im Abstand $z_0 \geq 0$ über einem mehrschichtigen System planparalleler Grenzflächen der Gesamtdicke d , die durch die verallgemeinerten Fresnelkoeffizienten repräsentiert werden, gilt $z_{\uparrow} \geq z_0$ und $z_{\downarrow} \leq -d$ und es ergibt sich mit den Greenschen Tensoren aus (2.16), (2.22) und (2.24) für die reflektierte, transmittierte bzw. insgesamt abgestrahlte Leistung:

$$\boxed{\begin{aligned} P_{\text{ref}} &= \frac{2\pi^2 \omega^3 |\boldsymbol{\mu}|^2}{\varepsilon_0 c^2} \iint_{(k_x^2+k_y^2) \leq k_1^2} k_{1z} \left| \left[\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_0(k_x, k_y; z_{\uparrow}) + \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(k_x, k_y; z_{\uparrow}) \right] \cdot \mathbf{n}_{\mu} \right|^2 dk_x dk_y \\ P_{\text{tra}} &= \frac{2\pi^2 \omega^3 |\boldsymbol{\mu}|^2}{\varepsilon_0 c^2} \iint_{(k_x^2+k_y^2) \leq k_n^2} k_{nz} \left| \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; z_{\downarrow}) \cdot \mathbf{n}_{\mu} \right|^2 dk_x dk_y \\ P_s &= P_{\text{ref}} + P_{\text{tra}} \end{aligned}} \quad (2.52)$$

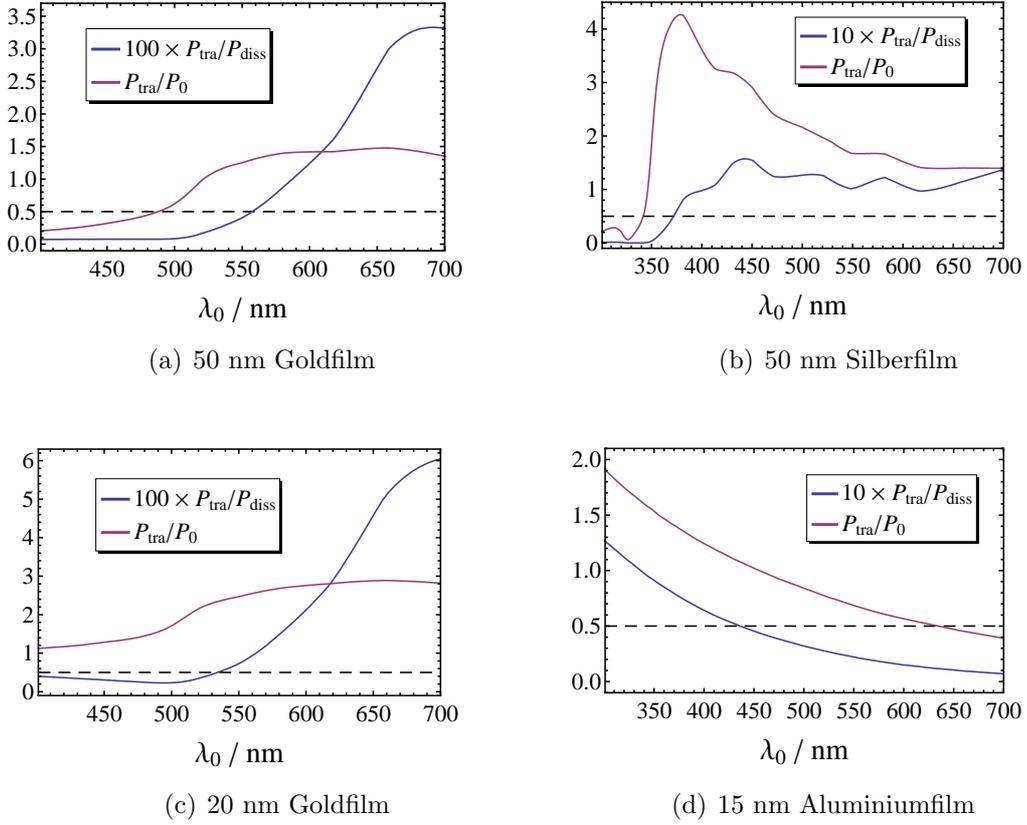


Abbildung 2.7: Vergleich zwischen der normierten in den unteren Halbraum abgestrahlten Leistung eines Dipols mit konstantem Dipolmoment $P_{\text{tra}}(\boldsymbol{\mu})/P_0(\boldsymbol{\mu})$ nach (2.54) (violett) und eines Dipols mit konstanter Leistung $P_{\text{tra}}(\boldsymbol{\mu}_{\text{neu}})/P_0(\boldsymbol{\mu})$ nach (2.55) (blau) in Abhängigkeit von der Vakuum-Wellenlänge λ_0 5 nm über verschiedenen Metallfilmen auf einem Glassubstrat. Die normierten Werte für einen Dipol konstanter Leistung liegen definitionsgemäß immer unterhalb des Werts von 0.5 für einen Dipol im homogenen Medium.

Für einen Dipol im homogenen Medium mit Brechungsindex n_1 bzw. Dielektrizitätskonstanten ε_1 und Wellenzahl $k_1 = n_1 \omega/c$ erhält man durch Integration¹ von (2.52) mit (2.16):

$$P_0 = \frac{n_1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\omega^4}{3c^3} |\boldsymbol{\mu}|^2 = \frac{\omega}{12\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1^3 |\boldsymbol{\mu}|^2. \quad (2.53)$$

Dies ist natürlich das gleiche Ergebnis wie in (2.43), da bei einem Dipol, der sich in einem verlustfreien Medium befindet, die komplette dissipierte Leistung am Ort des Dipols in Strahlung ins Unendliche umgewandelt wird. Normierung auf diese

¹ Benutze die Polarkoordinaten (2.45) und $\int_0^1 \frac{x^3}{\sqrt{1-x^2}} dx = \frac{2}{3}$.

Leistung P_0 liefert:

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{P_{\text{ref}}}{P_0} &= \frac{6\pi}{k_1} 4\pi^2 \iint_{(k_x^2+k_y^2)\leq k_1^2} k_{1z} \left| \left[\vec{\mathbf{G}}_0(k_x, k_y; z_\uparrow) + \vec{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(k_x, k_y; z_\uparrow) \right] \cdot \mathbf{n}_\mu \right|^2 dk_x dk_y \\ \frac{P_{\text{tra}}}{P_0} &= \frac{6\pi}{k_1} 4\pi^2 \iint_{(k_x^2+k_y^2)\leq k_n^2} k_{nz} \left| \vec{\mathbf{G}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; z_\downarrow) \cdot \mathbf{n}_\mu \right|^2 dk_x dk_y \end{aligned}} \quad (2.54)$$

Bisher wurde die Veränderung der Abstrahlung bei geänderter Umgebung unter der Annahme eines konstanten Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ betrachtet. Liefert der Dipol in allen Umgebungen stets dieselbe konstante Leistung $P_0(\boldsymbol{\mu})$, so muss die abgestrahlte Leistung mit dem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{neu}}$ aus (2.47) berechnet werden:

$$\frac{P_s(\boldsymbol{\mu}_{\text{neu}})}{P_0(\boldsymbol{\mu})} = \frac{P_s(\boldsymbol{\mu})/P_0(\boldsymbol{\mu})}{P_{\text{diss}}(\boldsymbol{\mu})/P_0(\boldsymbol{\mu})} = \frac{P_s(\boldsymbol{\mu})}{P_{\text{diss}}(\boldsymbol{\mu})}. \quad (2.55)$$

Abb. 2.7 zeigt den Vergleich zwischen der abgestrahlten Leistung eines Dipols mit konstantem Dipolmoment und einem Dipol mit konstanter Leistung.

2.3.3 Absorbierte Leistung

Die absorbierte Leistung im System, das als externe mit ω oszillierende Quelle den Dipol am Ort \mathbf{r}_0 mit dem konstanten Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ enthält, ist durch den zweiten Term im Poyntingschen Satz (2.35) bzw. durch die Differenz der in den beiden vorherigen Abschnitten berechneten Leistungen P_{diss} und P_s gegeben. Im Falle nicht-magnetischer Materialien gilt:

$$P_{\text{abs}} = \frac{\varepsilon_0 \omega}{2} \int_V \text{Im}\{\varepsilon(\mathbf{r})\} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d^3r = P_{\text{diss}} - P_s. \quad (2.56)$$

Am Ort \mathbf{r}_0 des Dipols wird keine Leistung absorbiert. Hier wird lediglich Leistung ins System gepumpt, die dann ins Unendliche abgestrahlt oder, wie durch Gleichung (2.56) beschrieben, in den verlustbehafteten Materialien des Systems absorbiert wird.

Häufig repräsentiert der Dipol allerdings ein System am Ort \mathbf{r}_0 , das vom elektrischen Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ angeregt werden kann, z. B. ein Metallpartikel oder ein Molekül. In diesem Fall tritt der Dipol nicht mehr als externe Quelle auf der rechten Seite von (2.35) auf und ihm wird eine Polarisierbarkeit $\vec{\boldsymbol{\alpha}}$ zugeordnet. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem lokalen anregende Feld und dem daraus resultierenden Dipolmoment:

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) = \vec{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0). \quad (2.57)$$

Daraus ergibt sich das folgende Depolarisationsfeld in der Umgebung des Dipols:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \vec{\alpha}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.58)$$

Setzt man dieses in die elektrische Feldenergiedichte (2.37) ein, so ergibt sich mit (2.35) die absorbierte Leistung in einem Volumen, das nur den Dipol enthält:

$$P_{\text{abs}} = 2\omega \int_V \bar{w}_e(\mathbf{r}_0) d^3r = \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\mathbf{n}_E \cdot [\vec{\alpha}(\omega) \cdot \mathbf{n}_E]\} |\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)|^2 \quad (2.59)$$

Dabei ist \mathbf{n}_E der Einheitsvektor des am Ort \mathbf{r}_0 herrschenden elektrischen Feldes. Den Absorptionsquerschnitt erhält man, indem die absorbierte Leistung durch die Intensität I_{ex} einer anregenden ebenen Welle dividiert wird:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{I_{\text{ex}}}. \quad (2.60)$$

Für jedes zu beschreibende System muss ein geeignetes Modell für die Polarisierbarkeit gefunden werden. Eine skalare Polarisierbarkeit wird zum Beispiel zur Beschreibung eines kugelförmigen Metallpartikels benutzt und wird in Abschnitt 4.4 behandelt, während ein Molekül häufig durch einen Dipol angenähert werden kann, der nur in Richtung seiner raumfesten Achse \mathbf{n}_μ polarisierbar ist:

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) = \alpha(\omega) [\mathbf{n}_\mu \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)] \cdot \mathbf{n}_\mu \quad (2.61)$$

In diesem Fall ergibt sich die absorbierte Leistung (siehe auch Abschnitt 9.3 in [46]) zu

$$P_{\text{abs}} = \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\alpha(\omega)\} |\mathbf{n}_\mu \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)|^2. \quad (2.62)$$

Die verschiedenen elektronischen Übergänge in einem Molekül können beispielsweise berücksichtigt werden, indem man die Frequenzabhängigkeit durch eine Summe von passenden Lorentz-Kurven modelliert. Zur Beschreibung der Fluoreszenz muss man berücksichtigen, dass verschiedene Übergänge für Absorption und Emission verantwortlich sind. Hinzu kommt, dass der Transfer zwischen diesen beiden unbeeinflusst von den umgebenden elektromagnetischen Feldern stattfindet, so dass meist der Einfluss der Umgebung auf den emittierenden Zustand die entscheidende Rolle spielt (siehe Abschn. 2.4). Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass die Absorption im Falle hoher Feldstärken aufgrund induzierter Emission reduziert wird, so dass die Polarisierbarkeit auch abhängig von der umgebenden Feldstärke wird.

Korrektur im homogenen Medium

Soll mit dem Dipol auch Rayleigh-Streuung beschrieben werden, was insbesondere für schwingende Ladungsverteilungen wie z. B. Elektronen in kleinen Metallpartikeln (Abschn. 4.4) interessant ist, so muss berücksichtigt werden, dass der

angeregte Dipol als Strahlungsquelle zum elektrischen Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ bei der Anregungsfrequenz ω an seiner Position beiträgt. Beachtet man dies nicht und setzt für $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ direkt das anregende Feld ein, so wird in der Dipol-Näherung eine zu große absorbierte Leistung berechnet und der Poyntingsche Satz (2.35), in dem dann der strahlende Dipol als Quelle auf der rechten Seite auftritt, wird verletzt. Um dies zu verhindern muss zum primär anregenden externen Feld \mathbf{E}_{ex} noch das vom Dipol erzeugte Feld \mathbf{E}_0 addiert werden:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r}_0). \quad (2.63)$$

Hierbei erhält man \mathbf{E}_0 , wenn man den Dipol durch die Differentialgleichung einer harmonisch schwingenden Ladung beschreibt und die abgestrahlte Leistung des Dipols mit der dissipierten Leistung dieses harmonischen Oszillators vergleicht (siehe dazu auch Abschn. 8.3.4 in [46]). Im Frequenzbereich erhält man somit für das Feld, das vom Dipol im homogenen Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε_1 und der zugehörigen Wellenzahl k_1 auf ihn selbst zurückwirkt:

$$\mathbf{E}_0(\omega) = i \frac{k_1^3}{6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \boldsymbol{\mu}(\omega). \quad (2.64)$$

Damit ergibt sich aus (2.57) und (2.63) die implizite Gleichung

$$\boldsymbol{\mu} - i \frac{k_1^3}{6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) \cdot \boldsymbol{\mu} = \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r}_0), \quad (2.65)$$

die die Abhängigkeit des induzierten Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ nur vom primär anregenden Feld \mathbf{E}_{ex} beschreibt. Für einige spezielle Polarisierbarkeiten $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}$, wie z. B. für die in Abschnitt 4.4 benutzte skalare Polarisierbarkeit zur Beschreibung von Metallpartikeln, kann daraus explizit eine effektive Polarisierbarkeit im homogenen Medium $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_0^{\text{eff}}$ bestimmt werden:

$$\boldsymbol{\mu} = \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_0^{\text{eff}}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ex}} \quad \text{mit} \quad \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_0^{\text{eff}}(\omega) = \left[\overleftrightarrow{\mathbf{I}} - i \frac{k_1^3}{6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) \right]^{-1} \cdot \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}(\omega), \quad (2.66)$$

wobei $\overleftrightarrow{\mathbf{I}}$ die Einheitsmatrix ist. In diesen Fällen kann man durch Einsetzen der effektiven Polarisierbarkeit (2.66) und von (2.63) in (2.58), analog zur Berechnung von (2.59), folgenden Ausdruck für die absorbierte Leistung berechnen:

$$P_0^{\text{abs}} = \frac{\omega}{2} |E_{\text{ex}}|^2 \left[\text{Im} \{ \mathbf{n}_{\text{ex}} \cdot [\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_0^{\text{eff}}(\omega) \cdot \mathbf{n}_{\text{ex}}] \} - \frac{k_1^3}{6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} |\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_0^{\text{eff}} \cdot \mathbf{n}_{\text{ex}}|^2 \right]; \quad (2.67)$$

dabei bezeichnet \mathbf{n}_{ex} den Einheitsvektor in Richtung der anregenden elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}_{\text{ex}} = E_{\text{ex}} \mathbf{n}_{\text{ex}}$. Vergleicht man dieses Ergebnis für P_0^{abs} mit der am Ort des induzierten Dipols dissipierten Leistung nach (2.40) und mit der abgestrahlten Leistung nach (2.43) im homogenen Medium, so sieht man, dass die absorbierte Leistung, wie nach dem Poyntingschen Satz (2.35) gefordert, gerade die Differenz

dieser beiden Leistungen ist.

Bei obigem Beispiel eines Moleküls, das gemäß (2.61) entlang seiner raumfesten Achse polarisierbar ist, lässt sich nicht mehr explizit nach einer effektiven Polarisierbarkeit auflösen. In diesem Fall ergibt sich als Bestimmungsgleichung:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\alpha(\omega)}{1 - i \frac{k_1^3}{6\pi\epsilon_0\epsilon_1} \alpha(\omega)} \mathbf{n}_\mu \cdot [\mathbf{E}_{\text{ex}} \cdot \mathbf{n}_\mu]. \quad (2.68)$$

Diese Gleichung liefert keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Dipolmoment und anregendem Feld, da für die Anregung des Dipols nur das auf seine raumfeste Achse projizierte Feld wichtig ist und dieses kann für unterschiedliche anregende Felder gleich sein. Um diese Mehrdeutigkeit zu umgehen und die Gleichungen (2.66) und (2.67) benutzen zu können, definiert man hier die effektive Polarisierbarkeit zwischen Dipolmoment und dem projizierten anregenden Feld:

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha_0^{\text{eff}}(\omega) \mathbf{n}_\mu \cdot [\mathbf{E}_{\text{ex}} \cdot \mathbf{n}_\mu] \quad \text{mit} \quad \alpha_0^{\text{eff}}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{1 - i \frac{k_1^3}{6\pi\epsilon_0\epsilon_1} \alpha(\omega)}. \quad (2.69)$$

Damit erhält man, wenn das anregende Feld \mathbf{E}_{ex} in (2.67) durch das projizierte Feld $E_{\text{ex}} \cos(\varphi) \mathbf{n}_\mu$ ersetzt wird, folgende am Ort des Moleküls absorbierte Leistung:

$$P_0^{\text{abs}} = \frac{\omega}{2} |E_{\text{ex}}|^2 \cos^2(\varphi) \left[\text{Im}\{\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)\} - \frac{k_1^3}{6\pi\epsilon_0\epsilon_1} |\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)|^2 \right], \quad (2.70)$$

wobei φ der Winkel zwischen der Molekülachse und dem anregenden elektrischen Feld ist.

Korrektur im inhomogenen Medium

Im Fall einer inhomogenen Umgebung kommt in (2.63) noch das vom Dipol erzeugte Feld $\mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0)$ hinzu, dass von der Umgebung zu ihm zurück gestreut wird:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0). \quad (2.71)$$

Dieses kann durch den Green-Dyadic $\vec{\mathbf{G}}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ analog zu (2.23) beschrieben werden. Analoges Vorgehen wie im homogenen Fall liefert die implizite Gleichung für den Zusammenhang zwischen induziertem Dipolmoment und primär anregendem Feld im inhomogenen Fall (siehe dazu auch Abschn. 15.3 in [46]):

$$\boldsymbol{\mu} - \frac{k_1^2}{\epsilon_0\epsilon_1} \vec{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) \cdot \left[i \frac{k_1}{6\pi} \vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{G}}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) \right] \cdot \boldsymbol{\mu} = \vec{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{r}_0). \quad (2.72)$$

In speziellen Fällen lässt sich auch hier explizit nach der effektiven Polarisierbarkeit $\vec{\boldsymbol{\alpha}}^{\text{eff}}$ auflösen, die nun zusätzlich von der Umgebung abhängt:

$$\vec{\boldsymbol{\alpha}}^{\text{eff}}(\omega) = \left[\vec{\mathbf{I}} - i \frac{k_1^3}{6\pi\epsilon_0\epsilon_1} \vec{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) - \frac{k_1^2}{\epsilon_0\epsilon_1} \vec{\boldsymbol{\alpha}}(\omega) \cdot \vec{\mathbf{G}}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) \right]^{-1} \cdot \vec{\boldsymbol{\alpha}}(\omega), \quad (2.73)$$

Im Spezialfall einer skalaren Polarisierbarkeit über planparallelen Grenzflächen, ist der Ausdruck in eckigen Klammern im Allgemeinen invertierbar, da nur Diagonalmatrizen auftreten.

2.4 Spontane Emission

Um eine theoretische Grundlage für das Verständnis der in Kapitel 8 durchgeführten Fluoreszenz-Messungen auf dünnen Goldfilmen zu schaffen (siehe auch [55]), wird in diesem Abschnitt die spontane Emission eines angeregten Zustands beschrieben. Dabei wird hier nicht berücksichtigt, über welche Kanäle der Zustand angeregt wurde. All diese Anregungsprozesse können aber durch einen geeigneten Absorptionsquerschnitt bzw. eine geeignete Polarisierbarkeit beschrieben werden (Abschnitt 2.3.3).

Nach einem Absorptionsprozess verstreicht erst eine gewisse Zeit bis eine rotverschobene Emission bei einer niedrigeren Frequenz als der Frequenz des anregenden Lichtes stattfindet¹. Diese Zeit ist innerhalb des quantenmechanischen Systems weitgehend unabhängig von der elektromagnetischen Umgebung, so dass Absorption und Emission als zwei voneinander unabhängige Prozesse beschrieben werden können, die verschieden auf die elektromagnetische Umgebung reagieren. Entscheidend für die Fluoreszenzausbeute ist meistens die Veränderung der Emissionsrate durch die Verkürzung der Lebensdauer des angeregten emittierenden Zustands und die Anzahl der zur Verfügung stehenden strahlenden elektromagnetischen Zerfallskanäle am Ort des Moleküls.

Die Fluoreszenz von Molekülen lässt sich, wie die bekannten Lebensdauer-Messungen von Drexhage [56] in Verbindung mit der Interpretation von Chance et al. [57] zeigen, in guter Näherung durch einen klassischen harmonischen Oszillator beschreiben (siehe auch Kap. 8 in [46]). Als Modell für ein 2-Zustands-Quantensystem, mit dem nur der Emissionsvorgang beschrieben wird, dient ein Partikel mit der Masse m und der Ladung q , das um seine Ruhelage in einem harmonischen Potential mit der Rückstellkonstanten D schwingt. Dabei ist die Eigenfrequenz $\omega_0 = \sqrt{D/m}$ des Oszillators mit der Energiedifferenz $\hbar\omega_0$ zwischen den beiden Zuständen verknüpft und aus der Dämpfungskonstante γ_0 lässt sich die Lebensdauer $\tau_0 = 1/\gamma_0$ des angeregten Zustands bestimmen.

Homogenes Medium

Zunächst soll die Dämpfungskonstante γ_0 eines solchen harmonischen Oszillator im Vakuum mit der Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{\mu}(t) + \gamma_0 \frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu}(t) + \omega_0^2\boldsymbol{\mu}(t) = 0 \quad (2.74)$$

¹ Im Fall von Zwei-Photonen Absorption ist natürlich auch eine blauverschobene Emission bei einer höheren Frequenz möglich.

bestimmt werden. Im Fall kleiner Dämpfung ($\gamma_0 \ll \omega_0$) ergibt sich für das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}(t) = q \mathbf{x}(t)$, wobei $\mathbf{x}(t)$ die Auslenkung des Partikels aus seiner Ruhelage ist, folgende Lösung:

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \operatorname{Re} \left\{ \boldsymbol{\mu}_0 e^{i\omega_d t} e^{-\frac{\gamma_0}{2} t} \right\} \quad \text{mit} \quad \omega_d = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma_0^2/4} \approx \omega_0. \quad (2.75)$$

Daraus erhält man für die über die schnellen ω_0 -Oszillationen gemittelte im Oszillator gespeicherte Energie:

$$\overline{W}_0(t) = \frac{1}{2} m \overline{\dot{x}^2(t)} + \frac{1}{2} D \overline{x^2(t)} = \frac{m}{2q^2} \left[\omega_0^2 \overline{\mu^2(t)} + \overline{\dot{\mu}^2(t)} \right] = \underbrace{\frac{m\omega_0^2}{2q^2} |\boldsymbol{\mu}_0|^2}_{=W_0} e^{-\gamma_0 t}. \quad (2.76)$$

Diese muss gleich der dissipierten Leistung sein:

$$\frac{d\overline{W}_0(t)}{dt} = -\gamma_0 \overline{W}_0(t) = -P_0^{\text{diss}}(t). \quad (2.77)$$

Die dissipierte Leistung $P_0^{\text{diss}}(t)$ setzt sich dabei aus der abgestrahlten Leistung $P_0(t)$ und der Leistung $P_{\text{ic}}(t)$ zusammen, die durch innere Konversion im Quantensystem verloren geht. Da beide Leistungen dieselbe Zeitabhängigkeit besitzen, kann die Zerfallskonstante γ_0 mit Hilfe der intrinsischen Quantenausbeute q_i , einem Faktor, der zwischen 0 und 1 liegt, zerlegt werden. Auf diese Weise lassen sich die verschiedenen Leistungen mit dem Anteil verknüpfen, den sie zur Dämpfung beitragen. Zerlegung beider Seiten von (2.77) liefert

$$(q_i \gamma_0 + (1 - q_i) \gamma_0) \overline{W}_0(t) = P_0(t) + P_{\text{ic}}(t). \quad (2.78)$$

Die intrinsische Quantenausbeute q_i gibt an mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bereits angeregter Zustand des Quantensystems durch elektromagnetische Wechselwirkung zerfällt. Bei $q_i = 1$ gibt der angeregte Zustand seine Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ω_0 ab. Bei $q_i = 0$ zerfällt der angeregte Zustand ausschließlich über innere Konversion. Die Wahrscheinlichkeit der Anregung wird durch q_i nicht berücksichtigt.

Einsetzen eines in der Zeit veränderlichen Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}_0(t) = \boldsymbol{\mu}_0 \exp(-\frac{\gamma_0}{2} t)$ anstelle des konstanten Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ in die über die schnellen Oszillationen gemittelte abgestrahlte Leistung eines Dipols im Vakuum (2.43) liefert

$$P_0(t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^4}{3c^3} |\boldsymbol{\mu}_0(t)|^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega_0^4}{3c^3} \underbrace{|\boldsymbol{\mu}_0|^2}_{=P_0} e^{-\gamma_0 t}. \quad (2.79)$$

Damit erhält man aus (2.78) folgenden Zusammenhang zwischen Dämpfung des Oszillators und der abgestrahlten Leistung:

$$q_i \gamma_0 W_0 e^{-\gamma_0 t} = P_0 e^{-\gamma_0 t}. \quad (2.80)$$

Also ergibt sich für die Dämpfungskonstante eines Oszillators im Vakuum mit intrinsischer Quantenausbeute q_i

$$\boxed{\gamma_0 = \frac{1}{q_i} \frac{P_0}{W_0} = \frac{1}{q_i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2q^2\omega_0^2}{3mc^3}} \quad (2.81)$$

Diese Dämpfungskonstante gibt an wie schnell der Oszillator seine Energie verliert; quantenmechanisch beschreibt dies den Zerfall des angeregten Zustands. Daher kann γ_0 auch als Zerfallsrate des angeregten Zustands bezeichnet werden und man erhält aus ihrem Kehrwert die Lebensdauer des angeregten Zustands des Quantensystems:

$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma_0}. \quad (2.82)$$

Inhomogenes Medium

Um nun den Einfluss der Umgebung auf die Zerfallsrate zu bestimmen, wird angenommen, dass am Ort \mathbf{r}_0 des Dipols auf diesen das von der Umgebung zu ihm zurückgestreute Feldes $\mathbf{E}_{\text{streu}}(t)$ einwirkt:

$$\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{\mu}(t) + \gamma_0 \frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu}(t) + \omega_0^2\boldsymbol{\mu}(t) = \frac{q^2}{m}\mathbf{E}_{\text{streu}}(t). \quad (2.83)$$

Der Lösungsansatz dieser Gleichung lautet unter der Annahme, dass gestreutes Feld und Dipolmoment die gleiche Zeitabhängigkeit besitzen:

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \text{Re}\left\{\boldsymbol{\mu}_0 e^{i\omega t} e^{-\frac{\gamma}{2}t}\right\} \quad \mathbf{E}_{\text{streu}}(t) = \text{Re}\left\{\mathbf{E}_{\text{streu}} e^{i\omega t} e^{-\frac{\gamma}{2}t}\right\}. \quad (2.84)$$

Dabei ist ω die neue Kreisfrequenz und γ die neue Dämpfungskonstante des Oszillators im inhomogenen Medium. Diese Lösungen können nun in die Gleichung (2.83) eingesetzt werden. Im Fall kleiner Dämpfung und schwacher Kopplung des Oszillators an das gestreute elektrische Feld, können die Frequenzverschiebung sowie Terme quadratisch in den Dämpfungskonstanten vernachlässigt werden, d. h. es gilt $\omega \approx \omega_0$, $\gamma^2 \ll \omega_0^2$, $\gamma_0^2 \ll \omega_0^2$ und $\gamma\gamma_0 \ll \omega_0^2$. Löst man diese Gleichung nach γ auf und normiert dann auf γ_0 aus (2.81), so erhält man für die normierte spontane elektromagnetische Zerfallsrate im inhomogenen Medium

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + q_i \frac{6\pi\epsilon_0}{|\boldsymbol{\mu}|^2} \frac{1}{k^3} \text{Im}\{\boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}_{\text{streu}}(\mathbf{r}_0)\}. \quad (2.85)$$

Für ein Molekül mit der intrinsischen Quantenausbeute $q_i = 1$ entspricht dieses Verhältnis gerade der auf die Vakuum-Leistung normierten dissipierten Leistung eines Dipols aus (2.44). Im Fall planparalleler Grenzflächen ergibt sich mit dem Green-Dyadic aus (2.22):

$$\boxed{\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + q_i \frac{6\pi}{k_1} \text{Im}\left\{\mathbf{n}_\mu \cdot \left[\vec{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{n}_\mu\right]\right\}} \quad (2.86)$$

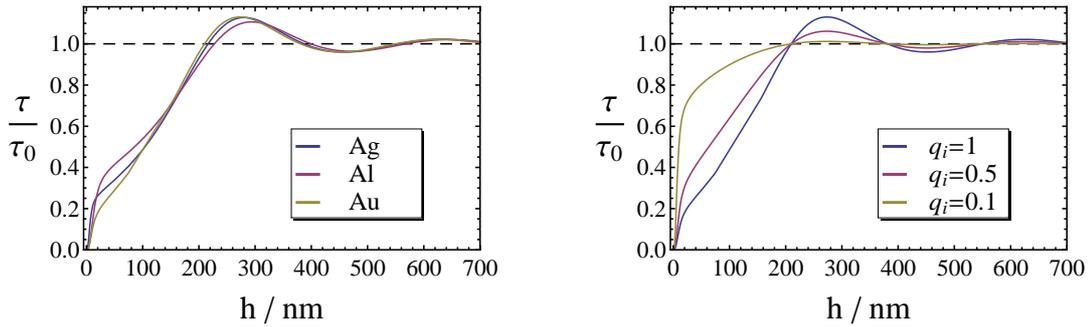


Abbildung 2.8: Die Veränderung der mittleren Lebensdauer nach (2.87) in Abhängigkeit vom Abstand h zur Oberfläche eines 30 nm dicken Metallfilms für $q_i = 1$. Links ist die Veränderung für verschiedene Metalle dargestellt. Rechts ist die Lebensdaueränderung für verschiedene intrinsische Quantenausbeuten q_i über einem 30 nm dicken Goldfilm dargestellt.

Die Veränderung der Lebensdauer τ im Verhältnis zur Lebensdauer im Vakuum τ_0 erhält man aus dem Kehrwert von (2.86):

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\gamma_0}{\gamma} \quad (2.87)$$

Abb. 2.8 zeigt die Veränderung der mittleren Lebensdauer nach (2.87) eines Moleküls in Abhängigkeit des Abstands zu einem 30 nm dicken Metallfilm. Moleküle mit einer geringen intrinsischen Quantenausbeute q_i koppeln sehr viel schwächer an ihre elektromagnetische Umgebung an, so dass bei ihnen die Lebensdauerverkürzung erst bei viel geringeren Abständen zur Oberfläche einsetzt.

2.5 Quantenausbeute und Streuquerschnitt

Bei der Untersuchung von Molekülen interessiert die Frage, wie man durch die Wahl der Umgebung des Moleküls das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis verbessern kann. Wie bereits oben gezeigt, wird die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustands durch die Umgebung stark verändert, allerdings wurde nicht berücksichtigt durch welche Zerfallskanäle diese Veränderung erreicht wird. Daher wird nun die messbare Quantenausbeute Q eingeführt, die den Anteil der Leistung angibt, die ein angeregter Zustand in Form von elektromagnetischer Strahlung zu einem Detektor emittiert. Im verlustfreien, homogenen Medium wird dieser Anteil hauptsächlich durch die bereits oben in (2.78) eingeführte intrinsische Quantenausbeute q_i beschrieben. Bei den in diesem Abschnitt betrachteten inhomogenen Umgebungen interessiert zusätzlich noch welcher Anteil der vom Molekül abgestrahlten Leistung beim Detektor, der aus theoretischer Sicht im Unendlichen platziert ist, ankommt; denn elektromagnetische Strahlung, die in der Umgebung des Moleküls absorbiert wird, ist für die Detektion verloren. Dabei wird angenommen, dass man die weiteren Verluste auf dem Weg durch die optischen Systeme zum Detektor vernachlässigen kann. Allerdings ist es experimentell oft nur möglich die

Strahlung in einen Halbraum zu messen, so dass es sinnvoll ist, Größen zu definieren, die das Verhältnis der in einen Halbraum abgestrahlten Leistung zur gesamten Abstrahlung des Moleküls im Vakuum angeben. Die messbare Quantenausbeute Q wird definiert als Verhältnis der Zerfallsrate der ins unendliche strahlenden Prozesse γ_s zur gesamten Zerfallsrate γ , die sich zusätzlich zu γ_s aus der Rate γ_{ic} der Prozesse, die durch innere Konversion im Quantensystem zerfallen, und aus der Rate γ_{abs} der Prozesse, deren Leistung in der Umgebung absorbiert wird, zusammensetzt:

$$Q = \frac{\gamma_s}{\gamma} = \frac{\gamma_s}{(\gamma_s + \gamma_{abs}) + \gamma_{ic}}. \quad (2.88)$$

Analog zu (2.78) lässt sich die elektromagnetische Leistung $q_i \gamma \overline{W}(t)$ des Oszillators in die ins Unendliche abgestrahlte Leistung P_s , bei planparallelen Grenzflächen (2.52), und in die im System absorbierte Leistung P_{abs} zerlegen:

$$q_i \gamma \overline{W}(t) = P_s(t) + P_{abs}(t) = (P_{tra}(t) + P_{ref}(t)) + P_{abs}(t), \quad (2.89)$$

wobei P_s noch in die Abstrahlung in die beiden Halbräume aufgeteilt werden kann. Division durch die analog zu (2.76) mit dem Dipol (2.84) erhaltene mittlere im Oszillator gespeicherte Energie

$$\overline{W}(t) = \frac{m\omega^2}{2q^2} |\boldsymbol{\mu}_0|^2 e^{-\gamma t} \quad (2.90)$$

liefert die Definitionen der einzelnen Zerfallsraten:

$$q_i \gamma = \underbrace{\frac{P_s(t)}{\overline{W}(t)}}_{=\gamma_s} + \underbrace{\frac{P_{abs}(t)}{\overline{W}(t)}}_{=\gamma_{abs}} = \underbrace{\frac{P_{tra}(t)}{\overline{W}(t)}}_{=\gamma_{tra}} + \underbrace{\frac{P_{ref}(t)}{\overline{W}(t)}}_{=\gamma_{ref}} + \gamma_{abs}. \quad (2.91)$$

Betrachtet man wie im vorherigen Abschnitt den Fall kleiner Dämpfung und schwacher Kopplung des Oszillators an das elektrische Feld, so gilt $\omega \approx \omega_0$. Daraus folgt mit der Definition von W_0 in (2.76):

$$\overline{W}(t) \approx W_0 e^{-\gamma t}. \quad (2.92)$$

Da alle Größen proportional zu $|\boldsymbol{\mu}(t)|^2$ sind, kürzt sich die Zeitabhängigkeit und der Betrag des Dipolmoments heraus. Mit P_0 aus (2.79) und der Normierung auf γ_0 nach (2.81) erhält man:

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_0} = q_i \frac{W_0}{P_0} \frac{P_s}{W_0} = q_i \frac{P_s}{P_0}. \quad (2.93)$$

Analoge Rechnung gilt für γ_{tra} und γ_{ref} und gemäß (2.88) ergibt sich die messbare Quantenausbeute für die entsprechenden Bereiche:

$$\boxed{Q = q_i \frac{P_s/P_0}{\gamma/\gamma_0} \quad Q_{ref} = q_i \frac{P_{ref}/P_0}{\gamma/\gamma_0} \quad Q_{tra} = q_i \frac{P_{tra}/P_0}{\gamma/\gamma_0}} \quad (2.94)$$

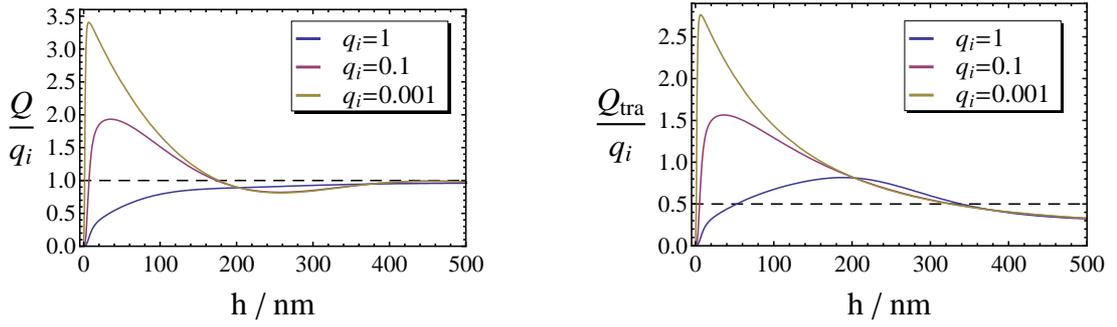


Abbildung 2.9: Die auf die intrinsische Quantenausbeute normierte totale bzw. in den mit Glas gefüllten Halbraum transmittierte messbare Quantenausbeute Q/q_i bzw. Q_{tra}/q_i nach (2.94) in Abhängigkeit vom Abstand h zur Oberfläche des 20 nm dicken Goldfilms für verschiedene intrinsische Quantenausbeuten q_i .

Im Fall planparalleler Grenzflächen erhält man jeweils den Nenner mit (2.86) und den Zähler mit (2.54). In Abb. 2.9 ist die auf die jeweilige intrinsische Quantenausbeute q_i normierte Quantenausbeute in Transmission für verschiedene Werte von q_i in Abhängigkeit vom Abstand zu einem 20 nm dicken Goldfilm auf einem Glassubstrat dargestellt. Man erkennt, dass für kleine q_i die Quantenausbeute erheblich größer sein kann als der Wert von 0.5, den man für die Abstrahlung in einen Halbraum für ein freies Molekül erwartet. Bei sehr kleinen Abständen setzt hier immer ein elektromagnetischer Quenchprozess ein, bei dem die komplette abgestrahlte Leistung im Metall absorbiert wird. Bei sehr kleinen Abständen ist allerdings zu beachten, dass die Kontinuumsnäherung für das Metall nicht mehr uneingeschränkt anwendbar ist. Im Fall $q_i=1$ entspricht die Quantenausbeute gerade dem Anteil der abgestrahlten Leistung an der insgesamt dissipierten Leistung wie in Gleichung (2.55). Damit wurde hier die Emission des Quantensystems durch einen Dipol konstanter Leistung beschrieben. Für kleine Werte von q_i strebt der Wert Q/q_i gegen das Verhältnis von abgestrahlter Leistung P_s zu Leistung des Dipols im homogenen Medium P_0 bei konstantem Dipolmoment μ :

$$\frac{Q}{q_i} \xrightarrow{q_i \rightarrow 1} \frac{P_s(\mu)}{P_{\text{diss}}(\mu)} = \frac{P_s(\mu_{\text{neu}})}{P_0(\mu)} \quad \frac{Q}{q_i} \xrightarrow{q_i \rightarrow 0} \frac{P_s(\mu)}{P_0(\mu)}. \quad (2.95)$$

Daher kann die Veränderung der Abstrahlung von Molekülen, die eine geringe intrinsische Quantenausbeute besitzen durch das Modell eines Dipols mit konstantem Dipolmoment beschrieben werden.

Die Leistung $P_{\text{fluo}}(\omega_{\text{abs}}, \omega_{\text{em}})$ des ins Unendliche abgestrahlten Fluoreszenzlichtes bei ω_{em} in einer inhomogenen Umgebung erhält man, wenn man die bei ω_{abs} absorbierte Leistung $P_{\text{abs}}(\omega_{\text{abs}} \rightarrow \omega_{\text{em}})$, die tatsächlich beim emittierenden Zustand ankommt, nach (2.59) mit der messbaren Quantenausbeute (2.94) kombiniert:

$$P_{\text{fluo}}(\omega_{\text{abs}}, \omega_{\text{em}}) = P_{\text{abs}}(\omega_{\text{abs}} \rightarrow \omega_{\text{em}}) Q(\omega_{\text{em}}). \quad (2.96)$$

Hier gilt es zu beachten, dass P_{abs} auch von der Lebensdauer sowohl des absorbierenden als auch des emittierenden angeregten Zustands abhängt. Denn es kann nur dann Energie absorbiert werden, wenn sich der entsprechende elektronische Übergang im Grundzustand befindet. Durch die Verkürzung beider Lebensdauern kann daher die zum emittierenden Zustand transportierte Leistung zunächst erhöht werden.

Den Streuquerschnitt σ_{streu} für Fluoreszenz erhält man dann, wenn man P_{fluo} durch die Intensität einer einfallenden ebenen Welle dividiert:

$$\sigma_{\text{streu}} = \sigma_{\text{abs}} Q = q_i \sigma_{\text{abs}} \frac{P_s/P_0}{\gamma/\gamma_0}. \quad (2.97)$$

Da bei fluoreszierenden Molekülen der Energietransport vom Absorptionszustand zum Emissionszustand eine gewisse von der elektromagnetischen Umgebung unabhängige Zeit in Anspruch nimmt und auch der Absorptionszustand eine endliche Lebensdauer besitzt, bleibt die zum emittierenden Zustand transportierte Leistung ab einem gewissen Punkt trotz Erhöhung der elektromagnetischen Modendichte am Ort des Moleküls nahezu konstant, d. h. $\sigma_{\text{abs}} \approx \text{const}$, so dass durch die dadurch erreichte weitere Verkürzung der Lebensdauer des Emissions-Zustands keine Zunahme der emittierten Photonen mehr erreicht werden kann und die Veränderung des Streuquerschnitts nur noch von der messbaren Quantenausbeute abhängt. Dies führt dazu, dass die gleiche Photonenzahl auf immer mehr nicht-strahlende elektromagnetische Zerfallskanäle verteilt wird, was letztendlich zu einer Löschung der Fluoreszenz führt. Dieser Effekt ist recht deutlich in Abb. 2.9 zu erkennen: Zuerst wird die Quantenausbeute erhöht, wenn man sich dem Metallfilm nähert. Bei weiterer Annäherung jedoch koppelt das Molekül an elektromagnetische Kanäle an, die zur Absorption im Metallfilm führen, so dass die messbare Quantenausbeute gegen 0 geht. Diese Abnahme setzt umso früher ein, je mehr der emittierende Zustand mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirkt, d. h. wenn er eine hohe intrinsische Quantenausbeute q_i besitzt.

Im Fall der Raman-Streuung wird die zusätzliche Leistung, die in die nicht-strahlenden Kanäle fließt über eine Erhöhung des Absorptionsquerschnitts kompensiert, so dass nur die abgestrahlte Leistung P_s berücksichtigt werden muss. Dies führt dazu, dass die Intensität der Raman-Streuung etwa mit der vierten Potenz des anregenden Feldes zunimmt (siehe dazu auch Abschn. 12.3.3 in [46]). Bei der Fluoreszenz hingegen erhält man meist nur eine quadratische Abhängigkeit vom anregenden elektrischen Feld, weil bei ihr unterschiedliche Zustände bei Absorption und Emission beteiligt sind, die verschiedene Lebensdauern besitzen. Zusätzlich tritt bei hohen Feldstärken auch induzierte Emission beim Absorptionszustand auf, wodurch die zum Emissionszustand transportierte Leistung weiter reduziert wird.

Kapitel 3

Bildentstehung in der Nahfeldmikroskopie

In diesem Kapitel wird die Bildentstehung bei den beiden in dieser Arbeit verwendeten Verfahren erläutert: Die klassische Raster-Nahfeldmikroskopie (Scanning Near Field Optical Microscopy, SNOM) in Transmission, bei der die elektromagnetischen Modendichte an der Oberfläche eines in der Regel metallischen Objektes dargestellt wird und die Fluoreszenz-Nahfeldmikroskopie, in der die Fluoreszenz von Farbstoffmolekülen möglichst genau lokalisiert werden soll.

3.1 SNOM-Messung in Transmission

Ziel der Raster-Nahfeldmikroskopie ist es die lokale elektromagnetische Modendichte (engl. Local Density of Optical States) bei einer bestimmten Frequenz mit möglichst hoher Auflösung zu messen und das Verhalten der einzelnen Moden zu untersuchen, z. B. welche Moden in eine bestimmte Richtung abstrahlen oder welche Moden mit Absorption verknüpft sind. Vermisst man die Projektion der Modendichte auf eine Achse \mathbf{n}_μ im Raum, so spricht man von der partiellen elektromagnetischen Modendichte $\rho_\mu(\omega, \mathbf{r})$, im folgenden LDOS genannt. Im Fall der Nahfeldmikroskopie benutzt man zum Rastern eine Sonde, die man in guter Näherung durch einen Dipol approximieren kann. Die Ausrichtung seines Dipolmoments bestimmt dann die LDOS, die man ausmisst. Dabei wird angenommen, dass die Ausdehnung und Geometrie der Sonde nur geringe Abweichungen der LDOS des Objektes verursacht. Diese Näherung scheint zulässig, wenn man gemessene SNOM-Bilder mit Berechnungen vergleicht, in denen als Anregung nur ein punktförmiger Dipol benutzt wird (siehe Kap. 6). Mittelt man die partielle LDOS über alle möglichen Lagen des Dipols, konkret heißt das über drei orthogonale Raumrichtungen, so erhält man die totale LDOS.

Es existiert der folgende Zusammenhang zwischen der partiellen Modendichte

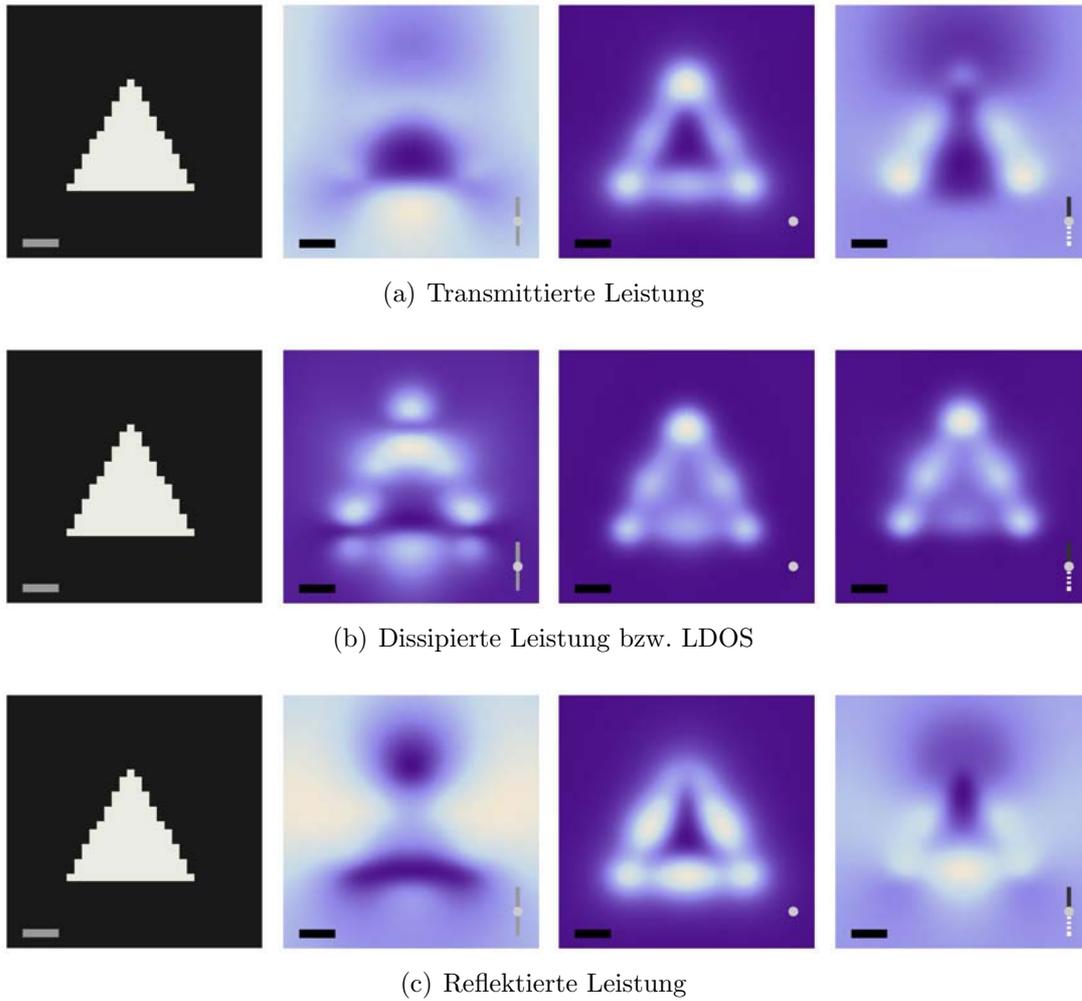


Abbildung 3.1: Die unterschiedlichen Leistungen verschieden orientierter Dipole (x , z , komplexer Dipol: Amplitude 3, Phase 270°) in einem Abstand von 30 nm über einem in Glas eingebetteten Golddreieck von 50 nm Dicke und einer Seitenlänge von 170 nm. Das Balkensymbol unten rechts symbolisiert die Lage des Dipols (siehe Abb. 6.10 auf Seite 90). Skalierungsbalken: 50 nm.

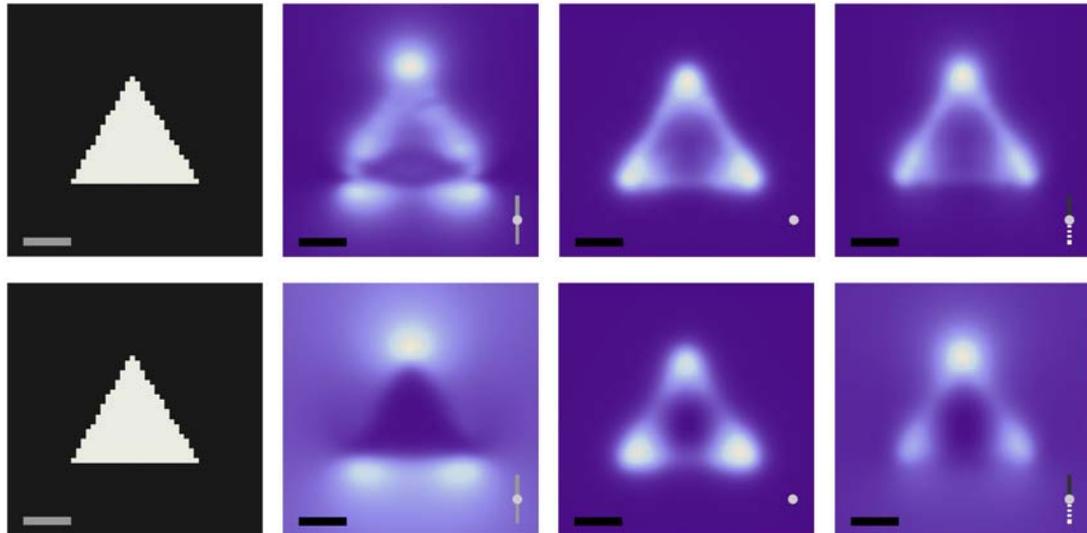
und der dissipierten Leistung eines Dipols am Ort \mathbf{r}_0 :

$$\frac{\rho_\mu(\mathbf{r}_0, \omega)}{\rho_0(\omega)} = \frac{P_{\text{diss}}(\mathbf{r}_0, \boldsymbol{\mu})}{P_0(\boldsymbol{\mu})} \quad \text{mit} \quad \rho_0(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}; \quad (3.1)$$

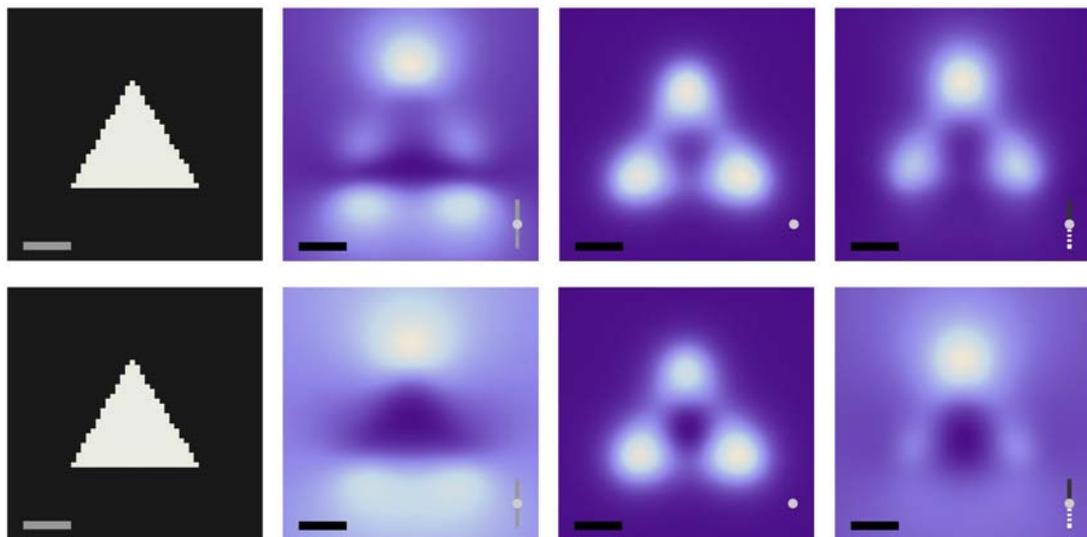
dabei bezeichnet ρ_0 die aus der Planckschen Strahlungsformel¹ bekannte Anzahl der elektromagnetischen Moden pro Volumen und pro Frequenzintervall im Vakuum bei der Frequenz ω .

Welche experimentellen Möglichkeiten gibt es die LDOS zu vermessen? Betrachtet man Gleichung (2.85), so besteht eine Möglichkeit darin, dass zu untersuchende Objekt mit einem Farbstoff der intrinsischen Quantenausbeute $q_i = 1$ zu

¹ Zur Erinnerung: $\hbar\omega \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/(k_B T))} d\omega = \hbar\nu \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\nu/(k_B T))} d\nu$.



(a) Abstand Dipol-Oberfläche: 15 nm



(b) Abstand Dipol-Oberfläche: 30 nm

Abbildung 3.2: Dissipierte Leistung bzw. LDOS (jeweils obere Reihe) und transmittierte Leistung (jeweils untere Reihe) verschieden orientierter Dipole (x, z , komplexer Dipol: Amplitude 2, Phase 270°) bei zwei verschiedenen Abständen des Dipols zur Oberfläche eines in Luft befindlichen 15 nm dicken Aluminiumdreiecks mit einer Seitenlänge von 130 nm. Skalierungsbalken: 50 nm.

überziehen und dann die Lebensdauer des angeregten Zustands an den verschiedenen Positionen zu bestimmen. Bei dieser Messung muss berücksichtigt werden, dass die Verkürzung der Lebensdauer gerade an Metallen hauptsächlich über Absorption im Metall erreicht wird und die Anzahl der messbaren Photonen dadurch drastisch sinkt (Löschung oder Quenching der Fluoreszenz). Eine weitere Möglichkeit wäre es, das zu untersuchende Objekt mit einer Spitze abzurastern und die Extinktion des die Spitze anregenden Laserlichts zu messen.

Um Positionen an Metalloberflächen zu finden, an denen man ein verstärktes Raman-Signal oder eine erhöhte Fluoreszenz-Emission erwarten kann, muss man sich auf die Messung der Moden konzentrieren, die nicht mit Absorption im zu untersuchenden Objekt verbunden sind. Dies ist beispielsweise mit der in dieser Arbeit verwendeten Messung in Transmission möglich. Bei dieser Messmethode wird die Sonde über die Probe gerastert und die der entsprechenden Position zugehörige abgestrahlte Leistung aufgesammelt. Dabei wird ein Detektor verwendet, der ein zur zeitlich gemittelten Leistung, die auf die Detektorfläche trifft, proportionales Signal erzeugt. Das Licht, das vom untersuchten Objekt in die verschiedenen Richtungen abgestrahlt wird, wird mit Hilfe eines Objektivs der Numerischen Apertur NA eingesammelt und mit dem nachfolgenden Linsensystem auf den Detektor fokussiert. Um die gemessene Leistung P_{tra} zu erhalten, muss der von der Unterseite der Probe bei $z = 0$ ausgehende Poyntingvektor über ein Kugelsegment integriert werden, das durch die Numerische Apertur des Objektivs gegeben ist. Analog zu (2.50) erhält man mit $k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$ und dem neuen Integrationsbereich:

$$P_{\text{tra}} = 2 \pi^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} \iint_{(k_x^2 + k_y^2) \leq \left(\frac{NA}{n}\right)^2 k^2} \frac{k_z}{k} \left| \tilde{\mathbf{E}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; 0) \right|^2 dk_x dk_y \quad (3.2)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die verwendete Nahfeldsonde bei Veränderung der Umgebung ein konstantes Dipolmoment besitzt, was für die hier verwendete Tetraedersonde der Fall ist (siehe dazu Kap. 6).

Der Unterschied zwischen der LDOS, dem gemessenen Signal in Transmission und dem Signal in Reflexion ist qualitativ in Abb. 3.1 dargestellt. Man sieht hier, dass die Addition des Transmissions-Signals und des Reflexions-Signals etwa das Bild der LDOS liefert. Während im Reflexionsbild die Kanten des in dieser Abbildung dargestellten Golddreiecks besser hervortreten, kann man in Transmission mehr Abstrahlung der Ecken erkennen. Je mehr Nahfeld-Wechselwirkung die Sonde mit dem zu untersuchenden Objekt hat, desto ähnlicher sind die verschiedenen dargestellten Leistungen, was man im Fall des z -orientierten Dipols deutlich sehen kann. Denn wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, sind die größten Nahfelder in der Verlängerung der Dipolachse zu finden.

Um die Mechanismen bei der Bildentstehung zu verdeutlichen, wird zunächst die Transmissionsfunktion eingeführt. Sie beinhaltet dabei formal alle Verände-

rungen, die durch das zu untersuchende Objekt auf das anregende Feld E_0 in der Objektebene einwirken. Dabei wird angenommen, dass das betrachtete Objekt ausreichend dünn und flach ist. Für das elektrische Feld \mathbf{E}_{tra} an der Unterseite der Probe, das zum Detektor propagiert, erhält man:

$$\mathbf{E}_{\text{tra}}(x, y; 0) = T(x, y) \mathbf{E}_0(x, y; 0). \quad (3.3)$$

Dieses Produkt im Ortsraum führt zu einer Faltung im Fourier-Raum:

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; 0) = \iint_{-\infty}^{\infty} \tilde{T}(k_x - k'_x, k_y - k'_y) \tilde{\mathbf{E}}_0(k'_x, k'_y; 0) dk'_x dk'_y. \quad (3.4)$$

Hier muss beachtet werden, dass die Transmissionsfunktion, anders als bei der Fernfeldmikroskopie, nicht auf Werte zwischen 0 und 1 beschränkt ist. Sie repräsentiert vielmehr die Veränderung des Strahlungswiderstands, den die anregende Sonde an verschiedenen Positionen über dem zu untersuchenden Objekt erfährt. Dies führt zu einer veränderten Abstrahlung in den unteren Halbraum. Damit ist die hier benutzte Transmissionsfunktion genau genommen auch abhängig vom Abstand zwischen Sonde und Objekt. Ein einfaches Beispiel hierfür ist die Annäherung an ein Deckglas. Durch die Annäherung an die Glas-Luft-Grenzfläche können Teile des Sonden-Nahfelds, die sich in Luft nicht ausbreiten können, ins Glas abstrahlen, da Licht hier eine kürzere Wellenlänge besitzt. Beispielsweise kann hier für einen senkrecht zur Grenzfläche orientierten Dipol (siehe Abb. 2.6) die Gesamtabstrahlung um einen Faktor bis zu 2.3 größer sein als bei einem Dipol derselben Frequenz in Luft. Betrachtete man das Verhältnis der Abstrahlungen in den mit Glas gefüllten Halbraum, so erhält man sogar einen Faktor bis zu 4.4.

Um ein Gefühl für die Bildentstehung zu bekommen werden zunächst zwei Spezialfälle untersucht: Erstens, Rastern mit einem punktförmig konzentrierten elektrischen Feld und zweitens, Beleuchtung mit einer ebenen oder evaneszenten Welle.

3.1.1 Effekt des Rasterns

Ein elektrisches Feld, das in der Objektebene $z = 0$ in einem Punkt im Raum am Ort x_0, y_0 konzentriert ist, wird durch die Diracsche Deltafunktion dargestellt. Ihre Fouriertransformierte ist eine ebene Welle mit einem Phasenfaktor, der sich aus der Position des Feldes ergibt:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0(x, y; 0) = \mathbf{E}_0 \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) & \quad \circ \text{---} \bullet \quad \tilde{\mathbf{E}}_0(k_x, k_y; 0) = \mathbf{E}_0 e^{i(k_x x_0 + k_y y_0)} \\ T(x, y) & \quad \circ \text{---} \bullet \quad \tilde{T}(k_x, k_y). \end{aligned}$$

Damit erhält man das folgende Winkelspektrum an der Unterseite der Probe:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}_{\text{tra}}(k_x, k_y; 0) &= \mathbf{E}_0 \iint_{-\infty}^{\infty} \tilde{T}(k_x - k'_x, k_y - k'_y) e^{i(k'_x x_0 + k'_y y_0)} dk'_x dk'_y \\ &= \mathbf{E}_0 T^*(x_0, y_0) e^{-i(k_x x_0 + k_y y_0)}. \end{aligned}$$

Setzt man nun dieses Ergebnis in (3.2) ein, so erhält man für die gemessene Leistung

$$\begin{aligned}
P(x_0, y_0) &= 2 \pi^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} \iint_{(k_x^2 + k_y^2) \leq \left(\frac{NA}{n}\right)^2 k^2} \frac{k_z}{k} |\mathbf{E}_0|^2 |T(x_0, y_0)|^2 dk_x dk_y \\
&= \frac{4 \pi^3 k^2}{3} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} |\mathbf{E}_0|^2 |T(x_0, y_0)|^2 \left(1 - \sqrt{\left(1 - \frac{NA^2}{n^2}\right)^3} \right). \tag{3.5}
\end{aligned}$$

Bei einem in der Objektebene punktförmig konzentrierten elektrischen Feld ist die Auflösung unabhängig von der verwendeten Numerischen Apertur des einsammelnden Objektivs. Man erhält bei größerer Numerischer Apertur lediglich eine erhöhte Intensität, was allerdings zu erhöhtem Kontrast führt und das Signal zu Rauschen-Verhältnis verbessert.

Falls nun das zu untersuchende Objekt nur k-Vektoren enthält, die kleiner sind als der maximale k-Vektor der benutzten Sonde, die zusätzlich eine nahezu konstante Verteilung der k-Vektoren bis zum maximalen k-Vektor besitzt, so erhielte man das exakte Abbild der Transmissions-Modendichte der Probe, das eine punktförmige Feldverteilung in der Objektebene liefern würde. Reduzierte man den maximalen k-Vektor der Sonde, so verschwänden kleine Strukturdetails der Modendichte des zu untersuchenden Objektes; Kanten würden zum Beispiel unscharf und ausschmieren. Dies sieht man in Abb. 3.2. Entfernt man den Dipol von der Oberfläche, so verkleinert sich der maximale k-Vektor in der Objektebene. Bei einem Abstand von 15 nm des Dipols zur Oberfläche ist die LDOS der Objektebene deutlich schärfer aufgelöst, als bei einem Abstand von 30 nm. Umgekehrt kann man es auch so interpretieren, dass man mit dem punktförmigen Dipol im entsprechenden Abstand die dortige LDOS exakt darstellt und diese bereits ausgeschmierter ist als die LDOS in der Objektebene. D. h. man kann sich beim Rastern mit einem punktförmigen Dipol die Transmissionsfunktion als die LDOS der transmittierten Moden in der Ebene, in der sich der Dipol befindet, vorstellen.

3.1.2 Effekt der Faltung

Das elektrische Feld der anregenden Sonde enthalte nun lediglich eine Raumfrequenz in jede Koordinatenachsenrichtung in der Objektebene bei $z = 0$. Die Fouriertransformierte des anregenden Feldes ist dann eine Diracsche Deltafunktion:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_0(x, y; 0) = \mathbf{E}_0 e^{i(k_{0x}x + k_{0y}y)} &\quad \circ \text{---} \bullet \quad \tilde{\mathbf{E}}_0(k_x, k_y; 0) = \mathbf{E}_0 \delta(k_x - k_{0x}) \delta(k_y - k_{0y}) \\
T(x, y) &\quad \circ \text{---} \bullet \quad \tilde{T}(k_x, k_y).
\end{aligned}$$

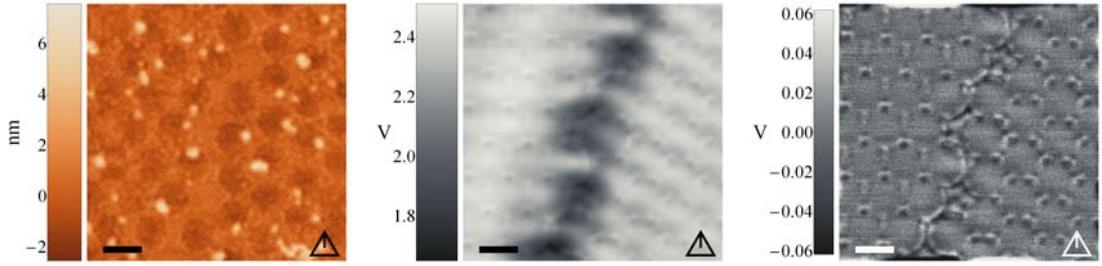


Abbildung 3.3: Aufnahme an einem in Polystyrol ($n \approx 1.5$) eingebetteten Latex-Kugeln-Projektionsmuster mit der Schichtstruktur aus Abb. 7.1(f) auf Seite 117. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 450 nm. Die Goldstruktur hat eine Dicke von 50 nm und ist im Topographie-Bild (links) nur als 1–2 nm hohe Erhebung zu erkennen. Im ungefilterten SNOM-Bild (mitte) sind die langwelligigen Strukturen zu erkennen, die im rechten SNOM Bild durch Hochpassfilterung entfernt wurden. Das Dreieckssymbol zeigt die Lage der Tetraedersonde an. Skalierungsbalken: 450 nm.

Das resultierende Winkelspektrum des elektrischen Feldes nach Wechselwirkung mit dem Objekt ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) &= \iint_{-\infty}^{\infty} \tilde{T}(k_x - k'_x, k_y - k'_y) \mathbf{E}_0 \delta(k'_x - k_{0x}) \\ &\quad \delta(k'_y - k_{0y}) e^{i(k'_x x_0 + k'_y y_0)} dk'_x dk'_y \\ &= \mathbf{E}_0 \tilde{T}(k_x - k_{0x}, k_y - k_{0y}) e^{-i(k_x x_0 + k_y y_0)}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Damit erhält man für die messbare Leistung am Detektor nach (3.2):

$$P(x_0, y_0) = 2\pi^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\mu_0}} |\mathbf{E}_0|^2 \iint_{(k_x^2 + k_y^2) \leq \left(\frac{NA}{n}\right)^2 k^2} \frac{k_z}{k} \left| \tilde{T}(k_x - k_{0x}, k_y - k_{0y}) \right|^2 dk_x dk_y. \quad (3.7)$$

Benutzt man ein Feld mit nur einem k -Vektor zur Anregung, so ist die erhaltene Leistung erwartungsgemäß unabhängig von der Position der Lichtquelle. Die gemessene Leistung wird bis auf den Gewichtungsfaktor k_z über das um k_{0x}, k_{0y} verschobene Leistungsspektrum der Transmissionsfunktion des betrachteten Objektes integriert, d. h. man kann mit der Wahl des Anregungswellenvektors bestimmen, welche Raumfrequenzen der Modendichte des Objektes zum gemessenen Signal beitragen sollen. Es können nun auch Raumfrequenzen nachgewiesen werden, die normalerweise nicht frei propagieren können (siehe dazu auch Abschn. 4.6 in [46]). Dies kennt man auch als Moirée-Effekt: Überlagert man zwei Gitter, die einzeln optisch nicht mehr auflösbar sind, so erhält man eine langwellige Schwebung, die dann optisch nachweisbar ist und Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Gitter zulässt.

Da in der Nahfeldmikroskopie vor allem Strukturen interessieren, die mit einem herkömmlichen Mikroskop nicht aufgelöst werden können, bietet es sich an, langwellige bzw. großflächigen Strukturen durch eine Hochpassfilterung zu entfernen (Abb. 3.3). Diese entstehen einerseits durch die niedrigen k -Vektoren, die auch im Dipolspektrum enthalten sind und andererseits durch Hintergrundlicht, das beispielsweise weit entfernt vom Spitzenende aus der Nahfeldsonde austritt. Letzteres kann man durch eine Blende im Ortsraumbild des Sondenendes teilweise unterdrücken (siehe zum Aufbau Abb. 5.7 und Abb. 5.9). Es hat sich gezeigt, dass eine $100\ \mu\text{m}$ Blende zusammen mit einem $100\times$ -Öl-Immersions-Objektiv ($NA = 1.3$) gute Ergebnisse liefert; d. h. es wird durch die Blende ein etwa $1\ \mu\text{m}^2$ großer Bereich um das Sondenende zum Detektor durchgelassen. In Abb. 3.3 beträgt die Signalvariation der kleinen Strukturen an den Dreiecken etwa 3 % der Gesamtintensität und die der langwelligeren etwa 6 %. Die Intensitätsabnahme an der Fehlstelle beträgt etwa 25 %. Nach der Hochpassfilterung sind auch die Substrukturen in der Fehlstelle gut zu erkennen.

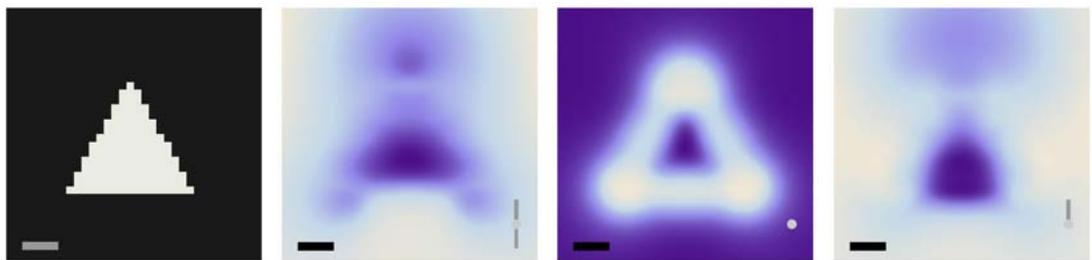
Zusammenfassend ist folgendes festzuhalten:

- Der größte im Spektrum der anregenden Sonde enthaltene k -Vektor gibt an, welche kleinste Strukturgröße noch zum Intensitätssignal an einer Position beitragen kann.
- Je homogener die Verteilung der k -Vektoren zwischen den maximalen k -Vektoren ist, desto empfindlicher reagiert das Intensitätssignal beim Abrastern des zu untersuchenden Objektes mit der Nahfeldsonde.

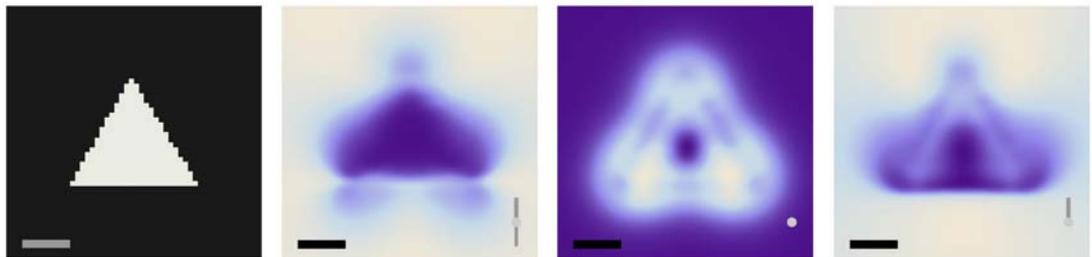
3.2 Messung der Fluoreszenz

Anders als bei der klassischen Nahfeld-Mikroskopie übernimmt hier das Molekül die Umwandlung vom Nahfeld ins Fernfeld. Weiterhin ist das anregende Licht der Sonde und das emittierte Fluoreszenzlicht des Moleküls nicht kohärent. Dadurch ist die Beschreibung der Bildentstehung in der Fluoreszenz-Nahfeldmikroskopie erheblich einfacher. Der oben beschriebene Effekt des Rasterns bleibt natürlich der gleiche, wo hingegen der Effekt der Faltung für die Umwandlung von Nahfeld- in Fernfeldlicht keine Rolle mehr spielt.

Bei der Anregung der Moleküle spielt die LDOS der Umgebung in mehrfacher Hinsicht eine Rolle (siehe dazu auch [58]). Einerseits bestimmt sie maßgeblich die anregenden Felder, andererseits wird durch sie die Lebensdauer (2.86) eines angeregten Zustands und die messbare Quantenausbeute (2.94) bestimmt. Abb. 3.4 zeigt die zu erwartende Quantenausbeute in Transmission für verschieden orientierte Moleküle, die eine intrinsische Quantenausbeute $q_i = 1$ besitzen. Diese Bilder entsprechen damit nach (2.95) und (2.55) auch der Intensitätsverteilung, die man erhält, wenn man die Probe mit einem Dipol konstanter Leistung abrastert.



(a) 50 nm dickes Au-Dreieck umgeben von Glas. Abstand Dipol-Oberfläche: 30 nm.



(b) 15 nm dickes Al-Dreieck umgeben von Luft. Abstand Dipol-Oberfläche: 15 nm.

Abbildung 3.4: Transmittierte Quantenausbeute Q_{tra} bei einer intrinsischen Quantenausbeute $q_i = 1$ über verschiedenen Metalldreiecken bei unterschiedlichen Dipolorientierungen (x , z , 45° zur Oberfläche gekippter Dipol). Skalierungsbalken: 50 nm.

Kapitel 4

Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen (engl. Surface-Plasmon-Polariton, kurz SPP) sind Wellen, die sich aus der Kombination von elektromagnetischen Feldern und Strömen ergeben. Aufgrund dieser Kombination können sie nur an einer Grenzfläche existieren, die sowohl Ladungsträger für Ströme als auch ausreichend verlustfreie Bereiche für die Felder zur Verfügung stellt. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht über die Wellenlängen von Oberflächenplasmonen bei verschiedenen Geometrien angegeben.

Zunächst werden die theoretischen Grundlagen zur Berechnung der Eigenmoden einer Grenzfläche eingeführt. Anschließend werden Oberflächenplasmonen zwischen unendlich ausgedehnten Halbräumen, an Schichtsystemen und an Kanten untersucht (zu den Grundlagen siehe auch Kap. 12 in [46], [59] oder [60]). Dabei sind im Hinblick auf den in Kapitel 6 beschriebenen Anregungsmechanismus der Tetraedersonde die Kantenplasmonen und im Hinblick auf die in Kapitel 7 beschriebenen Plasmonenresonatoren die Oberflächenplasmonen an dünnen Filmen von besonderem Interesse. Der letzte Abschnitt behandelt Partikel- oder lokalisierte Plasmonen, die in Metallstrukturen auftreten, die klein sind gegenüber den Oberflächenplasmonen-Wellenlängen. Partikelplasmonen sind keine Wellen mehr, da ihre Ausdehnung nur noch über die Geometrie und das Material des sehr kleinen Partikels bestimmt wird. Das Metallpartikel ist vielmehr ein Oszillator, dessen Resonanzfrequenz nur durch seine Geometrie und die daraus resultierenden Rückstellkräfte für die Elektronen gegeben ist. Da lokalisierte Plasmonen das gesamte

| | Gold | Silber | Aluminium |
|-----------------------------------|--------|--------|-----------|
| Luft-Metall-Grenzfläche | 606 nm | 615 nm | 628 nm |
| 90° Metall-Kante in Luft | 553 nm | 588 nm | k. A. |
| Glas-Metall-Grenzfläche | 381 nm | 395 nm | 415 nm |
| 50 nm Metallfilm-Glas-Grenzfläche | 374 nm | 394 nm | 414 nm |
| 20 nm Metallfilm-Glas-Grenzfläche | 308 nm | 362 nm | 412 nm |

Tabelle 4.1: Wellenlängen der verschiedenen Oberflächenplasmonen an verschiedenen Metallfilmen bei $\lambda_0 = 633$ nm Vakuum-Wellenlänge. Zugehörige Wellenlänge in Glas: 422 nm.

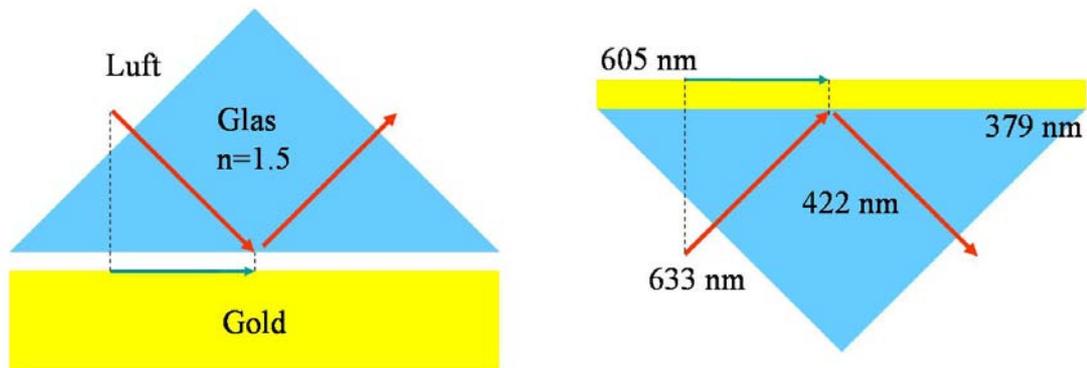


Abbildung 4.1: Anregung von Oberflächenplasmonen in der Otto- (links) und in der Kretschmann-Konfiguration (rechts) [5, 6]. Im rechten Bild sind die Wellenlängen in Luft und Glas und die Wellenlänge der Oberflächenplasmonen an den beiden Grenzflächen angegeben. Man benutzt den größeren k-Vektor des Lichtes in Glas, um das Oberflächenplasmon an der Metall-Luft-Grenzfläche anzuregen.

Partikel durchsetzen, gehören sie eher zu den Volumen- als zu den Oberflächenplasmonen.

Zur Lösung der Maxwellgleichungen an einer Grenzfläche benötigt man im Allgemeinen zu jeder einfallenden ebenen Welle mit der harmonischen Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$, die im Folgenden weggelassen wird, mit beliebigem (komplexen) Wellenvektor und beliebiger Polarisierung zur Erfüllung der Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche für die Felder und Wellenvektoren eine reflektierte und eine transmittierte ebene Welle. Diese lassen sich mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten (2.19) bestimmen. Zu jedem beliebigen einfallenden Feld lässt sich somit mit Hilfe der Fouriersynthese die korrekte Feldverteilung an der Grenzfläche erzeugen. Dies wurde bereits in Kapitel 2 benutzt, um die Feldverteilung für einen Punktdipol über einer Grenzfläche zu berechnen.

In diesem Kapitel werden Oberflächenwellen behandelt, die sich entlang einer Grenzfläche ausbreiten und deren Feldstärke exponentiell abklingt, wenn man sich von der Grenzfläche entfernt. Diese Lösung ist, sofern sie bei den vorgegebenen Materialien überhaupt existiert, bereits in der allgemeinen Lösung, die man mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten berechnet, enthalten; es muss lediglich die korrekte einfallende Welle ausgewählt werden, so dass die Anforderungen an eine Oberflächenwelle erfüllt werden. Diese erhält man durch den folgenden Ansatz, bei dem für jeweils jeden Halbraum nur eine ebene Welle benutzt wird:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) &= \mathbf{E}_{01} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad k_1^2 = \varepsilon_1 \omega^2 / c^2 \quad \text{für} \quad z \geq 0 \\ \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) &= \mathbf{E}_{02} e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad k_2^2 = \varepsilon_2 \omega^2 / c^2 \quad \text{für} \quad z \leq 0. \end{aligned}$$

Die Grenzfläche liege dabei in der xy -Ebene bei $z = 0$. Passt man dann die Felder mit Hilfe der Stetigkeitsbedingungen für nicht-magnetische Materialien ohne

Oberflächenströme und -ladungen

$$\begin{array}{ll} \mathbf{E}_{\parallel} & \text{stetig} & \mathbf{H}_{\perp} & \text{stetig} \\ \mathbf{D}_{\perp} & \text{stetig} & \mathbf{H}_{\parallel} & \text{stetig} \end{array}$$

bei $z = 0$ aneinander an, so erhält man folgende Lösung für die elektrischen Felder in den Zylinderkoordinaten (ρ, ϕ, z) für den oberen bzw. unteren Halbraum:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ -k_{\rho}/k_{1z} \end{pmatrix} E_{\rho} e^{i(k_{\rho}\rho + k_{1z}z)} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ -k_{\rho}/k_{2z} \end{pmatrix} E_{\rho} e^{i(k_{\rho}\rho + k_{2z}z)}. \quad (4.2)$$

Dabei gelten die folgenden Zusammenhänge zwischen dem parallel zur Grenzfläche orientierten Vektor k_{ρ} und den orthogonal zur Grenzfläche in z -Richtung orientierten Vektoren k_{1z} und k_{2z} :

$$\begin{aligned} k_{\rho} &= \pm k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \\ k_{1z} &= \pm \sqrt{k_1^2 - k_{\rho}^2} = \pm k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \\ k_{2z} &= \pm \sqrt{k_2^2 - k_{\rho}^2} = \pm k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die Vorzeichen sind stets so zu wählen, dass man eine physikalisch sinnvolle Lösung erhält. Um die Magnetfelder zu berechnen muss man nach (2.3) die Rotation von (4.1) bzw. (4.2) bilden. Tut man dies, so sieht man, dass das Magnetfeld in Ausbreitungsrichtung stets verschwindet, d. h. Oberflächenplasmonen haben einen transversal-magnetischen Charakter, es sind also TM-Moden.

Im Falle zwei verlustfreier Dielektrika liefert dieser Ansatz eine Lösung, bei der eine p-polarisierte ebene Welle unter dem Brewster-Winkel aus dem optisch dünneren Medium auf die Grenzfläche fällt. Diese wird komplett transmittiert und es existiert keine reflektierte Welle.

Für eine Oberflächenwelle muss man zusätzlich fordern, dass sie bei zunehmender Entfernung von der Grenzfläche abklingt:

$$\operatorname{Re}\{k_{\rho}\} \gg \operatorname{Im}\{k_{\rho}\} \quad \operatorname{Im}\{k_{1z}\} \gg \operatorname{Re}\{k_{1z}\} \quad \operatorname{Im}\{k_{2z}\} \gg \operatorname{Re}\{k_{2z}\}.$$

Diese Forderungen werden zum Beispiel für die folgende Wahl der Dielektrizitäts-

funktionen der beiden Materialien erfüllt:

$$\left. \begin{array}{l} \operatorname{Re}\{\varepsilon_1 + \varepsilon_2\} < 0 \\ \operatorname{Re}\{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2\} < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \operatorname{Re}\{\varepsilon_1\} > 0 \text{ und } \operatorname{Re}\{\varepsilon_2\} < 0 \text{ und } |\varepsilon_1| < |\varepsilon_2|$$

$$\text{und } \operatorname{Im}\{\varepsilon_1\} \ll \operatorname{Re}\{\varepsilon_1\}$$

$$\text{und } \operatorname{Im}\{\varepsilon_2\} \ll \operatorname{Re}\{\varepsilon_2\}.$$

Da die Dielektrizitätsfunktion von Metallen in einem großen Wellenlängenbereich einen negativen Realteil besitzt, der viel größer ist als ihr Imaginärteil (siehe Abb. 2.1), bieten sich besonders Metall-Dielektrikum-Grenzflächen für Oberflächenwellen an.

4.1 Oberflächenplasmonen zwischen unendlichen Halbräumen

In diesem Abschnitt sollen zunächst die analytisch gut behandelbaren Oberflächenplasmonen an einer Grenzfläche zwischen zwei unendlich ausgedehnten Halbräumen untersucht werden. Kennt man ihre Eigenschaften, so lassen sich bereits qualitative Aussagen über komplexere Systeme machen. Folgende Größen sind dabei von besonderem Interesse:

- Die Wellenlänge λ_ρ , die das Oberflächenplasmon parallel zur Oberfläche besitzt, und die zugehörige Propagationslänge δ_ρ , die angibt, nach welcher Strecke entlang der Oberfläche die Amplitude auf $1/\sqrt{e}$ bzw. die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist:

$$\lambda_\rho = \frac{2\pi}{\operatorname{Re}\{k_\rho\}} = \lambda_0 \operatorname{Re}\left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \right\} \quad (4.4)$$

$$\delta_\rho = \frac{1}{2 \operatorname{Im}\{k_\rho\}} = \frac{1}{2k_0} \operatorname{Im}\left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \right\}. \quad (4.5)$$

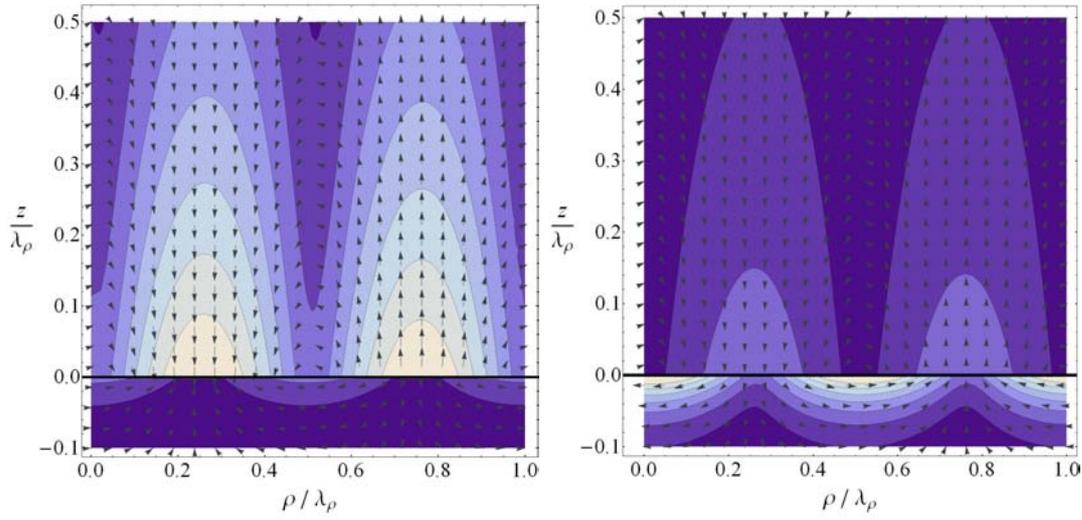
Diese Größen erlauben Einschätzungen der lateralen Strukturen an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche.

- Die Abklinglängen δ_{1z} und δ_{2z} in den beiden Medien, die angeben, in welcher Entfernung zur Grenzfläche die jeweilige Amplitude auf $1/e$ abgefallen ist:

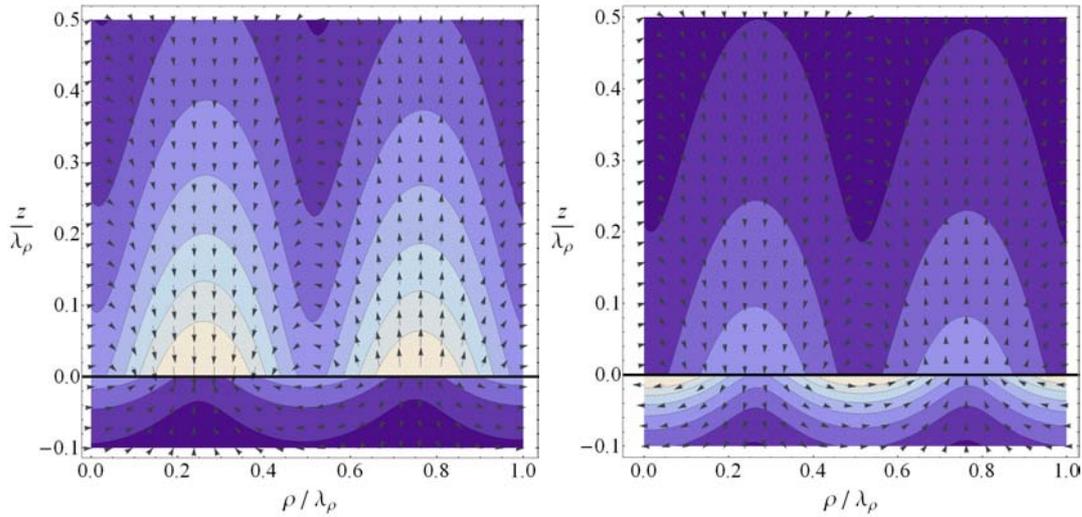
$$\delta_{1z} = \frac{1}{\operatorname{Im}\{k_{1z}\}} = \frac{1}{k_0} \operatorname{Im}\left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}} \right\} \quad (4.6)$$

$$\delta_{2z} = \frac{1}{\operatorname{Im}\{k_{2z}\}} = \frac{1}{k_0} \operatorname{Im}\left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2^2}} \right\}. \quad (4.7)$$

Mit Hilfe dieser Abklinglängen lässt sich abschätzen, ab welchem Abstand man mit Wechselwirkungen zwischen zwei Grenzflächen rechnen muss, wenn man beispielsweise einen endlich dicken Metallfilm betrachtet.



(a) Felder an einer Gold-Luft-Grenzfläche



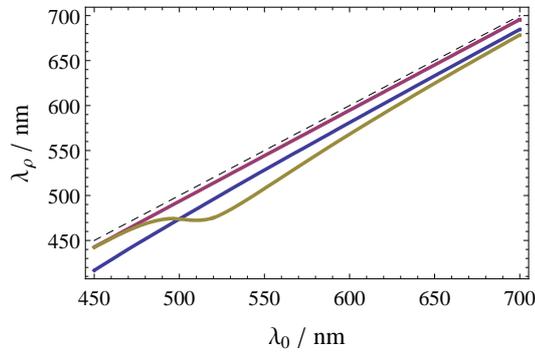
(b) Felder an einer Gold-Glas-Grenzfläche

Abbildung 4.2: Elektrisches Feld (links) und Depolarisationsfeld (rechts) eines Oberflächenplasmons an zwei verschiedenen Grenzflächen, angeregt bei der Vakuum-Wellenlänge $\lambda_0 = 633$ nm zu einem festen Zeitpunkt. Dargestellt ist ein Schnitt durch die Felder in Ausbreitungsrichtung des Oberflächenplasmons, das an der jeweiligen Grenzfläche die Wellenlänge λ_ρ besitzt.

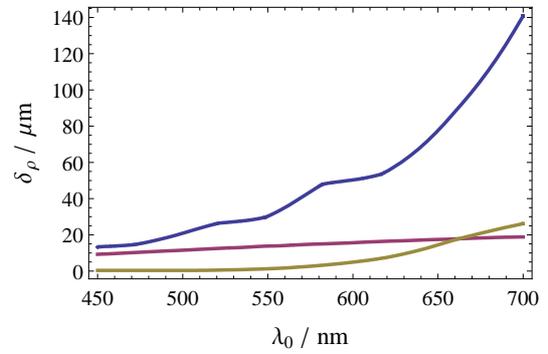
- Das Verhältnis zwischen der elektrischen Feldkomponente E_ρ parallel zur Ausbreitungsrichtung des Oberflächenplasmons und der elektrischen Feldkomponente E_z senkrecht zur Grenzfläche. Dieses Verhältnis ist von Interesse, wenn man die Anregung von Oberflächenplasmonen abschätzen möchte.

Dabei bezeichnen λ_0 und k_0 die Vakuum-Wellenlänge bzw. die Vakuum-Wellenzahl:

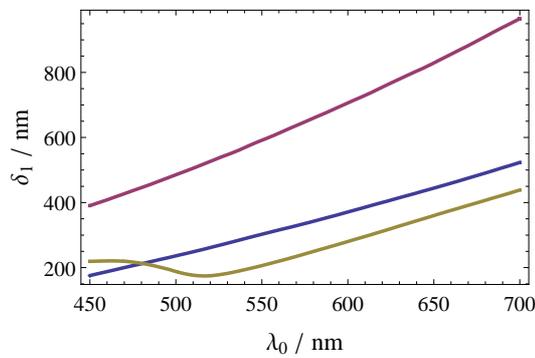
$$\lambda_0 = \frac{2\pi}{k_0} = \frac{2\pi c}{\omega}. \quad (4.8)$$



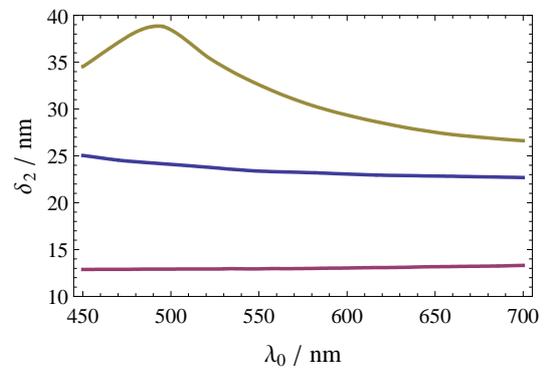
(a) Oberflächenplasmon-Wellenlänge λ_ρ . Die Dispersion in Luft ist gestrichelt eingezeichnet.



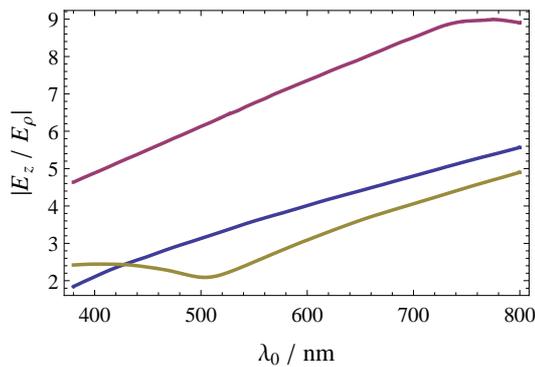
(b) Propagationslänge δ_ρ des Oberflächenplasmons



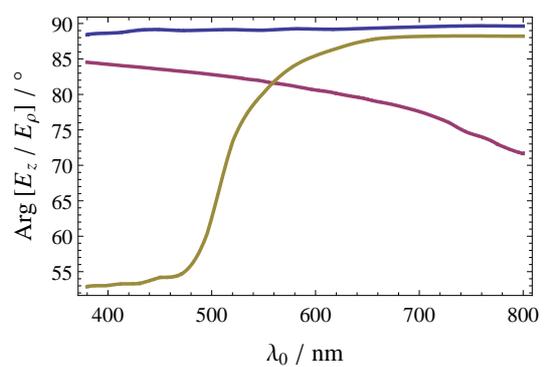
(c) Abklinglänge δ_1 in Luft ($z > 0$)



(d) Abklinglänge δ_2 in Metall ($z < 0$)



(e) Verhältnis der Beträge der elektrischen Felder E_z und E_x des Oberflächenplasmons in Luft



(f) Phasenverschiebung zwischen den elektrischen Feldern E_z und E_ρ eines Oberflächenplasmons in Luft

Abbildung 4.3: Eigenschaften eines Oberflächenplasmons an einer Luft-Gold (goldfarben), Luft-Aluminium (violett) und Luft-Silber-Grenzfläche (blau).

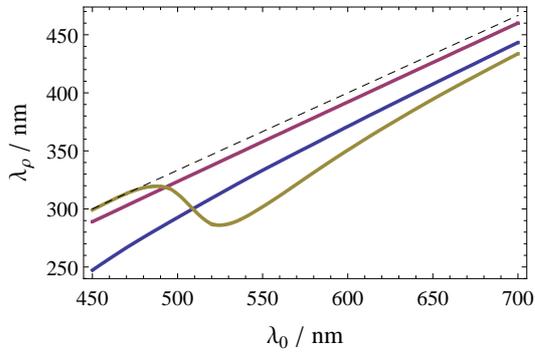
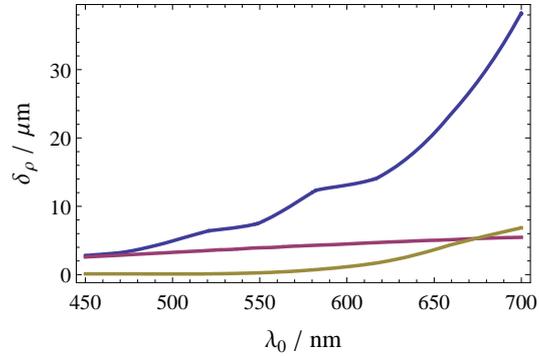
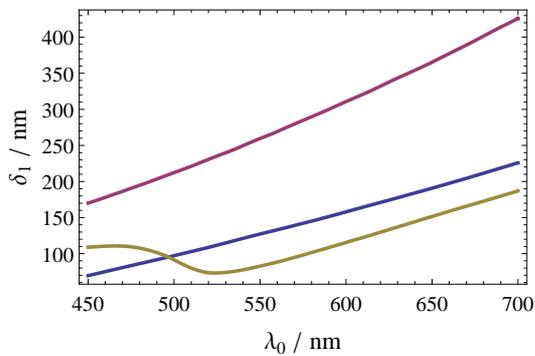
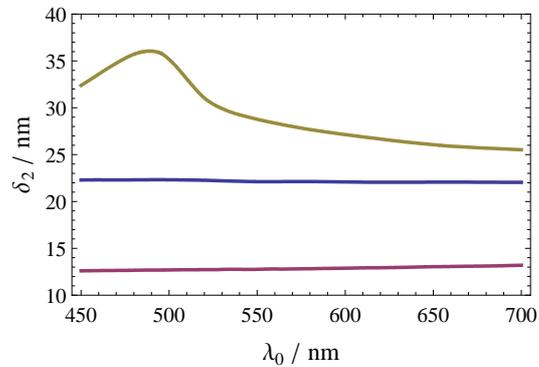
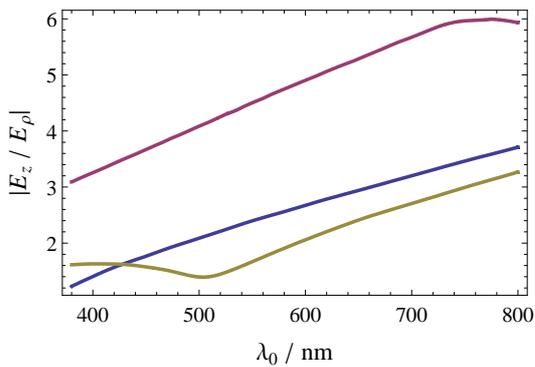
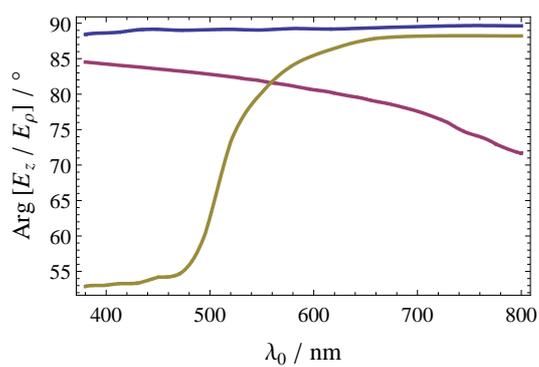
(a) Oberflächenplasmon-Wellenlänge λ_ρ . Die Dispersion in Glas ist gestrichelt eingezeichnet.(b) Propagationslänge δ_ρ des Oberflächenplasmons(c) Abklinglänge δ_1 in Glas ($z > 0$)(d) Abklinglänge δ_2 in Metall ($z < 0$)(e) Betrags-Verhältnis der elektrischen Felder E_z und E_x eines Oberflächenplasmons in Glas(f) Phasenverschiebung zwischen den elektrischen Feldern E_z und E_ρ eines Oberflächenplasmons in Glas

Abbildung 4.4: Eigenschaften eines Oberflächenplasmons an einer Glas-Gold (goldfarben), Glas-Aluminium (violett) und Glas-Silber-Grenzfläche (blau).

| | Gold | Silber | Aluminium |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| Wellenlänge λ_ρ | 606 nm | 615 nm | 628 nm |
| Propagationslänge δ_ρ | 10.1 μm | 63.2 μm | 16.9 μm |
| Abklinglänge δ_{1z} in Luft | 333 nm | 419 nm | 787 nm |
| Abklinglänge δ_{2z} in Metall | 28 nm | 23 nm | 13 nm |
| Amplitudenverhältnis $ \mathbf{E}_z/\mathbf{E}_x $ | 3.5 | 4.3 | 7.7 |
| Phasenverschiebung $\text{Arg}(\mathbf{E}_z/\mathbf{E}_x)$ | 87° | 89° | 80° |

Tabelle 4.2: Eigenschaften des Oberflächenplasmons an verschiedenen Luft-Metall-Grenzflächen bei $\lambda_0 = 633$ nm Vakuum-Wellenlänge.

| | Gold | Silber | Aluminium |
|--|-------------------|--------------------|-------------------|
| Wellenlänge λ_ρ | 380 nm | 395 nm | 415 nm |
| Propagationslänge δ_ρ | 2.5 μm | 16.8 μm | 4.9 μm |
| Abklinglänge δ_{1z} in Glas | 139 nm | 179 nm | 347 nm |
| Abklinglänge δ_{2z} in Metall | 26 nm | 22 nm | 13 nm |
| Amplitudenverhältnis $ \mathbf{E}_z/\mathbf{E}_x $ | 2.3 | 2.9 | 5.1 |
| Phasenverschiebung $\text{Arg}(\mathbf{E}_z/\mathbf{E}_x)$ | 87° | 89° | 80° |

Tabelle 4.3: Eigenschaften des Oberflächenplasmons an verschiedenen Glas-Metall-Grenzflächen bei $\lambda_0 = 633$ nm Vakuum-Wellenlänge.

Im Folgenden sei Medium 2 stets das Metall mit der komplexen Dielektrizitätsfunktion ε_2 und Medium 1 das Dielektrikum mit der reellen Dielektrizitätskonstanten ε_1 . Die oben genannten Größen sind in Abb. 4.3 für eine Metall-Luft- und in Abb. 4.4 für eine Metall-Glas-Grenzfläche dargestellt.

In den Abbildungen 4.3(a) und 4.4(a) erkennt man, dass die Wellenlänge des Oberflächenplasmons stets kürzer ist als die Wellenlänge des Lichtes im beteiligten Dielektrikum (hier: Luft bzw. Glas). Daher lässt sich ein Oberflächenplasmon an glatten Metall-Filmen nicht einfach durch Beleuchtung der Grenzfläche mit ebenen Wellen anregen. Eine Möglichkeit der Anregung ist in Abb. 4.1 gezeigt [5, 6]. Hier nutzt man die evaneszenten Wellen, die durch Totalreflexion an der Glas-Luft-Grenzfläche entstehen. Durch die Wahl des korrekten Einfallswinkels erreicht man eine Anpassung der zur Grenzfläche parallelen Komponente des k-Vektors der evaneszenten Welle und des k-Vektors des Oberflächenplasmons. Allerdings strahlt dieses Plasmon wieder unter dem betragsmäßig gleichen Winkel ins Glas ab, so dass man hier von strahlenden Oberflächenplasmonen an der Metall-Luft-Grenzfläche spricht. Durch die Ankopplung an das Strahlungsfeld verkürzt sich ihre Propagationslänge entlang der Grenzfläche. Eine weitere Möglichkeit der Anregung besteht darin eine Nahfeldsonde zu benutzen. Diese besitzt ein breites Spektrum an k-Vektoren (siehe z. B. Abb. 2.5), in dem der benötigte k-Vektor zur Anregung des Oberflächenplasmons enthalten ist. Mit Hilfe dieser Methode können auch nicht-strahlende Oberflächenplasmonen angeregt werden.

Abb. 4.3(b) und Abb. 4.4(b) zeigen die Propagationslängen an der jeweiligen Grenzfläche. Sie wird im Fall unendlicher Halbräume nur durch die Verluste im beteiligten Metall bestimmt.

Abb. 4.3(c) und Abb. 4.4(c) zeigen die Abklinglänge im beteiligten Dielektrikum. Die Felder des Oberflächenplasmons reichen etwa zweimal tiefer in den mit Luft gefüllten Halbraum als in den mit Glas gefüllten.

Die Abklinglänge in Metall wird durch Änderung des angrenzenden Dielektrikums kaum verändert (Abb. 4.3(d) und Abb. 4.4(d)).

In den Abbildungen 4.3(e) und 4.4(e) erkennt man, dass im jeweiligen Dielektrikum die senkrecht zur Grenzfläche orientierte Komponente des elektrischen Feldes größer ist als die Komponente, die parallel zur Oberfläche und zur Ausbreitungsrichtung orientiert ist, was man auch der Feldverteilung in Abb. 4.2 entnehmen kann.

Betrachtet man die Phasenverschiebung zwischen den beiden Feldkomponenten in den Abbildungen 4.3(f) und 4.4(f), so wird deutlich, dass die Phasenverschiebung nur durch das beteiligte Metall und nicht durch das verlustfreie Dielektrikum bestimmt wird. Für ein verlustfreies Metall beträgt die Phasenverschiebung 90° . Diese Phasenverschiebung führte in Kapitel 6 zur Idee die Tetraedersonde durch einen komplexen Dipol zu beschreiben.

Deutlich wird auch, wenn man die Goldkurven untersucht, dass eine Gold-Dielektrikums-Grenzfläche unterhalb von 520 nm Vakuum-Wellenlänge kaum noch Oberflächenplasmonen unterstützt; die Dämpfung nimmt stark zu, die Wellenlänge nähert sich der Wellenlänge im angrenzenden Dielektrikum an, so dass das Oberflächenplasmon ins Dielektrikum abstrahlen kann, und die für Oberflächenplasmonen typische Phasenbeziehung zwischen den Feldkomponenten verschwindet aufgrund der Dämpfung. Dies kann man für Kontrollversuche nutzen, um zu zeigen, dass bestimmte Eigenschaften mit Oberflächenplasmonen an einer Gold-Dielektrikum-Grenzfläche verknüpft sind, indem man einen zuvor bei $\lambda_0 = 633$ nm durchgeführten Versuch bei einer Wellenlänge $\lambda_0 \lesssim 520$ nm wiederholt. Die Tabellen 4.2 und 4.3 geben eine Übersicht über die besprochenen Eigenschaften des Oberflächenplasmons an drei verschiedenen Metall-Luft- bzw. Metall-Glas-Grenzflächen bei der experimentell wichtigen Vakuum-Wellenlänge $\lambda_0 = 633$ nm.

4.2 Oberflächenplasmonen an dünnen Metallfilmen

Ausgehend von den Ergebnissen für Oberflächenplasmonen zwischen unendlich ausgedehnten Halbräumen aus dem vorherigen Abschnitt, soll nun untersucht werden, wie sich die Oberflächenplasmonen-Wellenlänge verhält, wenn der Metallfilm eine endliche Dicke besitzt. Dies ist in Hinsicht auf Kapitel 7 besonders interessant, da dort dünne Metallfilme bzw. Metallobjekte auf einem Glassubstrat untersucht werden. Bei einem dünnen Metallfilm können zwei Fälle unterschieden werden:

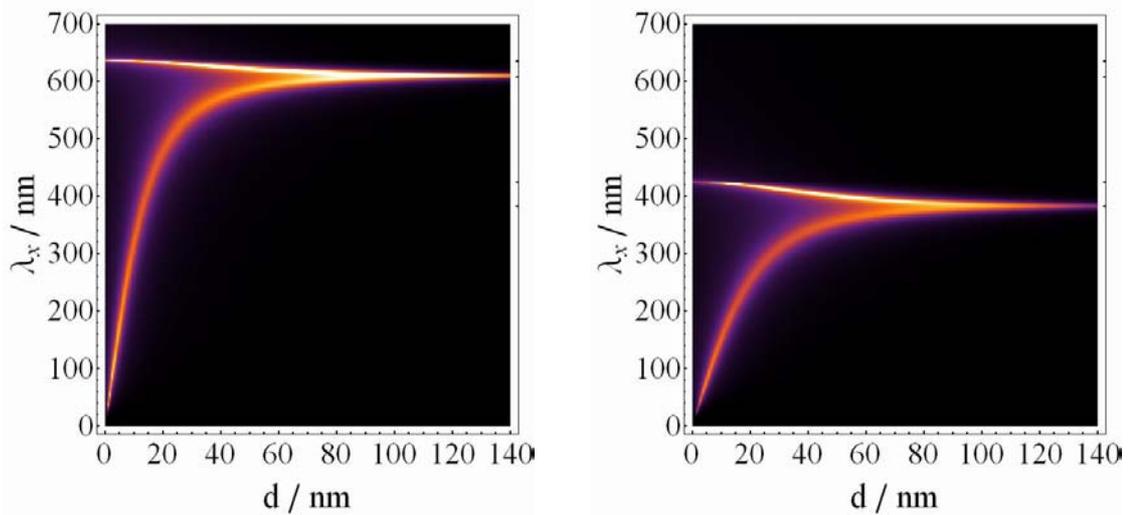


Abbildung 4.5: Betrag des Fourierkoeffizienten $\left| \tilde{\mathbf{E}}\left(\frac{2\pi}{\lambda_x}, k_y = 0\right) \right|$ nach (2.25) in Abhängigkeit der Oberflächenwellenlänge λ_x und der Goldfilmdicke d in der xy -Ebene 1 nm unter dem Metallfilm. Der anregende z -Dipol (Vakuum-Wellenlänge: 635 nm) befindet sich 10 nm über dem Goldfilm, der in der linken Berechnung von Luft und in der rechten von Glas umgeben ist. Der jeweils obere Ast gehört zur symmetrischen, der untere zur antisymmetrischen Verteilung des transversalen magnetischen Feldes H_y bezüglich der xy -Ebene, die durch die Mitte des Metallfilms verläuft.

- Ober- und unterhalb des Metallfilms befindet sich ein Material derselben Dielektrizitätskonstanten. Dies bedeutet, dass sich an beiden Grenzflächen Oberflächenplasmonen derselben Wellenlänge ausbreiten. Diese sind in der Lage gekoppelte Moden auszubilden.
- Die beiden Dielektrizitätskonstanten der den Metallfilm umgebenden Materialien unterscheiden sich deutlich. An beiden Grenzflächen laufen dann Oberflächenplasmonen unterschiedlicher Wellenlänge. Die verschiedenen Phasen der Wellen erlauben keine gekoppelten Moden.

Für die Untersuchung dünner Metallfilme werden hier die Greenfunktion (2.24) und die damit verbundenen transmittierten Felder (2.25) aus Kapitel 2 benutzt. Man platziert den anregenden Dipol dicht oberhalb des Metallfilms. Das durch den Dipol entstehende elektrische Feld enthält ausreichend große k -Vektoren, um Oberflächenplasmonen anzuregen. Je größer der Überlapp der elektrischen Felder des entsprechend orientierten Dipols mit den elektrischen Feldern der Moden ist, die der Metallfilm unterstützt, desto effektiver werden diese angeregt. Betrachtet man das Winkelspektrum direkt unter dem Metallfilm, so lassen sich Rückschlüsse auf die beteiligten Moden ziehen. Werden durch den Dipol beispielsweise Oberflächenplasmonen an der Glas-Metall-Grenzfläche angeregt, so tragen diese maßgeblich zur Feldverteilung an der Metallfilmunterseite bei und ihre Wellenlänge ist deutlich im Spektrum zu erkennen.

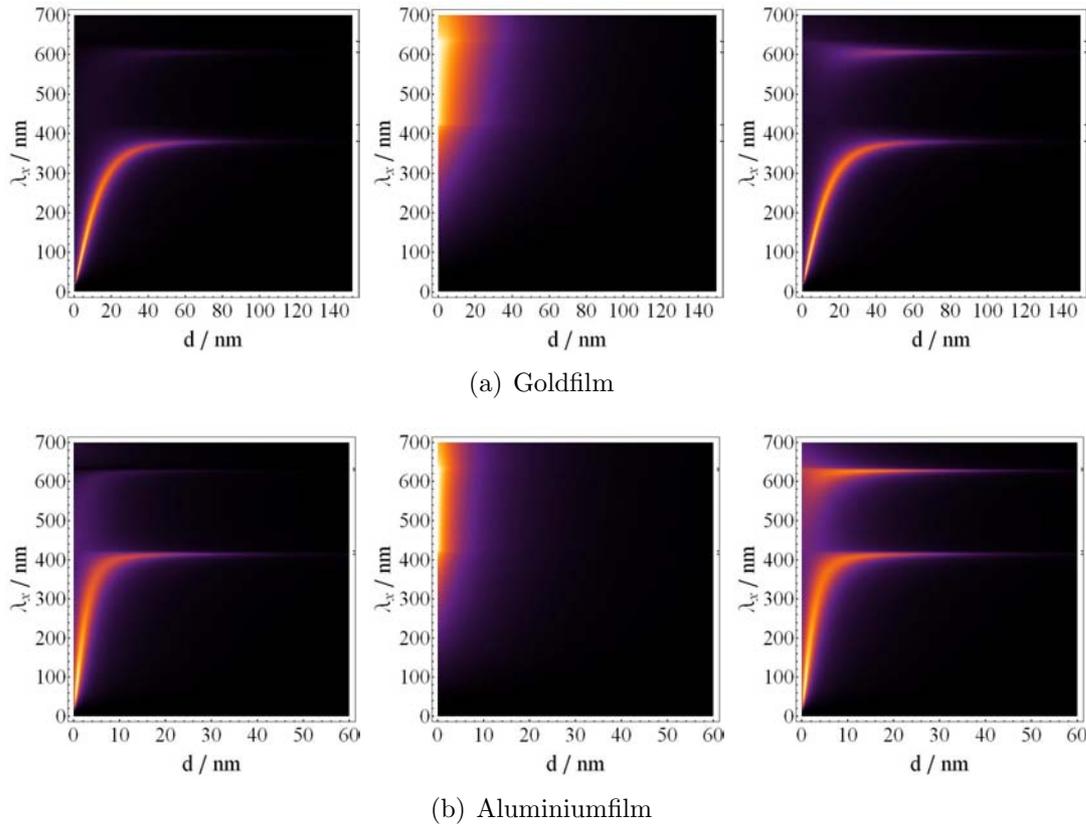


Abbildung 4.6: Betrag des Fourierkoeffizienten $\left| \tilde{\mathbf{E}}\left(\frac{2\pi}{\lambda_x}, k_y = 0\right) \right|$ nach (2.25) in Abhängigkeit der Oberflächenwellenlänge λ_x , und der Metallfilmdicke d bei Anregung mit einem entlang der x -, y - bzw. z -Achse orientierten Dipol (Vakuum-Wellenlänge: 635 nm) in der xy -Ebene 1 nm unter dem Metallfilm im Glas. Der anregende Dipol befindet sich 10 nm über der Metall-Luft Grenzfläche. Die Werte des y -Dipols sind etwa eine Größenordnung kleiner.

In Abb. 4.5 ist der Betrag des Fourierkoeffizienten $\left| \tilde{\mathbf{E}}\left(\frac{2\pi}{\lambda_x}, k_y = 0\right) \right|$ in Abhängigkeit der Filmdicke und der Oberflächenwellenlänge λ_x bei Anregung durch einen senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol dargestellt. Dabei ist der Goldfilm einmal von Luft und einmal von Glas umgeben. Ab etwa der dreifachen Abklinglänge δ_{2z} der Oberflächenplasmonen-Amplitude in Gold bei $\lambda_0 = 635$ nm (Abb. 4.3(b) auf Seite 48 und 4.4(b) auf Seite 49) beginnt die Kopplung der zuvor an den beiden Grenzflächen unabhängig voneinander propagierenden Oberflächenplasmonen. Durch die Kopplung bilden sich zwei unterschiedliche Moden aus: Eine bezüglich des transversalen magnetischen Feldes und der xy -Ebene in der Mitte des Metallfilms symmetrische Mode mit kürzerer Wellenlänge und eine Mode mit antisymmetrischer magnetischer Feldverteilung mit längerer Wellenlänge [63]. Bei Anregung dieser Moden kann ein sehr effektiver Energietransfer durch den Metallfilm erreicht werden [64]. Im Falle großer Filmdicken strebt die Oberflächenplasmonen-Wellenlänge an den beiden Grenzflächen gegen den Wert der Grenzfläche zwischen zwei unendlichen Halbräumen.

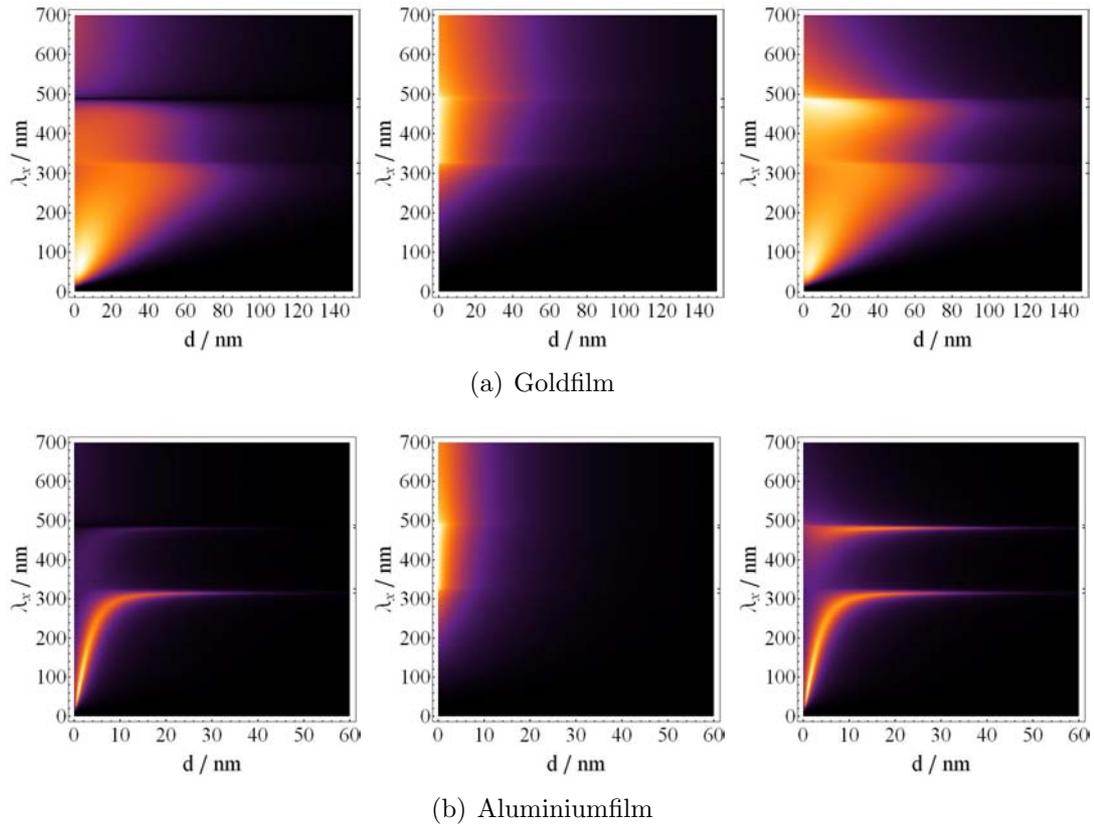


Abbildung 4.7: Betrag des Fourierkoeffizienten $\left| \tilde{\mathbf{E}}\left(\frac{2\pi}{\lambda_x}, k_y = 0\right) \right|$ nach (2.25) in Abhängigkeit der Oberflächenwellenlänge λ_x , und der Metallfilmdicke d bei Anregung mit einem entlang der x -, y - bzw. z -Achse orientierten Dipol (Vakuum-Wellenlänge: 488 nm). Die Intensität des elektrischen Feldes wird in der xy -Ebene 1 nm unter dem Metallfilm im Glas berechnet, während sich der anregende Dipol 10 nm über der Metall-Luft Grenzfläche befindet.

Der Fall, in dem der Metallfilm von zwei Medien unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten begrenzt wird ist in den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt. Bei großen Filmdicken erhält man die jeweilige Oberflächenplasmonen-Wellenlänge einer Grenzfläche zwischen zwei unendlichen Halbräumen.

Betrachtet man Abb. 4.6, so wird deutlich, dass der in y -Richtung orientierte Dipol keine Oberflächenplasmonen in x -Richtung anregt. Die Werte der Fourierkoeffizienten für diesen Dipol sind etwa eine Größenordnung kleiner als die Werte für die anderen beiden Dipole.

Unterschreitet die Metallfilmdicke die entsprechende Abklinglänge in Metall (Tab. 4.2 und Tab. 4.3 auf Seite 50), so nimmt die Dämpfung der Oberflächenplasmonen, die man anhand der Halbwertsbreite entlang der λ_x -Achse abschätzen kann, an beiden Grenzflächen drastisch zu. Während das Oberflächenplasmon an der Luft-Metall-Grenzfläche gänzlich verschwindet, wird die Wellenlänge des Metall-Glas-Oberflächenplasmons kürzer.

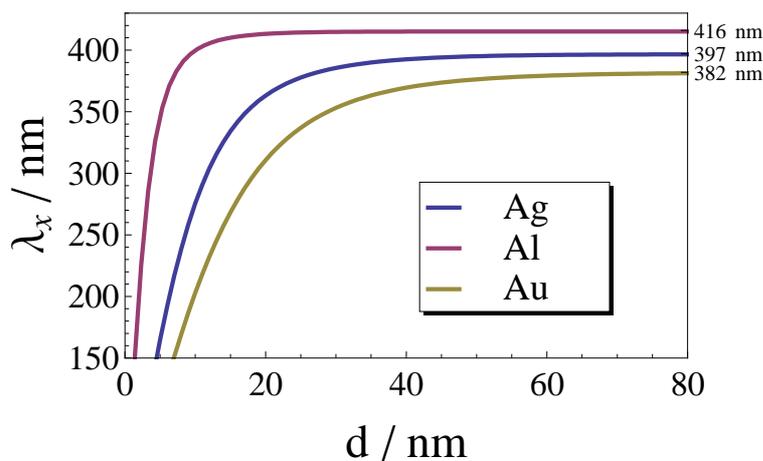


Abbildung 4.8: Wellenlänge λ_x der nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen an der Metall-Glas-Grenzfläche bei einer Vakuum-Wellenlänge von $\lambda_0 = 635$ nm in Abhängigkeit von der Metallfilmdicke d .

Bei zunehmender Filmdicke wird die Anregung des Glas-Metall-Plasmons immer geringer, da sich diese Grenzfläche vom anregenden Dipol entfernt. Auch das Oberflächenplasmon an der Luft-Metall-Grenzfläche ist bei dickeren Metallfilmen immer schwächer zu sehen, da sich die Beobachtungsebene immer weiter von dieser Grenzfläche entfernt und die Felder des Luft-Metall-Plasmons in Metall exponentiell abklingen.

Dass das Luft-Metall-Oberflächenplasmon durch einen senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol verhältnismäßig stärker angeregt wird als das Glas-Metall-Plasmon im Vergleich zur Anregung mit einem parallel zur Oberfläche orientierten Dipol liegt daran, dass die senkrecht zur Grenzfläche liegende Feldkomponente beim Luft-Metall-Plasmon stärker ausgeprägt ist.

In Abb. 4.7 wird deutlich, dass der Goldfilm bei einer Vakuum-Wellenlänge von 488 nm erwartungsgemäß keine Oberflächen-Plasmonen mehr unterstützt. Es ist im dargestellten Spektrum nur noch die Winkelverteilung des anregenden Dipols über der Glas-Luft-Grenzfläche zu erkennen. Der Goldfilm wählt keine speziellen k -Vektoren mehr aus, die bevorzugt zur Feldverteilung an der Metallfilmunterseite beitragen.

Extrahiert man den maximalen Fourierkoeffizienten für $\lambda_x < \lambda_0/n$ beispielsweise aus Abb. 4.6 zu jeder Metallfilmdicke und trägt anschließend die zum Koeffizienten zugehörige Oberflächenwellenlänge λ_x gegen die Metallfilmdicke auf, so erhält man die in Abb. 4.8 gezeigte Abhängigkeit der Wellenlänge λ_p der nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen an der Glas-Metall-Grenzfläche von der Dicke des Metallfilms.

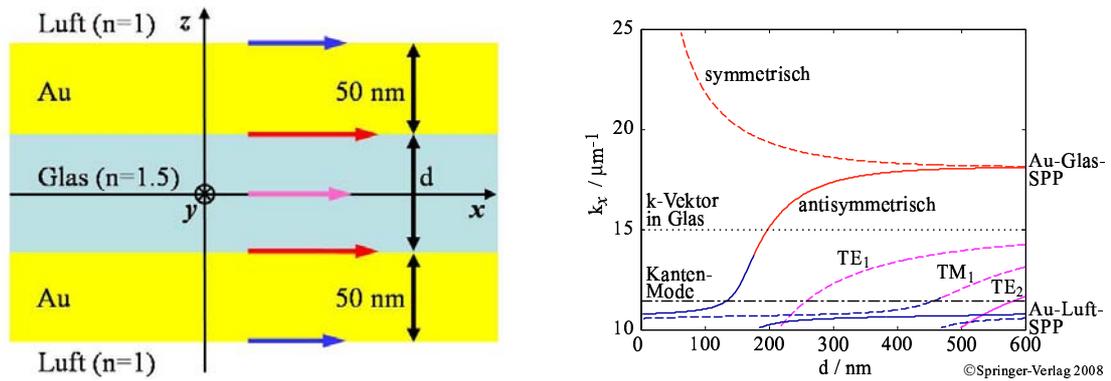


Abbildung 4.9: Wellenzahl k_x der verschiedenen Moden der links gezeigten Struktur bei einer Vakuum-Wellenlänge von $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der Dicke d des mit Glas gefüllten Zwischenraumes. Dargestellt sind TM- bzw. zwei TE-Moden, wobei gestrichelte Linien symmetrischen und durchgezogene Linien antisymmetrischen Feldverteilungen bzgl. der jeweils transversalen Feldkomponente H_y bzw. E_y entlang der z -Achse entsprechen. Blaue Linien stehen für Oberflächenplasmonen an der Luft-Gold-Grenzfläche, rote Linien für Oberflächenplasmonen an der Glas-Gold-Grenzfläche und violette Linien für Wellenleiter-Moden. Die untere Begrenzungslinie entspricht der Wellenzahl $k_0 = 9.92 \mu\text{m}^{-1}$ in Luft. Zusätzlich ist die Wellenzahl $k_K = 11.36 \mu\text{m}^{-1}$ des Kantenplasmons einer 90° -Gold-Kante in Luft eingezeichnet, die sich in diesem Modell bei $d = 0$ befindet. Berechnung von T. Grosjean [61], Abbildung rechts ähnlich in [62].

Ein komplexeres Schichtsystem, das gerade für die Untersuchung der Tetraedersonde in Kapitel 6 interessant ist, ist die in Abb. 4.9 dargestellte Wellenleiterstruktur. In ihr existieren einerseits Wellenleitermoden, ähnlich wie in einem Hohlleiter mit ideal leitenden Wänden und andererseits Oberflächenplasmonen. Diese entstehen sowohl an der Metall-Luft- als auch an der Glas-Metall-Grenzfläche. Wird jetzt der Abstand der beiden Metallfilme verringert, so spaltet sich das Oberflächenplasmon an der Glas-Metall-Grenzfläche ähnlich wie bei den Oberflächenplasmonen an einem dünnen Metallfilm bei etwa der dreifachen Abklinglänge des Plasmons in Glas (Tab. 4.3 auf Seite 50) in eine symmetrische und eine antisymmetrische Feldverteilung auf [65]. Zusätzlich ist noch das Phänomen des Anticrossings zu beobachten. Dies tritt auf, wenn Moden aus dem Inneren der Struktur nach außen gedrückt werden und ihre Wellenlänge in den Bereich der Oberflächenplasmonen-Wellenlänge an der Luft-Metall-Grenzfläche kommt. Das ursprünglich an der Grenzfläche propagierende Plasmon weicht dem Feld aus dem Inneren durch Vergrößerung seiner Wellenlänge aus und strahlt schließlich in die Luft ab, während das Feld aus dem Inneren den Platz des Oberflächenplasmons einnimmt. Dieses "Platzwechsel"-Phänomen entsteht durch die Verfolgung der Moden bei Veränderung der Geometrie und ist in gewisser Weise artifizuell. Im Bereich des Anticrossings kann man die Feldverteilungen der beiden beteiligten Moden nicht mehr auseinander halten, so dass nach diesem Vorgang nur sicher ist, dass eine innere Mode verschwunden ist. Verdeutlicht wird dieses Verhalten in Diagramm 4.9 durch den Farbübergang der eingezeichneten Kurven. In diesem Diagramm wird auch deutlich, dass mit den Oberflächenplasmonen an der Luft-Gold-Grenzfläche

nur TM-Wellenleitermoden wechselwirken können.

Insgesamt sieht man, dass sich der effektive Brechungsindex kontinuierlich für das symmetrische Glas-Metall-Oberflächenplasmon verkleinert und für alle restlichen Oberflächenplasmonen und Wellenleitermoden vergrößert, wenn der Abstand der beiden Metallfilme kleiner wird. Die Betrachtungsweise des effektiven Brechungsindex ist besonders vorteilhaft, wenn man den Einfall eines Strahls in einen mit Metall beschichteten Glaskeil untersucht (siehe Abschn. 6.1.2). Man kann sich dann vorstellen, dass dieser Strahl an einer Folge von Grenzflächen abnehmenden Brechungsindex gebrochen und reflektiert wird. Allerdings gilt es zu beachten, dass die Veränderung des effektiven Brechungsindex, da dieser mit einer bestimmten Mode verknüpft ist, für die verschiedenen Polarisationen eines einfallenden Strahls unterschiedlich ist. In diesem Zusammenhang wird in Abschnitt 6.1.2 auch die Ankopplung der verschiedenen Moden an die im nächsten Abschnitt behandelten Kantenplasmonen behandelt, die sich in dem hier besprochenen Modell für einen Metall-beschichteten Glaskeil bei $d = 0$ befinden. Dazu ist in Abb. 4.9 der k -Vektor eines Kantenplasmons an einer 90° -Gold-Kante bereits eingezeichnet.

4.3 Kantenplasmonen

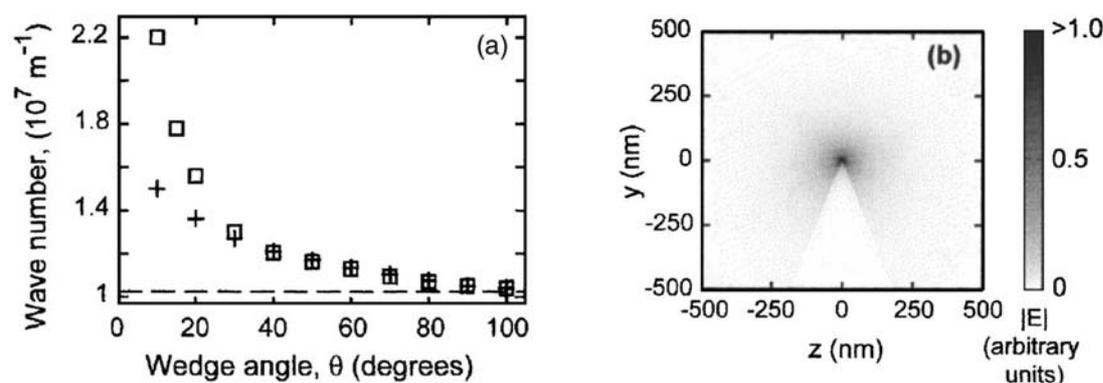


Abbildung 4.10: (a) Abhängigkeit der Wellenlänge des Kantenplasmons vom Öffnungswinkel an einer Silberkante bei $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ berechnet mit der 3D-FDTD Methode (Kreuze) und der kompakten 2D-FDTD Methode (Quadrate). Bei einem Öffnungswinkel von 90° erhält man eine Kanten-Plasmonen-Wellenlänge von 588 nm . (b) Berechnete Feldverteilung einer Kantenmode. Beide Bilder sind entnommen aus [17].

Bisher wurden Plasmonen-Moden untersucht, die sich auf einer zweidimensionalen Grenzfläche ausbreiten. Eine Kante hingegen kann als eindimensionale Struktur aufgefasst werden, an der weitere interessante Moden auftreten [17, 18, 20]. In Abb. 4.10 ist die Berechnung von Pile et al. [17] für einen Silberkeil dargestellt. Strebt der Winkel des Keils gegen 180° , so geht die Wellenlänge des Kantenplasmons erwartungsgemäß gegen die Wellenlänge eines Oberflächenplasmons an einer Luft-Silber-Grenzfläche. Für eine Silberkante mit einem Winkel von 90° ergibt sich aus Abb. 4.10 eine Kantenplasmonen-Wellenlänge von etwa 588 nm .

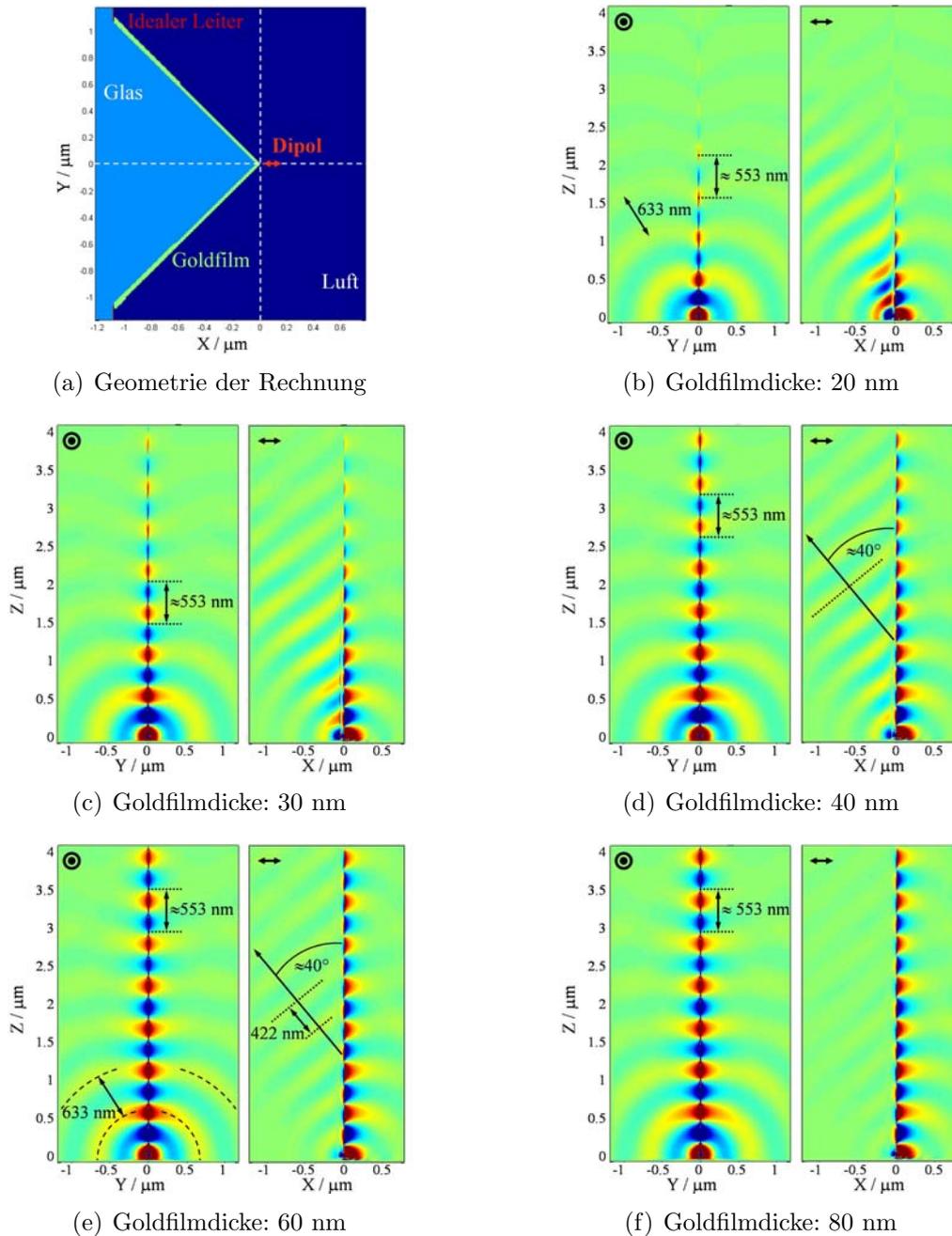


Abbildung 4.11: FDTD Berechnungen an einer mit Gold beschichteten 90° Glaskante. Die Kantenmode wird mit einem senkrecht zur Kante und parallel zur Winkelhalbierenden orientierten Dipol angeregt. Dargestellt ist der Realteil des senkrecht zur Kante polarisierten elektrischen Feldes, angezeigt durch die schwarze Markierung oben links, bei $\lambda_0 = 633$ nm zu einem festen Zeitpunkt. Dabei sind jeweils zwei Schnitte gezeigt, die in Abb. 4.11(a) durch die gestrichelten weißen Linien angedeutet sind. Man erkennt, dass die Wellenlänge des Kantenplasmons (≈ 553 nm) von der Goldfilmdicke nahezu unabhängig ist. In den Abbildungen 4.11(d) und 4.11(e) ist der Winkel eingetragen, unter dem das Kantenplasmon ins Glas abstrahlt. Weiterhin erkennt man Phasenfronten der Wellenlänge 633 nm, die vom Dipol direkt in Luft abgestrahlt werden. Berechnung von G. W. Burr [66].

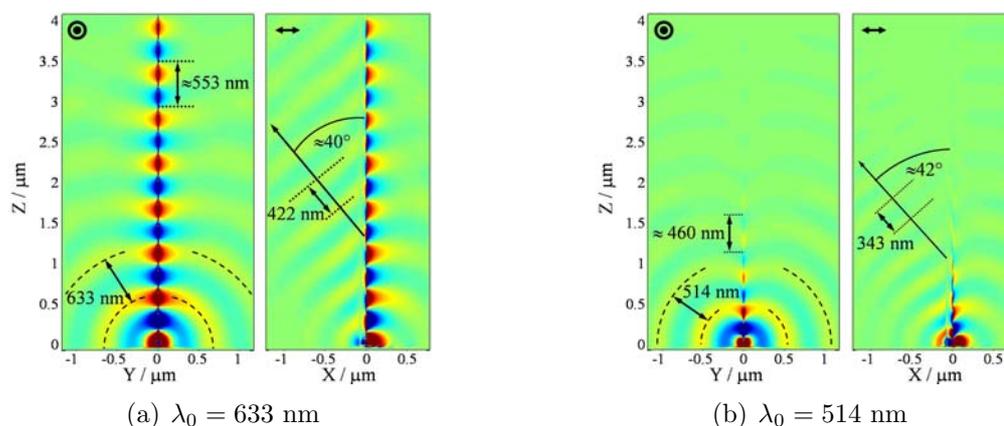


Abbildung 4.12: FDTD Berechnungen an einer mit 50 nm Gold beschichteten 90° Glaskante. Die Kantenmode wird mit einem senkrecht zur Kante und parallel zur Winkelhalbierenden orientierten Dipol angeregt. Dargestellt ist der Realteil des senkrecht zur Kante polarisierten elektrischen Feldes bei zwei Anregungswellenlängen λ_0 . Dabei sind jeweils die zwei in Abb. 4.11(a) gestrichelt eingezeichneten Schnitte gezeigt. Berechnung von G. W. Burr [66].

Betrachtet man nun die Feldverteilung in Abb. 4.10, so sieht man, dass die Abklinglänge in Metall sehr kurz ist. Es ist anzunehmen, dass sie im Bereich der Abklinglänge für Oberflächenplasmonen zwischen unendlichen Halbräumen liegt. Daher sollten Kantenplasmonen an einem mit einem Metallfilm beschichteten dielektrischen Keil bis hinunter zur Abklinglänge in Metall von der Filmdicke nahezu unabhängig sein, ähnlich wie bei dem in Abb. 4.6 Oberflächenplasmon an dünnen Metallfilmen.

Um das Verhalten von Kantenplasmonen näher zu untersuchen wurden Finite-Difference Time-Domain (FDTD)-Berechnungen von G. W. Burr an verschiedenen dicken Goldfilmen, die auf eine 90°-Glaskante aufgebracht wurden, durchgeführt. Da in den Berechnungen nur Ausgaben entlang der Kartesischen Achsen möglich sind, wurden für die verschiedenen Schnittebenen zwei verschiedene Geometrien berechnet (Abb. 4.11(a), Abb. 4.13(a)).

Abb. 4.11 zeigt jeweils zwei verschiedene Schnittebenen, die in Abb. 4.11(a) als gestrichelte weiße Linien eingezeichnet sind. In den weiteren Abbildungen ist jeweils der Realteil von E_x zu einem festen Zeitpunkt dargestellt. Vermessungen der Kantenplasmonen-Eigenschaften sollten in gewisser Entfernung zum anregenden Dipol (roter Doppelpfeil in Abb. 4.11(a)) vorgenommen werden, der sich bei $z = 0$ knapp oberhalb der Kante in Luft befindet, um Überlagerungen mit den direkt von ihm ausgehenden propagierenden Feldern zu vermeiden. Seine Abstrahlung in Luft mit der Anregungswellenlänge von $\lambda_0 = 633$ nm ist beispielsweise in Abb. 4.11(e) eingetragen.

Bei allen Goldfilmdicken in Abb. 4.11 lässt sich die Kantenplasmonen-Wellenlänge zu etwa $\lambda_K = 553$ nm bestimmen. Abb. 4.11(b) und Abb. 4.11(c) zeigen, dass unterhalb einer Filmdicke von 30 nm die Dämpfung des Kantenplasmons drastisch zunimmt. Dies entspricht dem Verhalten von Luft-Gold-Oberflächenplasmonen an

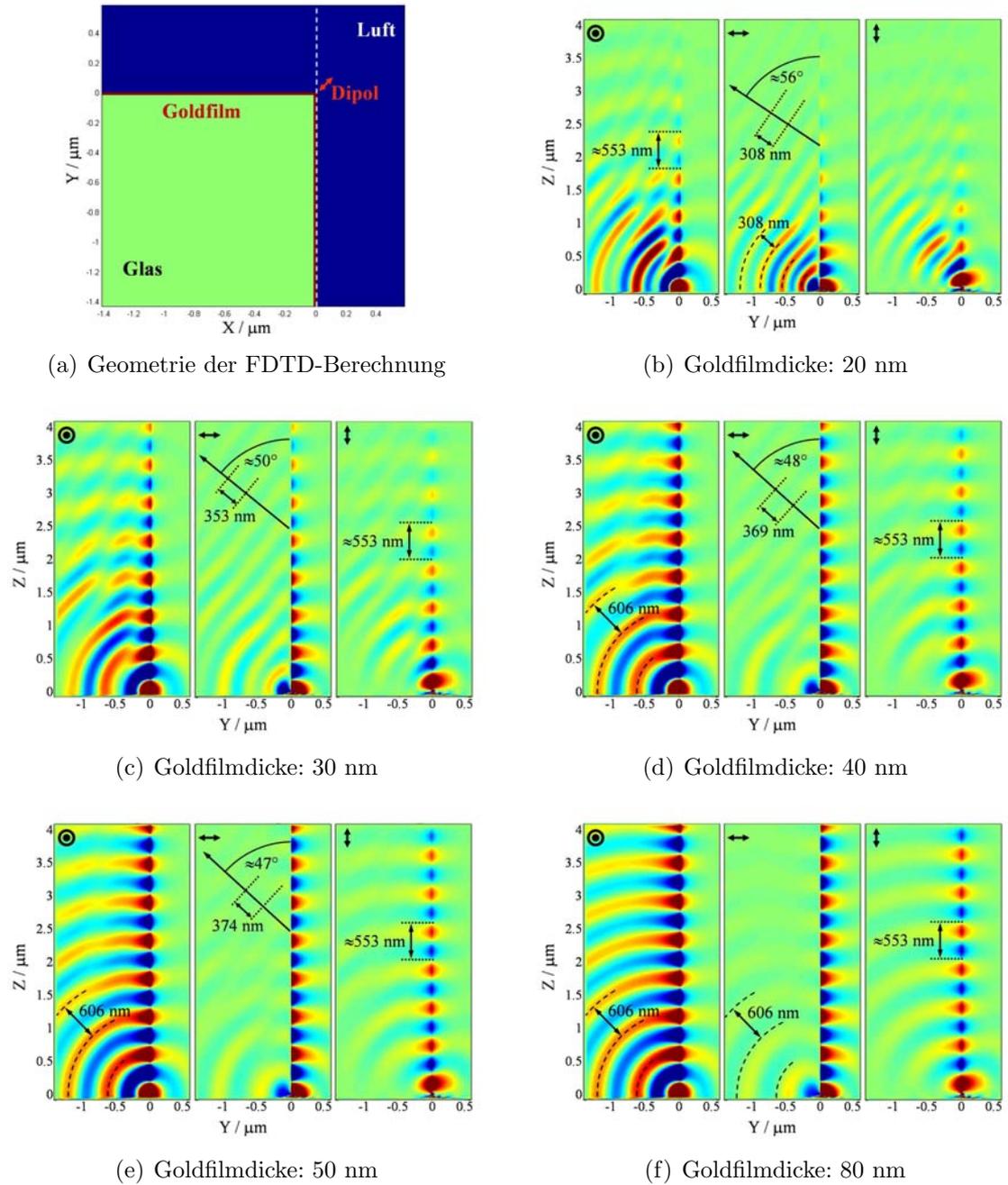


Abbildung 4.13: Darstellung des Realteils von E_x , E_y , E_z bei verschiedenen Filmdicken. Der berechnete Schnitt ist durch eine weiße gestrichelte Linie in (a) dargestellt und ermöglicht den Blick auf eine Seitenfläche. In den folgenden Abbildungen befindet sich die Metall-Oberfläche links der Kante und der Luftbereich rechts davon. Berechnung von G. W. Burr [66].

dünnen Filmen (Abb. 4.6 auf Seite 53), die auch bei Unterschreitung ihrer in Abb. 4.3(d) auf Seite 48 gezeigten Abklinglänge von etwa 28 nm im Gold stark gedämpft werden.

Weiterhin kann man Abb. 4.11 entnehmen, dass Kantenplasmonen, wie strahlende Oberflächenplasmonen, unter einem bestimmten Winkel ins Glas abstrahlen, da die Wellenlänge in Glas kürzer ist als die Wellenlänge des Kantenplasmons. Der Abstrahlungswinkel α errechnet sich aus der Kantenplasmonen-Wellenlänge λ_K und der Wellenlänge λ_0/n in Glas folgendermaßen:

$$\cos \alpha = \frac{\lambda_0}{n \lambda_K}.$$

Kantenplasmonen können daher wie in der Kretschmann-Anordnung (Abb. 4.1) angeregt werden. Der sich für die Goldkante ergebende Abstrahlungswinkel von etwa 40° ist beispielsweise in Abb. 4.11(e) eingezeichnet. Auch hier gilt es zu beachten, dass man die Winkelmessung ausreichend weit vom anregenden Dipol vornimmt, der auch direkt ins Glas abstrahlt, wie im rechten Schnitt in Abb. 4.11(b) gut zu erkennen ist.

In Abb. 4.12 ist der Vergleich zwischen der Anregung mit $\lambda_0 = 633$ nm und $\lambda_0 = 514$ nm dargestellt bei einer Goldfilmdicke von 50 nm (Geometrie aus Abb. 4.11(a)). Erwartungsgemäß sind die Kantenplasmonen bei Anregung im Grünen stark gedämpft. Trotzdem kann man noch den Abstrahlungswinkel von etwa 42° und eine Kantenplasmonenwellenlänge von etwa 460 nm ablesen.

Da auch die Wellenlänge der Oberflächenplasmonen an der Glas-Metall-Grenzfläche kürzer ist als die Wellenlänge des Kantenplasmons, kann es auch an diese unter einem bestimmten Winkel ankoppeln. Dieses Verhalten kann durch einen Blick auf die an die Kante angrenzende Gold-Luft-Grenzfläche untersucht werden und ist in Abb. 4.13 dargestellt. Abb. 4.13(a) zeigt die berechnete Geometrie mit dem anregenden Dipol ($\lambda_0 = 633$ nm), der sich knapp oberhalb der Kante bei $z = 0$ befindet (roter Doppelpfeil). Die in den folgenden Bildern dargestellte Schnittebene ist durch die gestrichelte weiße Linie angegeben. Für verschiedene Goldfilmdicken ist jeweils der Realteil von E_x , E_y und E_z dargestellt (jeweils schwarze Markierung oben links).

In Abb. 4.13 ist die Ankopplung des Kantenplasmons an die nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen bei ausreichender Entfernung zum anregenden Dipol gut bei Goldfilmdicken bis zu 40 nm in den Bildern, die den Realteil von E_y darstellen, zu erkennen. Dabei stimmen die in Abb. 4.13 angegebene Wellenlängen λ_ρ an der Glas-Gold-Grenzfläche (308 nm, 353 nm, 369 nm, 374 nm) bei den jeweiligen Goldfilmdicken gut mit den Werten überein, die sich aus Abb. 4.8 auf Seite 55 ergeben. Der zugehörige Abstrahlungswinkel α_ρ berechnet sich mit der Kantenplasmonen-Wellenlänge $\lambda_K = 553$ nm folgendermaßen:

$$\cos \alpha_\rho = \frac{\lambda_\rho}{\lambda_K}.$$

Ab einer Metallfilmdicke von etwa 40 nm wird die dargestellte Feldverteilung an der Luft-Gold-Grenzfläche durch die direkt vom Dipol angeregten Oberflächenplasmonen ($\lambda_p = 606$ nm) an dieser Grenzfläche dominiert.

4.4 Partikelplasmonen

Partikelplasmonen treten auf, wenn die Ausdehnung der Metallstruktur klein ist gegen die Wellenlängen der möglichen Oberflächenplasmonen. In diesem Fall reagiert das gesamte Metall-Partikel mit einer kollektiven Elektronen-Schwingung, deren Resonanz durch das Material und die Geometrie des betrachteten Objektes bestimmt wird (siehe dazu auch Abschnitt 12.3.1 in [46]). Da beispielsweise aufgedampfte Goldfilme eine gewisse Rauigkeit besitzen, wie im REM-Bild einer metallbeschichteten Tetraedersonde (Abb. 6.1 auf Seite 77) zu erkennen, treten immer Kopplungen zwischen propagierenden und lokalisierten Plasmonen auf. Durch diese Lokalisierung der Felder entstehen sogenannte “Hot-spots”, die von besonderem Interesse für die Raman-Spektroskopie sind.

Bei Metallpartikeln, deren Ausdehnung klein ist gegen die Wellenlänge des anregenden Lichtes, kann man in elektrostatischer Näherung mit der Laplace-Gleichung rechnen. Löst man diese für ein kugelförmiges Partikel mit dem Radius a , das aus einem Metall mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_2(\omega)$ besteht und das in ein Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε_1 eingebettet ist (siehe dazu auch Abschn. 4.4 in [54]), so kann man die Feldverteilung außerhalb des Partikels, wenn es durch das einfallende Feld \mathbf{E}_{ex} angeregt wird, durch einen in seinem Zentrum induzierten Dipol

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha(\omega) \mathbf{E}_{\text{ex}} \quad (4.9)$$

mit der sich aus der elektrostatischen Rechnung ergebenden skalaren Polarisierbarkeit

$$\alpha(\omega) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 a^3 \frac{\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1}{\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon_1} \quad (4.10)$$

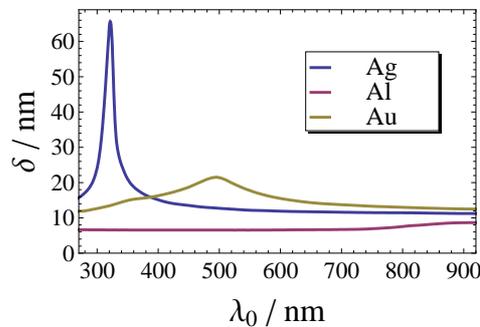


Abbildung 4.14: Eindringtiefe δ in verschiedene Metalle in Abhängigkeit der Vakuum-Wellenlänge λ_0 .

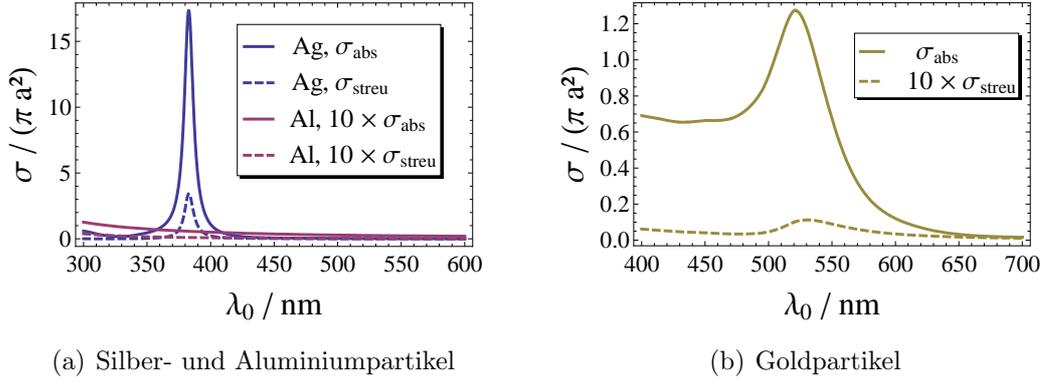


Abbildung 4.15: Absorptionsquerschnitt nach (4.16) und Streuquerschnitt nach (4.12) in Einheiten der geometrischen Fläche πa^2 verschiedener von Wasser ($n = 1.33$) umgebener Metallpartikel mit einem Radius von $a = 10$ nm in Abhängigkeit der Vakuum-Wellenlänge λ_0 .

beschreiben. Hier gilt es allerdings zu bedenken, dass die elektrostatische Näherung für Metalle nur Gültigkeit besitzt, solange die Partikel kleiner sind als die in Abb. 4.14 gezeigte Eindringtiefe $\delta = \frac{\lambda_0}{4\pi} \text{Im}\{\sqrt{\varepsilon}\}$, die angibt nach welcher Länge eine in das Metall eindringende ebene Welle auf $1/\sqrt{\varepsilon}$ abgefallen ist.

Um auch hier den Einfluss des vom Dipol erzeugten Feldes auf sich selbst zu berücksichtigen, muss die elektrostatische Polarisierbarkeit, wie in Abschnitt 2.3.3 behandelt, korrigiert werden. Im Fall der hier benutzten skalaren Polarisierbarkeit lässt sich (2.3.3) nach der effektiven Polarisierbarkeit im homogenen Medium auflösen:

$$\vec{\alpha}_0^{\text{eff}}(\omega) = \alpha_0^{\text{eff}}(\omega) \vec{\mathbf{I}} \quad \text{mit} \quad \alpha_0^{\text{eff}}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{1 - i \frac{k_1^3}{6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \alpha(\omega)}. \quad (4.11)$$

Daraus ergibt sich der folgende Streuquerschnitt für ein Partikel in homogener Umgebung:

$$\sigma_0^{\text{streu}} = \frac{P_s}{I_{\text{ex}}} = \frac{k_1^4}{6\pi\varepsilon_0^2\varepsilon_1^2} |\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)|^2, \quad (4.12)$$

wobei P_s die vom induzierten Dipol abgestrahlte Leistung nach (2.53) und

$$I_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_1}{\mu_0}} |\mathbf{E}_{\text{ex}}|^2 \quad (4.13)$$

die Intensität der anregenden ebenen Welle ist. Setzt man (4.11) in (2.67) ein, so erhält man die im Metallpartikel absorbierte Leistung:

$$P_0^{\text{abs}} = \frac{\omega}{2} |E_{\text{ex}}|^2 \left[\text{Im}\{\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)\} - \frac{k_1^3}{6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} |\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)|^2 \right]. \quad (4.14)$$

Dividiert man diese durch (4.13), so erhält man den Absorptionsquerschnitt im

homogenen Medium:

$$\begin{aligned}
\sigma_0^{\text{abs}} &= \frac{P_{\text{abs}}}{I_{\text{ex}}} \\
&= \frac{k_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \text{Im}\{\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)\} - \frac{k_1^4}{6\pi \varepsilon_0^2 \varepsilon_1^2} |\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)|^2 \\
&= \sigma_0^{\text{extinc}} - \sigma_0^{\text{streu}}.
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Dieser ergibt sich auch aus der Differenz zwischen Extinktionsquerschnitt

$$\sigma_0^{\text{extinc}} = \frac{k_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \text{Im}\{\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)\} \tag{4.16}$$

und Streuquerschnitt. Da der Streuquerschnitt etwa mit a^6 abnimmt, der Extinktionsquerschnitt jedoch nur mit etwa a^3 , wird die Extinktion kleiner Metallpartikel durch Absorption dominiert. Dies kann man deutlich in Abb. 4.15 erkennen, die den Streu- und den Absorptionsquerschnitt für ein von Wasser umgebenes kleines Metallpartikel mit Radius $a = 10$ nm zeigt. Vergleicht man die verschiedenen Metalle so sieht man, dass Aluminium im untersuchten Wellenlängenbereich keine speziellen Resonanzen hat, während Silber eine bei 394 nm und Gold eine schwächere bei 520 nm im Absorptionsquerschnitt und eine bei 531 nm im Streuquerschnitt besitzt.

Befindet sich das Metallpartikel über einem Metallfilm, so ergibt sich nach (2.73) folgende effektive Polarisierbarkeit mit dem Green-Dyadic (2.22):

$$\begin{aligned}
\vec{\alpha}^{\text{eff}}(\omega) &= \alpha(\omega) \left[\left(1 - i \frac{k_1^3}{6\pi \varepsilon_0 \varepsilon_1} \alpha(\omega) \right) \vec{\mathbf{I}} - \frac{k_1^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \alpha(\omega) \cdot \vec{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) \right]^{-1} \\
&= \left[\frac{1}{\alpha_0^{\text{eff}}(\omega)} \vec{\mathbf{I}} - \frac{k_1^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \vec{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0) \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Dabei ist die Differenz zwischen Einheitsmatrix $\vec{\mathbf{I}}$ und der Diagonalmatrix $\vec{\mathbf{G}}_{\text{ref}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ im Allgemeinen invertierbar.

Kapitel 5

Experimenteller Aufbau

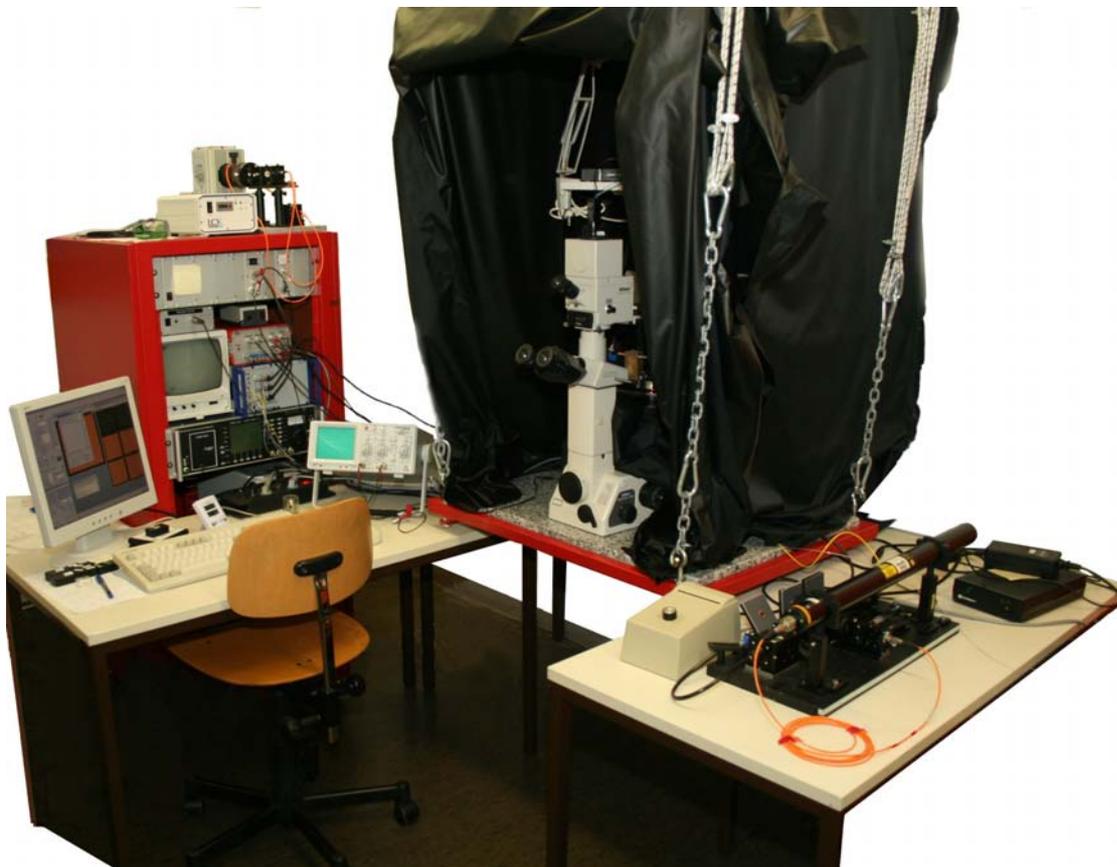


Abbildung 5.1: Das verwendete Nahfeldmikroskop

5.1 Abstandskontrolle



Abbildung 5.2: Die für die Abstandskontrolle eingesetzte Elektronik [34]

Da sich die mechanische Anregung [67] als recht unzuverlässig erwiesen hat, wurde in dieser Arbeit eine elektrische Anregung verwendet [34]. Für eine effektive mechanische Anregung ist es notwendig, dass die beiden Arme der verwendeten Quarz-Stimmgabel unterschiedliches Gewicht besitzen, da nur die gegenphasige Schwingung beider Arme zu einem elektrischen Signal führt, die mechanische Anregung jedoch beide Arme zunächst in Phase anregt. Dadurch wird allerdings der Vorteil der hohen Güte der Stimmgabel geopfert, der darauf beruht, dass die beiden gleichartigen Arme gegeneinander schwingen und dabei keine Energie auf den gemeinsamen Aufhängungspunkt übertragen wird (zur Modellierung der Quarz-Stimmgabel durch drei gekoppelte Massen siehe Kap. 4 in [68]).

Bei der elektrischen Anregung wird direkt die gegenphasige Schwingung angeregt. Der Rückkopplungskreis versucht die Amplitude der angeregten Schwingung konstant zu halten. Nähert sich nun die Sonde der Oberfläche an, so wird die Schwingung gedämpft. Um die Amplitude weiterhin konstant zu halten, ist es notwendig die Energiezufuhr in den Schwingkreis zu erhöhen. Eine zu dieser Energiezufuhr proportionale Spannung dient als Regelsignal, das durch Anpassung des Abstands zwischen Sonde und Probenoberfläche konstant gehalten wird. Da die Quarz-Stimmgabel durch einen Butterworth-Van Dyke-Kreis (serieller Schwingkreis mit parallel geschalteter Streukapazität, siehe dazu z. B. Kap. 4 in [68]) modelliert wird, ist es notwendig die Phasenverschiebung, die durch diese Streukapazität und die Zuleitungskabel verursacht wird, zu kompensieren, um eine möglichst effektive Anregung zu erhalten. Abb. 5.2 zeigt die verwendete Elektronik. Am rechten Rand der Box sind von oben nach unten die drei Potentiometer zum Einstellen der Amplitude der Stimmgabelanregung, des Signal-Offsets und zur Korrektur der Streukapazität zu erkennen. Dabei muss man bei der Anregungsamplitude einen Kompromiss finden zwischen Empfindlichkeit bei kleinerer Amplitude und Regelkreis-Stabilität bei größerer Amplitude.

Um die Güte für die gegenphasige Schwingung möglichst hoch zu halten, ist es nun allerdings notwendig auf dem der Sonde gegenüberliegenden Stimmgabelarm ein entsprechendes Gegengewicht anzubringen (Abb. 5.6). Die Güte der Stimmgabel mit Sonde und Gegengewicht sollte möglichst über 1500 liegen, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Es gilt auch zu beachten, dass es bei Messungen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von mehr als 55% häufig zu Regelproblemen aufgrund des an der Oberfläche befindliche dickeren Wasserfilms kommt, der zur Ausbildung eines ausgeprägten Wassermeniskus führt.

5.2 Sondenherstellung

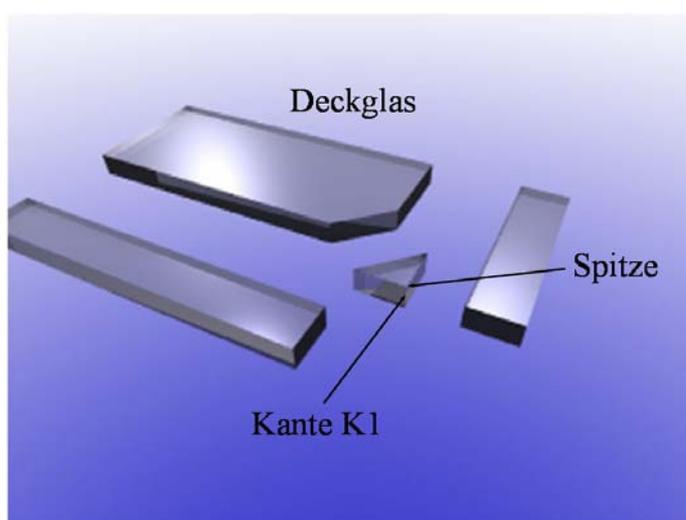


Abbildung 5.3: Herstellung des Glasfragments durch Brechen eines Deckglases

| | Montage-Winkel α |
|--------------------------------|-------------------------|
| Dreiecksapertursonde | 35° |
| Al-beschichtete Tetraedersonde | $\approx 44^\circ$ |
| Au-beschichtete Tetraedersonde | 50° |
| Ag-beschichtete Tetraedersonde | 46° |

Table 5.1: Montage-Winkel α zwischen Glasfragment-Fläche und Prisma-Glasfaser (siehe Abb. 5.4(d)) bei den verschiedenen Sondentypen und einer Anregungswellenlänge von $\lambda_0 = 633$ nm. Dabei ist der Wert für Aluminium nur geschätzt. In dieser Arbeit wurden allerdings alle Tetraedersonden unter einem Winkel von $\alpha = 45^\circ$ montiert.

In diesem Abschnitt soll auf die Herstellung der in dieser Arbeit benutzten Sonden, die auf Glasprismen beruhen, eingegangen werden. Dabei sind die Herstellungsschritte für die Dreiecksapertursonde als auch für die Tetraedersonde prinzipiell gleich. Zuerst wird das Glasprisma durch Brechen eines Deckglases erzeugt

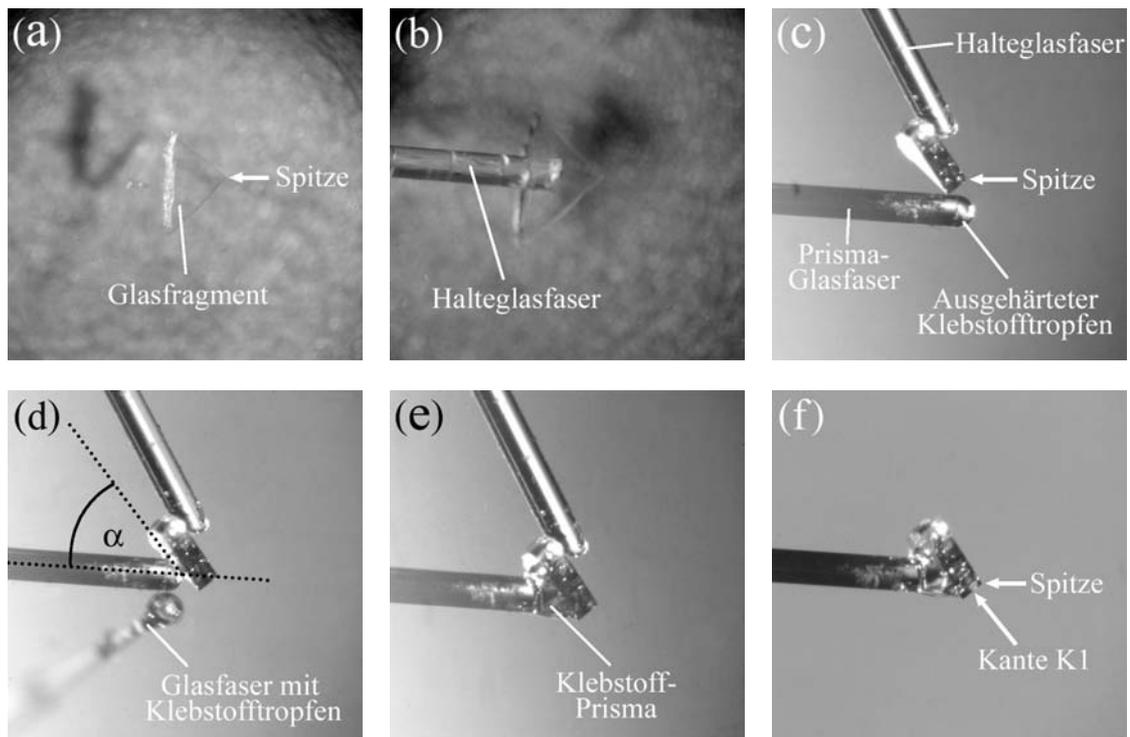


Abbildung 5.4: Montage des Klebstoff-Prismas auf das Glasfragment. Erläuterung siehe Text.

(Abb. 5.3). Dazu wird ein Deckglas mit einem Diamantschneider angeritzt und anschließend über einer Kante vorsichtig gebrochen. Dies wird zweimal orthogonal zueinander durchgeführt. An der Schnittstelle der beiden oberen Bruchkanten entsteht die Spitze, die zum Rastern genutzt werden soll [36].

Um den anregenden Laserstrahl effektiv in die Spitze einzukoppeln muss dieser senkrecht auf die Luft-Glas-Grenzfläche treffen. Um dies zu erreichen muss auf das Glasfragment ein Prisma aufgebracht werden. Abb. 5.4 zeigt die Montage des Einkopplungs-Prismas, das aus mit UV-Licht aushärtbarem Klebstoff (Norland Adhesive NO81) besteht (zur Montage siehe auch [40, 51]). Die Montage wird unter einem Stereomikroskop mit Hilfe eines Drehtisches mit Winkelskala und einem Mikromanipulator durchgeführt. Zur Ausrichtung der Objekte befindet sich ein Strichgitter in einem der Okulare des Stereomikroskops.

Die eventuell schon an der Oberseite mit Metall bedampften Glasfragmente befinden sich auf einem Objektträger (Abb. 5.4(a)), wobei die Spitze, die später zum Rastern benutzt wird, oben liegt. Danach wird das Glasfragment mit Hilfe einer mit wenig Kleber benetzten Glasfaser, hier Halteglasfaser genannt, nach Aushärten des Klebers aufgenommen (Abb. 5.4(b)). Anschließend wird der für den verwendeten Sondentyp passende Winkel α (Tab. 5.1) zwischen Prisma-Glasfaser und Glasfragment eingestellt. An der Prisma-Glasfaser wurde zuvor eine Halbkugel aus Kleber ausgehärtet, diese bietet bessere Benetzungseigenschaften beim folgen-

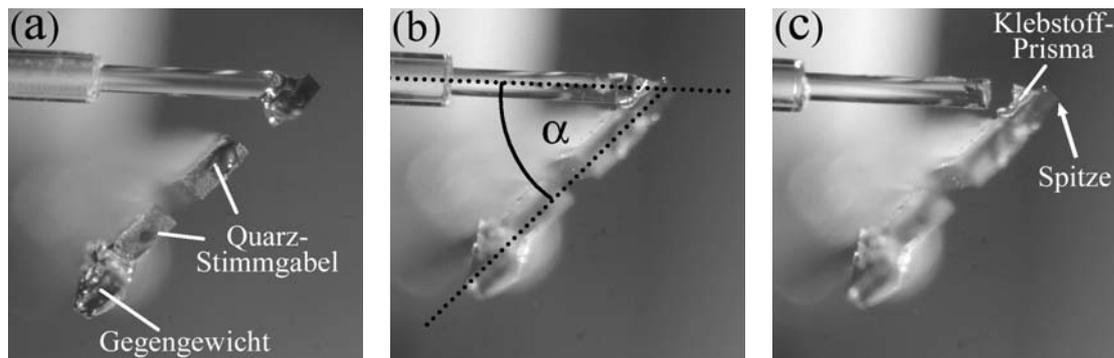


Abbildung 5.5: Montage des Glasfragments auf die Quarz-Stimmgabel. Erläuterung siehe Text.

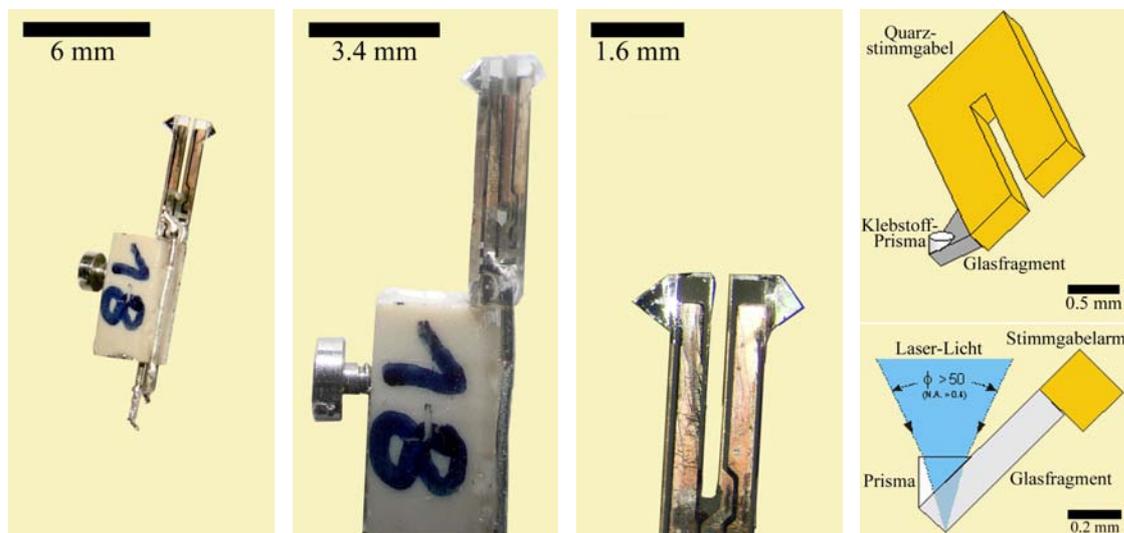


Abbildung 5.6: Quarz-Stimmgabel mit Tetraedersonde und Gegengewicht montiert im Sondenhalter und schematische Darstellung der Lichteinkopplung in das Glasprisma

den Anklebeschritt als das glatte Glasfaserende. Die korrekte Höhe der Prisma-Glasfaser kann durch Berühren des Glasfragments ermittelt werden (Abb. 5.4(c)). Danach wird mit Hilfe einer dritten Faser in mehreren Schritten der Zwischenraum zwischen Prisma-Faser und Glasfragment mit Kleber gefüllt (Abb. 5.4(d)). Nach Aushärten des Klebers kann die Haltefaser durch Drehen der Prisma-Faser abgelöst werden (Abb. 5.4(e)). Das so montierte Glasfragment kann nun auf der Prisma-Glasfaser rotationsbedampft werden oder, falls schon beschichtet, auf die Stimmgabel montiert werden. Gute Tetraedersonden ergaben sich bei Schichtdicken für Gold im Bereich von 50 nm und für Aluminium im Bereich von 15–20 nm; bei ihrer Metallbeschichtung muss insbesondere darauf geachtet werden, dass die Kante K1 mit Metall bedampft wird. Zur Produktion einer Dreiecksapertursonde sollte das Glasfragment mit etwa 100 nm Aluminium bedampft werden.

Die Montage einer Tetraedersonde auf eine Quarz-Stimmgabel ist in Abb. 5.5 gezeigt. Nach dem korrekten Ausrichten (Abb. 5.5(a)) von Stimmgabel und Glas-

fragment wird etwas Kleber auf die Stimmgabel aufgebracht. Wichtig ist hier, dass der Winkel, in dem die Stimmgabel im Halter montiert wurde dem Prisma-Winkel α der anzuklebenden Sonde entspricht (Abb. 5.5(b)), damit der anregende Laserstrahl unter dem korrekten Winkel in die Tetraedersonde fällt. Nach Aushärten des Klebers kann die Prisma-Glasfaser durch Drehen und leichtes Biegen entfernt werden (Abb. 5.5(c)).

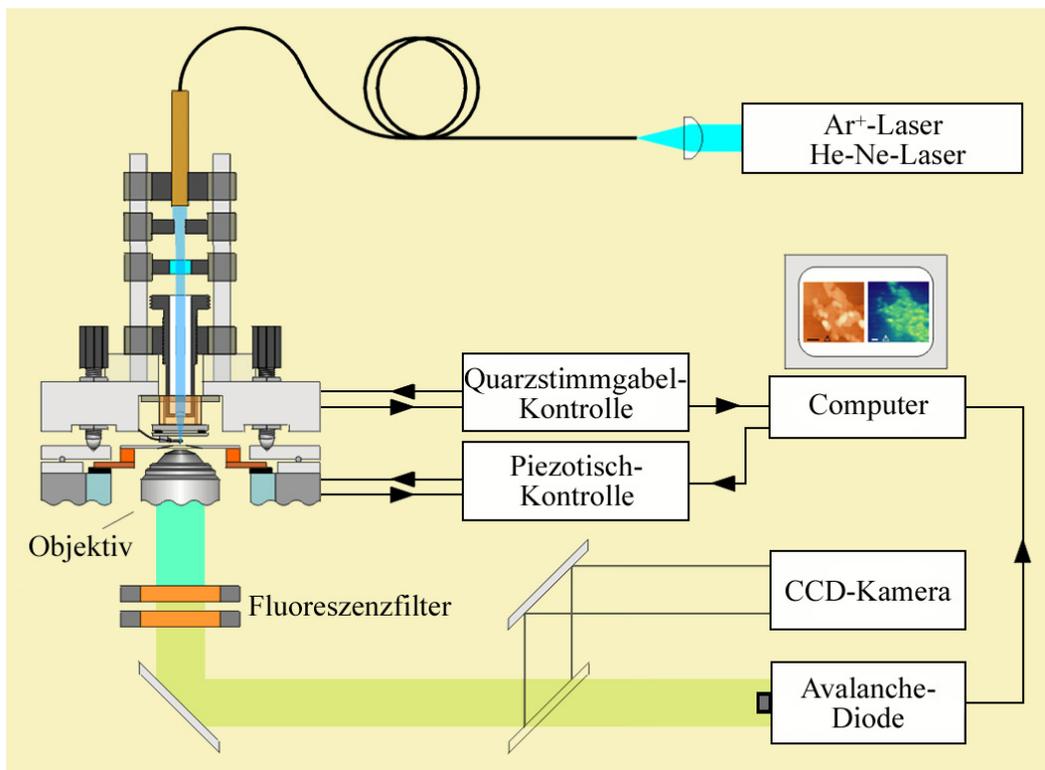
Abb. 5.6 zeigt einen fertig montierten Stimmgabelhalter. Dieser kann mit Hilfe seines Magneten am Scankopf befestigt werden, wo dann die Stimmgabel-Zuführungen mit dem zur Regelungselektronik führenden Koaxialkabel verlötet werden.

5.3 Nahfeld-Mikroskop

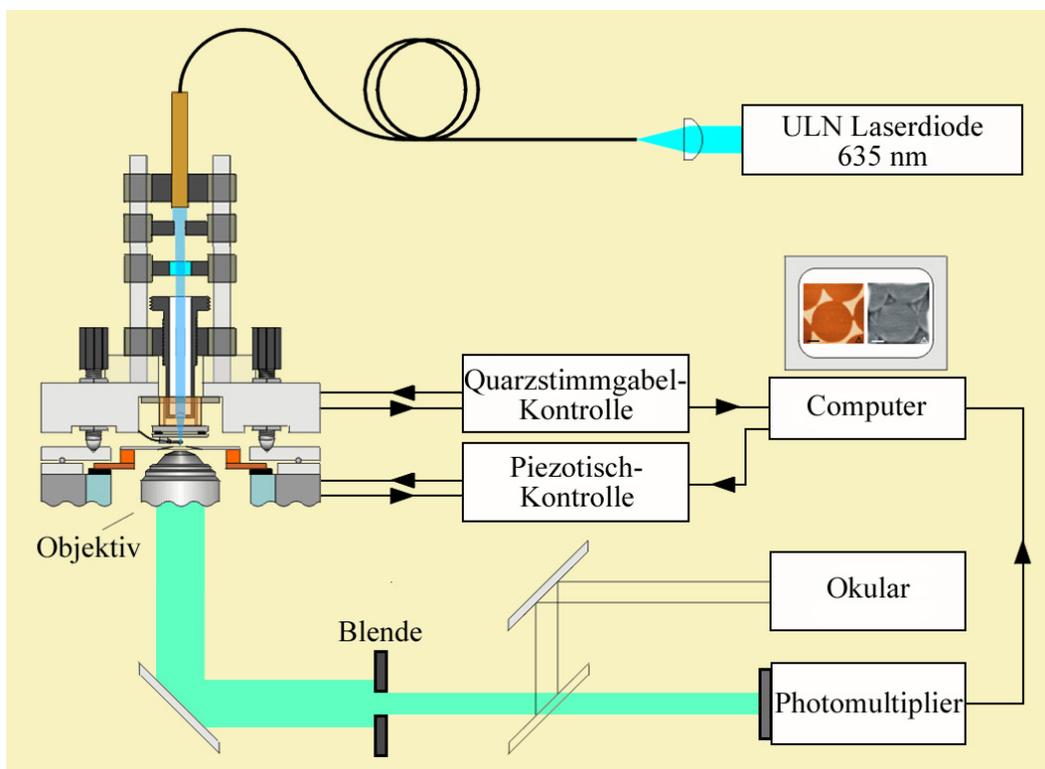
In diesem Abschnitt wird das in dieser Arbeit verwendet Nahfeldmikroskop vorgestellt. Abb. 5.7 zeigt das Verschaltungsschema des gesamten Nahfeld-Mikroskops. Für Fluoreszenzmessungen (Abb.5.7(a)) wird als Detektor eine Avalanche-Diode (EG & G) verwendet. Ihre nur 100 μm große Detektorfläche wirkt wie die Blende in der konfokalen Mikroskopie: Störendes Fluoreszenzlicht, das nicht aus der Ebene stammt, auf die fokussiert wurde, wird unterdrückt. Außerdem wird so nur Licht eingesammelt, das bei Verwendung eines 100 \times -Objektivs in einem Radius von etwa 500 nm um die anregende Sonde entsteht. Bei SNOM-Messungen (Abb.5.7(b)) wird dies nach Entfernung der Fluoreszenzfilter aus dem Detektionsstrahlengang durch eine Blende vor dem dann verwendeten Photomultiplier (Hamamatsu H5784-01) erreicht. Hier lieferte die kleinste einstellbare Blende ($\varnothing 0.1 \mu\text{m}$) bei einer 100 \times -Vergrößerung die besten Ergebnisse. Bei der Wahl größerer Blenden oder auch kleinerer Vergrößerungen gelangte bereits zu viel Hintergrund-Fernfeldlicht zum Detektor, so dass die Intensitätsvariationen kleiner optischer Strukturdetails bereits im Hintergrundlicht untergingen.

Das gesamte Nahfeld-Mikroskop ist auf einem Nikon Diaphot 300 Lichtmikroskop aufgebaut. Dazu wurde an diesem ein Piezo-Scantisch (PI-Piezotisch P-517.3cl) montiert, der mit einer kapazitiven Rückkopplung für alle drei Achsen ausgerüstet ist, so dass Verzerrungen, die aufgrund der Hysterese der Piezos auftreten, korrigiert werden. Die Schwingungsdämpfung des gesamten Systems besteht darin, dass dieses auf einer an elastischen Bändern aufgehängten Granitplatte aufgebaut wurde. Dieses einfache System stellte sich als äußerst effektiv heraus, denn die AFM-Messung wurde selbst durch Bohrtätigkeiten im Nachbarraum nicht beeinträchtigt.

In die polarisationserhaltende Faser können drei verschiedenen Laser eingekoppelt werden: Ein He-Ne-Laser der Firma Coherent (632.8 nm), ein Ar⁺-Laser von Spectra Physics (488 nm, 496 nm, 514 nm) und eine ULN-Laserdiode von Coherent (635 nm). Der dazu notwendige optische Aufbau ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die Intensität der Laser kann mit drehbaren Ringen, die azimuthal mit einem an Dicke zunehmenden Silberfilm beschichtet sind, um einen Faktor von



(a) Aufbau zur Fluoreszenz-Messung



(b) Aufbau zur SNOM-Messung

Abbildung 5.7: Schematische Zeichnung des experimentellen Aufbaus, Scankopfzeichnung angelehnt an die von A. Naber aus [69]

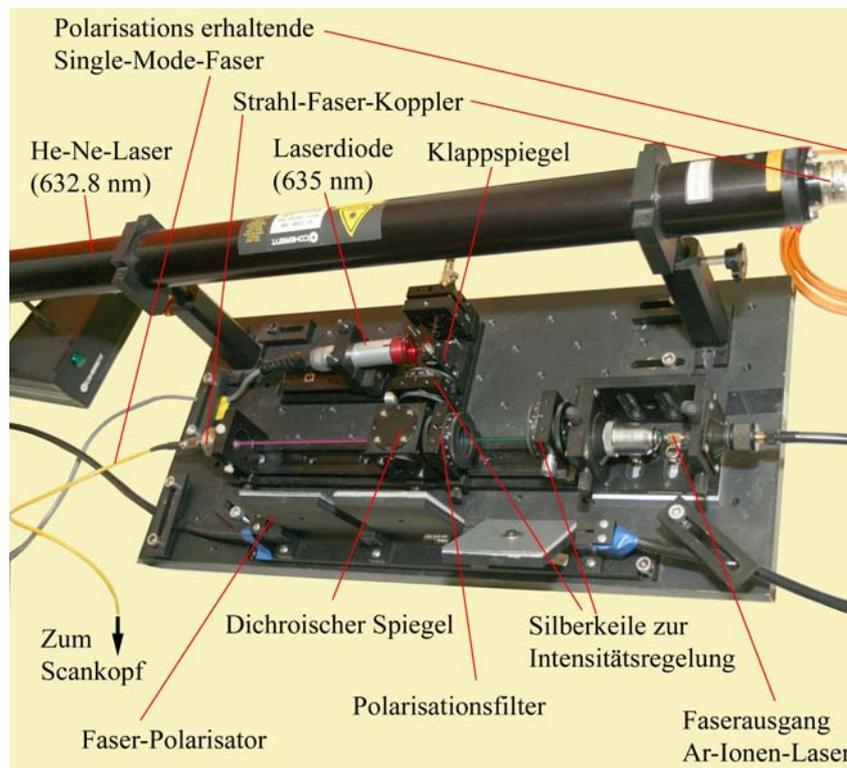


Abbildung 5.8: Die Optik zur Einkopplung der verschiedenen Laser in die zum Scankopf führende Glasfaser

1 bis 10^{-4} kontinuierlich abgeschwächt werden. Zur Fluoreszenzmessung werden aufgrund ihrer höheren Leistung der He-Ne-Laser und der Ar^+ -Laser eingesetzt, während für hochaufgelöste SNOM-Messungen (z. B. Abb. 3.3) nur die Intensitätsstabilisierte ULN-Laserdiode geeignet ist. Ein SNOM-Bild, das mit dem Ar^+ -Laser aufgenommen wurde, ist in Abb. 7.17 dargestellt. Man erkennt dort die Intensitätsschwankungen des Ar^+ -Lasers, die die Vermessung kleiner Strukturdetails, deren Intensitätsvariation nur im Bereich von 4% liegt, sehr schwierig machen.

Zur Steuerung der Piezos und zur Darstellung bzw. Verarbeitung der aufgenommenen Signale wurde die Software WSxM der Firma Nanotec und eine zugehörige Digital-Signal-Processing PCI Einsteckkarte verwendet. Damit ist es möglich jeder xy -Position des Piezoscantisches das entsprechende Signal zuzuordnen und zweidimensional darzustellen: Für die Topographie ist dies Signal die Auslenkung des z -Piezos, für die SNOM-Bilder die zur einfallenden Intensität proportionale Ausgangsspannung des Photomultipliers und für Fluoreszenzbilder die Ausgangsspannung an einer Integrationselektronik, die die von der Avalanche-Diode erzeugte Anzahl von TTL-Pulsen in eine dazu proportionale Spannung umwandelt (8 Bit Zähler mit einer Dynamik von -3V bis 3V). Dabei wird pro Photon, das auf die Avalanche-Diode fällt, etwa ein Puls erzeugt. Die Dunkelzählrate der Avalanche Photodiode liegt im Bereich von 500 Pulsen pro Sekunde. Typische In-

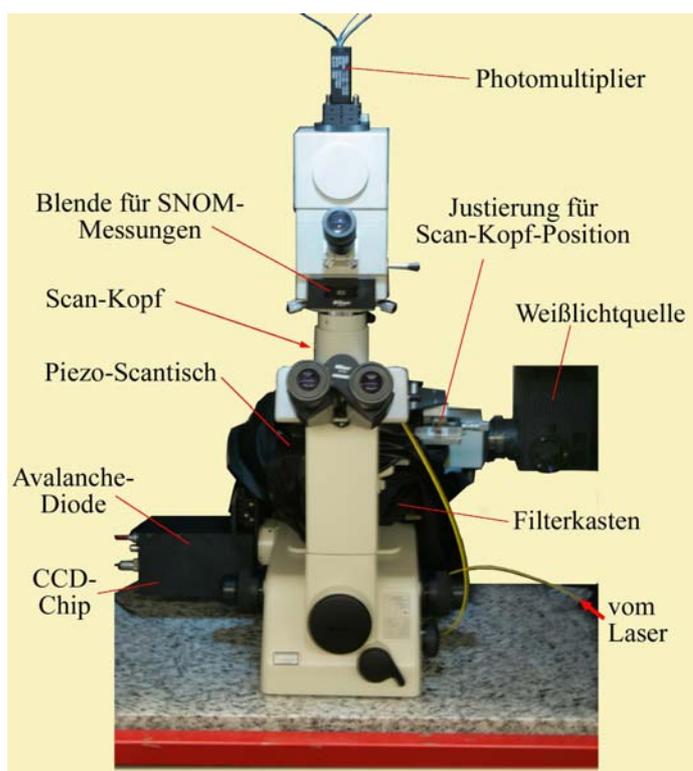


Abbildung 5.9: Das Nahfeldmikroskop mit den Detektoren

tegrationszeiten während einer Messung lagen im Bereich von 10–40 ms pro Pixel.

Abb. 5.9 zeigt die Anordnung der Detektoren und die Position der einstellbaren Blende für die SNOM-Messung, sowie die Position des Filterkastens für die Fluoreszenzmessungen am Mikroskop. Das Laserlicht gelangt nach der Einkopplung in die die Polarisation erhaltende Single-Mode-Faser zum Scankopf (Abb. 5.10). Am Ausgang der Faser befindet sich ein Kollimator, der zunächst ein paralleles Strahlbündel erzeugt. Dieses kann mit Hilfe der im Scankopf integrierten komplett schließenden Blende eingeschränkt werden, was nach Durchgang durch die Linse, die in die Sonde fokussiert, zu einem verringerten Winkelspektrum führt. Im Fall der Dreiecksapertursonde sollte diese Blende komplett geöffnet sein, während sie bei Anregung der aperturlosen Tetraedersonde fast komplett geschlossen sein sollte, da, wie in Kapitel 6 gezeigt wird, nur wenige Winkel an einer effektiven Anregung des für die Nahfelderzeugung wichtigen Kantenplasmons beteiligt sind, führen die restlichen Winkel zu einem erhöhten Hintergrundlicht.

Da das Laserlicht bereits polarisiert aus der Faser austritt, kann mit dem achromatischen $\lambda/2$ -Plättchen die Polarisation ohne Intensitätsverlust gedreht werden und so passend für die verwendete Sonde eingestellt werden. Für die Tetraedersonde sollte die Polarisation parallel zur Kante K1 verlaufen, während man bei der Dreiecksapertursonde mit unterschiedlicher Polarisation verschiedene Nahfeldverteilungen erzeugen kann [51, 70, 71, 72]. Als sinnvoll hat sich eine Polarisation

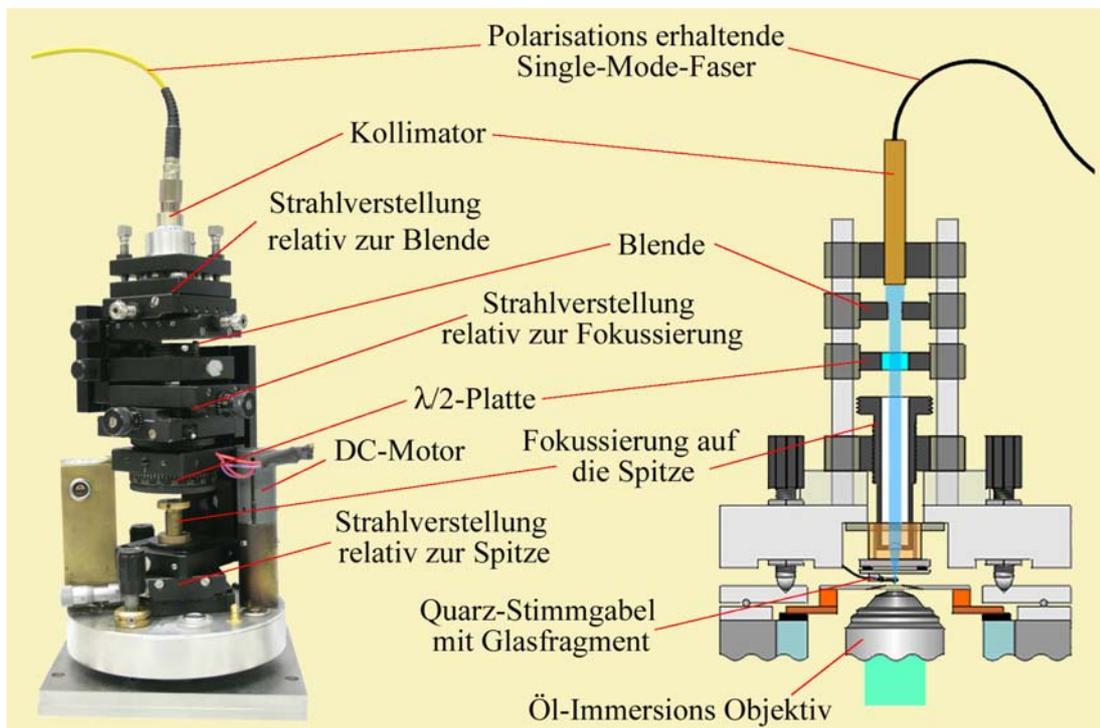


Abbildung 5.10: Der Scankopf des Nahfeldmikroskops mit Justier- und optischen Vorrichtungen zur Einkopplung in die Nahfeldsonde, Scankopfzeichnung angelehnt an die von A. Naber aus [69]

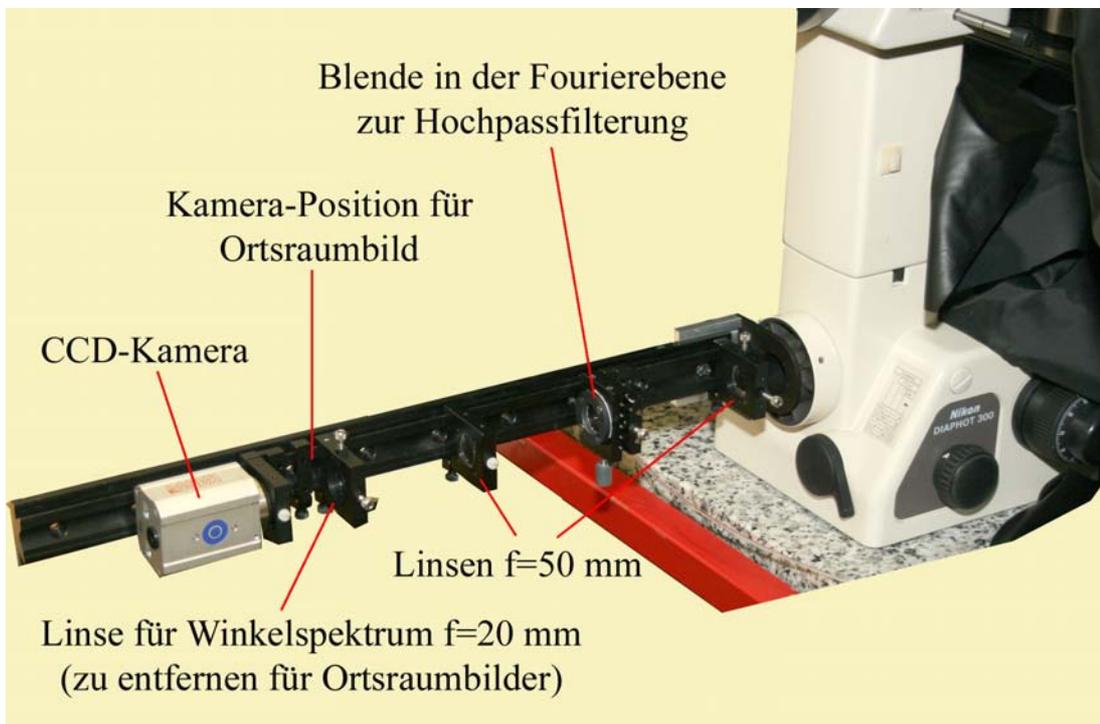


Abbildung 5.11: Die am vorderen Mikroskopausgang montierte Optik zur Aufzeichnung des Winkelspektrums

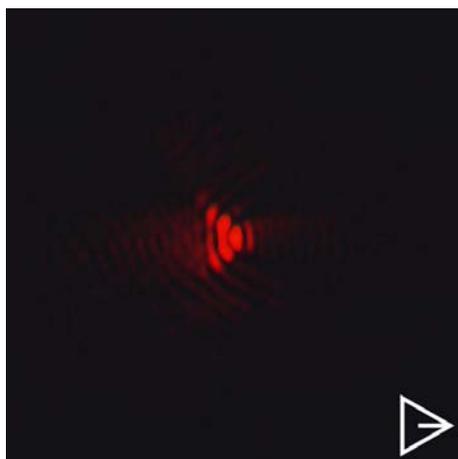


Abbildung 5.12: In Transmission erhaltenes Bild bei korrekter Einkopplung in die Tetraedersonde. Das Dreiecksymbol zeigt die Orientierung der Tetraedersonde. Die Kante K1 ist darin durch eine Linie markiert.

herausgestellt, die parallel zu einer der Tetraederkanten liegt. In diesem Fall erhält man ein konzentriertes Nahfeld an der orthogonal zur Polarisierung liegenden Aperturkante (siehe Abb. 7.2 auf Seite 118).

Weiterhin ist es wichtig den Laserstrahl in die Ebene der Sondenspitze zu fokussieren. Dazu kann das kalibrierte Auflichtmikroskop genutzt werden. Zunächst fokussiert man mit einem 20 \times -Objektiv auf das Sondenende. Dann bewegt man die Sonde aus dem Laserstrahlengang und fokussiert mit dem Auflichtmikroskop etwa 3 μm höher, um die Brechung an der Luft-Einkoppelprisma-Grenzfläche zu berücksichtigen. In dieser Ebene wird dann der Laserstrahl mit Hilfe der Linse am Scankopf fokussiert. Anschließend muss noch der Laserstrahl in die korrekte Position zum Einstrahlen in die Sonde gebracht werden, wobei die Feinjustierung bei Betrachtung mit dem 100 \times -Öl-Immersions-Objektiv vorgenommen wird.

Abb. 5.12 zeigt das typische Bild, das man in Transmission sieht, wenn die Einstrahlung in die Tetraedersonde korrekt justiert wurde. Deutlich sind auch die Interferenzstreifen zu erkennen, die durch das Licht entstehen, das aus den beiden nicht unter Totalreflexion beleuchteten Kanten austritt. Der Bereich um das Sondenende leuchtet auch hell und die Position des Laserstrahls in der Kante K1 sollte möglichst weit in diese verschoben werden, bis das Sondenende in einem guten Kontrast zu seiner näheren Umgebung zu erkennen ist.

Ist die Einstrahlung in die Sonde einmal justiert, muss dies erst bei Austausch der Sonde wiederholt werden. Wechselt man die zu untersuchende Probe, muss jedoch die korrekte Fokussierung des aufsammelnden Öl-Immersions-Objektiv auf die Proben-Oberfläche bei angenäherter Sonde und die korrekte Sondenposition relativ zum Detektor eingestellt werden.

Zur Aufnahme des Ortsraumbilds der Tetraedersonde (Abb. 5.12) und der Tetraedersonden-Winkelspektren (Abschn. 6.2 auf Seite 89) wurde der in Abb. 5.11 gezeigte optische Aufbau an den vorderen Ausgang des Mikroskops montiert.

Kapitel 6

Die Tetraedersonde

Das Kernstück eines Nahfeldmikroskops bildet die verwendete Sonde. Diese muss elektromagnetische Feldverteilungen erzeugen, deren Ausdehnungen weit unterhalb der Wellenlänge des sich ausbreitenden Lichtes liegen. Solche Felder können aber nur in der Nähe von Materie existieren. Da optische Leistung normalerweise in Form von propagierenden Lichtwellen zur Verfügung steht, ist die Hauptforderung an eine Nahfeldsonde die möglichst effiziente Umwandlung von Fernfeldlicht in Nahfelder. Dazu gibt es verschiedene Ansätze. Sehr weit verbreitet sind Apertursonden. Diese bestehen meistens aus einer mit Metall beschichteten am Ende zu einer scharfen Spitze ausgezogenen Glasfaser. Nachteil dieser Sonden ist der kleine Öffnungswinkel im Spitzenbereich, der zu einem weit vom Sondenende entfernten Cutoff der in der Faser geführten Moden führt, so dass man nur sehr schwache Felder erhält. Eine Sonde mit größerem Öffnungswinkel ist die Dreiecksapertursonde oder TA-Sonde (Triangular-Aperture-Probe) [51, 70, 71], die auch für einige Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde. Allerdings ist die Herstellung der Apertur durch Drücken gegen eine Deckglasoberfläche ein recht zeitaufwendiger Prozess mit geringer Ausbeute.

Die zweite Gruppe von Nahfeldsonden besteht aus den aperturlosen Sonden. Dies sind meistens Metallspitzen, die von der Seite mit Laserlicht beleuchtet werden. Durch den "Blitzableiter-Effekt" erhält man sehr hohe Feldstärken unterhalb der Spitze. Sie besitzen in der Regel ein höheres Auflösungsvermögen als die Apertursonden. Der Nachteil dieser Sonden ist allerdings, dass man durch diese Art der Anregung sehr viel störendes Hintergrundlicht erhält, das besonders in der Fluoreszenzmikroskopie empfindliche Proben bleichen lässt, bevor man die zu untersuchenden Bereiche mit dem elektrischen Feld unterhalb der Sonde abgebildet hat.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Tetraedersonde ist eine aperturlose Sonde (siehe auch Abschnitt 5.2). Ihr Vorteil besteht darin, dass sie von innen angeregt wird. Dadurch wird die Bestrahlung der Probe mit Hintergrundlicht reduziert. Abb. 6.1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zweier verschiedener Tetraedersonden bei jeweils zwei Vergrößerungen. Die Bilder wurden aufgenommen, nachdem mit den Sonden mehrere Proben abgerastert wurden.

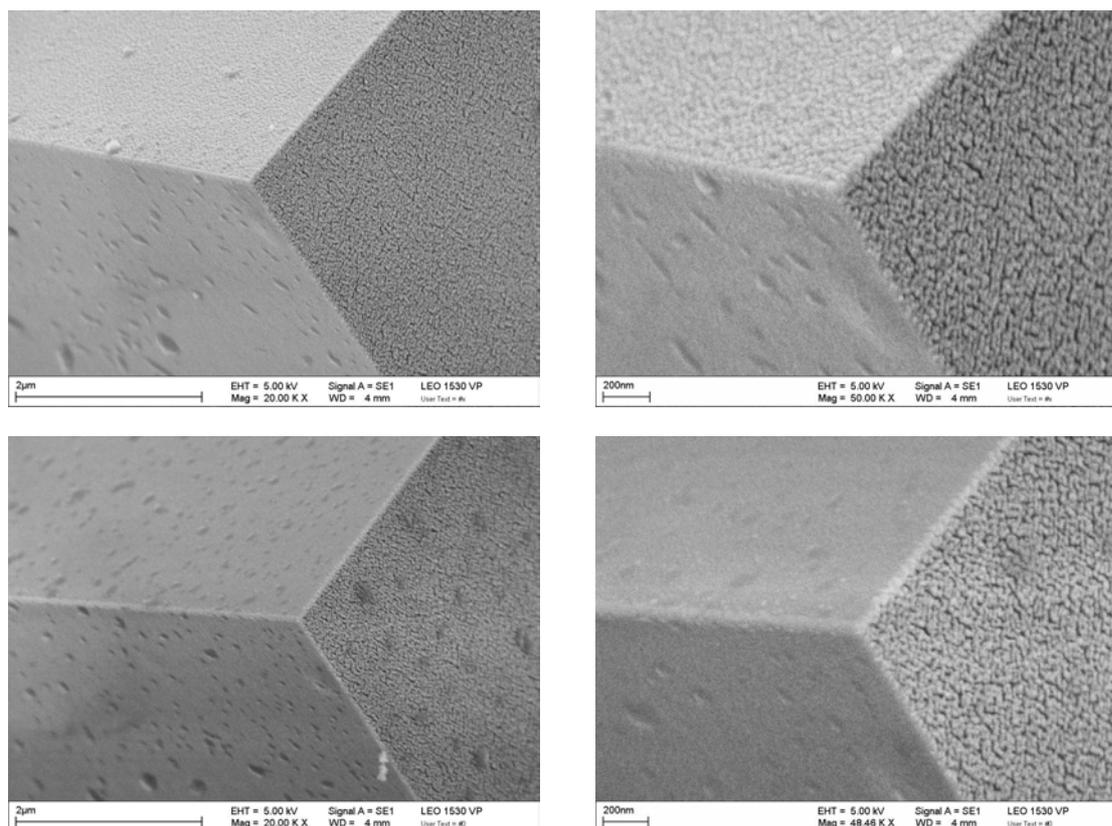


Abbildung 6.1: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zweier Tetraedersonden nach mehreren Scans in jeweils zwei Vergrößerungen. Deutlich sind die etwa 20 nm großen Metallkörner dieses ungefähr 50 nm dicken Goldfilms zu erkennen.

Die Eigenschaften dieser Sonde wurden bereits mehrfach untersucht und erfolgreich für SNOM-Messungen in verschiedenen Konfigurationen eingesetzt [37, 38, 39, 40].

Dennoch waren nur Spekulationen über den konkreten Anregungsmechanismus möglich. Zunächst wurde vermutet, dass im Inneren des metallbeschichteten Glaskeils laufende Moden für den Energietransport zum Sondenende verantwortlich sind. Dabei wurde angenommen, dass ein Schlitz auf der Kante K1 (Abb. 6.2) zu Moden führt, die denen bei einer Lecherleitung ähnlich sind. Es zeigte sich jedoch bei Messungen, dass nur bei Anregung mit entlang der Kante polarisiertem Licht hohe Auflösungen zu erreichen waren. Die anschließenden Berechnungen der zu erwartenden SNOM-Bilder zeigten, dass die Feldverteilung der Spitze durch die eines zur Kante K1 parallelen Dipols angenähert werden kann [40, 39]. Da einerseits mit Hilfe der heutigen Computertechnik sowohl neue numerische Berechnungen der Feldverteilungen der Tetraedersonde als auch verbesserte Simulationen der SNOM-Bilder an Metallstrukturen möglich sind und andererseits der neu eingesetzte stabilisierte Halbleiterlaser SNOM-Bilder mit deutlich verbessertem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis liefert, ist nun eine genauere Aufklärung des Anregungsmechanismus möglich.

Um diesen zu untersuchen werden in diesem Kapitel zwei numerische Methoden zur Berechnung der Tetraedersonde (Finite Difference Time Domain (FDTD), Volumen-Integral (VI)), ein weiteres numerisches Verfahren zur Berechnung der SNOM-Bilder (Green-Tensor-Methode) und drei verschiedene Experimente eingesetzt: Winkelspektrum-Messung an einem Deckglas, SNOM-Abbildung von Metalldreiecken und Messungen an fluoreszierenden Beads.

6.1 Anregungsmechanismus der Tetraedersonde

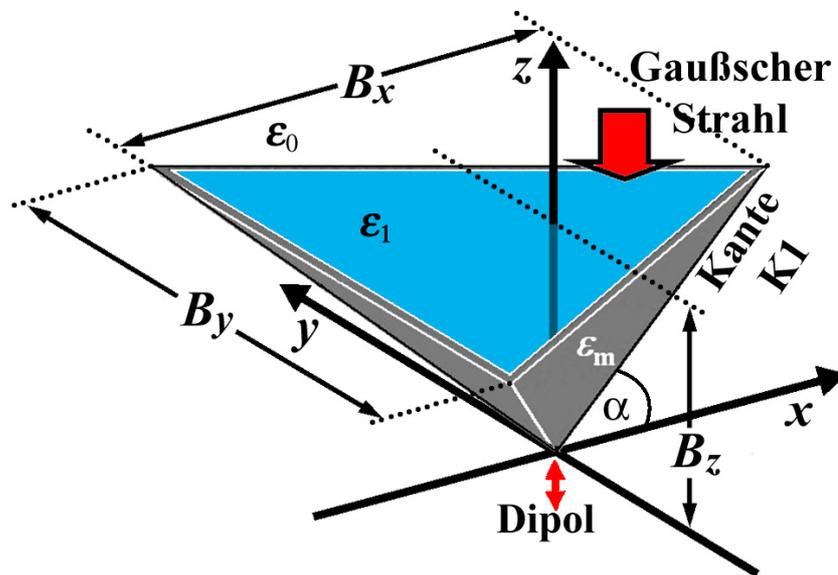


Abbildung 6.2: Berechnete Geometrie der Tetraedersonde. FDTD-Berechnungen: $B_x = 6.2 \mu\text{m}$, $B_y = 5.5 \mu\text{m}$, $B_z = 3.1 \mu\text{m}$. VI-Berechnungen: $B_x = 2276 \text{ nm}$, $B_y = 2629 \text{ nm}$, $B_z = 1068 \text{ nm}$. Für den Winkel zwischen x -Achse und Kante K1 gilt in dieser Arbeit stets $\alpha = 45^\circ$. Abbildung ähnlich in [62], ©Springer-Verlag 2008.

Zunächst soll der Anregungsmechanismus der Tetraedersonde mit Hilfe von numerischen Berechnungen untersucht werden, für die in dieser Arbeit stets ein mit Gold beschichteter Glastetraeder benutzt wird. Abb. 6.2 zeigt die verwendete Geometrie. Der Koordinatenursprung befindet sich am Sondenende. Die Symmetrieachse des Tetraeders liegt in einem Winkel von 10° zur z -Achse und befindet sich in der xz -Ebene bei $y = 0$. In dieser Ebene liegt auch die interessierende Kante K1, die sowohl mit der z - als auch mit der x -Achse einen Winkel von 45° einschließt. Zur Anregung der Sonde wird entweder ein Dipol unterhalb der Spitze oder ein von oben einfallender Gaußscher Strahl eingesetzt (rote Pfeile in Abb. 6.2).

6.1.1 Anregung durch einen Dipol

Um die elektromagnetischen Moden in der Tetraedersonde zu untersuchen, wurden Finite-Differenz Time-Domain (FDTD)-Berechnungen [73, 74, 75] von G. W. Burr an der in Abb. 6.2 gezeigten Geometrie durchgeführt. Dazu wurden Dipole unterschiedlicher Orientierung und Vakuum-Wellenlänge, was in den Bildern durch die farbigen Pfeile jeweils oben rechts angegeben ist, 10 nm unterhalb der Spitze platziert. Diese Dipole regen dann verschiedene Moden in der Sonde an, je nachdem wie groß der Überlapp des jeweiligen Dipolfeldes mit dem Feld der entsprechenden Moden ist. Durch diese Konfiguration kann auch die Abstrahlung eines unter der Spitze befindlichen Moleküls in die Tetraedersonde beschrieben werden und ist damit für zukünftige Fluoreszenzmessungen in einer Reflexionsanordnung interessant.

In Abb. 6.3 zeigen die zwei linken Spalten den Realteil einer elektrischen Feldkomponente, deren Orientierung durch einen schwarzen Pfeil jeweils oben links angegeben ist, zu einem festen Zeitpunkt. Hier kann man anhand der Wellenlänge die unterschiedlichen Moden identifizieren. So erkennt man, dass im Fall des x - bzw. z -orientierten Dipols (Abb. 6.3(a) bzw. Abb. 6.3(c)) folgende Moden angeregt werden: Entlang der Kante K1 läuft ein Kantenplasmon mit einer Wellenlänge von etwa 553 nm. Dieses strahlt unter einem Winkel von 40° zur Kante ins Glas ab. Auf der der Kante K1 gegenüberliegenden Fläche werden sowohl das Oberflächenplasmon an der Gold-Luft-Grenzfläche (Wellenlänge: 606 nm) als auch das Oberflächenplasmon an der Gold-Glas-Grenzfläche eines 50 nm dicken Goldfilms (Wellenlänge: 374 nm) angeregt.

Abb. 6.3(b) zeigt die y -Komponente des elektrischen Feldes bei Anregung mit einem in y -Richtung orientierten Dipol. Hier ist zu erkennen, dass keine Moden an der Kante existieren, die eine Feldkomponente entlang der y -Achse besitzen. Lediglich Oberflächenplasmonen an den die Kanten begrenzenden Flächen, wie in der gezeigten yz -Schnittebene zu erkennen, werden schwach angeregt. Der y -Dipol strahlt größtenteils direkt in den Glaskörper. Dieses Licht propagiert ausgehend von der Sondenspitze entlang der Symmetrieachse des Tetraeders, d. h. etwa unter einem Winkel von 55° zur Kante K1. Dies ist besonders gut bei einer Anregungs-Wellenlänge von $\lambda_0 = 514$ nm erkennbar, bei der Gold kaum noch Oberflächenplasmonen unterstützt (Abb. 6.4). Durch die Überlagerung dieses direkten Lichtes mit dem Licht, das von den Oberflächenplasmonen abgestrahlt wird, liegt die maximale Intensität in der in Abb. 6.3(b) rechts gezeigten xy -Schnittebene zwischen der Symmetrieachse des Tetraeders und der z -Achse.

Werden nun mehr Oberflächenplasmonen durch Wechselwirkung mit den Nahfeldern des Dipols angeregt, so dominiert die Ankopplung der Oberflächenplasmonen an das Strahlungsfeld im Glas. Dies bewirkt eine Verschiebung des Intensitätsmaximums in der xy -Schnittebene. Dies ist besonders deutlich bei Anregung mit einem z -Dipol zu erkennen, da dieser kein korrekt polarisiertes Licht in Richtung der Sondenspitze abstrahlt, um direkt an das propagierende Licht im Glaskörper anzukoppeln (Abb. 6.3(c)). Allerdings liegt dieses Maximum weiter

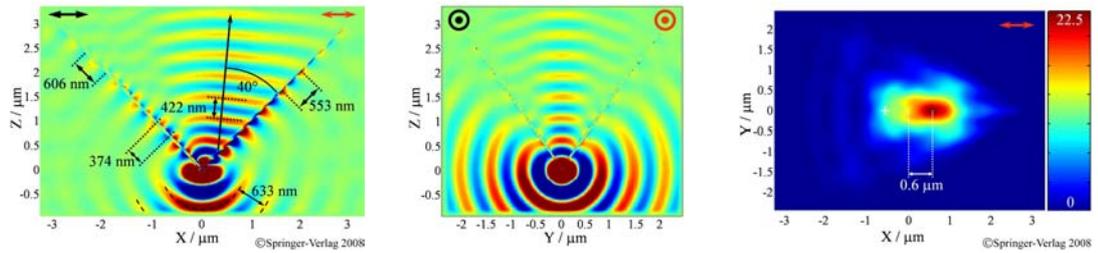
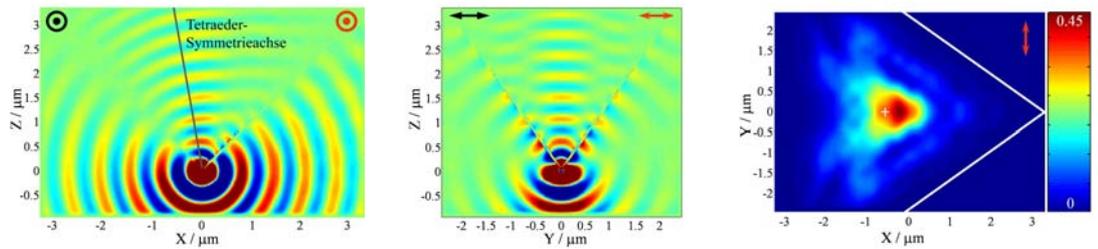
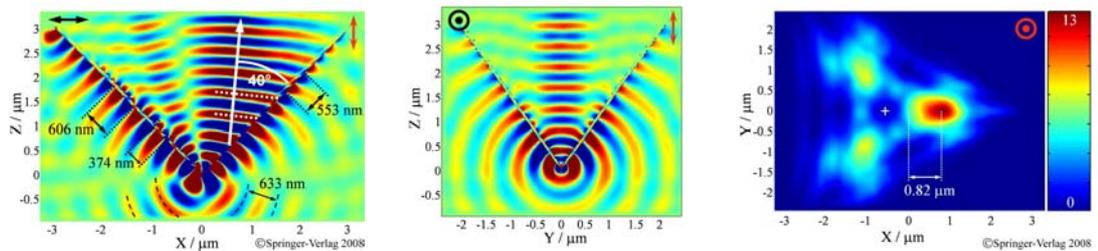
(a) Anregung durch einen x -orientierten Dipol [62], [66] (Mitte)(b) Anregung durch einen y -orientierten Dipol [66](c) Anregung durch einen z -orientierten Dipol [62], [66] (Mitte)

Abbildung 6.3: Anregung der Tetraedersonde mit Dipolen unterschiedlicher Orientierung (roter Pfeil oben rechts) bei $\lambda_0 = 633$ nm. Die zwei linken Spalten zeigen den Realteil der durch den schwarzen Pfeil oben links angegebenen Komponente des elektrischen Feldes. Rot entspricht positiver und blau negativer Amplitude in gesättigter Farbskala. Die rechte Spalte zeigt die Intensität in der xy -Ebene bei $z = 3.2$ μm . Das Kreuz markiert den Durchstoßpunkt der Symmetrieachse und die Balken in (b) markieren den Rand der Sonde. FDTD-Berechnung von G.W. Burr.

rechts als man erwarten würde, wenn man davon ausgeht, dass das Kantenplasmon direkt bei der Sondenspitze unter dem Winkel von 40° beginnt ins Glas abzustrahlen. Zieht man eine Linie in der xz -Ebene vom Maximum in der xy -Ebene unter dem Abstrahlungswinkel von 40° zur Kante K1 bis hinunter zur Sondenkante, so trifft man diese in einem Abstand von etwa 800 nm. Dieser Versatz kann dadurch erklärt werden, dass nahe der Sondenspitze nur noch schwache evaneszente Ausläufer der Wellenleitermoden in der Tetraedersonde existieren. Dadurch findet die Ankopplung des Kantenplasmons an das Strahlungsfeld erst effektiv in einiger Entfernung zum Sondenende statt. Dieser Cutoff der Wellenleitermoden ist in Abb. 4.9 auf Seite 56 dargestellt, wenn man sich das Ende der Tetraedersonde durch eine Abfolge zweier immer näher rückender paralleler Metallfilme vorstellt. Diese Näherung ist natürlich für genaue quantitative Aussagen nicht ausreichend;

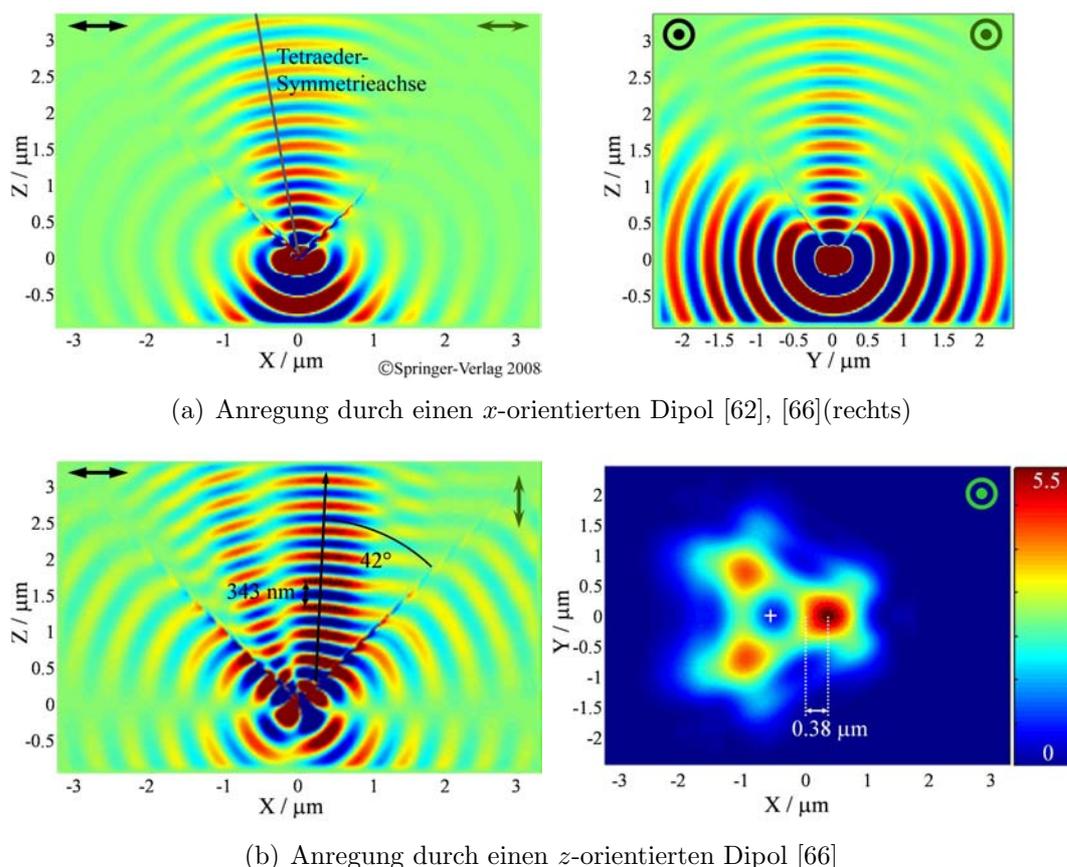
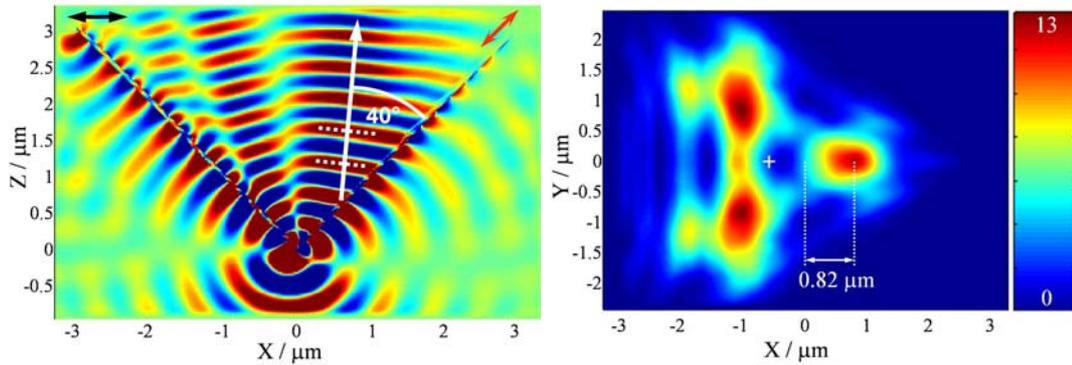


Abbildung 6.4: Die Dipole sind jeweils 10 nm unter der Spitze platziert und oszillieren mit einer Vakuum-Wellenlänge von $\lambda_0 = 514$ nm. Dargestellt ist der Realteil von E_x zu einem festen Zeitpunkt zweimal in der xz -Ebene und einmal in der yz -Ebene. Rot entspricht positiver und blau negativer Amplitude in gesättigter Farbskala. Das Bild rechts in (b) zeigt die Intensität in der xy -Ebene bei $z = 3.2$ μm . Das Kreuz markiert den Durchstoßpunkt der Tetraeder-Symmetrieachse in dieser Ebene. FDTD-Berechnung von G.W. Burr.

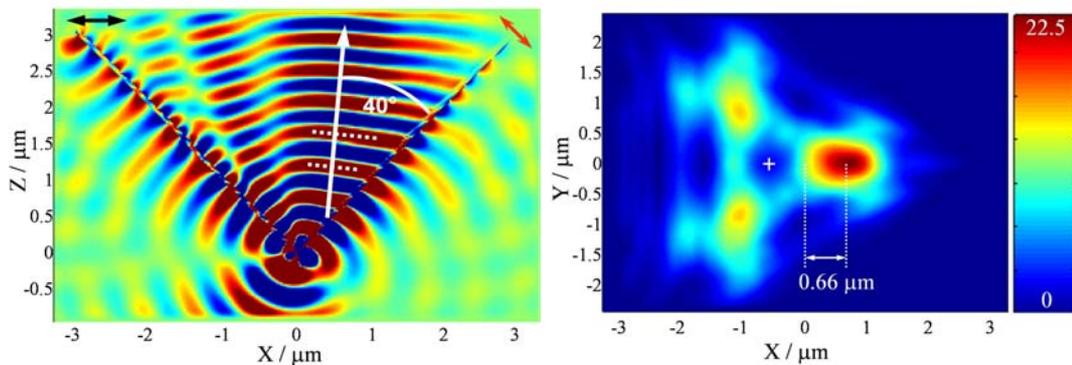
sie liefert jedoch erste grobe Abschätzungen über die Ankopplung von Oberflächenplasmonen an die im Glas propagierenden Moden.

Deutlich ist auch zu erkennen, dass der z -Dipol die Plasmonen an allen drei Kanten anregt. Hier sei daran erinnert, dass die Asymmetrie zwischen den Kanten daher rührt, dass die Symmetrieachse des Tetraeders nicht mit der z -Achse zusammenfällt.

Bei Anregung mit einem x -orientierten Dipol (Abb. 6.3(a)) nimmt die Intensität der direkten Strahlung in den Glaskörper und die Intensität der Oberflächenplasmonen, die an den die Kante begrenzende Flächen propagieren, im Verhältnis zum Kantenplasmon zu und das Intensitätsmaximum im rechten Bild liegt näher an der Symmetrieachse des Tetraeders als bei Anregung mit einem z -Dipol. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Oberflächenplasmonen im Vergleich zum Kantenplasmon näher am Sondenende an das Strahlungsfeld im Glas ankoppeln können.



(a) Anregung durch einen parallel zur Kante K1 orientierten Dipol



(b) Anregung durch einen senkrecht zur Kante K1 orientierten Dipol

Abbildung 6.5: Dipol unterschiedlicher Orientierung wurden 10 nm unter der Spitze der mit einem 50 nm dicken Goldfilm beschichteten Tetraedersonde platziert. Dargestellt ist der Realteil von E_x einmal in der xz -Ebene und einmal in der yz -Ebene. Rot entspricht positiver und blau negativer Amplitude in gesättigter Farbskala. FDTD-Berechnung von G.W. Burr [66].

Um den Einfluss des Goldfilms zu bestätigen wurden Kontrollrechnungen bei $\lambda_0 = 514$ nm durchgeführt (Abb. 6.4). Bei dieser Wellenlänge sollten alle mit Oberflächen- bzw. Kantenplasmonen verknüpften Feldstrukturen durch die erhöhte Dämpfung drastisch an Intensität verlieren. Dass dies der Fall ist, erkennt man besonders gut in der xz -Ebene bei Anregung mit einem in x -Richtung orientierten Dipol (Abb. 6.4(a)). Hier dominiert die von der Spitze ausgehende Strahlung in den Glaskörper entlang der Symmetrieachse des Tetraeders. Der Einfluss der Plasmonen, der bei $\lambda_0 = 633$ nm zu einer maximalen Strahlung rechts von der Symmetrieachse geführt hat, ist verschwunden.

Anregung durch einen z -Dipol (Abb. 6.4(b)) führt qualitativ zur gleichen Feldverteilung wie im Fall von $\lambda_0 = 633$ nm allerdings auf einem viel niedrigeren

Intensitätsniveau.¹ Zusätzlich sieht man, dass die Ankopplung an die Wellenleitermoden näher an der Spitze stattfindet, da diese bei $\lambda_0 = 514$ nm aufgrund der kürzeren Wellenlänge in Glas näher am Sondenende einen Cutoff erfahren. An der Kante K1 ist die stark gedämpfte Kantenmode mit einer Wellenlänge von 460 nm zu erkennen, die unter einem Winkel von 42° zur Kante K1 in den Glaskörper abstrahlt.

Abb. 6.5 zeigt Anregung durch einen entlang und einen senkrecht zur Kante K1 gerichteten Dipol. Da die z -Komponente beider Dipole gleich ist, werden die Plasmonen an den beiden anderen Kanten in beiden Fällen nahezu gleich angeregt. Wie im Fall des x -orientierten Dipols werden durch den Dipol senkrecht zur Kante die Oberflächenplasmonen der die Kante K1 begrenzenden Flächen stärker angeregt und das Maximum in der xy -Ebene wird nach links verschoben.

Aus den obigen Berechnungen ergeben sich folgende Forderungen an eine Anregung von innen durch einen Gaußschen Strahl:

- Der Strahl sollte möglichst unter einem Glanzwinkel ² von 40° auf die Kante K1 treffen, damit die Projektion des k -Vektors des einfallenden Strahls auf die Kante K1 mit dem k -Vektor des Kantenplasmons übereinstimmt.
- Der Strahl sollte entlang der x -Achse polarisiert sein, um einen guten Überlapp seiner elektrischen Felder und denen des K1-Kantenplasmons zu erreichen.
- Der Strahl muss ausreichend weit vom Sondenende eingestrahlt werden. Denn sowohl die in der Nähe der Sondenspitze angeregten Oberflächenplasmonen an der Luft-Metall-Grenzfläche als auch das Strahlungsfeld, das durch Teile des Gaußschen Strahls, die entlang der Symmetrieachse des Tetraeders propagieren, tragen zur Verschlechterung der lokalisierten Nahfelder des Kantenplasmons am Sondenende bei. Weiterhin findet eine effektive Ankopplung der Felder im Glaskörper an das Kantenplasmon aufgrund des Cutoffs der Wellenleitermoden erst in einiger Entfernung zum Sondenende statt.

6.1.2 Anregung durch einen Gaußschen Strahl

Ausgehend von den Ergebnissen der Berechnungen mit einem Dipol soll nun der umgekehrte Weg eingeschlagen werden. Um die Tetraederspitze anzuregen wird ein Gaußscher Strahl in die Sonde eingestrahlt. Dazu wurden Berechnungen mit

¹ Da in den Rechnungen keine Normierung auf die Leistung vorgenommen wurde, sondern stets ein konstantes Dipolmoment verwendet wurde, sind die Zahlen bei verschiedenen Anregungs-Wellenlängen nur grob vergleichbar. ² Der Glanzwinkel ist der Winkel zwischen einfallendem Strahl und der interessierenden Grenzfläche im Gegensatz zum Einfallswinkel, der normalerweise zwischen einfallendem Strahl und dem Normalenvektor der Grenzfläche (Einfallslot) angegeben wird.

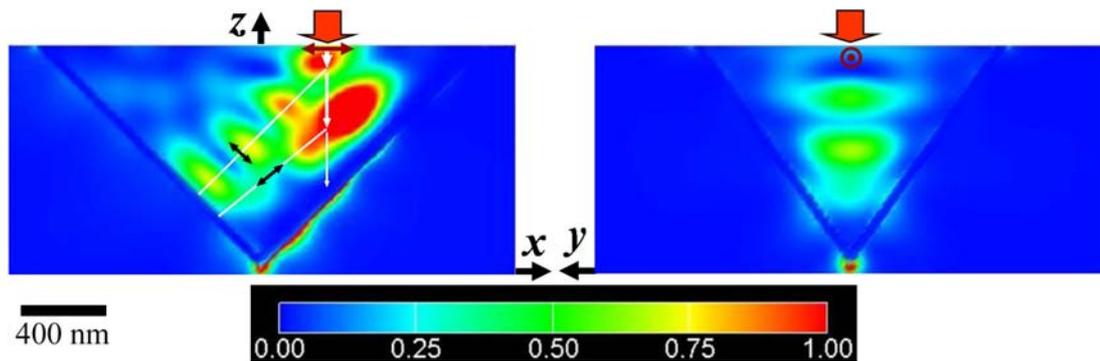


Abbildung 6.6: Dargestellt ist $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$ bei Anregung der Tetraedersonde durch einen Gaußschen Strahl, der bei $x = 302$ nm exzentrisch zur Winkelhalbierenden zwischen Kante K1 und gegenüberliegender Seite positioniert ist. Die Polarisation des anregenden Strahls ist parallel zur x -Achse. Die eingezeichneten weißen Linien zeigen die Ankopplungen des Gaußschen Strahls zuerst an die TE-, dann an die TM-Mode und schließlich an das Kantenplasmon. VI-Berechnung von K. Tanaka, mit veränderten Overlays entnommen aus [62], ©Springer-Verlag 2008.

einer Volumen-Integral-Methode [76, 77] der in Abb. 6.2 auf Seite 78 gezeigten Geometrie von K. Tanaka durchgeführt.

In den hier dargestellten Berechnungen wurde ein Einstrahlwinkel von 45° zur Kante gewählt, da dieser der bisher verwendeten experimentellen Anordnung entspricht. Die Goldfilmdicke beträgt 40 nm. Aufgrund der Größe der berechneten Sonde (siehe die Angaben in Abb. 6.2) ist die Verwendung Gaußscher Strahlen mit sehr großen Strahldurchmessern nicht möglich, da dann Licht, das nicht in den Glaskörper fällt, die Ergebnisse verfälschen würde. Daher wurde hier mit einem Strahldurchmesser von $0.8 \lambda_0 = 506.4$ nm gerechnet. Eine Optimierung von Strahldurchmesser und Einstrahlposition ist daher noch nicht möglich. Bei dieser Optimierung spielen folgende Faktoren eine Rolle:

- Vergrößerung des Strahldurchmessers führt bei korrektem Einstrahlwinkel zu einer längeren phasenrichtigen Ankopplung der im Glas propagierenden Felder an das Kantenplasmon und damit zu einer kumulativen Verstärkung desselben.
- Aus den bereits am Ende des vorherigen Abschnitts genannten Gründen muss bei Vergrößerung des Strahldurchmessers weiter entfernt vom Sondenende eingestrahlt werden.
- Entfernung des Strahlmaximums vom Sondenende führt dazu, dass die durch das Maximum angeregten Kantenplasmonen stärker gedämpft werden, bevor sie das Sondenende erreichen.

Abb. 6.6 zeigt die Intensität des elektrischen Feldes bei Einstrahlung mit einem Gaußschen Strahl in die Kante K1 (Strahlmaximum bei $x = 302$ nm). An der Kante K1 bildet sich eine stehende Welle aus, deren Wellenlänge von etwa 276 nm im Bereich der halben Kantenplasmon-Wellenlänge einer 90° -Goldkante liegt.

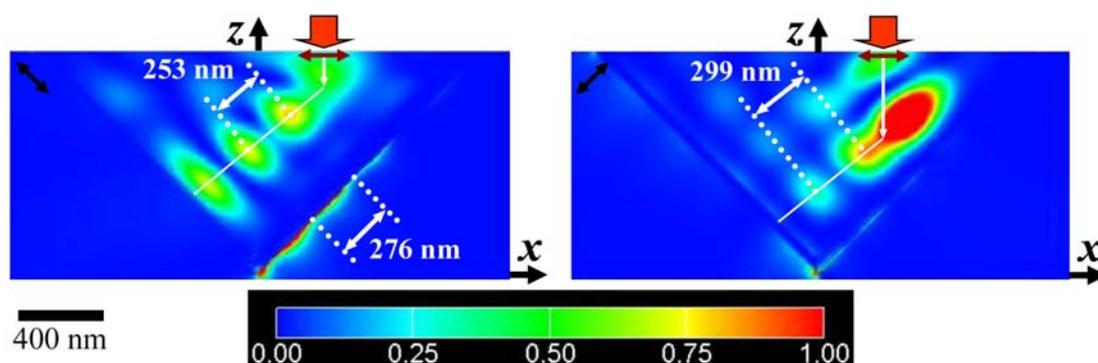


Abbildung 6.7: Anregung wie in Abb. 6.6. Dargestellt ist hier jeweils die Intensität der durch den schwarzen Doppelpfeil oben links angegebenen elektrischen Feldkomponente. Im linken Bild ist deutlich eine TE-Mode und im rechten Bild eine TM-Mode im Glaskörper zu erkennen. VIBerechnung von K. Tanaka [78].

Die Aufspaltung der Intensität in die für die Beschreibung des Kantenplasmons wichtigen Feldkomponenten ist in Abb. 6.7 dargestellt. Die Intensität der entlang der Kante K1 gerichteten Feldkomponente besitzt ein Maximum am Sondenende, während die Feldkomponente senkrecht zur Kante ein Maximum besitzt, das ein wenig vom Sondenende entfernt liegt. D. h. die Feldkomponente entlang der Kante besitzt bei Reflexion des Kantenplasmons an einem Ende, das an Luft angrenzt, einen Bauch. Das Verhalten der anderen Feldkomponente ist nicht so eindeutig festlegbar, da das Maximum nur etwa 20 nm vom Sondenende entfernt auftritt, was vernachlässigbar klein ist gegen die viertel Wellenlänge des Kantenplasmons von 138 nm.

Vergleicht man die Intensität im Glaskörper in Abb. 6.6 mit der in Abb. 6.7, so sieht man, dass diese bei unterschiedlichen Abständen zur Kante entweder durch die Intensität der zur Kante parallelen elektrischen Feldkomponente oder durch die der zur Kante und zur z -Achse senkrechte Feldkomponente gegeben ist. Hieraus kann man folgern, dass der einfallende Gaußsche Strahl an parallel zur Kante propagierende Moden koppelt: Gut erkennbar ist eine Mode mit zumindest transversal elektrischem Feld und einer Wellenlänge von etwa 506 nm, die etwa 400 nm von der Glaskante entfernt propagiert und eine TM-Mode mit einer Wellenlänge von etwa 598 nm, die in einem Abstand von etwa 200 nm zur Glaskante K1 verläuft (Abb. 6.6). Das Einmünden des einfallenden Strahls in Wellenleitermoden nahezu parallel zur Kante kann als ein Brechungsphänomen aufgefasst werden, das durch eine kontinuierliche Reduktion des effektiven Brechungsindex bei kleiner werdendem Abstand der Metallfilme verursacht wird (siehe Abb. 4.9 auf Seite 56).¹ Der Strahl wird solange gebrochen, bis er in einem Bereich mit konstantem Brechungsindex propagiert. Weit entfernt vom Sondenende ist das parallel zur Kante K1. In der Nähe des Sondenendes beeinflussen nicht nur die Flächen, die an die Kante K1

¹ Dieser Effekt ist ähnlich dem, dass Wasserwellen an flachen Sandstränden stets senkrecht auf das Ufer zulaufen, mit dem Unterschied, dass bei den Wasserwellen der Brechungsindex mit abnehmender Tiefe kontinuierlich steigt.

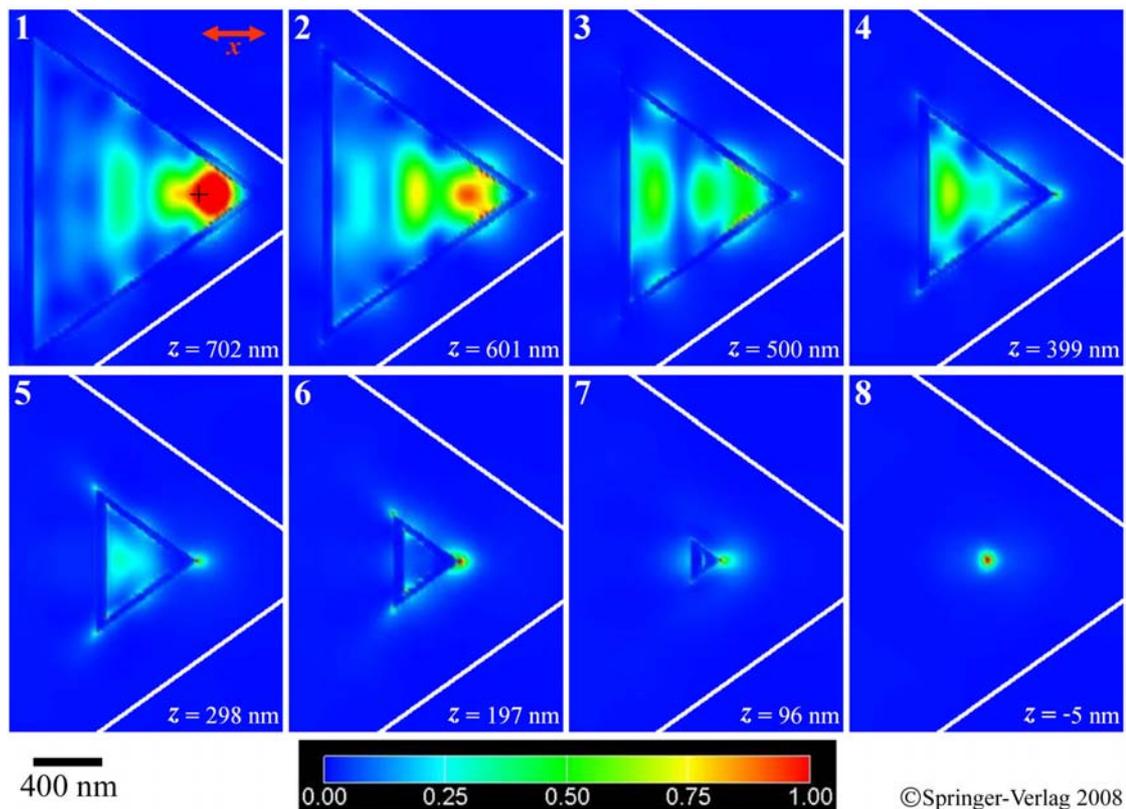


Abbildung 6.8: Darstellung der Intensität des elektrischen Feldes in verschiedenen xy -Ebenen. Anregung durch einen zur z -Achse parallelen Gaußschen Strahl, der entlang der x -Achse polarisiert ist. Die Position des Strahlmaximums ist hier zusätzlich in Schnitt 1 durch ein schwarzes Kreuz markiert. VI-Berechnung von K. Tanaka, Abbildung entnommen aus [62].

angrenzen, sondern auch die der Kante K1 gegenüberliegende Fläche den effektiven Brechungsindex. Daher verläuft die nah an der Kante propagierende TM-Mode auch nicht ganz parallel zu dieser.

Die Entfernung zur Kante und die Wellenlänge λ_{wg} der Wellenleitermoden, an die der Gaußsche Strahl ankoppelt, wird durch den Winkel α zwischen den in ihm enthaltenen ebenen Wellen und der Kante K1 bestimmt:

$$\lambda_{\text{wg}} = \frac{\lambda_0}{n \cos \alpha},$$

wobei n der Brechungsindex des Sondenkörpers ist. Welche ebene Welle des Gaußschen Strahls am effektivsten an die möglichen Wellenleitermoden ankoppelt hängt vom Überlapp der Felder ab. Dies könnte auch die kürzere Wellenlänge der in Abb. 6.7 sichtbaren TE-Mode erklären, die durch eine Komponente des Gaußschen Strahls am effektivsten angeregt wird, die flacher auf die Kante K1 einfällt (Glanzwinkel $\approx 34^\circ$ zur Kante K1) als die maximale Fourier-Komponente des Gaußschen Strahls (Glanzwinkel 45° zur Kante K1), deren k -Vektor parallel zur z -Achse liegt.

Zur effektiven Anregung der Kantenmode sollte die Wellenlänge der Wellenleitermoden der Wellenlänge des Kantenplasmons von 553 nm entsprechen. Dies

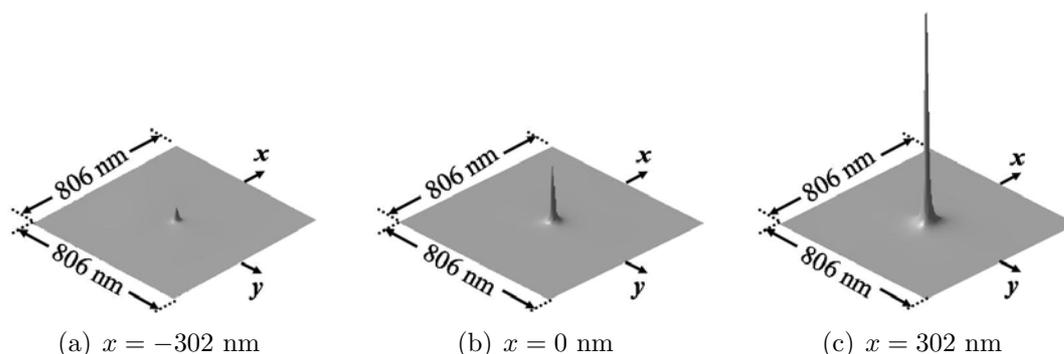


Abbildung 6.9: Intensität in der xy -Ebene 4 nm unterhalb der Tetraedersondenspitze bei verschiedenen Einstrahlpositionen des anregenden Gaußschen Strahls. Die maximalen Intensitäten betragen das (a) 1.02, (b) 4.00 und das (c) 15.1-fache der einfallenden Intensität. VI-Berechnung von K. Tanaka, Abbildung entnommen aus [62], ©Springer-Verlag 2008.

wird durch einen Winkel von 40° zwischen Strahl und Kante K1 erreicht, wie es sich auch bei den Dipolrechnungen des vorherigen Abschnitts ergeben hat. Ist dieser Winkel kleiner, besitzt die Wellenleitermode eine kürzere Wellenlänge als das Kantenplasmon und kann nicht an dieses ankoppeln. Ist der Winkel größer als 40° propagiert eine Wellenleitermode mit einer längeren Wellenlänge entlang der Kante, deren Leistung für die Kantenmode verloren ist. Bei 45° beträgt $\lambda_{wg} = 598$ nm und es wird durch Reflexion an der der Kante K1 gegenüberliegenden Fläche die in Abb. 6.7 gezeigte stehende Welle (299 nm) erzeugt. Zusätzlich sei hier angemerkt, dass in dem für den metallbeschichteten Glaskeil benutzten Modell immer näher zusammenrückender Metallflächen in Abb. 4.9 auf Seite 56 nur die antisymmetrischen TM- und die symmetrischen TE-Wellenleitermoden an das Kantenplasmon ankoppeln können. Auch können nur diese Moden durch den hier verwendeten Gaußschen Strahl angeregt werden, der in x -Richtung polarisiert ist (Abb. 6.2 auf Seite 78).

Betrachtet man das Verhalten des antisymmetrischen Glas-Metall-Oberflächenplasmons in Abb. 4.9 auf Seite 56, so sieht man, dass dieses bei Verringerung des Abstands der beiden Metallfilme durch die Wellenleitermoden, die weiter entfernt von der bei $d = 0$ befindlichen Kante propagieren, angeregt werden. Wie bereits in Abschnitt 4.3 behandelt und in Abb. 4.13 auf Seite 60 ersichtlich, können diese Glas-Metall-Oberflächenplasmonen dann unter den jeweils passenden Winkeln an das Kantenplasmon ankoppeln, so dass sie bereits einen Großteil ihrer Leistung abgegeben haben, bevor sie die längere Wellenlänge des Luft-Metall-Oberflächenplasmons erreicht haben.

Die sukzessive Ankopplung der verschiedenen Oberflächenplasmonen und Wellenleitermoden ist gut in Abb. 6.8 zu erkennen. Dargestellt sind verschiedene xy -Ebenen. Das Strahlmaximum des anregenden Gaußschen Strahls ist in Schnitt 1 durch ein Kreuz markiert und liegt wie zuvor bei $x = 302$ nm. Verfolgt man den

Strahl durch die verschiedenen Ebenen in Richtung Sondenende, so sieht man in einem Abstand von etwa 300–400 nm zur Spitze zunächst das Abklingen der Wellenleitermoden im Innern des Glaskörpers (Schnitte 4, 5). Weiter unten (Schnitte 6, 7) nehmen auch die Oberflächenplasmonen an Intensität ab und übrig bleibt letztendlich nur das Kantenplasmon an der Kante K1. Dadurch erhält man 5 nm unterhalb der Spitze (Schnitt 8) ein konzentriertes elektrisches Feld. Da die Farbskala auf die Intensität des einfallenden Gaußschen Strahls normiert wurde, ist die dortige Intensität in gesättigter Farbskala dargestellt und liegt beim etwa 15-fachen der einfallenden Intensität. Somit ist die Feldintensität auf einen Durchmesser von weit unter 50 nm konzentriert.

Die Intensität in dieser Ebene 5 nm unterhalb der Spitze ist in Abb. 6.9 für verschiedene Positionen des anregenden Gaußschen Strahls dargestellt. Strahlt man direkt in die Kante K1 ein, so findet der effektivste Energietransfer bis zum Sondenende statt. Am wenigsten Energie erreicht die Spitze, wenn man auf die der Kante K1 gegenüberliegende Fläche einstrahlt, da die hier hauptsächlich angeregten Oberflächenplasmonen einerseits nicht konzentriert zum Sondenende laufen und sie andererseits auch einen Cutoff in der Nähe der Spitze besitzen. Bei Einstrahlung direkt in das Sondenende nimmt die Intensität im Vergleich zur Einstrahlung auf die Fläche leicht zu, liegt aber nur bei etwa der Hälfte der Intensität, die man bei Einstrahlung in die Kante K1 erreicht: Je größer der Anteil des Gaußschen Strahls, der auf die Kante K1 trifft, desto mehr Energie wird über das Kantenplasmon zum Sondenende transportiert.

Zusammenfassend lassen sich folgende Mechanismen zur Anregung der Tetraedersonde festhalten:

- Direkte Ankopplung des Gaußschen Strahls an das Kantenplasmon.
- Brechung des Gaußschen Strahls in parallel zur Kante K1 propagierende Wellenleitermoden und Ankopplung dieser Wellenleitermoden an das Kantenplasmon.
- Anregung der Glas-Metall-Oberflächenplasmonen durch die TM-Wellenleitermode und Ankopplung dieser Glas-Metall-Oberflächenplasmonen an das Kantenplasmon.
- Das Kantenplasmon propagiert bis zum Sondenende und wird dort reflektiert bzw. regt dort befindliche Metallkörner an und erzeugt so eine räumlich konzentrierte Feldverteilung unterhalb der Spitze der Tetraedersonde.

Die entscheidende Rolle spielt dabei das Kantenplasmon, das ohne Cutoff bis zum Sondenende läuft. Hinzu kommt, dass fast sämtliche andere anregbare Moden letztendlich ihre Energie in dieses Kantenplasmon transferieren. Da dies von den dreidimensionalen Wellenleitermoden über die zweidimensionalen Glas-Metall-Oberflächenplasmonen bis zum eindimensionalen Kantenplasmon und die nulldimensionale Spitze passiert, kann man auch von einer Energiekonzentration bzw.

Superfokussierung durch sukzessive Phasen-angepasste Dimensionsreduktion sprechen.¹

6.2 Winkelspektrum der Tetraedersonde

| | $\lambda_0=488$ nm | $\lambda_0=514$ nm | $\lambda_0=633$ nm |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Wellenzahl k_0 in Luft (n=1) | $12.88 \mu\text{m}^{-1}$ | $12.22 \mu\text{m}^{-1}$ | $9.93 \mu\text{m}^{-1}$ |
| k_{NA} für $NA = 1.3$ | $16.74 \mu\text{m}^{-1}$ | $15.89 \mu\text{m}^{-1}$ | $12.91 \mu\text{m}^{-1}$ |
| Wellenzahl in Glas (n=1.5) | $19.31 \mu\text{m}^{-1}$ | $18.34 \mu\text{m}^{-1}$ | $14.89 \mu\text{m}^{-1}$ |

Tabelle 6.1: Zahlenwerte der Wellenzahlen bei verschiedenen Vakuum-Wellenlängen. λ_0 . k_{NA} ist die maximale Wellenzahl, die durch ein Objektiv mit der Numerischen Apertur $NA = 1.3$ noch eingesammelt werden kann.

In diesem Abschnitt werden die Winkelspektren verschiedener Tetraedersonden untersucht (zur Winkelspektrum-Theorie siehe Abschn. 2.2.3). Dazu wurde die Sonde, die unter einem Winkel von 45° zwischen einfallendem Strahl und Kante K1 beleuchtet wurde, in AFM-Kontakt mit einem Deckglas gebracht und das Winkelspektrum der Luft-Glas-Grenzfläche, das man in der Brennebene des Öl-Immersion-Objektivs ($NA = 1.3$) erhält, mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgezeichnet (Versuchsaufbau siehe Abb. 5.11 auf Seite 74). Vorteilhaft an der Messung an einem Deckglas ist, dass man im Bereich der Winkel größer als dem Winkel der Totalreflexion in Glas ein Winkelspektrum nur der evaneszenten Felder der Tetraedersonde erhält, das nicht durch weit von der Spitze entfernt abgestrahlte Felder kontaminiert ist (Abb. 6.11). Daher sind bei allen Winkelspektrum-Messungen nur die Bereiche jenseits des Totalreflexions-Winkels interessant. Folgendes gilt für alle in diesem Kapitel dargestellten Transmissions-Winkelspektren:

- Der Nullpunkt $k_x = k_y = 0$ ist durch ein weißes Kreuz markiert. Die Lage der k_x - und der k_y -Achse ist in Abb. 6.11 dargestellt. Für den inneren Kreis gilt $k_\rho = k_0$ mit $k_\rho = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ und $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. Der äußere Kreis entspricht der maximalen Wellenzahl, die durch die Numerische Apertur $NA = 1.3$ des Öl-Immersion-Objektivs und die verwendete Vakuum-Wellenlänge λ_0 vorgegeben ist und liegt bei $k_\rho = k_{NA} = NA \cdot k_0$ (Zahlenwerte siehe Tab. 6.1).
- Der weiße Doppelpfeil gibt jeweils an, welche Polarisation dargestellt ist, d. h. welche Komponenten des elektrischen Feldes zum Poyntingvektor (2.34) beitragen:

$$\text{Polarisationsfilter in } x\text{-Richtung : } \leftrightarrow = |E_x(k_x, k_y)|^2 + |E_z(k_x, k_y)|^2$$

$$\text{Polarisationsfilter in } y\text{-Richtung : } \updownarrow = |E_y(k_x, k_y)|^2 + |E_z(k_x, k_y)|^2$$

¹ Diese werbewirksame Bezeichnung stammt übrigens von Dr. U. Ch. Fischer.

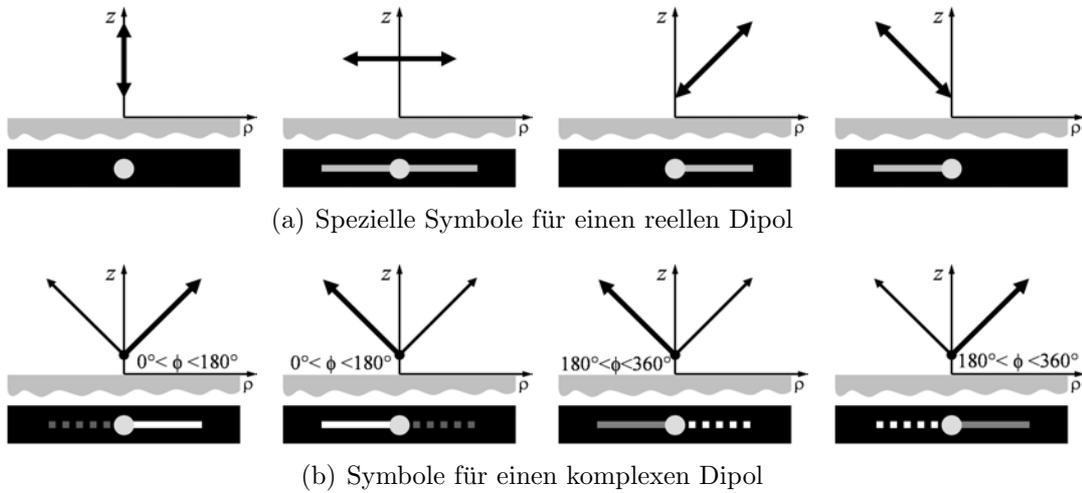


Abbildung 6.10: In den berechneten Bildern der xy -Ebene gibt das Balkensymbol, das hier jeweils im schwarzen Kasten dargestellt ist, den benutzten Dipol an. Die verwendeten reellen Dipole werden durch die speziellen Symbole in (a) repräsentiert. Die Darstellung des komplexen Dipols (6.1), der sich durch phasenrichtige Addition der beiden in (b) bei $\phi = 0^\circ$ dargestellten orthogonalen Dipole am Ort des normierten komplexen Dipols ergibt, folgt folgendem System: Die durchgezogene Linie markiert den stärker gewichteten Dipol $\mathbf{n}_{\mu 2}$, dessen Amplitude (Gewichtung) $A > 1$ unter den jeweiligen Bildern angegeben ist. Die jeweils unter den Bildern angegebene Phase ϕ ist die des mit A gewichteten Dipols $\mathbf{n}_{\mu 2}$, während der andere Dipol stets die Phase 0° besitzt. Die Linienfarbe ist ein Hinweis auf die Phasenlage der beiden Dipole zueinander. Die Wahl des Systems der beiden orthogonalen Dipole, die 45° zur Oberfläche verkippt sind, bietet sich an, da in den Berechnungen die Tetraedersonde approximiert werden soll. Das Nahfeld dieser lässt sich aus den beiden phasenverschobenen Komponenten des an der Kante K1 propagierenden Kantenplasmons zusammensetzen. Die Kante K1 liegt in dieser Arbeit in einem Winkel von 45° zur Grenzfläche (Winkel α in Abb. 6.2).

Bilder ohne Doppelpfeil stellen die komplette Intensität des elektrischen Feldes $|\bar{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n}_r| \propto |k_z|^2 |\mathbf{E}(k_x, k_y)|^2$ dar.

- In den auf Messungen beruhenden Bildern repräsentiert das eingezeichnete Dreieck die Orientierung der Sonde, dabei ist die Kante K1 mit einem Strich markiert.
- In den mit Hilfe von (2.34) für $\mathbf{r} = 1$ und (2.25) berechneten Bildern gibt das Balkensymbol die Orientierung des benutzten (komplexen) Dipols an (Erläuterung siehe Abb. 6.10). Dabei ist ein System aus zwei orthogonalen in der xz -Ebene liegenden Dipolen zweckmäßig, wobei der eine parallel und der andere senkrecht zur Kante K1 liegt.

Abb. 6.11 zeigt den Unterschied zwischen den Winkelspektren, wenn die Tetraedersonde in AFM-Kontakt mit dem Deckglas steht und wenn sie sich in etwa $5 \mu\text{m}$ Entfernung zur Grenzfläche befindet. Deutlich wird hier, dass die Nahfelder des Dipol, die in Luft nicht propagieren können, bei angenäherter Sonde unter Winkeln größer als dem Winkel der Totalreflexion ins Glas abstrahlen.

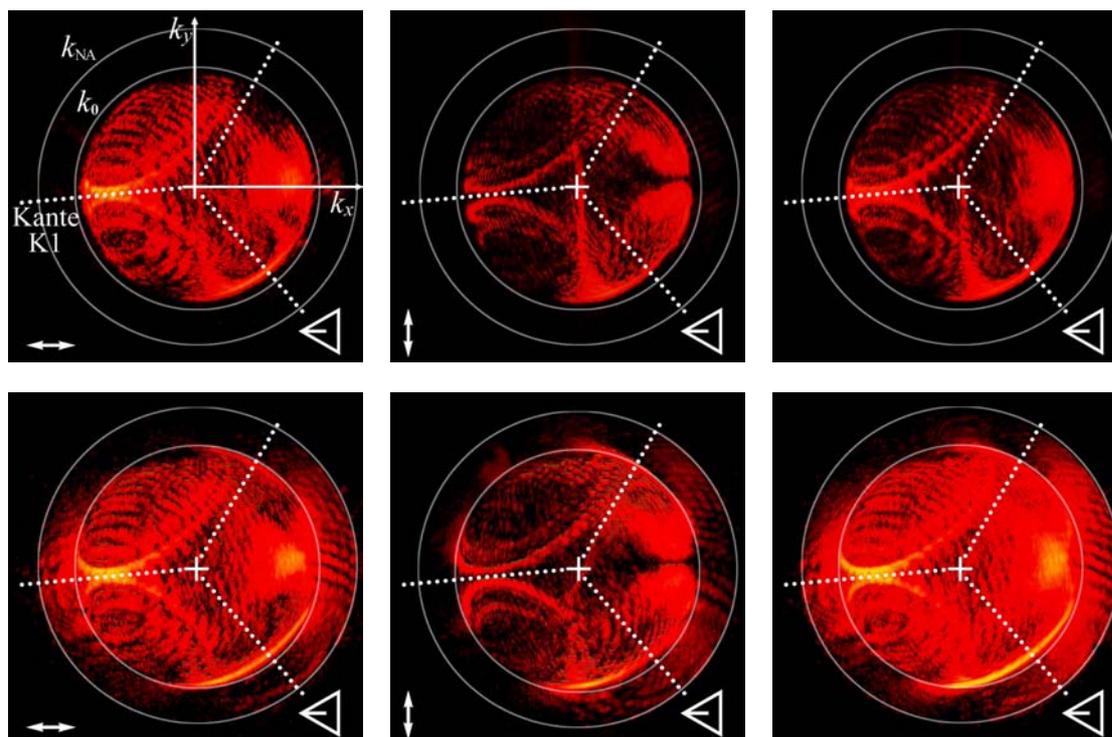


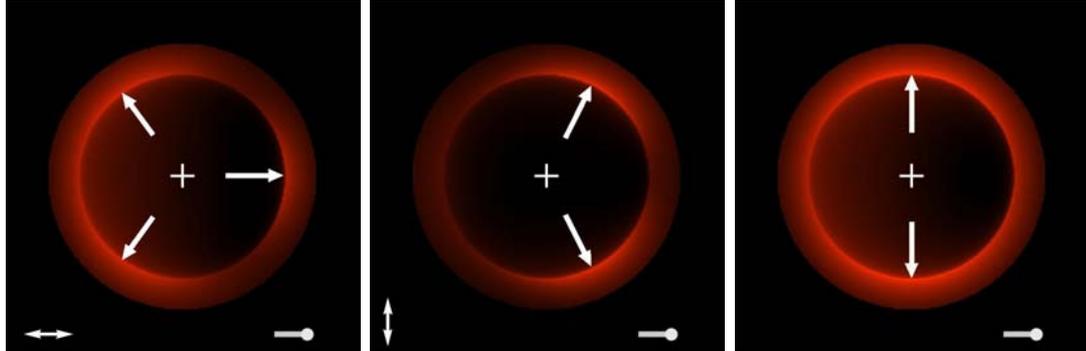
Abbildung 6.11: Vergleich zwischen den Winkelspektren einer mit Gold beschichteten Tetraedersonde bei etwa 5 µm Entfernung zum Deckglas (obere Reihe) und bei AFM-Kontakt (untere Reihe). Im Fernfeldbereich ist das charakteristische elliptische Abstrahlungsverhalten der beiden Kanten zu erkennen, die nicht unter Winkeln der Totalreflexion beleuchtet werden. Die gepunkteten Linien geben die Projektion der Kanten in die dem Winkelspektrum zugehörige Ortsraumbene (= Deckglasoberfläche) an. Benutzte Sonde: TAUk21.

Die beiden Ellipsen im Fernfeldbereich, der durch $k_\rho < k_0$ gegeben ist, gehören zur Abstrahlung der ihnen jeweils gegenüberliegenden Kante. Diese beiden Kanten werden nicht wie die Kante K1 unter einem Glanzwinkel¹ von 45° beleuchtet, der kleiner ist als der Glanzwinkel der Totalreflexion in Glas von 48.2°, sondern unter einem Winkel von 60°. Erste Einkopplungen der Dipolnahfelder im Winkelspektrum können ab einem Abstand von etwa 200 nm zur Oberfläche beobachtet werden.

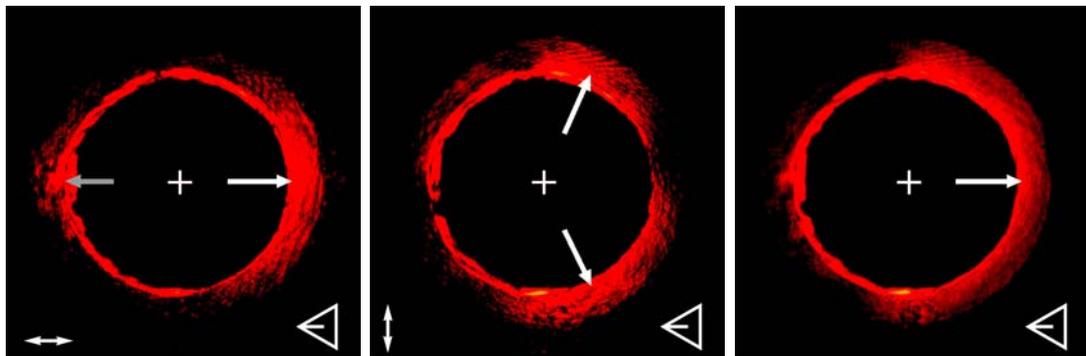
Die Zunahme der gemessenen Intensität bei Annäherung an die Grenzfläche ist ein erster Hinweis darauf, dass die Tetraedersonde durch einen Dipol mit konstantem Dipolmoment beschrieben werden kann (mehr dazu in Abschn. 6.3).

Von Maas et al. [40, 79] wurde die Tetraedersonde durch einen entlang der Kante K1 gerichteten Dipol beschrieben. Abb. 6.12(a) zeigt das nach (2.34) mit (2.25) zu erwartende Transmissions-Winkelspektrum eines 45° zu einer Glas-Luft-Grenzfläche geneigten Dipols. Vergleicht man dieses Winkelspektrum mit dem gemessenen Winkelspektrum der Tetraedersonde (Abb. 6.12(b)), so stellt man fol-

¹ siehe Fn. 2 auf Seite 83



(a) Berechnetes Winkelspektrum eines gekippten Dipols



(b) Gemessenes Winkelspektrum. Benutzte Sonde: TAIJ20.

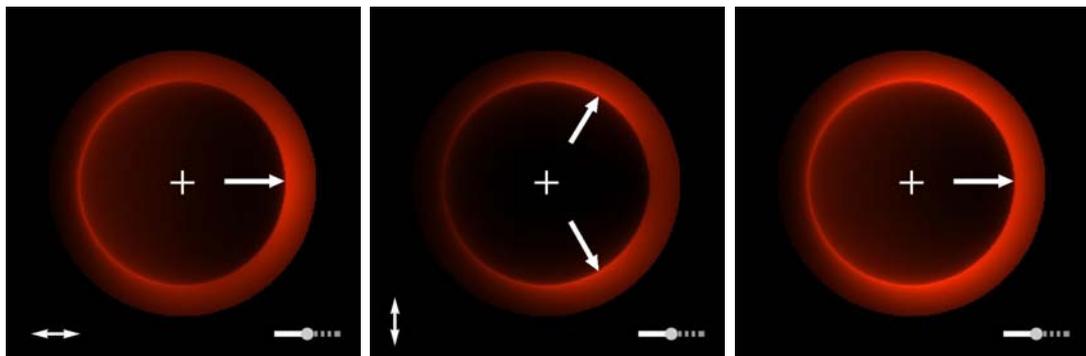
(c) Berechnetes Winkelspektrum eines komplexen Dipols: Amplitude 2, Phase 90°

Abbildung 6.12: Vergleich zwischen gemessenem und zwei nach (2.34) mit (2.25) berechneten Winkelspektren im Fall einer mit Aluminium beschichteten Tetraedersonde bei $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$. Die zur Analyse wichtigen Intensitätsmaxima sind durch Pfeile gekennzeichnet.

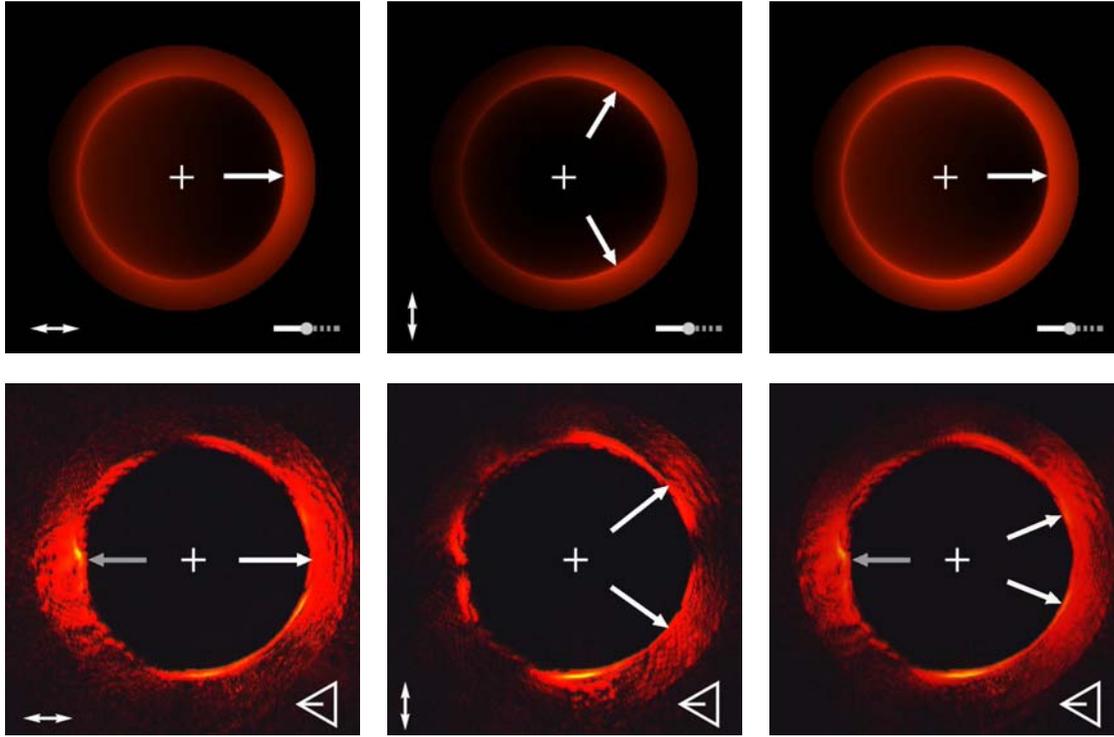


Abbildung 6.13: Vergleich zwischen gemessenem und nach (2.34) mit (2.25) berechnetem Winkelspektrum im Fall einer Gold-beschichteten Tetraedersonde. Übereinstimmende Intensitätsmaxima sind durch weiße Pfeile die Abweichung durch einen grauen Pfeil gekennzeichnet. Bei der Berechnung wurde ein komplexer Dipol (Amplitude: 2.5, Phase: 90°) benutzt. Benutzte Sonde: TAuK21.

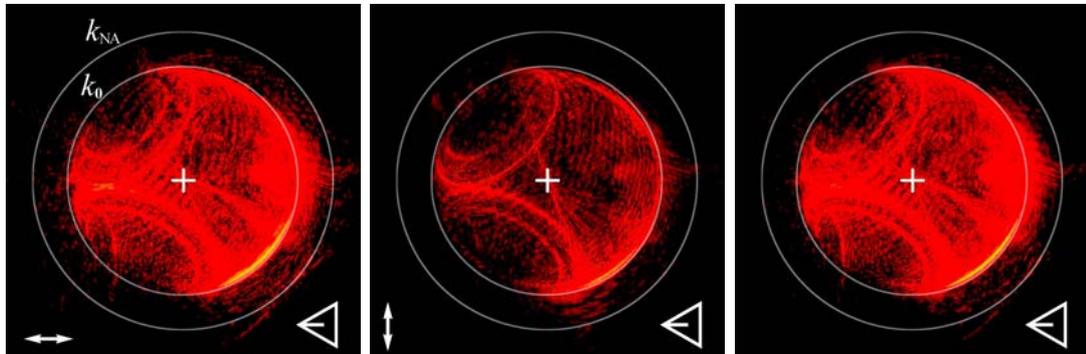
gende Unterschiede fest: Während die Intensitäten in der Messung bei x - und y -Polarisation hauptsächlich auf der rechten Seite im Spektrum liegen, so zeigt sich beim berechneten gekippten Dipol, dass die y -Polarisation weiterhin rechts, die x -Polarisation jedoch hauptsächlich links im Spektrum Maxima besitzt.

Um eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung zu erreichen, wurde anstelle des gekippten Dipols, ein komplexer Dipol $\boldsymbol{\mu}_{\text{cplx}}$ eingeführt. Dieser setzt sich aus zwei unterschiedlich gewichteten, zueinander orthogonalen Dipolen zusammen (siehe Abb. 6.10), die eine Phasenverschiebung ϕ zueinander besitzen:

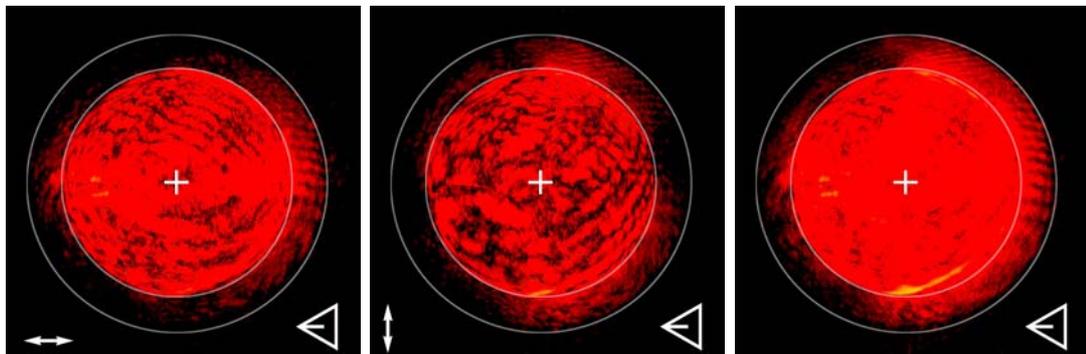
$$\boldsymbol{\mu}_{\text{cplx}} = \frac{1}{\sqrt{1+A^2}} (\boldsymbol{n}_{\mu 1} + A e^{i\phi} \boldsymbol{n}_{\mu 2}) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{n}_{\mu 1} \cdot \boldsymbol{n}_{\mu 2} = 0 \quad (6.1)$$

und $|\boldsymbol{n}_{\mu 1}| = |\boldsymbol{n}_{\mu 2}| = 1.$

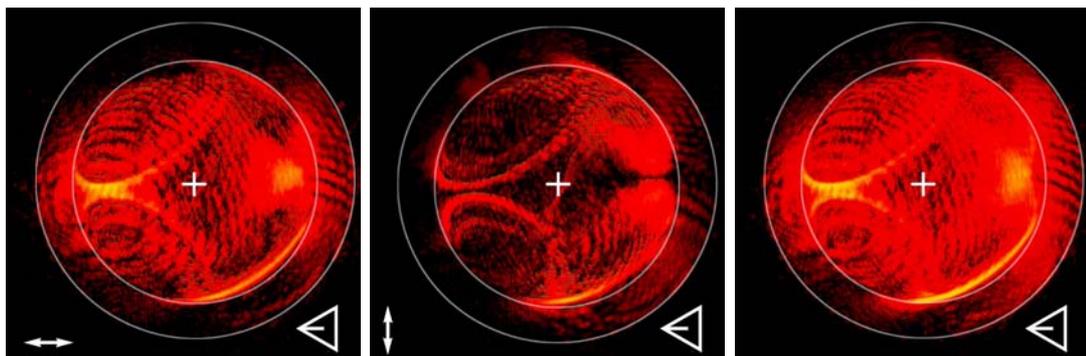
Man kann sich einen Dipol mit einem komplexen Dipolmoment so vorstellen, dass er in der Ebene rotiert, die von den beiden reellen Dipolmomenten aufgespannt wird, ähnlich wie der elektrische Feldvektor bei elliptisch polarisiertem Licht. Die Lage der Hauptachse der vom komplexen Dipol beschriebenen Ellipse hängt dabei von Gewichtung und Phasenverschiebung der beiden reellen Dipolmomente ab. Der



(a) Unbeschichtetes Glasfragment. Sonde: Glas16a.



(b) Mit 20 nm Aluminium beschichtete Tetraedersonde. Sonde: TAlJ20.



(c) Mit 50 nm Gold beschichtete Tetraedersonde. Sonde: T AuK21.

Abbildung 6.14: Vergleich zwischen den Winkelspektren verschiedener Sonden. Im Fall der Glassonde fehlen ausgeprägte Nahfelder.

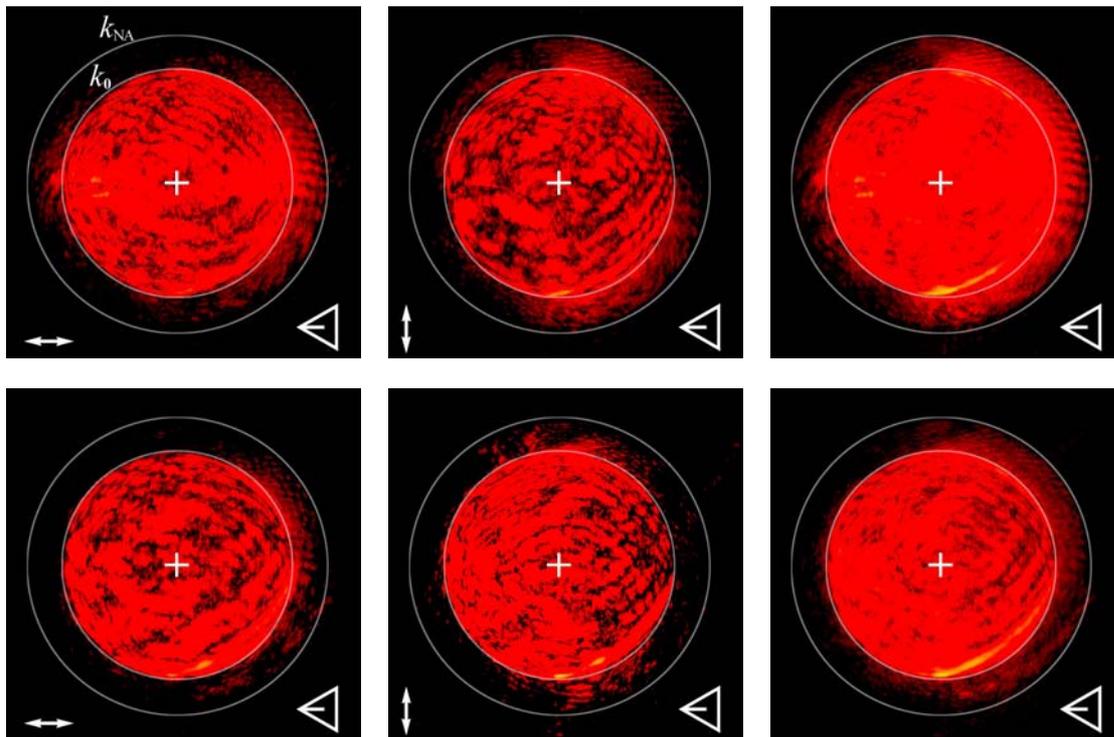


Abbildung 6.15: Vergleich zwischen Einstrahlung parallel (obere Reihe) und senkrecht zur Kante K1 (untere Reihe) polarisiertem Licht. Benutzte Sonde: TAlJ20.

hier definierte komplexe Dipol geht in einen reellen gekippten Dipol über, wenn man den Gewichtungsfaktor A immer weiter erhöht. Unterschiede bei Berechnungen zwischen beiden Dipolen waren bereits für $A > 7$ kaum noch zu erkennen.

Dieser komplexe Dipol soll die elektrischen Feldkomponenten des an der Kante K1 propagierenden Plasmons beschreiben, daher kann man sich einen Dipol entlang der Kante K1 und den anderen Dipol parallel zur Winkelhalbierenden dieser Kante orientiert vorstellen. D. h. die beiden Dipole liegen in der nach Abb. 6.2 auf Seite 78 von Kante K1 und z -Achse aufgespannten Ebene. Die Idee eine Phasenverschiebung zwischen beiden Dipolen einzuführen basiert darauf, dass die beiden Feldkomponenten eines Oberflächenplasmons um etwa 90° phasenverschoben sind (Tab. 4.2 auf Seite 50). Beim für die Anregung der Sonde entscheidenden Kantenplasmon ist eine ähnliche Phasenverschiebung zwischen der elektrischen Feldkomponente senkrecht und der Feldkomponente parallel zur Ausbreitungsrichtung zu vermuten. Allerdings ist eine deutliche Veränderung durch die Reflexion am Sondenende anzunehmen, wobei auch die Umgebung der Spitze, hier die Deckglasoberfläche, Einfluss auf den Wert der Phasenverschiebung nimmt.

Insgesamt sollen die Nahfelder des am Sondenende reflektierten Kantenplasmons durch die entlang der Dipolachsen gerichteten Nahfelder beschrieben werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit der Tetraedersonde war die Kante K1 stets 45° zur Probenoberfläche geneigt, daher liegen auch die beiden

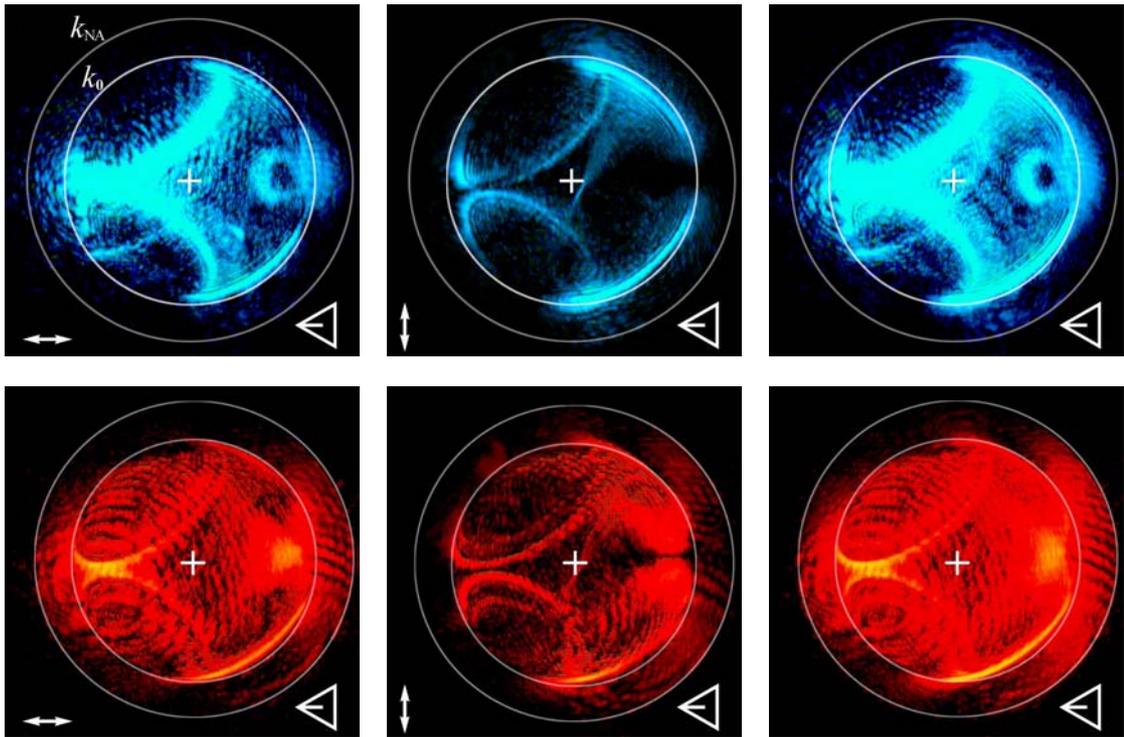


Abbildung 6.16: Vergleich zwischen der Anregung bei 488 nm (obere Reihe) und 633 nm (untere Reihe) einer mit Gold beschichteten Tetraedersonde. Während das 633 nm-Spektrum noch deutlich Dipolcharakteristika zeigt, sind im 488 nm-Spektrum die y -polarisierten evaneszenten Wellen verschwunden. Benutzte Sonde: TAuK21.

Dipole jeweils in einem Winkel von 45° zur Oberfläche (siehe Abb. 6.10).

Der Wert für die Amplitudengewichtung $A > 1$ und Phasenverschiebung ϕ wurde so gewählt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment vorliegt. Allerdings hat sich gezeigt, dass dies mit einer recht großen Toleranz behaftet ist (Amplitude ± 0.8 , Phase $\pm 20^\circ$).

Abb. 6.12(c) zeigt das nach (2.34) mit (2.25) berechnete Winkelspektrum eines komplexen Dipols (6.1). Vergleicht man die Lage der Maxima mit denen im gemessenen Winkelspektrum der mit Aluminium beschichteten Sonde (Abb. 6.12(b)), so stellt man eine gute Übereinstimmung fest (weiße Pfeile). Lediglich am linken Spektrumsrand findet sich ein Maximum in der Messung (grauer Pfeil), das weder durch das Winkelspektrum des gekippten, noch des komplexen Dipols beschrieben werden kann.

Diese Abweichung tritt noch deutlicher bei einer mit Gold beschichteten Sonde (Abb. 6.13) auf. Obwohl auch hier eine recht gute Übereinstimmung der Maxima zwischen Rechnung und Messung vorliegt (weiße Pfeile), so erkennt man in der Messung deutlich die erhöhte Intensität am linken Spektrumsrand (grauer Pfeil).

Betrachtet man die Orientierung des in den Rechnungen benutzten Dipols

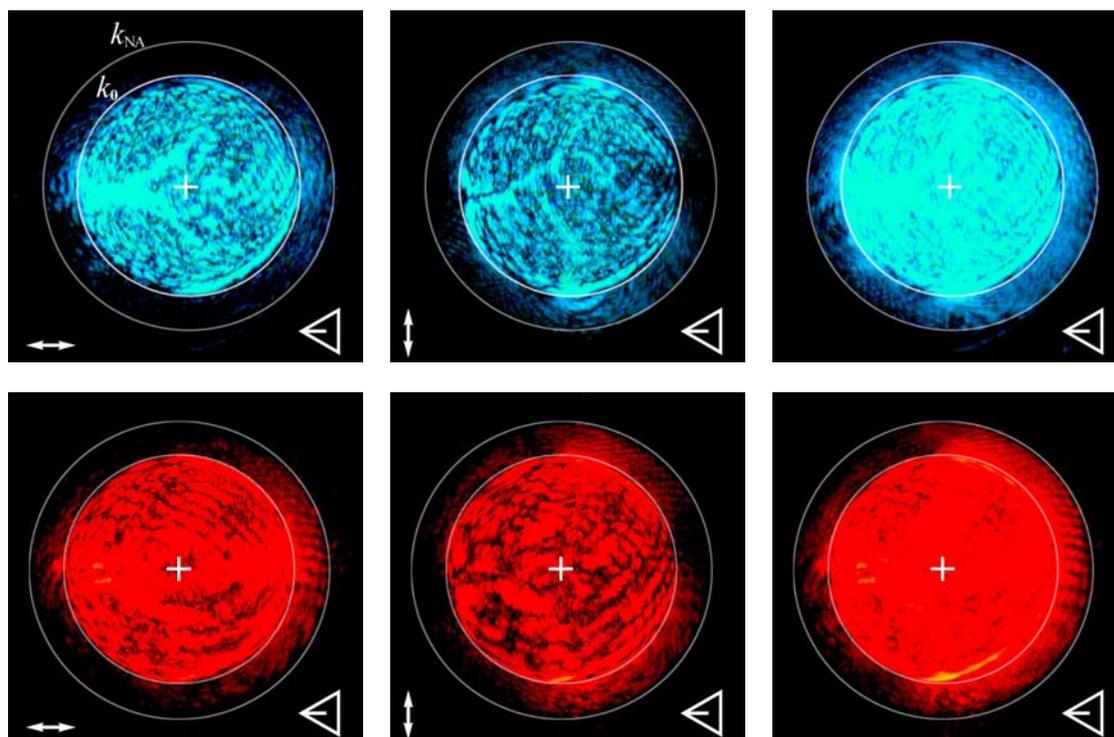


Abbildung 6.17: Vergleich zwischen der Anregung bei 488 nm und 633 nm einer mit Aluminium beschichteten Tetraedersonde. Beide Spektren zeigen Dipolcharakteristika, das 488 nm-Spektrum deutet allerdings auf einen eher senkrecht zur Oberflächen orientierten Dipol hin. Sonde: TALJ20.

(Balkensymbol) mit derjenigen der Tetraedersonde (Dreiecksymbol) im Experiment, so erkennt man, dass die durchgezogene Linie des Balkensymbols mit der der Kante K1 zusammenfällt. Das bedeutet, dass das Winkelspektrum der Tetraedersonde bei 633 nm Anregungswellenlänge recht gut durch einen komplexen Dipol beschrieben werden kann, dessen stärker gewichteter Anteil entlang der Kante K1 gerichtet ist. Zusätzlich besitzt der entlang der Kante orientierte Dipol eine Phasenverschiebung um die 90° gegenüber dem senkrecht zur Kante K1 gerichteten Dipol.

Um speziell Teile des Winkelspektrums zu identifizieren, die mit der Metallbeschichtung (Aluminium, Gold) der Sonden zusammenhängen, wurde zum Vergleich auch das Winkelspektrum eines unbeschichteten Glasfragments aufgenommen (Abb. 6.14(a)). Man erkennt deutlich, dass beim Glasfragment die Dipolcharakteristik drastisch zurückgeht, was vor allem bei der y -Polarisation zu erkennen ist. Übrig bleiben im Fall des Glasfragments lediglich am rechten Rand im Nahfeldbereich des Spektrums die evaneszenten Felder, die durch die Anteile des einfallenden Gaußschen Strahls entstehen, die unter Glanzwinkeln $< 35.2^\circ$ an der Kante K1 total reflektiert werden. Weiterhin erkennt man, dass die Abweichungen, die in den vorherigen Winkelspektren zum komplexen Dipol-Spektrum

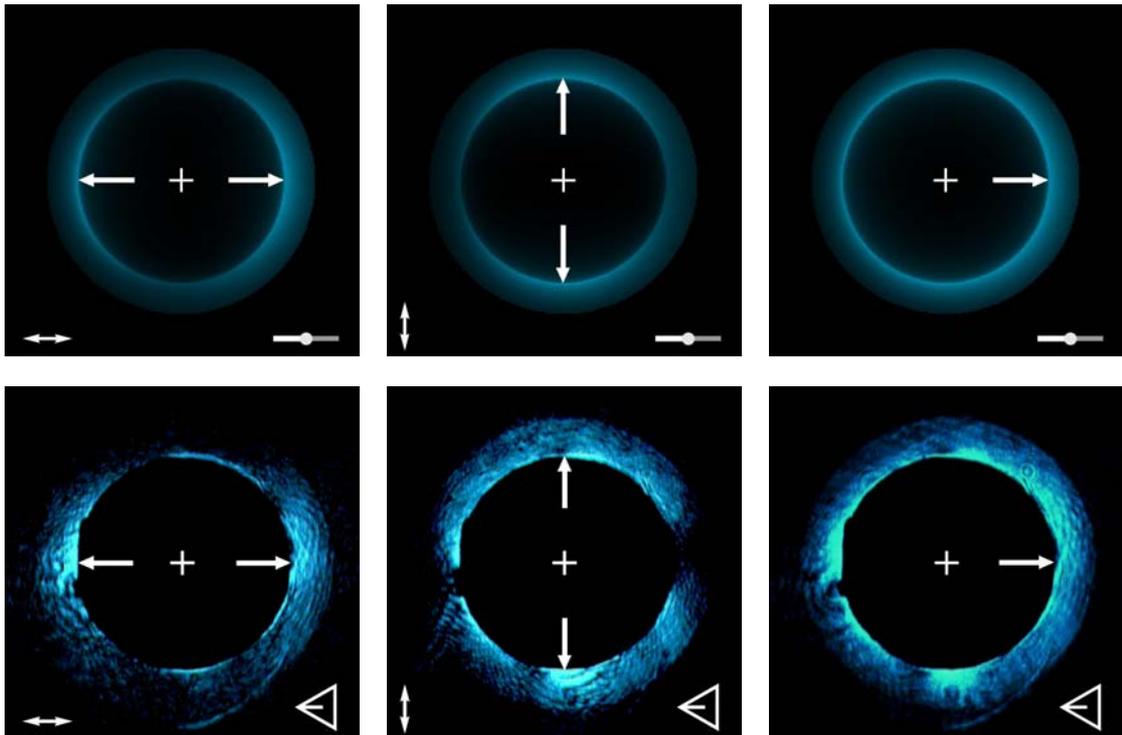


Abbildung 6.18: Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Winkelspektrum einer mit Aluminium beschichteten Tetraedersonde bei $\lambda_0 = 488$ nm. Die weißen Pfeile markieren die in Messung und Rechnung übereinstimmenden Intensitätsmaxima. Bei der Berechnung wurde ein komplexer Dipol (Amplitude: 1, Phase: 30°) benutzt. Sonde: TAIJ20.

aufgetreten sind (graue Pfeile in Abb. 6.13 bzw. Abb. 6.12), mit der Metallbeschichtung zusammenhängen müssen, weil in diesem Bereich des Glasfragment-Winkelspektrums keine erhöhte Intensität zu erkennen ist. Daher ist zu vermuten, dass es sich um Nahfelder handelt, die durch Streuung des einfallenden bzw. in der Sonde reflektierten Gaußschen Strahls an der rauhen Metallfilmoberfläche in den unteren 200 nm der Tetraedersonde entstehen und nicht direkt mit dem Kantenplasmon verknüpft sind. Da die beim Aufdampfen entstehenden Gold-Körner etwas größer sind als die Aluminium-Körner, ist von ihnen auch eine etwas stärkere Streuung zu erwarten (siehe zur Streuung an Metallpartikeln Abschn. 4.4), was die höhere Intensität am linken Spektrumsrand im Fall der mit Gold beschichteten Tetraedersonde im Vergleich zur mit Aluminium beschichteten Sonde erklären könnte.

Wenn das Kantenplasmon eine wichtige Rolle spielt, so sollte bei senkrechter Polarisation des einfallenden Strahls zur Kante K1 dieses nicht angeregt werden und im Winkelspektrum sollte die Intensität der Nahfelder im Verhältnis zu den Fernfeldern zurückgehen. Dieser Effekt wurde durch die in Abb. 6.15 dargestellte Messung überprüft. Im Bereich $k_\rho > k_0$ ist im Fall der senkrechten Polarisation erheblich weniger Intensität erkennbar. Das Spektrum ist dort nicht mehr so

homogen wie im Fall der zur Kante K1 parallelen Polarisation. In der Gesamtintensität ist im Fall der senkrechten Polarisation ein deutlicher Sprung zwischen Fern- und Nahfeldbereich zu erkennen, während bei paralleler Polarisation ein stetiger Übergang zwischen beiden Bereichen stattfindet. Dieses Ergebnis stimmt mit den von Maas [40] durchgeführten Messungen an Metalldreiecken überein, bei denen die Auflösung deutlich zurückging, wenn die Tetraedersonde mit zur Kante K1 senkrechter Polarisation angeregt wurde.

Ein weiterer Kontrollversuch ist in Abb. 6.16 dargestellt. Dazu wurde eine mit Gold beschichtete Tetraedersonde bei 488 nm angeregt, da Gold dort kaum noch Oberflächen- bzw. Kantenplasmonen unterstützt. Dieser Effekt kann deutlich nachgewiesen werden, da die Nahfelder $k_\rho > k_0$ im Vergleich zu den Fernfeldern $k_\rho < k_0$ bei einer Anregung von 488 nm verhältnismäßig schwächer im Winkelspektrum zu erkennen sind als im Fall der Anregung bei 633 nm.

Führt man dieses Experiment mit einer mit Aluminium beschichteten Sonde durch (Abb. 6.17), so ist bei einer 488 nm Anregung erwartungsgemäß ein hoher Anteil an Nahfeldern zu erkennen, da Aluminium gemäß Abb. 4.3 auf Seite 48 sowohl im Roten als auch im Blauen Oberflächen- bzw. Kantenplasmonen unterstützt. Allerdings ergibt sich hier ein Winkelspektrum, das zu einem eher senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol gehört (Abb. 6.18). Dadurch wird deutlich, dass das Reflexionsverhalten beider Feldkomponenten des Kantenplasmons am Sondenende einen entscheidenden Einfluss hat. Bei Verkürzung der Anregungswellenlänge rückt das Maximum der senkrecht zur Kante K1 gerichteten Feldkomponente anscheinend näher zum Sondenende und die Phasenverschiebung zwischen beiden Komponenten des Kantenplasmons wird geringer, so dass aus der Überlagerung der beiden beschreibenden Dipole ein senkrecht zur Oberfläche orientierter Dipol resultiert.

6.3 Messungen an Metalldreiecken

Im letzten Kapitel hat sich gezeigt, dass das Winkelspektrum der Tetraedersonde an einer Luft-Glas-Grenzfläche bei 633 nm im etwa dem eines komplexen Dipols (Abb. 6.10) entspricht, dessen stärker gewichteter Anteil parallel zur Kante K1 liegt. Die Untersuchung der Transmissions-Winkelspektren an einer planen Glas-Luft-Grenzfläche bietet aber nur die Möglichkeit die Feldverteilung maximal bis zu Wellenvektoren zu untersuchen, die kleiner sind als der Wellenvektor in Glas, also nur die Wellenvektoren, die in Abb. 2.5 auf Seite 14 den kleinen Ring um den Nullpunkt im Spektrum bilden. Für die Charakterisierung der Nahfeldverteilung ist es nach Kapitel 3 daher notwendig kleine Strukturen zu untersuchen, deren räumliche Fouriertransformierte ausreichend große k -Vektoren enthält, um die hohen k -Vektoren des Dipols durch Faltung in propagierendes Licht umzuwandeln. Hierzu bieten sich die bereits in vielen vorherigen Arbeiten [37, 38, 40] verwendeten Latexkugeln-Projektionsmuster [80, 81], auch Fischer-Pattern genannt, aus mehreren Gründen an: Sie sind einfach und schnell herzustellen und die Präparation

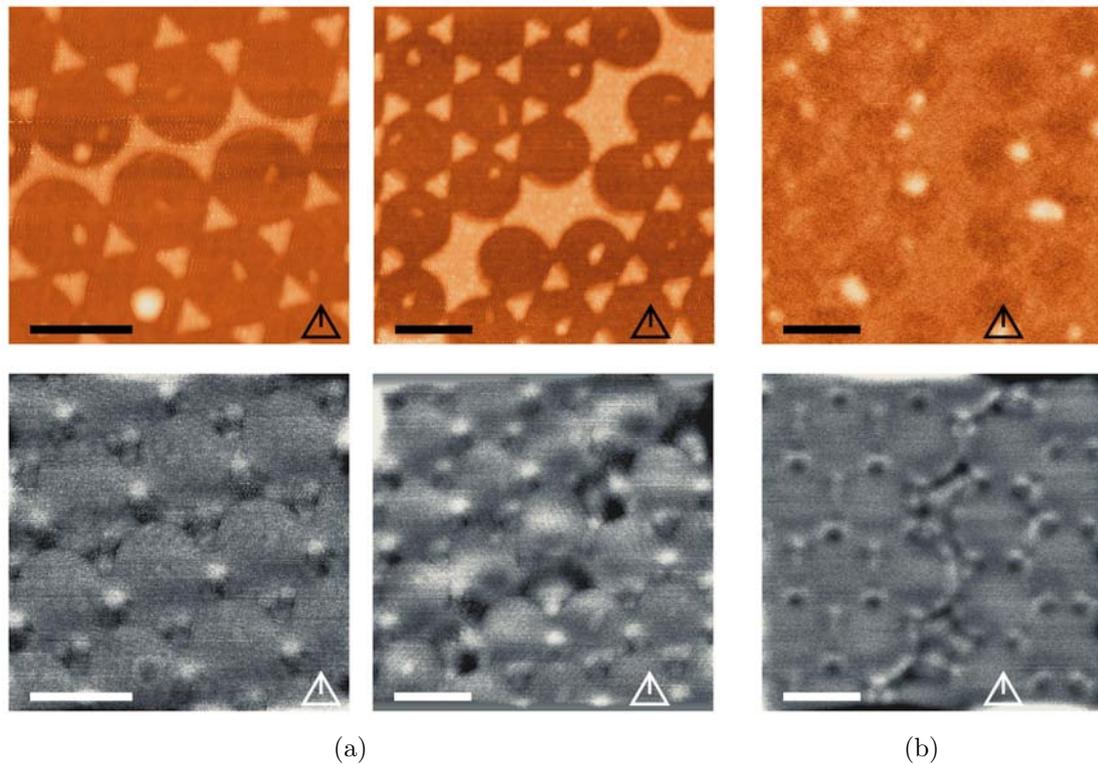


Abbildung 6.19: (a) Aluminium-Latexkugeln-Projektionsmuster. Die Aluminium-Dreiecke haben eine Höhe von 15 nm und befinden sich auf einem Glassubstrat. Sonde: TA113. (b) In Polystyrol eingebettetes Gold-Latexkugeln-Projektionsmuster. Durch die Einbettung erkennt man die 50 nm hohen Gold-Dreiecke nur noch als ungefähr 2 nm hohe Erhebung. Sonde: TAU10. Obere Reihe: Topographie. Untere Reihe: SNOM. Skalierungsbalken: 450 nm.

liefert reproduzierbare Ergebnisse. Die Periodizität des erhaltenen Musters erlaubt Mittelung über viele Dreiecks-Strukturen. Bei einem Scan erhält man direkt zwei um 180° gedrehte Dreiecke. Die Struktur ist hinreichend einfach für numerische Simulationen und ausreichend klein, um genügend hohe k -Vektoren im Winkelspektrum ihrer Transmissionsfunktion zu besitzen.

Abb. 6.19 zeigt die in diesem Kapitel verwendeten Probenstellen, aus denen die Einzeldreiecke zum Vergleich mit den numerischen Berechnungen entnommen wurden.

In den folgenden Bildern zeigen Bilder mit oranger Farbskala Topographie-Aufnahmen, Graustufen-Bilder SNOM-Aufnahmen und die Bilder mit blauer Farbskala zeigen die mit der Green-Tensor-Methode [50] berechneten transmittierten Intensitäten, für deren Berechnung die weiße Struktur in der jeweils zugehörigen schwarz-weiß Darstellung benutzt wurde.

Abb. 6.20(a) zeigt Messungen an 15 nm dicken Aluminium-Dreiecken, die mit einer Aluminium-beschichtete Tetraedersonde aufgenommen wurden. Im Experiment befinden sich die Dreiecke auf einem Deckglas, während das 15 nm

dicke Aluminium-Dreieck in den numerischen Berechnungen (Abb. 6.21(a) und Abb. 6.21) komplett von Luft umgeben ist. In den Simulationen wurde ein komplexer Dipol nach (6.1) benutzt, dessen Orientierung auch hier durch das Balkensymbol angezeigt wird. (Erläuterung siehe Abb. 6.10 auf Seite 90). Der Wert für die Amplitude und Phase ist jeweils unter den Bildern angegeben.

Vergleicht man die Berechnungen mit den SNOM-Messungen in Abb. 6.20(a) bzw. auch mit denen des ganzen Ensembles an Aluminium-Dreiecken in Abb. 6.19(a), so sieht man, dass bei allen benutzten Dipol-Parametern in den Abbildungen 6.20 und 6.21 die hellen Maxima korrekt wiedergegeben werden, was z. B. für SNOM-Bilder, die mit einem parallel oder mit einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol berechnet wurden, nicht zutrifft (Abb. 3.2 auf Seite 36).

Für die SNOM-Aufnahme des aufrechten Dreiecks findet man eine recht gute Übereinstimmung mit der sich aus dem gekippten Dipol ergebenden Berechnung in Abb. 6.21(b). Einerseits sieht man hier die zwei schwachen hellen Ausläufer an der rechten und linken Dreiecksseite und andererseits deren Begrenzung am unteren Rand, die ein wenig dunkler ist als die Umgebung.

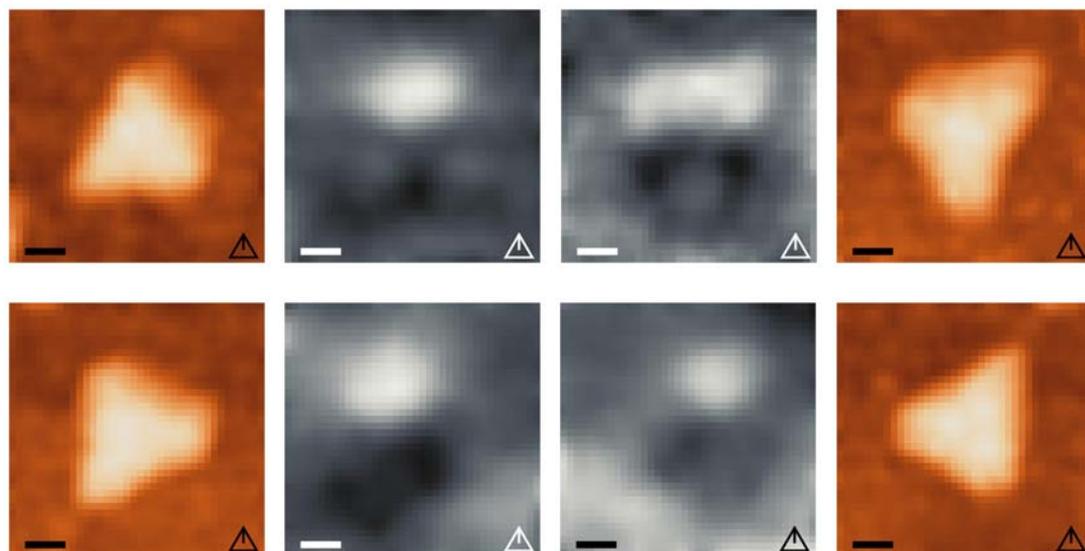
Das SNOM-Bild des auf dem Kopf stehende Dreieck hingegen stimmt am besten mit der Berechnung (Komplexer Dipol: $A = 2, \phi = 0^\circ$) in Abb. 6.20(b) überein, was hauptsächlich am schwachen Fleck an der nach unten weisenden Ecke des Dreiecks liegt, der deutlich bei allen Dreiecken dieses Typs in Abb. 6.19(a) zu erkennen ist.

Die gemessenen Intensitätsverteilungen der beiden um 90° gedrehten Dreiecke zeigen die beste Übereinstimmung mit den Berechnungen, die man mit dem gekippten Dipol in Abb. 6.21(b) erhält, da dort dem hellen Intensitätsmaximum ein recht homogener dunkler Bereich gegenüberliegt.

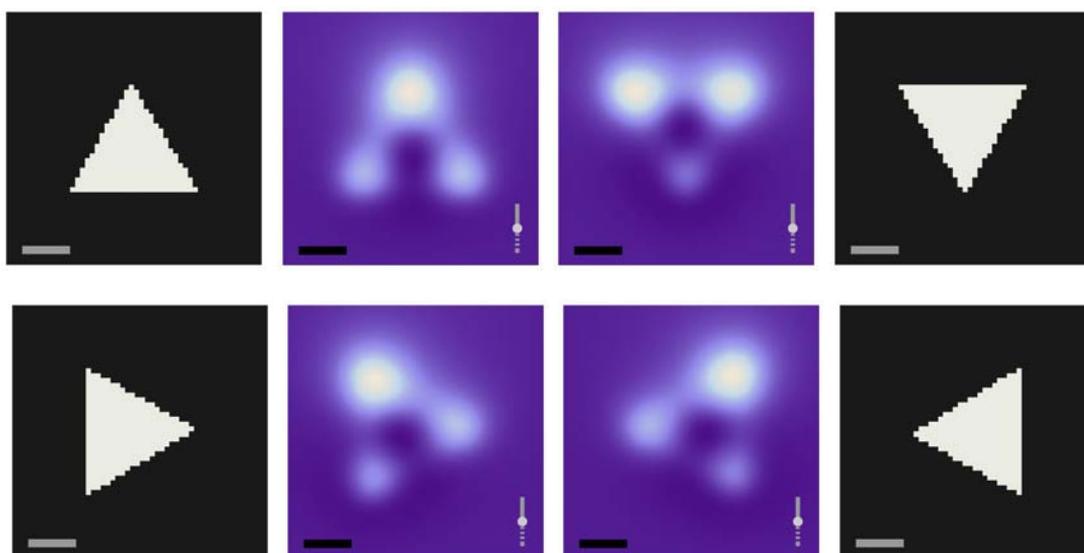
Will man die hier benutzte Aluminium-Sonde durch einen einzigen komplexen Dipol beschreiben, der einen zulässigen Kompromiss für alle Orientierungen der vermessenen Aluminiumdreiecke darstellt, so bietet sich hierfür der komplexe Dipol aus Abb. 6.21(a) an. Die Wahl eines einzelnen komplexen Dipols ist für den Einsatz in numerischen Berechnungen von Vorteil, wenn man nur das zu erwartende SNOM-Bild grob berechnen möchte.

Als weiteres Testobjekt wurden in Polystyrol ($n \approx 1.5$) eingebettete Golddreiecke benutzt (Abb. 6.19(b), Abb. 3.3). Diese zeigen eine komplett andere Substruktur als die Aluminiumdreiecke, da die Kantenplasmonenwellenlänge einer von Glas umgebenen 90° -Goldkante erheblich kürzer ist als die Wellenlänge eines Kantenplasmons an einer 90° -Aluminiumkante in Luft (siehe dazu auch Abschn. 7.3 und insbesondere Abb. 7.23 auf Seite 138).

Abb. 6.22(b) zeigt Vergrößerungen der SNOM-Messung aus Abb. 6.19(b) für verschieden orientierte Golddreiecke. Auch hier kann der parallel und der senkrecht zur Oberfläche orientierte Dipol als Beschreibung für die Feldverteilung der Gold-beschichteten Tetraedersonde ausgeschlossen werden, wenn man die mit ih-



(a) Messungen an Aluminiumdreiecken. Verwendete Sonde: TAI113.



(b) Komplexer Dipol (Amplitude: 2, Phase: 0°)

Abbildung 6.20: (a) Topographie und SNOM-Messungen mit einer Aluminium-beschichteten Tetraedersonde an einem 15 nm dicken Aluminiumdreieck. (b) Berechnungen an einem 15 nm dicken Aluminiumdreieck (Seitenlänge 130 nm) in Luft angeregt mit einem komplexen Dipol, der mit den angegebenen Parametern einem 72° zur Oberfläche geneigtem einfachen Dipol entspricht. Skalierungsbalken: 50 nm.

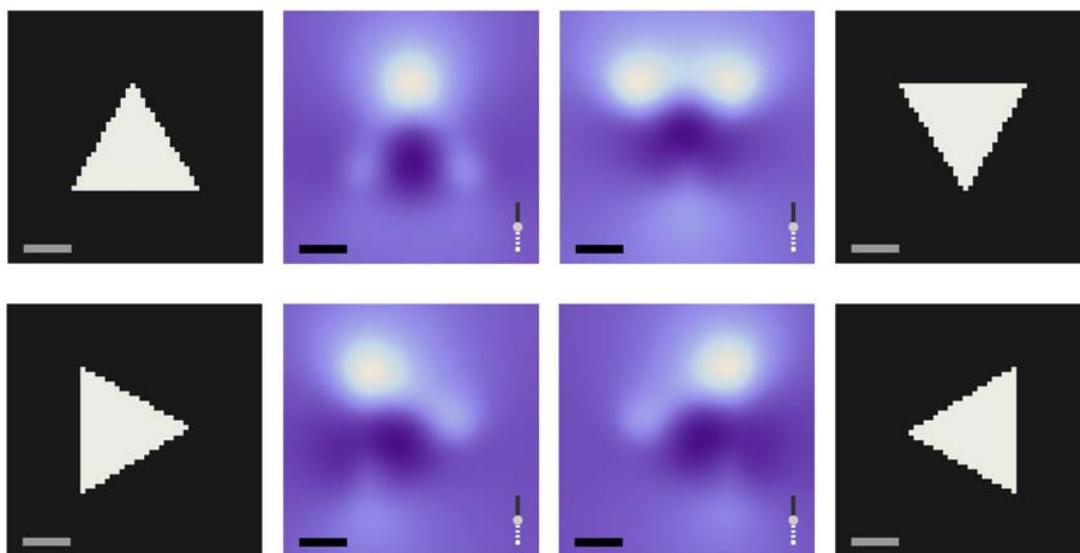
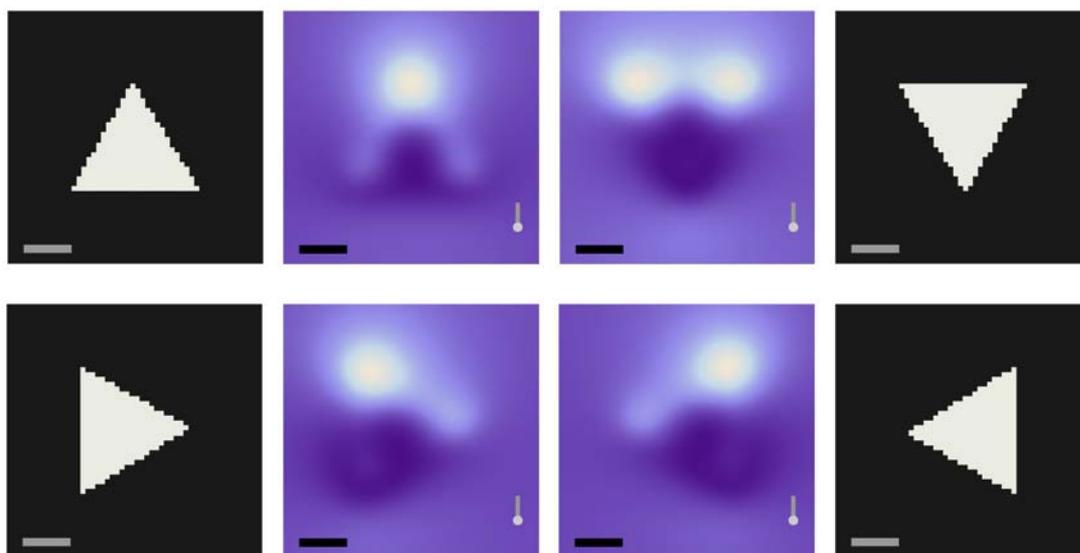
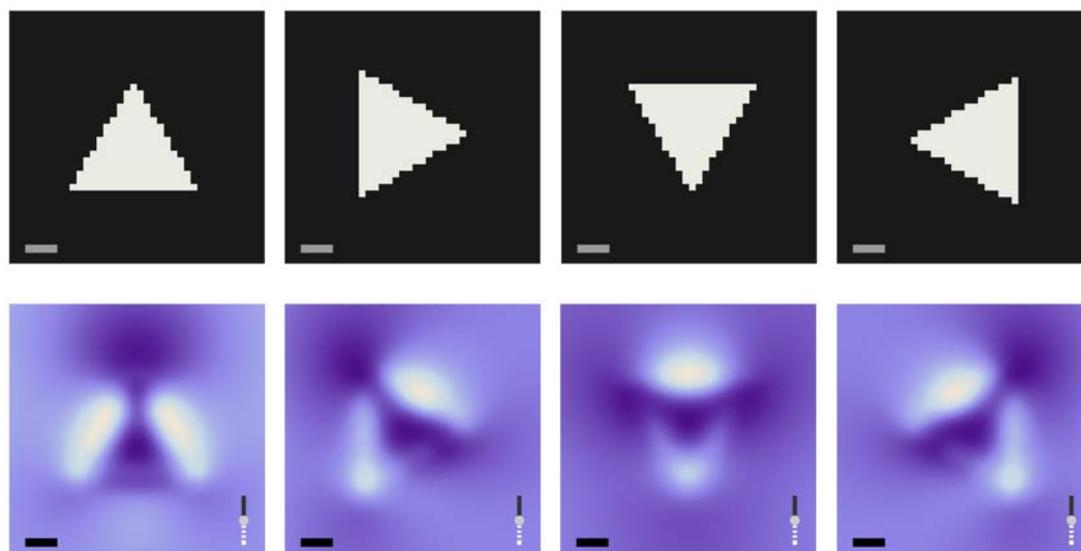
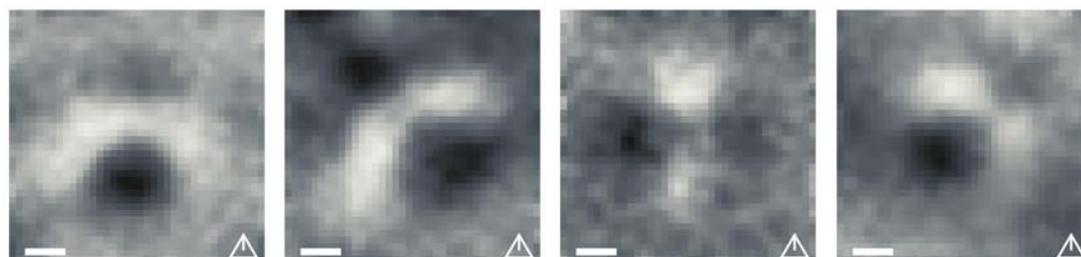
(a) Komplexer Dipol (Amplitude: 2, Phase: 270°)(b) 45° zur Oberfläche gekippter Dipol

Abbildung 6.21: Berechnungen an einem 15 nm dicken Aluminiumdreieck (Seitenlänge 130 nm) in Luft angeregt mit unterschiedlichen Dipolen. Skalierungsbalken: 50 nm.

(a) Komplexer Dipol (Amplitude: 3, Phase: 270°)

(b) SNOM-Messungen an eingebetteten Golddreiecken

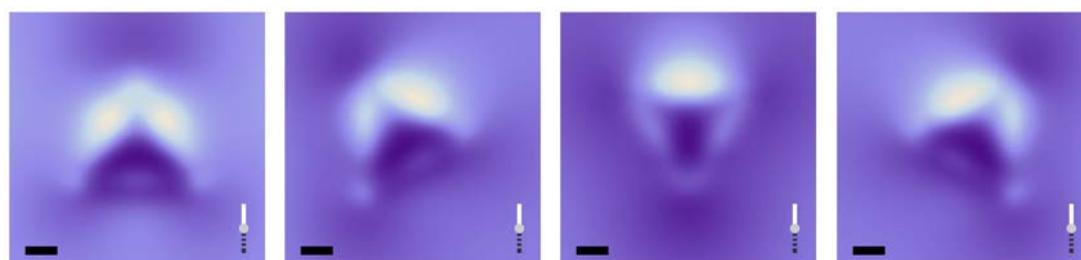
(c) Komplexer Dipol (Amplitude: 3, Phase: 90°)

Abbildung 6.22: (a) und (c) Berechnungen an einem 40 nm dicken in Glas eingebetteten Golddreieck (Seitenlänge 190 nm) angeregt mit komplexen Dipolen. (b) Mit einer Aluminiumbeschichteten Tetraedersonde gemessene SNOM-Bilder an in Polystyrol eingebetteten 50 nm dicken Golddreiecken. Verwendete Sonde: T AuB10. Skalierungsbalken: 50 nm.

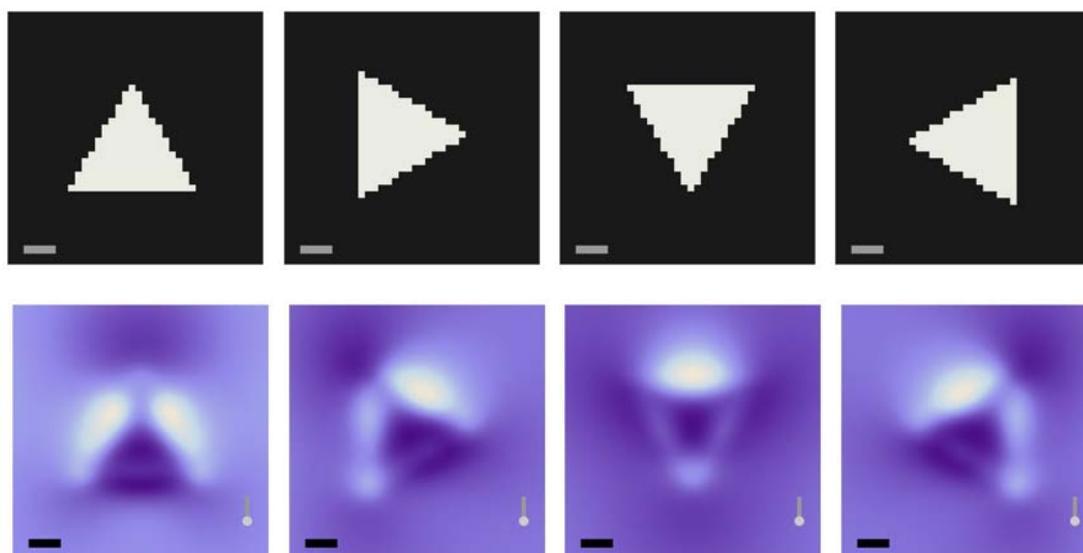
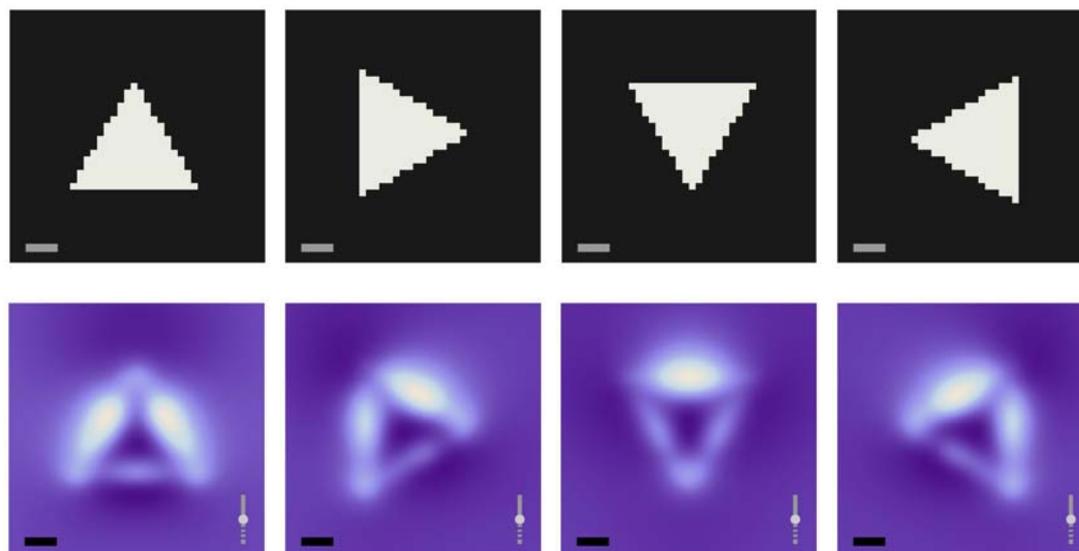
(a) 45° zur Oberfläche geneigter Dipol(b) Komplexer Dipol (Amplitude: 3, Phase: 0°)

Abbildung 6.23: Berechnungen an einem 40 nm dicken in Glas eingebetteten Golddreieck (Seitenlänge 190 nm) angeregt mit unterschiedlichen Dipolen. Skalierungsbalken: 50 nm.

nen berechneten SNOM-Bilder (Abb. 3.1(a) bzw. Abb. 7.23) mit den Messungen vergleicht. Auch die Berechnungen des in Abb. 6.23(b) dargestellten Dipols, der einen Winkel von 63.4° zur Oberfläche besitzt, zeigt keine besonders gute Übereinstimmung mit den gemessenen SNOM-Bildern in Abb. 6.22(b), obwohl die hellsten Maxima richtig wiedergegeben werden. Allerdings sind hier in sämtlichen Dreieck-Orientierungen alle drei Dreiecksseiten deutlich zu erkennen, was im Experiment nicht der Fall ist.

Das SNOM-Bild des aufrechten Dreiecks lässt sich durch die Berechnung mit dem komplexen Dipol ($A = 3, \phi = 90^\circ$) beschreiben. Bedenkt man aber, dass die dunkle Unterteilung zwischen den zwei hellen Kanten im aufrechten Dreieck kleiner ist als beispielsweise der Abstand zwischen den zwei hellen Flecken im auf dem Kopf stehenden Dreieck, so kann man auch vermuten, dass eine nicht ausreichende Auflösung der Sonde zuerst den dunklen Fleck verschwinden lässt. Betrachtet man zusätzlich das ganze Ensemble der abgebildeten Dreiecke in Abb. 6.19(b), Abb. 3.3 auf Seite 40 und auch die größeren Dreiecke in Abb. 7.20 auf Seite 134, so lässt sich hier sowohl eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Intensitätsverteilung in Abb. 6.22(a) des komplexen Dipols ($A = 3, \phi = 90^\circ$) als auch der Intensitätsverteilung in Abb. 6.23(a) eines gekippten Dipols erkennen.

Für die Intensitätsverteilung des auf dem Kopf stehenden Dreiecks bietet sich die Berechnung mit dem komplexen Dipol ($A = 3, \phi = 270^\circ$) aus Abb. 6.22(a) an. Denn nur dieser liefert ausreichende Intensität an der nach unten zeigenden Dreiecksspitze.

Die um 90° gedrehten Dreiecke stimmen gut mit dem komplexen Dipol ($A = 3, \phi = 90^\circ$) aus Abb. 6.22(c) überein, da die Intensitätsmaxima an der linken und rechten Kante im Bereich der nach schräg oben weisenden Spitze konzentriert sind. Allerdings lässt sich der dunkle Fleck oberhalb dieser Spitze besser durch den komplexen Dipol ($A = 3, \phi = 270^\circ$) aus Abb. 6.22(a) oder den gekippten Dipol aus Abb. 6.23(a) beschreiben.

Für die Gold-beschichtete Tetraedersonde bietet der komplexe Dipol ($A = 3, \phi = 270^\circ$) aus Abb. 6.22(a) den besten Kompromiss zur Berechnung der SNOM-Aufnahmen aller Orientierungen der in Polymer eingebetteten Golddreiecke.

Insgesamt ist es schwierig, Tetraedersonden für alle Umgebungen mit einem einzigen komplexen Dipol zu beschreiben. Vielmehr findet sich zu jeder Dreieck-Orientierung ein anderer Parametersatz, der die beste Übereinstimmung liefert. Dies wird dadurch verursacht, dass die Umgebung um das Sondenende die dortige Reflexion des Kantenplasmons verändert. Dies führt einerseits zu einer Veränderung der abgestrahlten Leistung des komplexen Dipols und ist der Grund für die Bildentstehung bei SNOM-Messungen (siehe Kap. 3). Andererseits wird auch die Phasenlage und Gewichtung der beiden den komplexen Dipol erzeugenden Dipolmomente nach (6.1) verändert, so dass die Lage des komplexen Dipolmoments nicht konstant ist.

Vergleicht man jedoch die Lage der verschiedenen Dipole (Balkensymbol) in den Berechnungen, die zur Beschreibung der gemessenen Intensitätsbilder in Frage kommen, mit der Orientierung der Tetraedersonde (Dreiecksymbol) in den Messungen, so stellt man fest, dass in allen Fällen die stärker gewichtete Komponente (durchgezogene Linie des Balkensymbols) mit der Kante K1 zusammenfällt. D. h. die Hauptachse der Ellipse des entsprechenden komplexen Dipols (6.1) liegt immer in einem Winkelbereich von

$$\Delta\alpha = \begin{cases} \arctan(1/A) & \text{für } -90^\circ \leq \phi \leq 90^\circ \\ -\arctan(1/A) & \text{für } 90^\circ \leq \phi \leq 270^\circ \end{cases} \quad (6.2)$$

um die Kante K1 in der von z -Achse und Kante K1 aufgespannten Ebene (Abb.6.2). Hinzu kommt, dass für alle Phasenverschiebungen ϕ , die eine Übereinstimmung mit den Messungen liefern, gilt: $-90^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$. D. h. die Hauptachsen-Lagen der komplexen Dipole lassen sich zusätzlich auf diejenigen einschränken, die einen Winkel mit der Probenoberfläche einschließen, der größer oder gleich dem Winkel $\alpha = 45^\circ$ zwischen Kante K1 und Probenoberfläche ist.

Auch wenn die Lage des Dipolmoments durch die Umgebung verändert wird, so zeigen jedoch alle numerischen Berechnungen in diesem Abschnitt mit einem Dipol, der ein konstantes Dipolmoment besitzt, eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen SNOM-Messungen als die beispielsweise in Abb. 3.4 auf Seite 42 dargestellten Intensitätsverteilung, die ein Dipol mit konstanter Leistung liefert. D. h. man kann davon ausgehen, dass der Betrag des Dipolmoments durch die hier untersuchten Umgebungen nur geringfügig beeinflusst wird. Daher werden die Intensitätsvariationen in den gemessenen SNOM-Bilder durch die Änderung der abgestrahlten Leistung eines Dipols mit konstantem Dipolmoment und nicht durch die Veränderung der Lage des komplexen Dipolmoments dominiert.

Dass ein Dipol konstanter Leistung nicht zur Beschreibung der Tetraedersonde geeignet ist, scheint auf den ersten Blick widersprüchlich, da die Sonde mit einem Laser angeregt wird, der eine konstante Leistung liefert. Allerdings wird der größte Teil der eingestrahlten Leistung reflektiert und trägt nicht zum effektiven Dipolmoment am Sondenende bei. Ändert sich die Umgebung der Sonde durch Annäherung an die Probe, kann die Sonde mehr Leistung in die Probe abstrahlen. Dadurch sinkt lediglich der Anteil des in der Sonde reflektierten Lichtes und es steht mehr Leistung für das Sondenende zur Verfügung, das damit ein Dipol mit konstantem Dipolmoment trotz Anregung mit einem Laser konstanter Leistung ist. Es findet nur eine Umverteilung der in die Sonde eingestrahlten Leistung statt. Dieser Effekt ist der gleiche, wie beispielsweise bei der Anregung eines Hohlleiters mit einer Antenne, die durch einen Funktionsgenerator bestimmter Leistung gespeist wird. Bei gutem Überlapp der elektrischen Felder der Antenne mit den elektrischen Feldern der Moden des Hohlleiters wird viel Leistung aus der Antenne entnommen und in die passenden Moden des Hohlleiters transferiert, bei schlechtem Überlapp

wird die meiste Leistung zum Funktionsgenerator reflektiert.

Man kann sich das System Antenne-Hohlleiter bzw. Tetraedersonde-Probe als Abschlusswiderstand der Zuleitungen der jeweiligen Quelle vorstellen. Stimmt dieser mit dem Wellenwiderstand der Zuleitungen überein (Impedanzanpassung) findet keine Reflexion statt und man hat eine optimale Leistungsübertragung von der Quelle (Funktionsgenerator bzw. Laser) in das betrachtete System (Hohlleiter bzw. Probe mit anschließenden Detektoren). Die Veränderung dieses Abschlusswiderstandes ist dabei durch Positionsänderung der Antenne im Hohlleiter bzw. durch Verändern der Position der Sonde über der Probe möglich.

Da die Aluminium-Projektionsmuster mit 15 nm Strukturhöhe sowohl für Topographie als auch SNOM-Aufnahmen geeignet sind, bieten sich gerade diese Strukturen an, um Tetraedersonden zu charakterisieren und die Lichteinkopplung in die Sonde zu testen. Sie haben den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu Farbstoffen nicht bleichen und man die Bereiche mit geeigneten Metallstrukturen auf dem Deckglas bereits im Lichtmikroskop erkennen kann. Hinzu kommt die gute Reproduzierbarkeit, die einfache Herstellung und ihre Alterungsbeständigkeit. Da die zu erwartenden Substrukturen der Dreiecke bekannt sind, ist die Einkopplung und die Sonde einsatzbereit für unbekannte Proben, wenn man diese Strukturen auflösen kann. Allerdings gilt es zu bedenken, dass die Position der Blende vor dem Detektor (Versuchsaufbau Abb. 5.9 auf Seite 73) bei jedem Probenwechsel neu justiert werden muss und ein durchaus kritischer Faktor für hochauflösende SNOM-Aufnahmen ist. Denn ist das Bild durch zu viel Hintergrundlicht kontaminiert, sind die schwachen Intensitätsvariationen der Substrukturen nicht mehr zu erkennen.

6.4 Fluoreszenzmikroskopie mit der Tetraedersonde

| Fluoreszenz-Bead-Typ | Maximale Absorption | Maximale Emission |
|----------------------|---------------------|-------------------|
| Dark Red | 660 nm | 680 nm |
| Crimson | 625 nm | 645 nm |
| Nile Red | 535 nm | 575 nm |
| Yellow-Green | 505 nm | 515 nm |

Tabelle 6.2: Maximale Absorptions- und Emissions- Wellenlänge der verschiedenen in dieser Arbeit benutzten fluoreszierenden Beads (FluoSpheres[®] der Firma Molecular Probes / Invitrogen). Der Bead-Durchmesser liegt laut Herstellerangabe im Durchschnitt bei etwa 20 nm. Die Oberfläche der hier verwendeten Beads ist mit einer negativ geladenen Carboxyl-Gruppe modifiziert, um eine elektrostatische Anbindung an die Oberfläche zu gewährleisten.

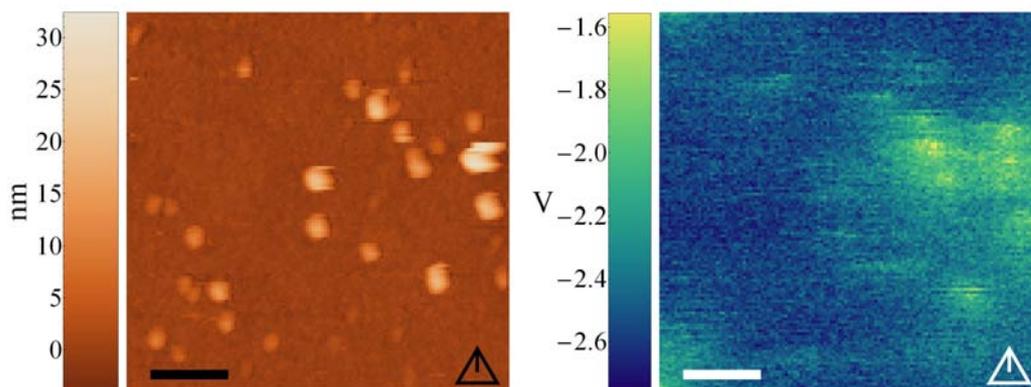


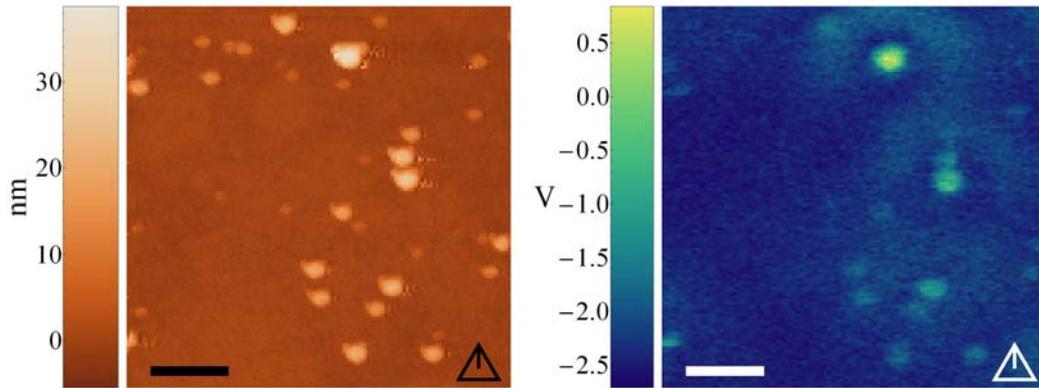
Abbildung 6.24: Messungen mit einer unbeschichteten Tetraedersonde an fluoreszierende Beads (Dark-Red) bei 633 nm. Sonde: Glas16a. Skalierungsbalken: 300 nm.

Eine andere Möglichkeit die Feldverteilung der Tetraedersonde zu charakterisieren besteht darin die in Tab. 6.2 angegebenen fluoreszierenden Beads zu vermessen. Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich eingesetzt, um die Dreiecksapertursonde zu charakterisieren [51, 70]. Bei diesem Verfahren spielt die Umwandlung der Nahfelder in Fernfeldlicht durch Faltung zwischen Anregungslicht und dem an der Probe gestreuten Licht keine Rolle mehr. Zusätzlich kann die Sondentopographie mit ihrer Feldverteilung korreliert werden. Allerdings ist die Auflösung auf die Beadgröße von 20 nm beschränkt.

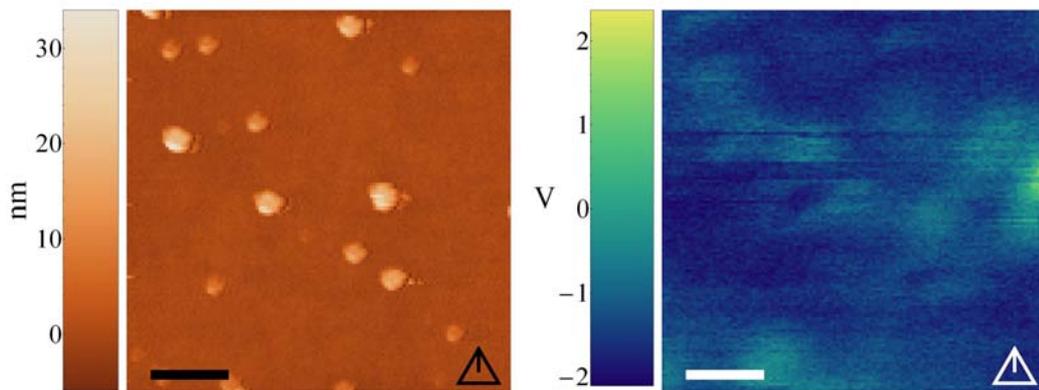
Um nun zu testen inwiefern die Metallbeschichtung des Glasfragments und die mit ihr verbundenen Plasmonen eine Rolle spielen, wurden mehrere Kontrollversuche durchgeführt. Zuerst wurden Fluoreszenzmessungen mit einem unbeschichteten Glasfragment durchgeführt, um zu testen, ob nicht vielleicht schon die evaneszenten Felder, die durch Totalreflexion an der Glas-Luft-Grenzfläche entstehen, für die hohe Auflösung der Sonde verantwortlich sind. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abb. 6.24 dargestellt. Vergleicht man dies mit Abb. 6.25(a) und mit Abb. 6.26, so sieht man deutlich, dass die Auflösung schlechter ist und auch das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ungünstiger ist. Allerdings ist dieses Verhältnis stark von der Größe des untersuchten Beads und den in ihm enthaltenen Farbstoffen abhängig, so dass eine exakte Quantifizierung schwierig und der gesamte Bildeindruck entscheidend ist.

Als nächstes wurde eine mit Gold beschichtete Sonde bei $\lambda_0 = 633$ nm und bei $\lambda = 496$ nm angeregt und zur Vermessung der zu der jeweiligen Wellenlänge passenden fluoreszierenden Beads eingesetzt (Abb. 6.25). Dabei ähnelt das Ergebnis der Messung bei 496 nm (Abb. 6.25(b)) dem Resultat mit der Glassonde in Abb. 6.24. Da Gold bei 496 nm keine Oberflächenplasmonen mehr unterstützt (siehe Kap. 4), wirkt hier die mit Gold beschichtete Sonde wie ein einfaches Glasfragment.

Zuletzt wurden die beiden mit der Gold-beschichteten Sonde durchgeführ-



(a) Fluoreszierende Beads (Crimson) bei 633 nm



(b) Fluoreszierende Beads (Yellow-Green) bei 496 nm

Abbildung 6.25: Messungen mit einer mit Gold beschichteten Tetraedersonde an verschiedenen Beads bei der nach Tab. 6.2 jeweils passenden Wellenlänge. Sonde: TAU B11. Skalierungsbalken: 300 nm.

ten Messungen mit einer Aluminium-beschichteten Sonde wiederholt. Denn, wenn tatsächlich Oberflächenplasmonen eine entscheidenden Rolle spielen, sollte diese Sonde sowohl im Roten als auch im Grünen gute Ergebnisse liefern. Das dies tatsächlich der Fall ist, erkennt man in Abb. 6.26.

Bei allen Messungen mit einer Metall-beschichteten Tetraedersonde haben die gemessenen Fluoreszenzsignale etwa den gleichen Durchmesser, den der jeweilige Bead auch in im Topographie-Bild liefert, was noch deutlicher in Abschnitt 8.1 bei Messungen auf Goldfilmen zu erkennen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Tetraedersonde an ihren Oberflächen starke Nahfelder besitzt, die vermutlich von dort angeregten Oberflächenplasmonen herrühren. Berührt sie einen Bead, so beginnt dieser zu leuchten, so dass ausgedehntere Objekte nur mit der Sondentopographie aufgelöst werden können. Für flache oder eingebettete fluoreszierende Objekte konnte in Abschnitt 8.2 eine höhere Auflösung gezeigt werden, da dann nur das konzentrierte Nahfeld unterhalb des Sondenendes zur Anregung genutzt

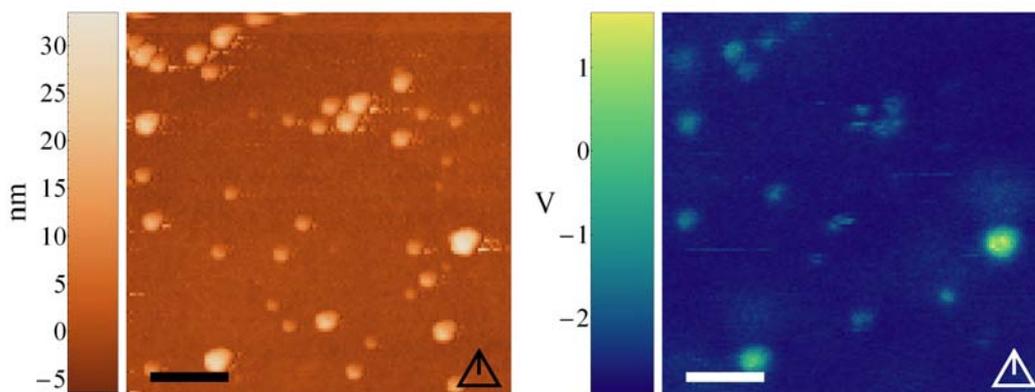
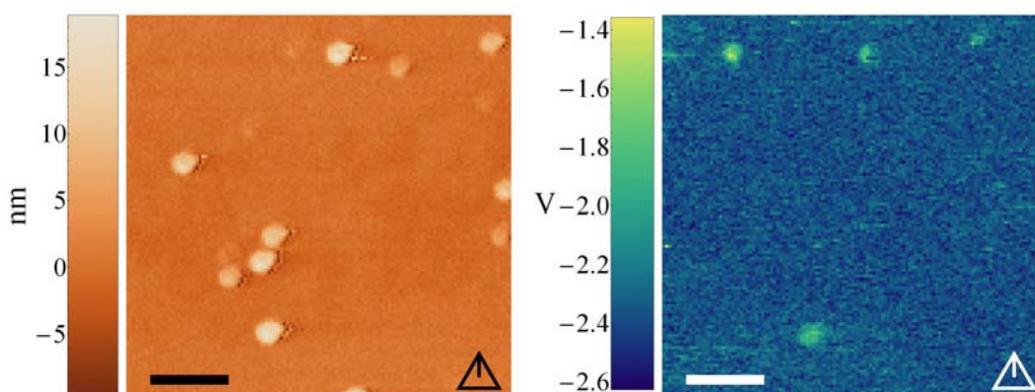
(a) Fluoreszierende Beads (Dark-Red) bei $\lambda_0 = 633$ nm Anregung(b) Fluoreszierende Beads (Yellow-Green) bei $\lambda_0 = 488$ nm Anregung

Abbildung 6.26: Messungen mit einer Aluminium-beschichteten Sonde an verschiedenen bei der nach Tab. 6.2 passenden Wellenlänge. Sonde: TA1F19. Skalierungsbalken: 300 nm.

wird.

Zusätzlich zur Abbildung der viele Farbstoffmoleküle enthaltenden recht ausgedehnten Beads soll auch eine Fluoreszenzmessung an einzelnen Farbstoffmolekülen durchgeführt werden. Ob dies mit der Tetraedersonde überhaupt funktioniert, war aus zwei Gründen fraglich: Erstens könnte aufgrund des erhöhten Hintergrundlichtes im Vergleich zu Apertursonden das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu gering sein, um Einzelmoleküle zu identifizieren. Zweitens wäre es auch möglich, dass durch die bis zum Sondenende reichende Metallbeschichtung die Fluoreszenz der Einzelmoleküle gelöscht wird. Um hauptsächlich das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu testen, wurden die in Polymethylmethacrylat (PMMA, $n \approx 1.5$) eingebetteten Terylendiimid-Moleküle (TDI), die bereits von Molenda [51] für Einzelmolekülmessungen mit der Dreiecksapertursonde benutzt wurden, untersucht. Abb. 6.27 zeigt eine solche Messung. Bei einem Dunkelstrom von -3 V

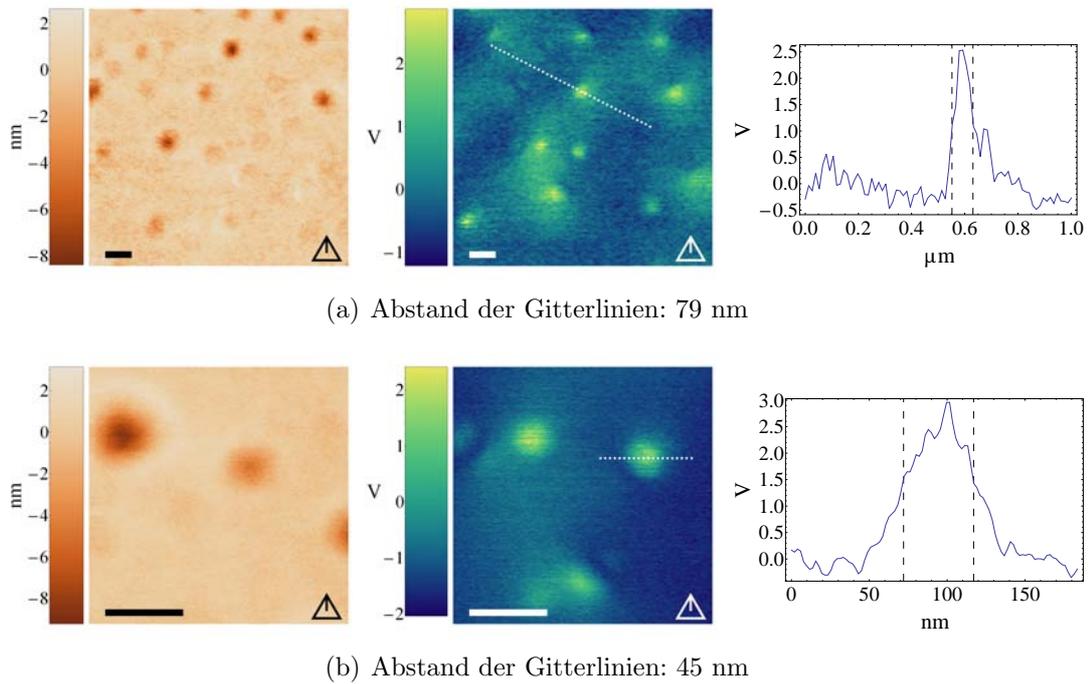


Abbildung 6.27: TDI-Moleküle eingebettet in einen PMMA-Film. Die minimale PMMA-Filmdicke ergibt sich aus der Tiefe der Löcher im Film zu ca. 10 nm. Skalierungsbalken: 150 nm.

ergibt sich das Signal zu Rauschen-Verhältnis zu ungefähr 2, d. h. die Tetraedersonde ist unter diesem Gesichtspunkt für Einzelmolekülmessungen geeignet. Die Auflösung der Sonde und das Verhalten zur Löschung der Fluoreszenz bei den TDI-Molekülen in der Nähe der Tetraedersonde kann mit dieser Methode nicht gut untersucht werden, da der Abstand zwischen Molekülen und Sonde aufgrund des recht dicken PMMA-Films nicht bestimmt werden kann. Höher aufgelöste Fluoreszenzbilder sind in Kapitel 8 gezeigt, die an auf Goldfilmen präparierten Proben aufgenommen wurden.

6.5 Zusammenfassung

Aus den numerischen Berechnungen in Abschnitt 6.1 erhält man folgendes Modell für den Anregungsmechanismus der Tetraedersonde:

- Die konzentrierten Nahfelder an der Spitze der Tetraedersonde ergeben sich durch die stehende Welle, die durch die Reflexion des an der Kante K1 laufenden Kantenplasmons am Sondenende erzeugt wird.
- Der Energietransfer zum Kantenplasmon findet einmal direkt durch den anregenden Strahl, durch Ankopplung des Kantenplasmons an die passenden

Wellenleitermoden im Glaskeil und durch die Ankopplung an die Oberflächenplasmonen an den Glas-Metall-Grenzflächen, die zuvor von Wellenleitermoden angeregt wurden, statt.

Hinweise auf die Beteiligung des Kantenplasmons lassen sich auch in den durchgeführten Experimenten finden:

- Experimente mit unbeschichteten Tetraedersonden zeigten bei Messungen des Winkelspektrums in Abschnitt 6.2 das Verschwinden der Dipolcharakteristik und bei Fluoreszenzmessungen in Abschnitt 6.4 einen deutlichen Verlust der Auflösung und des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses. Dies ist ein Hinweis auf den entscheidenden Einfluss der Metallbeschichtung.
- Der Vergleich von Experimenten bei $\lambda_0 = 633$ nm mit Experimenten bei $\lambda_0 = 488$ nm bzw. $\lambda_0 = 514$ nm mit Gold-beschichteten Tetraedersonden sind Hinweise auf die Beteiligung von Oberflächenplasmonen: Bei Anregung im Grünen oder Blauen verschwanden sowohl in den Fluoreszenz-Messungen als auch bei der Vermessung der Winkelspektren die Hinweise auf konzentrierte Nahfelder, was nach Kapitel 4 für Gold auch zu erwarten war. Erwartungsgemäß zeigten Aluminium-beschichtete Tetraedersonden bei allen verwendeten Wellenlängen das Verhalten einer Nahfeldsonde.
- Die Experimente bei Einstrahlung mit zur Kante K1 senkrechter Polarisation zeigten sowohl das Verschwinden der Dipolcharakteristika im Winkelspektrum (Abschnitt 6.2) als auch einen von Maas [40] und Ferber et al. [82] gemessenen Verlust der Auflösung bei SNOM-Messungen. Dies bedeutet, dass man zur effektiven Anregung mit parallel zur Kante K1 polarisiertem Licht einstrahlen muss, was wiederum ein Hinweis auf die Beteiligung von Kantenplasmonen an der Kante K1 ist. Denn eine Anregung dieser ist mit einem Gaußschen Strahl, der senkrecht zur Kante K1 orientiert ist nicht möglich.

Diese Beteiligung des an der Kante K1 propagierenden Kantenplasmons führt vor allem zu einer hohen Feldverteilung in einer xy -Ebene unterhalb der Tetraedersonde. Gerade bei größeren Objekten spielen aber auch die durch die Oberflächenplasmonen an den Flächen der Tetraedersonde erzeugten Nahfelder eine Rolle. So hat sich bei den Fluoreszenz-Messungen an den Beads (Abschn. 6.4 und auch Abschn. 8.1) gezeigt, dass fluoreszierende Objekte auch bei Berührung der Tetraedersonden-Flächen zu leuchten beginnen.

Weiterhin ergaben die Messungen an Metalldreiecken in Abschnitt 6.3 in Verbindung mit den erhaltenen Winkelspektren aus Abschnitt 6.2 folgende Approximation der Tetraedersonde, die auch einen Hinweis auf die Beteiligung des an der Kante K1 propagierenden Kantenplasmons zur Nahfelderzeugung liefert:

- Die Feldverteilung am Sondenende lässt sich durch einen komplexen Dipol beschreiben, dessen Ellipsen-Hauptachse zwischen Kante K1 und z -Achse in der von diesen beiden aufgespannten Ebene liegt.

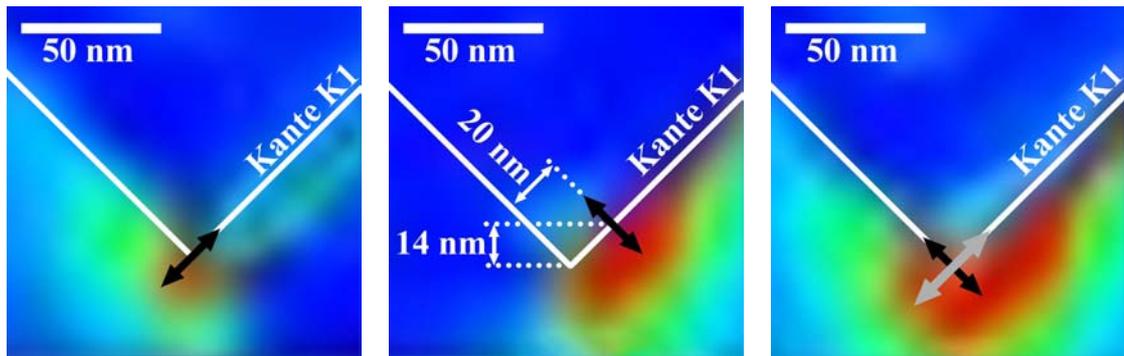


Abbildung 6.28: Vergrößerung des Spitzenbereichs aus Abb. 6.7 bzw. Abb. 6.6.

- Die Tetraedersonde lässt sich bei Veränderung ihrer Umgebung, üblicherweise hervorgerufen durch das Rastern einer Probe, durch einen Dipol mit konstantem Dipolmoment und nicht mit einem Dipol konstanter Leistung beschreiben.

Abb. 6.28 verdeutlicht, wie man sich die Beschreibung der Feldverteilung der Tetraedersonde durch einen komplexen Dipol vorstellen kann. Die beiden unterschiedlichen Feldkomponenten des an der Kante K1 angeregten Kantenplasmons unterliegen unterschiedlichem Reflexionsverhalten am Sondenende.

Im Fall der nur von Luft umgebenen Tetraedersonde besitzt beispielsweise die zur Kante K1 parallele Komponente einen Bauch direkt am Sondenende, während das Maximum der zur Kante K1 senkrechten Komponente erst in etwa 20 nm Entfernung auftritt. Dabei haben beide Komponenten etwa gleich große Feldstärken an der Stelle ihres Maximums. Die Feldverteilung direkt am Sondenende kann dann durch die Überlagerung eines Dipols mit größerem Dipolmoment entlang der Kante K1 (grauer Doppelpfeil) und eines Dipols parallel zur Winkelhalbierenden mit kleinerem Dipolmoment (schwarzer Doppelpfeil) angenähert werden. Wie schon in Kapitel 4 gezeigt, schwingen die beiden Komponenten nicht in Phase, so dass dies bei der Überlagerung der Dipole berücksichtigt werden muss und man so zum Modell des komplexen Dipols kommt. Jedoch ist die Phasenlage dieser beiden Komponenten, so wie die Intensität des Dipols auch, von der Position des Dipols und seiner Umgebung abhängig.

Obwohl man bei den Nahfeldmessungen an den Metalldreiecken meist auch eine gute Übereinstimmung mit mehr oder weniger zur Oberfläche geneigten Dipolen mit rein reellem Dipolmoment findet, ähnlich wie bereits bei Maas [40] beschrieben, so ist doch für die Beschreibung der Winkelspektren die Einführung eines komplexen Dipols erforderlich.

Kapitel 7

Nachweis nicht-strahlender Oberflächenplasmonen

Zur Anregung von nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen benötigt man größere k -Vektoren als diejenigen, die im an eine Metalloberfläche angrenzenden Dielektrikum propagieren können. Daher muss man elektrische Felder in der Nähe der Oberfläche erzeugen, die ein Winkelspektrum besitzen, das diese hohen k -Vektoren enthält. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Die Metall-Oberfläche kann mit einem Gitter passender Wellenlänge strukturiert werden, so dass die Summenraumfrequenz, die sich durch die Faltung des Gitter-Vektors und des Licht-Wellenvektors ergibt, mit dem k -Vektor des Oberflächenplasmons übereinstimmt (Kap. 6 in [59]). Diese Methode kann natürlich auch umgekehrt benutzt werden, um nicht-strahlende Oberflächenplasmonen in Fernfeldlicht umzuwandeln.
- Bei der sogenannten “End-firing”-Methode richtet man einen Lichtstrahl auf eine Kante, an der durch Streuung Nahfelder mit hohen Raumfrequenzen entstehen [63].
- Anregung durch eine Nahfeldsonde.

In dieser Arbeit wird die Tetraedersonde zur Anregung der nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen an der Glas-Metall-Grenzfläche benutzt. Um diese in einer Intensitätsmessung sichtbar zu machen, müssen Strukturen benutzt werden, an denen die nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen stehende Wellen ausbilden können. Dies wird hier durch Reflexion an Kanten in der Struktur erreicht.

Diese Messungen sind nicht nur für den Nachweis nicht-strahlender Oberflächenplasmonen interessant: Da die Tetraedersonde einem Dipol mit konstantem Dipolmoment entspricht, simuliert sie ein Raman-aktives Molekül bzw. ein fluoreszierendes Molekül mit geringer Quantenausbeute (siehe Abschnitt 2.5). D. h. erhält man an den interessierenden Metallstrukturen hohe Intensitäten im SNOM-Bild,

so ist an diesen Stellen auch mit einer erhöhten Ramanstreuung bzw. Fluoreszenz zu rechnen, wenn das Molekül ähnlich wie die Tetraedersonde zur Oberfläche orientiert ist.

Zur besseren Unterscheidung der verschiedenen aufgenommenen Signale sind Fluoreszenz-Bilder stets in einer blau-grün-gelb Farbskala, AFM-Aufnahmen in einer orangen Farbskala und SNOM-Aufnahmen in einer Graustufen-Farbskala dargestellt.

7.1 Mit Farbstoffen gefüllte Löcher in Goldfilmen als Detektoren

In diesem Abschnitt soll die Entstehung stehender nicht-strahlender Oberflächenplasmonen-Wellen durch Reflexion an Kanten untersucht werden und inwiefern diese dann mit Farbstoffen wechselwirken.

Bei strahlenden Plasmonen wurde bereits ein Interferenzmuster bei SNOM-Messungen an 130 nm dicken Metallfilmen zwischen zwei Löchern bei Anregung mit einer Aluminium beschichteten Faser-Nahfeldsonde von Sönnichsen et al. [83] beobachtet. Auch an 20 nm dünnen Goldfilmen wurden von Rindzevicius et al. [84] Intensitäts-Ringe mit Abständen bis hinunter zu 200 nm um ein Loch in einer Streuungs-SNOM-Anordnung (s-SNOM) nachgewiesen.

Hier soll untersucht werden, ob kürzere Oberflächenplasmonenstrukturen mit Hilfe von mit Farbstoff-Molekülen gefüllten Löchern in einem Goldfilm sichtbar gemacht werden können. Dies ist dann zugleich auch ein Nachweis der Wechselwirkung zwischen Farbstoff-Molekülen und nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen.

7.1.1 Präparation der mit Farbstoff gefüllten Löcher

Diese Muster basieren auf der Latex-Kugeln-Lithographie [80, 81] und ihre Präparation ist in Abb. 7.1 dargestellt. Zunächst wird frisch gespaltener Glimmer, der negativ geladen ist, mit der Lösung, die positiv geladene Latex-Kugeln enthält, bestrichen und anschließend gewaschen.¹ Danach wird dieses Stück Glimmer mit 50 nm Gold bedampft. An den Stellen, an denen sich die Latex-Kugeln befinden wird der Glimmer nicht mit Gold beschichtet. Jetzt können die Latex-Kugeln mit Wasser aus dem Goldfilm herausgelöst werden. Anschließend wird dieser Goldfilm mit einer PMMA-Farbstoff-Mischung durch Spin-coating beschichtet. Klebt man dann auf diesen Film mit optisch transparentem UHU® endfest ein Deckglas und löst nach dem Aushärten des Klebers durch mechanisches Anritzen und mit Hilfe von Wasser den Glimmer vom Goldfilm, so erhält man einen sehr glatten Metallfilm, in dem sich die mit der PMMA-Farbstoff-Mischung gefüllten Löcher befinden. Dabei wurde hier als Farbstoff Terylendiimid (TDI) verwendet.

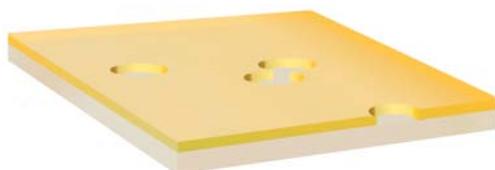
¹ Zur Erzeugung der Dreiecks-Projektionsmuster hingegen muss ein elektrostatisches Anbinden verhindert werden, damit sich die Kugeln auf der Oberfläche zunächst frei bewegen und dichte Packungen ausbilden können.



(a) Aufbringen der Latexkugeln auf frisch gespaltenen Glimmer



(b) Bedampfen mit Gold



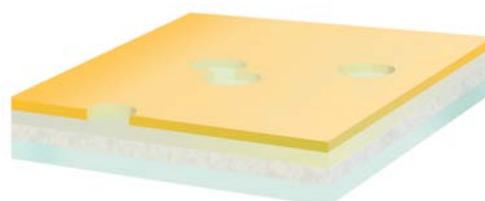
(c) Entfernen der Kugeln mit Wasser



(d) Spin-coating mit einer Farbstoff-PMMA-Lösung



(e) Aufkleben auf ein Deckglas mit transparentem Kleber



(f) Entfernung des Glimmers

Abbildung 7.1: Präparation der mit Farbstoff gefüllten Löcher in einem Goldfilm. Um eine möglichst glatte Oberfläche zu gewährleisten, wird die Präparation auf Glimmer begonnen, der am Ende entfernt wird.

7.1.2 Messungen an Goldfilmen mit der Dreiecksapertursonde

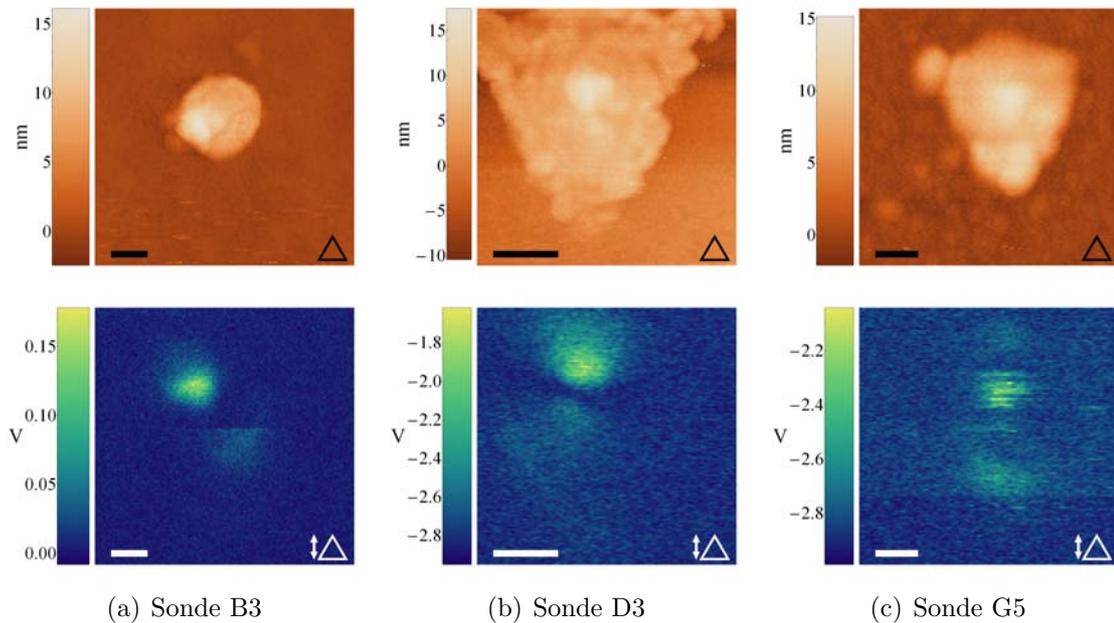


Abbildung 7.2: Die für die Messungen verwendeten Dreiecksapertursonden. Aufnahme jeweils an einem fluoreszierenden Bead ($\varnothing 20$ nm). Die Sonden sind mit etwa 100 nm Aluminium rotationsbedampft. Die Apertur wurde nach dem in [51] beschriebenen Verfahren durch Drücken der Sonde gegen die Deckglasoberfläche erzeugt. Skalierungsbalken: 100 nm.

In dieser Arbeit wurde zur Anregung der Goldfilme mit Löchern, deren Herstellung im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, die Dreiecksapertursonde benutzt. Abb. 7.2 zeigt die Feldverteilung der verwendeten Sonden, charakterisiert mit einem fluoreszierenden Bead ($\varnothing 20$ nm) nach dem von Molenda et al. [71, 51] beschriebenen Verfahren. Dabei ist es wichtig die Polarisation des anregenden Laserstrahls, die durch den weißen Doppelpfeil angezeigt wird, so einzustellen, dass ein starkes elektrisches Feld nur an der Kante der Apertur auftritt, die senkrecht zur Polarisation des anregenden Gaußschen Strahls liegt. Die in Abb. 7.2 benutzte Polarisation gilt auch für alle folgenden Bilder. In den Topographie-Bildern ist deutlich das Aluminium-Plateau zu erkennen, das sich bei der Erzeugung der Apertur bildet, wenn die Sonde gegen das Deckglas gedrückt wird. In der Mitte des Plateaus erkennt man die freiliegende Spitze des Glasfragments.

Die SNOM-Aufnahmen mit einer Dreiecksapertursonde an den Lochstrukturen (Abb. 7.3) zeigen deutlich eine stehende Wellenstruktur um die Löcher mit Abständen von etwa 153 nm im Goldfilm. Dies liefert eine Wellenlänge von 306 nm. Dieser Wert ist noch um einiges kleiner als der erwartete Wert von 378 nm an einer Gold-Glas-Grenzfläche bei einem 55 nm dicken Goldfilm. Da bis zu vier

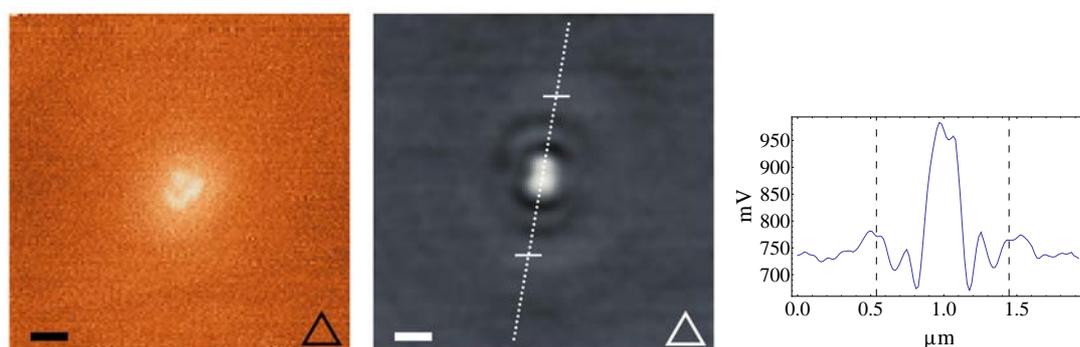
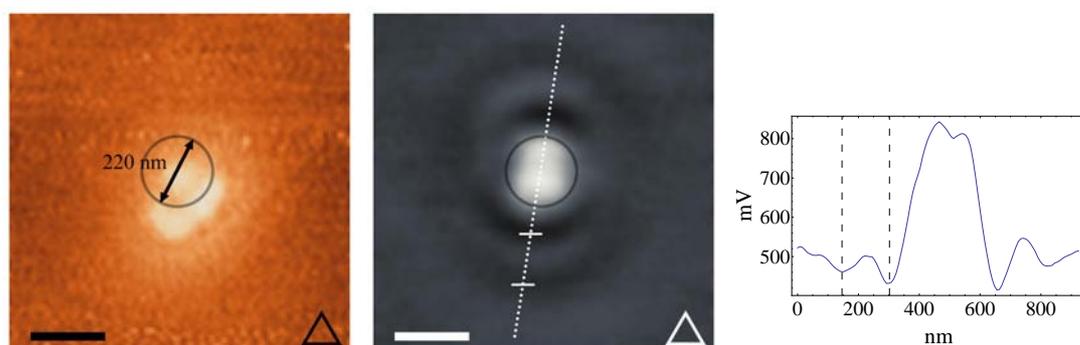
(a) Abstand der vermessenen Maxima: $0.907 \mu\text{m}$ (b) Abstand der vermessenen Minima: 156 nm

Abbildung 7.3: SNOM-Messungen an mit PMMA-TDI-Lösung gefüllten Löchern ($\varnothing 220 \text{ nm}$) in einem 55 nm dicken Goldfilm mit einer Dreiecksapertursonde. Die Erhebung in der Topographie beträgt $2\text{-}3 \text{ nm}$. Verwendete Sonde: G5. Skalierungsbalken: 220 nm .

Wellenlängen an der Bildentstehung beteiligt sein können (Licht in Luft, Licht in Glas, Glas-Gold Oberflächenplasmon, Luft-Gold-Oberflächenplasmon) ist bisher nicht eindeutig geklärt, welche Wellenlängen genau und in welcher Weise wechselwirken.

Um bei diesen Messungen zumindest sicherzustellen, dass die Strukturen außerhalb der Löcher durch Oberflächenplasmonen erzeugt werden, wurde ein SNOM-Kontrollexperiment bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm durchgeführt (Abb. 7.4). Bei dieser Messung sind keine Strukturen außerhalb der Löcher sichtbar und man erhält nur ein Transmissionssignal, wenn sich die Sonde direkt über den Löchern befindet. Dieses Experiment legt damit den Schluss nahe, dass vor allem Oberflächenplasmonen und aufgrund der kurzen Wellenlänge insbesondere die an der Gold-Glas-Grenzfläche an der Entstehung der Ringe beteiligt sein müssen.

Nachdem in den SNOM-Aufnahmen gezeigt wurde, dass sich um die Löcher stehende Wellenmuster in Form von Ringen ausbilden, die auf Oberflächenplasmonen basieren, wird nun mit Fluoreszenzmessungen untersucht, inwiefern eine

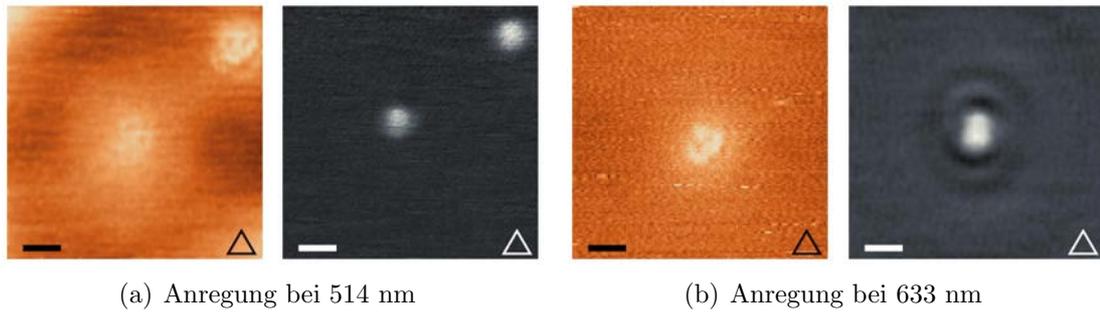


Abbildung 7.4: SNOM-Messungen an mit PMMA-TDI-Lösung gefüllten Löchern (\varnothing 220 nm) in einem 55 nm dicken Goldfilm mit einer Dreiecksapertursonde bei verschiedenen Wellenlängen. Die Erhebung in der Topographie beträgt 2-3 nm. Bei Anregung mit $\lambda_0 = 514$ nm sind keine Ringe mehr um die Löcher zu erkennen. Verwendete Sonde: G5. Skalierungsbalken: 220 nm.

Ankopplung zwischen den Oberflächenplasmonen und den in den Löchern befindlichen Farbstoffen stattfindet. Im Fall der Fluoreszenz-Messung sind Anregung und Detektion räumlich voneinander getrennt, d. h. auf diese Weise kann der Energietransfer zwischen dem Anregungsort an der Position der Nahfeldsonde und der Position des Loches gemessen werden.

Dabei muss zunächst sichergestellt werden, dass die beobachteten Fluoreszenzmuster auch zu den mit Farbstoff gefüllten Löchern gehören. Bei frisch präparierten Proben sind die Löcher gut als eine 2 nm Vertiefung im AFM-Bild zu erkennen, daher ist es bei ihnen möglich eine solche Überprüfung durchzuführen. Im rechten Bild in Abb. 7.5 ist eine solche Aufnahme gezeigt. Der verwendete Latex-Kugeldurchmesser von 220 nm ist in das Topographie-Bild und an den dazu entsprechenden Stellen in das Fluoreszenz-Bild eingetragen. Man erkennt deutlich, dass sich auch Fluoreszenz-Muster außerhalb der Löcher bilden. Messungen mit einer anderen Dreiecksapertursonde sind in Abb. 7.6 dargestellt, um zu untersuchen in welchem Maße die verwendete Sonde das Fluoreszenzbild verändert.

Besonders anfällig für die verwendete Sonde scheint das Fluoreszenzmuster zu sein, das sich innerhalb des Loches bildet, während der Abstand der Ringe zum Loch bei unterschiedlichen Sonden nahezu unverändert ist. Die Strukturen außerhalb der Löcher werden mehr durch die aktuelle Lage und Anzahl der Löcher im betrachteten Bereich bestimmt (Abb. 7.6(b)). Deutlich ist die Reflexion zwischen zwei Löchern zu erkennen (weiße Pfeile in Abb. 7.6(a)), wenn ihre Verbindungsachse in Ausbreitungsrichtung der Oberflächenplasmonen liegt. Bei senkrechter Lage der Verbindungsachse zur benutzten Polarisation und damit auch orthogonal zur Ausbreitungsrichtung der angeregten Oberflächenplasmonen ist diese Interferenz nicht zu erkennen (grauer Pfeil in Abb. 7.6(a)). Diese Phänomene sind analog zu den bei Sönnichsen et al. [83] beschriebenen Interferenzen zwischen zwei Löchern mit dem Unterschied, dass die halbe Wellenlänge dort an einem 130 nm dicken Goldfilm bei etwa 300 nm lag und es sich damit um strahlende Oberflächenplasmonen handelt, während die halbe Wellenlänge hier ungefähr 154 nm beträgt.

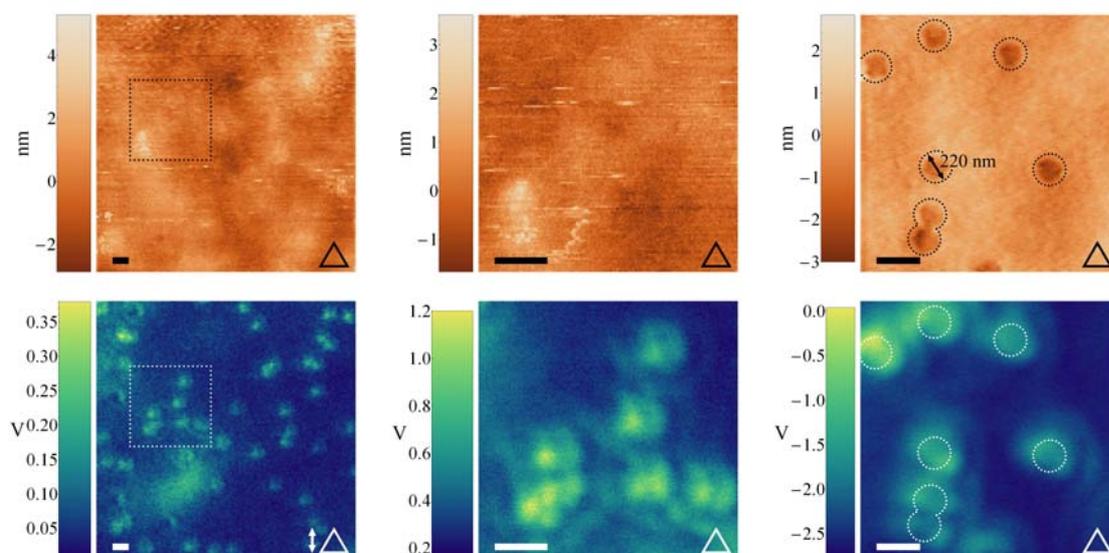


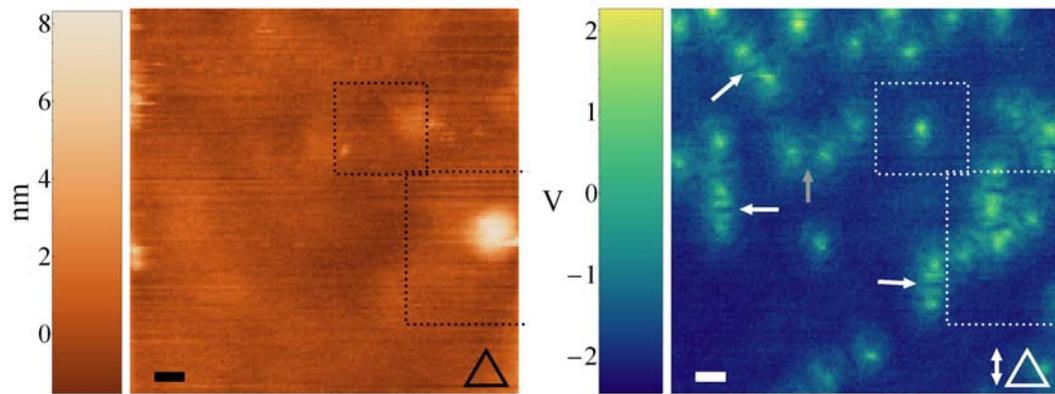
Abbildung 7.5: Fluoreszenz-Messungen an mit PMMA-TDI-Lösung gefüllten Löchern (\varnothing 220 nm) in einem 55 nm dicken Goldfilm mit einer Dreiecksapertursonde. Das mittlere Bild ist der markierte Bereich des linken Bildes. Die Tiefe der Löcher im rechten Topographie-Bild beträgt etwa 2 nm. Verwendete Sonde: B3. Skalierungsbalken: 300 nm.

Um ein etwas einfacheres Fluoreszenzmuster zu erhalten, wurde ein einzelnes Loch genauer untersucht (Abb. 7.6(c) bzw. in gesättigter Farbskala mittleres Bild in Abb. 7.8). Dort erkennt man schwach mehrere Ringe, die um dieses herum gruppiert sind. Man sieht auch, dass mit der hier eingesetzten Sonde und Polarisation, nur Oberflächenplasmonen in Richtung der benutzten Polarisation angeregt werden können. Dabei folgt die Anregung einer $\cos^2(\varphi)$ -Abhängigkeit, wobei φ der Winkel zwischen Polarisation und der betrachteten Propagationsrichtung ist [85].

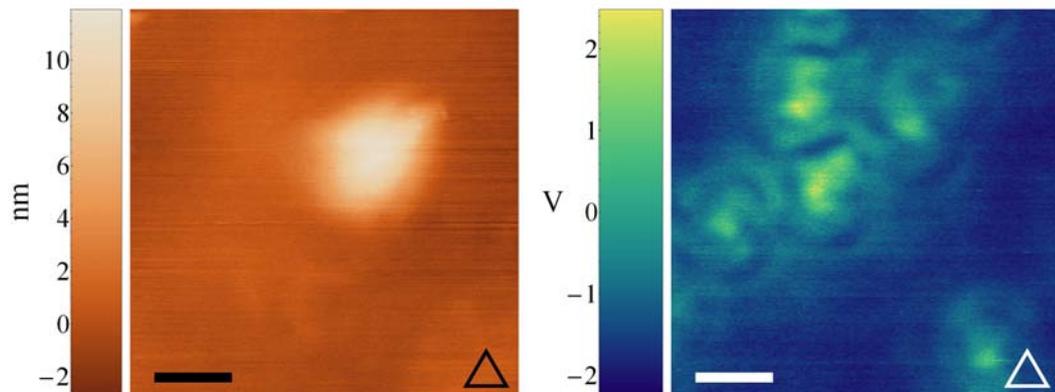
Da bei dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau die Probe gegenüber dem restlichen feststehenden Aufbau verschoben wird, kann immer nur ein Bereich mit einem Radius von etwa 500 nm um die Sonde herum mit dem Öl-Immersions-Objektiv (Vergrößerung: 100 \times) auf die Avalanche-Diode (Detektorfläche: 100 μm) abgebildet werden. D. h. Fluoreszenz, die weiter entfernt von der aktuellen Sondenposition auftritt, wird nicht gemessen, so dass Energietransfermessungen nur bis 500 nm funktionieren. Abhilfe dazu soll ein im Bau befindliches Nahfeldmikroskop schaffen, bei dem mit der Spitze gerastert wird, so dass man die Detektoren fest auf ein fluoreszierendes Loch fokussieren kann.

Der für das einzelne Loch in Abb. 7.6(c) gewählte Scanbereich von 900 nm \times 900 nm ist damit gerade so groß, dass man im gesamten vermessenen Bereich noch Signale erwarten kann. Allerdings sind die äußeren Ringe schon sehr schwach.

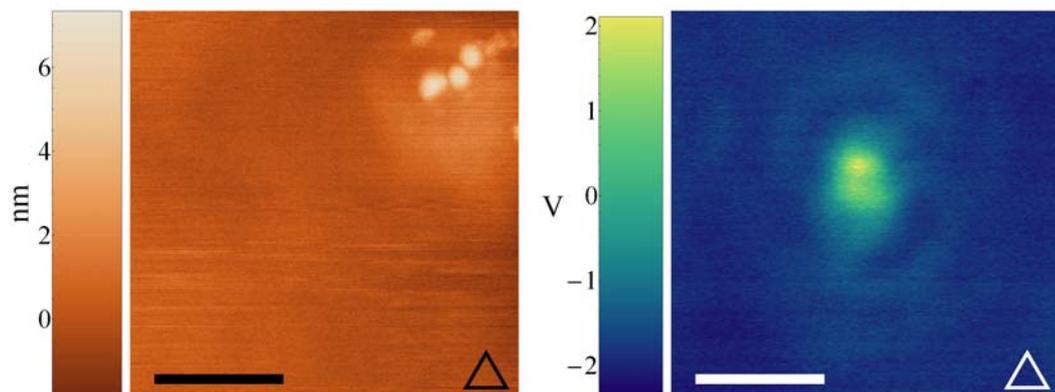
Um die Anregung der im Loch enthaltenen Farbstoffe zu simulieren, wurden Rechnungen von G. Colas der Francs mit Hilfe der Green-Tensor-Methode



(a) Interferenzen zwischen zwei Löchern



(b) Interferenzen zwischen mehreren Löchern



(c) Stehende Wellen an einem einzelnen Loch

Abbildung 7.6: Topographie (linke Spalte) und Fluoreszenz-Messungen (rechte Spalte) mit einer Dreiecksapertursonde an mit einer PMMA-TDI-Lösung gefüllten Löchern, die mit $\varnothing 220$ nm Latex-Kugeln erzeugt wurden, in einem 55 nm dicken Goldfilm. Die weißen Pfeile in (a) markieren Interferenzen zwischen zwei Löchern, die bei nicht zur Polarisation passender Löcherlage nicht auftreten (grauer Pfeil). (b) und (c) zeigen die in (a) durch gepunktete Linien markierten Bereiche. Verwendete Sonde: D3. Skalierungsbalken: 300 nm.

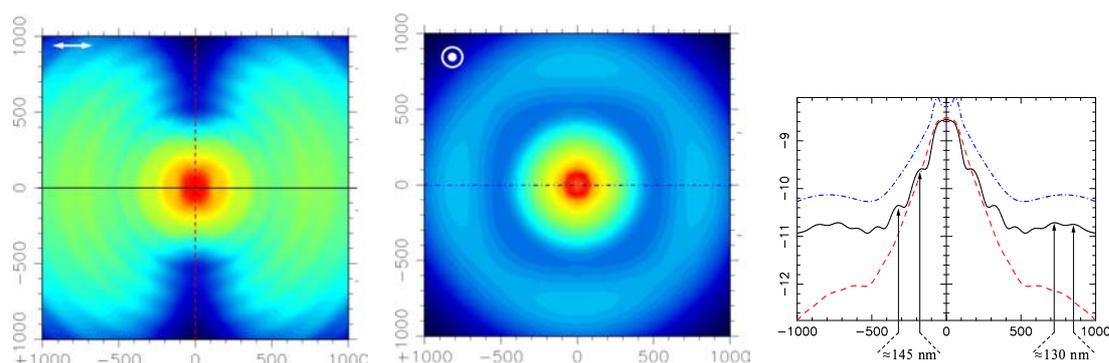


Abbildung 7.7: Dargestellt ist in dieser Berechnung die über das Loch (Durchmesser 165 nm) integrierte Intensität aufgetragen gegen die Position des sich 50 nm über der Oberfläche in Luft befindlichen anregenden Dipols (logarithmische Farbskala). Der Goldfilm hat eine Dicke von 55 nm und befindet sich auf einem Glassubstrat ($n = 1.5$). Links ist die Anregung durch einen parallel zur Oberfläche orientierten Dipol und in der Mitte durch einen senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol dargestellt (Markierung oben links). Rechts sind die in den Berechnungen eingezeichneten Schnitte gezeigt. Berechnung von G. Colas des Francs.

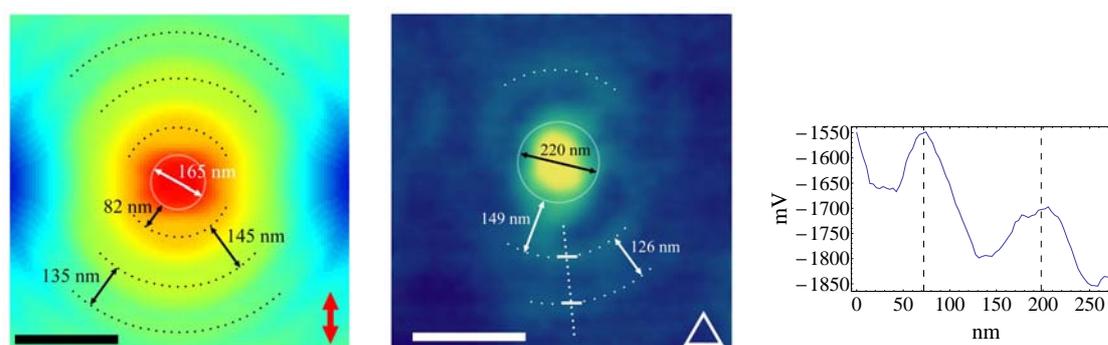


Abbildung 7.8: Vergleich zwischen einem gedrehten Ausschnitt der Berechnung aus Abb. 7.7 und der Fluoreszenz-Messung aus Abb. 7.6(c) in gesättigter Farbskala. Die Goldfilmdicke beträgt jeweils 55 nm. Die gepunktete Gerade in der Messung markiert die Position des rechts gezeigten Profils, in dem der Abstand der gestrichelten Linien 126 nm beträgt. Skalierungsbalken: 300 nm.

durchgeführt (Abb. 7.7). Dazu wurde die über das Loch integrierte optische Intensität gegen die Position des jeweiligen anregenden Dipols aufgetragen, wobei angenommen wurde, dass die Fluoreszenz proportional zur anregenden Intensität ist. Deutlich ist ein kurzwelliges Muster stehender Wellen in Richtung der Dipolachse zu erkennen, wenn zur Anregung ein parallel zur Oberfläche orientierter Dipol benutzt wird. Bei einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol hingegen werden die mit dieser kurzwelligen stehenden Welle verknüpften Oberflächenplasmonen schwächer angeregt, so dass nur ein langwelliges Muster zu erkennen ist. Durch die oben erwähnte Einschränkung auf einen Detektionsbereich von 500 nm Entfernung zur anregenden Sonde, ist ein experimenteller Nachweis dieser langwelligen Strukturen mit dem in dieser Arbeit benutzten Versuchsaufbau bisher nicht möglich.

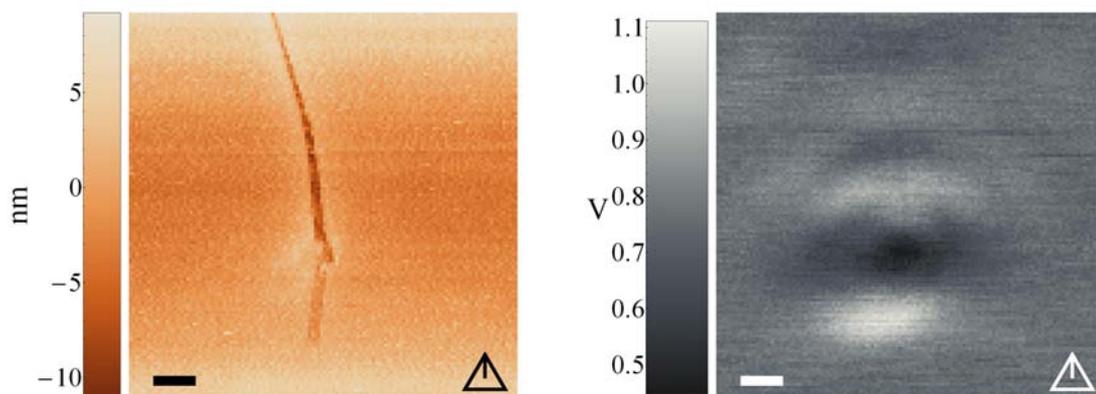
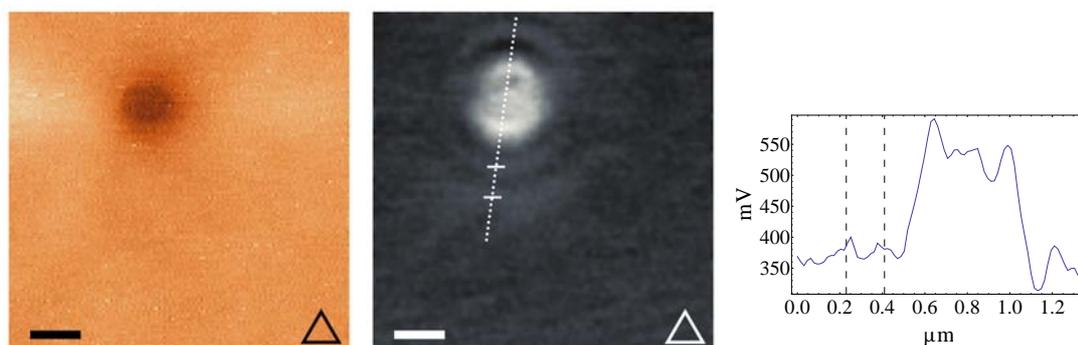
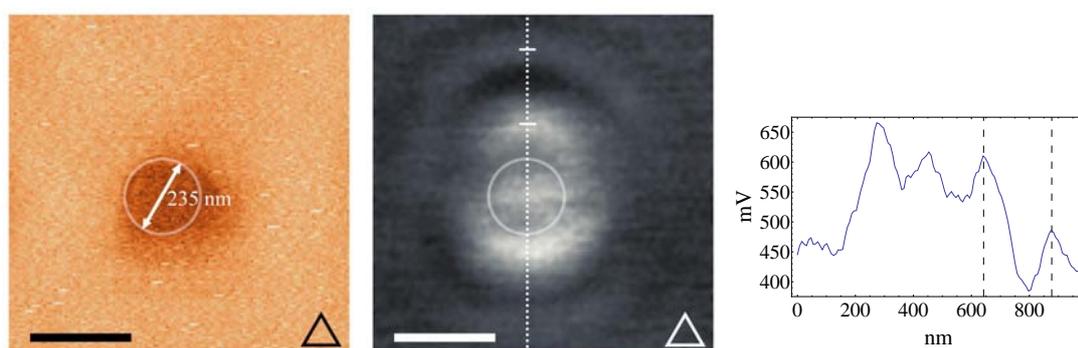


Abbildung 7.9: Topographie- und SNOM-Messung an einem 55 nm dicken Goldfilm mit Löchern, vermessen mit einer Tetraedersonde. Im Gegensatz zu den Messungen mit Apertursonden erscheint hier das Loch dunkel. Leider hat diese Sonde keine besonders gute Auflösung, so dass kurzwellige Strukturen nicht erkennbar sind. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 220 nm. Verwendete Sonde: TAU9. Skalierungsbalken: 220 nm.



(a) Abstand der vermessenen Maxima: 180 nm



(b) Abstand der vermessenen Maxima: 235 nm

Abbildung 7.10: Topographie- und SNOM-Messungen an einem 65 nm dicken Goldfilm mit Löchern, die mit 20 nm Gold bedeckt sind. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 220 nm. Die Lochtiefe im AFM-Bild beträgt etwa 2 nm. Verwendete Sonde: G5. Skalierungsbalken: 300 nm.

Vergleicht man nun die Berechnungen mit den Messungen (Abb. 7.8), so stellt man zunächst fest, dass die gemessene (126 nm) und berechnete (135 nm) Intensitäts-Periodizität in einiger Entfernung zum Loch im Bereich der Messungengenauigkeit übereinstimmt. Aufgrund der Übereinstimmung werden auch Spaltmoden (Gap-Modes), die zwischen dem Aluminium-Plateau der Sondenunterseite und der Probenoberfläche existieren könnten, als Ursache für die gemessenen Strukturen unwahrscheinlich, da die Rechnungen mit einer Anregung durch einen Punktdipol durchgeführt wurden, so dass in den Berechnungen Spaltmoden nicht möglich sind.

Abweichungen zwischen Rechnung und Messung ergeben sich insbesondere in der Nähe des Lochrands. Dies kann dadurch verursacht werden, dass Apertursonden eher einem magnetischem Dipol entsprechen [86, 87], während in den Rechnungen ein elektrischer Dipol eingesetzt wurde. Ein weiterer Hinweis darauf, dass dies berücksichtigt werden muss, ist, dass bei SNOM-Messungen mit Apertursonden die Löcher, die als Apertur im Goldfilm auch einem magnetischen Dipol entsprechen, hell erscheinen (Abb. 7.3 und auch [83]) und bei Messungen mit aperturlosen Sonden, die einem elektrischen Dipol entsprechen, dunkel (Abb. 7.9 und auch [84]).

Eine weitere interessante Struktur erhält man, wenn man bei der Präparation den Glimmer erst mit 20 nm Gold bedampft, bevor man die Latex-Kugeln aufbringt. In diesem Fall erhält man nach Ablösen des Glimmers einen Goldfilm, in dem sich Löcher mit einem Golddeckel befinden. Dieser Deckel ist mit 20 nm dünner als der ihn umgebende 65 nm dicke Goldfilm, so dass die Glas-Gold-Oberflächenplasmonen im Deckel eine Wellenlänge von etwa 308 nm und im übrigen Film eine Wellenlänge von etwa 379 nm besitzen. Aufgrund dieses Sprungs des effektiven Brechungsindex, ist an den Rändern des Deckels eine Reflexion sowohl der im Deckel befindlichen als auch der außerhalb des Deckel propagierenden Oberflächenplasmonen zu erwarten. Zunächst erkennt man in Abb. 7.10 innerhalb des Lochbereichs eine andere Substruktur als bei den vorherigen SNOM-Messungen an Löchern ohne Golddeckel (Abb. 7.3): Während sich die hellen Flecken bei den Löchern innerhalb des Loches befanden, liegen diese im Fall der Löcher mit Deckel etwa 75 nm außerhalb des Loches. Dies deutet auf andere Reflexionsbedingungen, insbesondere auf eine andere Phasenverschiebung, hin. Interessant ist auch, dass die außerhalb des Golddeckels auftretenden Maxima einen Abstand von ungefähr 235 nm haben, was etwa dem Deckeldurchmesser entspricht. Man könnte hier also auch eine Überlagerung der Reflexionen von beiden Rändern vermuten.

Die untersuchten stehenden Wellen an Löchern in einem Goldfilm weisen mehrere Nachteile auf:

- Die am Rand des Loches reflektierten Wellen klingen aus geometrischen Gründen bei Entfernung vom Loch ab. Daher sind erhöhte elektrische Feldverteilungen nicht zu erwarten.

- Die Überlagerung des in Luft bzw. Glas propagierenden Lichtes, den Oberflächenplasmonen an der Luft-Metall- und denen an der Glas-Metall-Grenzfläche, führt zu komplizierten Schwebungsphänomenen.

Diese zwei Punkte sollen im folgenden Abschnitt durch Messungen an der invertierten Struktur verbessert werden.

7.2 Golddisks als Plasmonenresonatoren

Da die stehenden Wellen, die durch Reflexion an Löchern im Goldfilm entstehen, nicht sonderlich gut konzentriert sind, soll dies mit den in diesem Abschnitt untersuchten Golddisks verbessert werden. An ihren Rändern werden die an beiden Grenzflächen propagierenden Oberflächenplasmonen ins Innere der Disk reflektiert und es bilden sich dort stehende Wellenmuster aus, so dass man bei den Metalldisks von Oberflächenplasmonen-Resonatoren sprechen kann. Anders als bei einem Hohlraumresonator mit ideal leitenden Wänden gelten andere Randbedingungen an den Disk-Kanten und die Resonanzen in den Metalldisks sind nicht so scharf ausgeprägt. Zweites ermöglicht aber auch die Anregung der stehenden Wellenmuster bei nicht exakt zur Geometrie passenden Anregungsfrequenz. Ein weiterer Vorteil der Golddisks gegenüber den Löchern besteht darin, dass man Filmdicke und Durchmesser auf die Wellenlänge der nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen abstimmen kann, so dass unübersichtliche Schwebungen, wie im Fall der Löcher im Goldfilm, verhindert werden können.

7.2.1 Präparation der Golddisks

Die Herstellung der Disk-Strukturen ist ein wenig aufwändiger als die Präparation der Goldfilme mit den mit Farbstoff gefüllten Löchern und ist in Abb. 7.11 dargestellt. Zunächst erzeugt man durch Latex-Kugel-Lithographie einen Goldfilm mit Löchern auf einem Deckglas: Dazu wird das Deckglas zunächst ca. 20 Minuten in Hellmanex-Lösung im heißen Ultraschallbad gereinigt. Anschließend taucht man das Deckglas ungefähr 90 Minuten in eine Polyethylenimin (PEI) Lösung, um die Oberfläche positiver zu machen und damit ein elektrostatisches Anbinden der in diesem Fall negativ geladenen Latexkugeln an das Deckglas zu ermöglichen. Nach Aufbringen und Abwaschen der Latex-Kugel-Lösung bedampft man das Deckglas mit einem Goldfilm. Aus diesem löst man anschließend die Latex-Kugeln mit Wasser heraus und erhält so eine Loch-Maske. Diese wird wiederum möglichst senkrecht mit Gold bedampft. Dadurch bilden sich in den Löchern Disks aus, die nicht fest mit dem bereits vorhandenen Goldfilm verbunden sind. Der zusammenhängende Goldfilm kann letztlich mit Hilfe von tesa[®]-Film entfernt werden, so dass auf dem Deckglas nur die Disks zurückbleiben. In dieser Arbeit wurden zur Herstellung der Disks Latex-Kugeln mit einem Durchmesser von 220 nm, 450 nm und 800 nm verwendet.

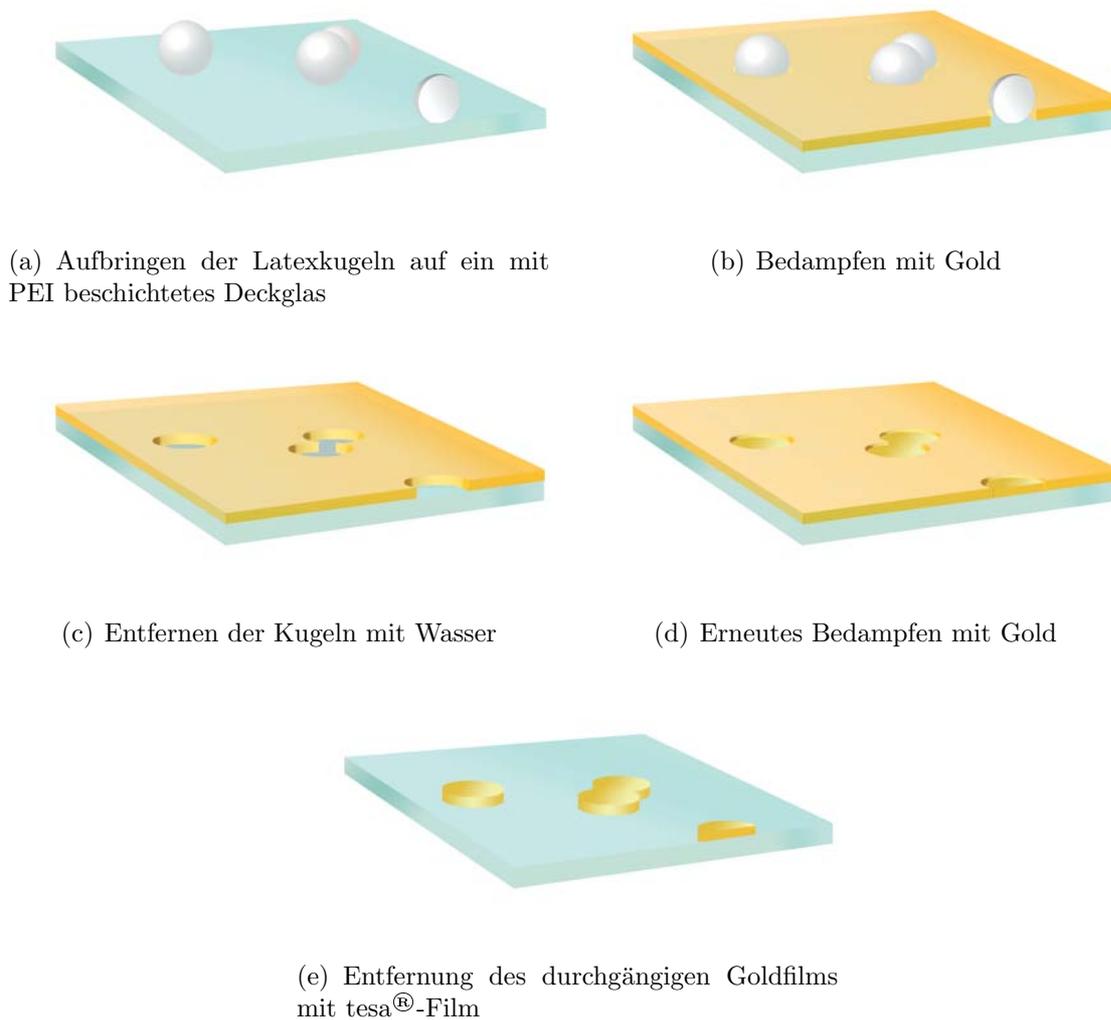


Abbildung 7.11: Präparation der Golddisks auf einem Deckglas

Die durch diese Präparation erhaltenen Golddisks sind gut reproduzierbar. Das Hauptproblem besteht darin, die verwendete Goldmaske von den Disks zu trennen. Dies ist nur möglich, wenn kein mechanischer Kontakt zwischen Golddisk und Maske besteht und wenn die Disks eine wesentlich geringere Dicke als die Maske haben. Andere Präparationsmethoden standen uns nicht zur Verfügung. Da die Präparation relativ selten gelang, standen nur wenige Präparate für Messungen zur Verfügung.

7.2.2 Messungen an Golddisks mit der Tetraedersonde

Bei den in diesem Abschnitt mit der Tetraedersonde durchgeführten SNOM-Messungen erhält man eine maximale Intensität, wenn das anregende Feld der Sonde den größten Überlapp mit den stehenden Wellenfeldern der Golddisk hat (siehe

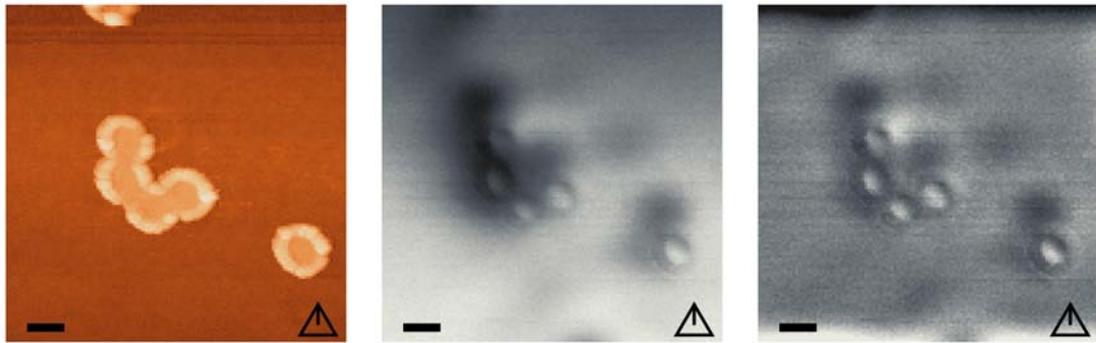


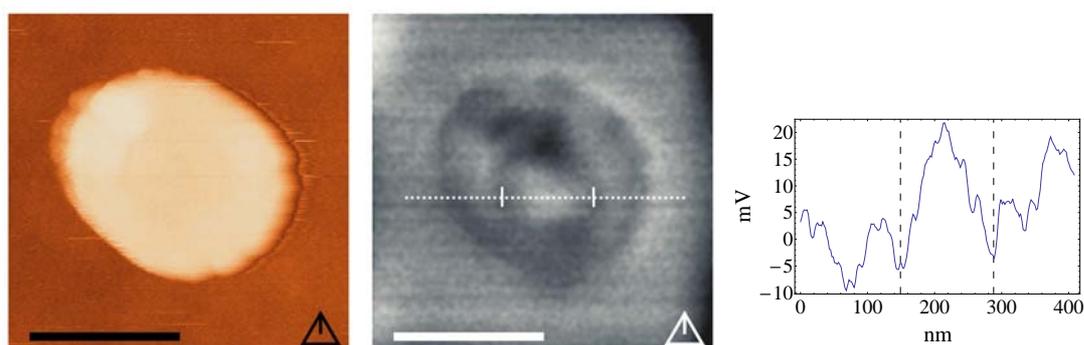
Abbildung 7.12: Topographie- und SNOM-Messungen an Golddisks einer Dicke von 17 nm. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 220 nm. Mitte: Unbearbeitetes SNOM-Bild. Rechts: Hochpass-geltes SNOM-Bild. Benutzte Sonde: TAU B11. Skalierungsbalken: 220 nm.

auch Kap. 3). Wie bereits in Kapitel 6 gezeigt, entspricht die Feldverteilung der Tetraedersonde etwa der eines komplexen Dipols (6.1), dessen stärker gewichtete Komponente parallel zur Kante K1 der Sonde liegt. Mit diesem zur Oberfläche gekippten Dipol lässt sich auch erklären, dass der untere Rand an den vermessenen Golddisks dunkler und der obere Rand häufig heller erscheint. Beispielsweise können an den Rändern Kantenplasmonen angeregt werden, deren stärkste Feldkomponente parallel zur Winkelhalbierenden der Kante liegt (Abb. 4.10 auf Seite 57). Daraus folgt, dass sich bei der hier benutzten Orientierung der Sonde die Dipol-Nahfelder und die Kantenplasmonen-Felder am oberen Diskrand stark überlappen, während Anregungsfeld und Kantenplasmonfeld am unteren Rand annähernd orthogonal zueinander stehen.

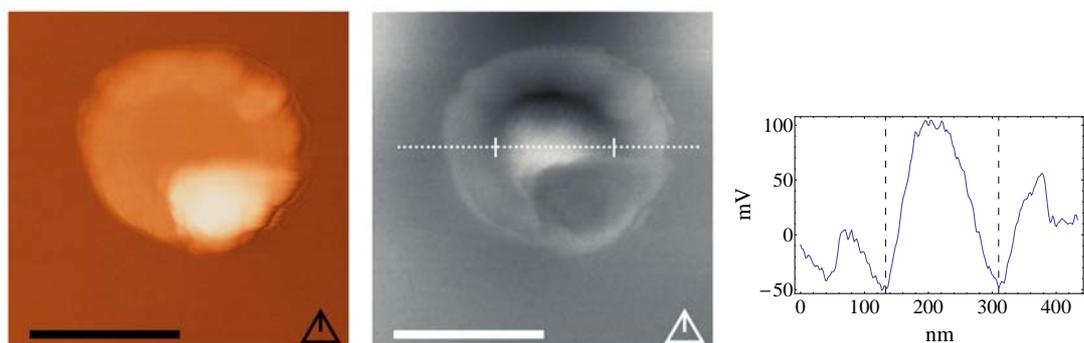
Abb. 7.12 zeigt mehrere Golddisks, die mit \varnothing 220 nm Latex-Kugeln erzeugt wurden. Um die Substruktur innerhalb der Disks deutlicher zu machen wird im Folgenden eine Hochpassfilterung der SNOM-Bilder durchgeführt. Um bei diesen kleinen Disks zu verdeutlichen, dass das Maximum in der Disk-Mitte etwa die Intensität des Hintergrundlichtes erreicht, ist in Abb. 7.12 zusätzlich das ungefilterte Bild gezeigt.

Die mit \varnothing 220 nm Latex-Kugeln erzeugten Golddisks haben im AFM-Bild durchschnittlich einen Durchmesser von 300 nm. Jedoch sollte man davon ausgehen, dass ihr Durchmesser näher an dem der verwendeten Latex-Kugeln liegt. Denn schon allein aufgrund der Tetraeder-Geometrie der Sonde wird der Disk-Durchmesser um mindestens die doppelte Disk-Höhe zu groß abgebildet und liegt, wenn man dies berücksichtigt, bei ungefähr 270 nm. Zusätzlich können auch durch den Ablöseprozess im letzten Präparations-Schritt (Abb. 7.11(e)) Rückstände am Diskrand auftreten, die keinen zusammenhängenden Oberflächenplasmonen unterstützenden Goldfilm bilden und dadurch die Disk zu groß erscheinen lassen.

Somit liegt der Disk-Durchmesser bei 220–270 nm und damit sowohl im Bereich der halben Wellenlänge der Luft-Gold-Oberflächenplasmonen von 303 nm (siehe Tab. 4.2 auf Seite 50) als auch ungefähr bei der Wellenlänge des Glas-



(a) Abstand der vermessenen Minima: 139 nm. Benutzte Sonde: TA1E17.



(b) Abstand der vermessenen Minima: 177 nm. Benutzte Sonde: TAuB11.

Abbildung 7.13: Topographie- und SNOM-Messungen an Golddisks einer Dicke von etwa 14 nm. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 220 nm. Skalierungsbalken: 220 nm.

Gold-Oberflächenplasmons von 268 nm an einem 15 nm dicken Goldfilm (siehe Abb. 4.8 auf Seite 55). Bei dieser Disk-Dimension zeigt sich ein Maximum in der Disk-Mitte mit einem Durchmesser von ca. 150 nm und ein Maximum am Rand der Golddisk (Abb. 7.13). Dies stimmt recht gut mit dem zu erwartenden Ergebnis überein, das qualitativ in Abb. 7.14(a) dargestellt ist, wenn man davon ausgeht, dass die Randbedingungen für die vermessene Komponente ein Maximum am Diskrand fordern. Diese Annahme wird durch das in Abb. 6.6 auf Seite 84 berechnete Verhalten der dem Oberflächenplasmon ähnlichen Kantenmode gestützt, die einen Bauch am Sondenende besitzt.

Leider besitzen die hier betrachteten $\varnothing 220$ nm-Golddisks einen erhöhten Rand, so dass das beobachtete Maximum auch als topographisches Artefakt angesehen werden könnte. Dagegen spricht allerdings, dass an den Berührstellen der Disks dieser Rand nicht auftritt (Abb. 7.12), die Intensität aber dennoch geringer ist als in der Disk-Mitte.

Die mit den $\varnothing 450$ nm Latex-Kugeln erzeugten Disks besitzen im AFM-Bild Durchmesser im Bereich von 520 nm und liegen nach Abzug der doppelten Disk-Höhe bei ungefähr 480 nm und damit beim etwa 1.5-fachen der Wellenlänge des

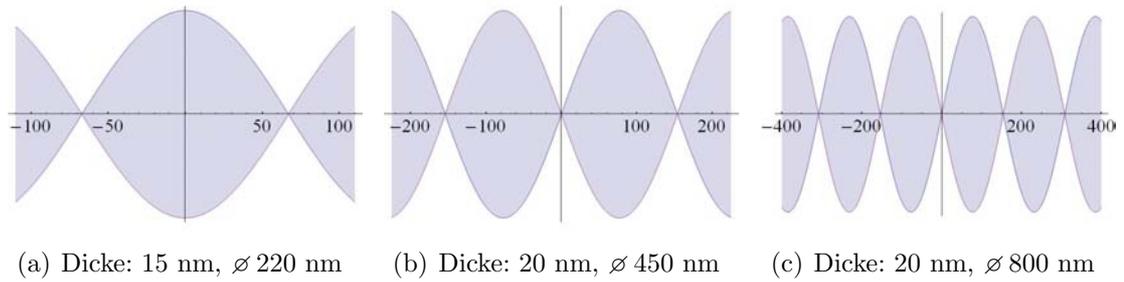


Abbildung 7.14: Qualitative Abschätzung der stehenden Wellenmuster, die an dünnen Golddisks zu erwarten sind, wenn man von einem Maximum der vermessenen Komponente am Diskrand ausgeht. Die Wellenlänge für die jeweilige Filmdicke ergibt sich nach Abb. 4.8. Die x -Achse gibt die Position entlang des jeweiligen Disk-Durchmessers in nm an.

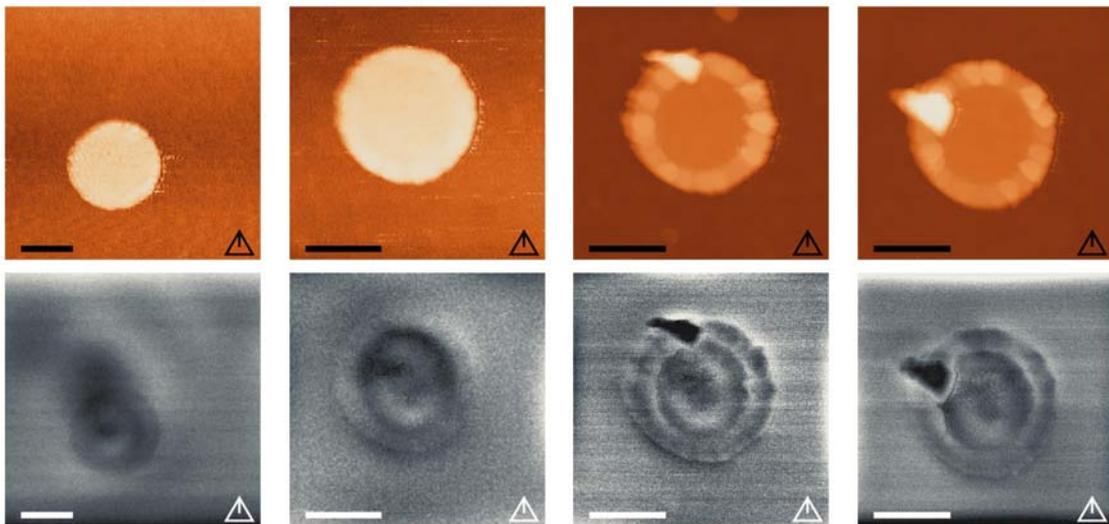


Abbildung 7.15: Topographie- und SNOM-Messungen an 20 nm dicken Golddisks. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 450 nm. Benutzte Sonden: TAIC14 (erste Spalte), TAIE17 (restliche Spalten). Skalierungsbalken: 300 nm.

Glas-Gold-Oberflächenplasmons (308 nm an einem 20 nm dicken Goldfilm) aber immer noch unterhalb der Wellenlänge des Oberflächenplasmons an der Luft-Gold-Grenzfläche (606 nm). Bei verschiedenen Golddisks ist ein Minimum in der Disk-Mitte zu erkennen (Abb. 7.15). Vergleicht man die gemessene Intensitätsverteilung mit der stehenden Welle in Abb. 7.14(b), die ein Gold-Glas-Plasmon in einer \varnothing 450 nm-Disk ausbildet, wenn es, wie bereits oben angenommen, ein Maximum der vermessenen Feldkomponente am Rand der Golddisk besitzt, so stellt man eine sehr gute qualitative Übereinstimmung fest. Dazu passt auch der Abstand der vermessenen Maxima von 160 nm in Abb. 7.16, was etwa der Hälfte der Wellenlänge von 154 nm eines Gold-Glas-Oberflächenplasmons an einem 20 nm dicken Goldfilm entspricht.

Dass das Intensitätsbild durch das Oberflächenplasmon an der Glas-Gold-

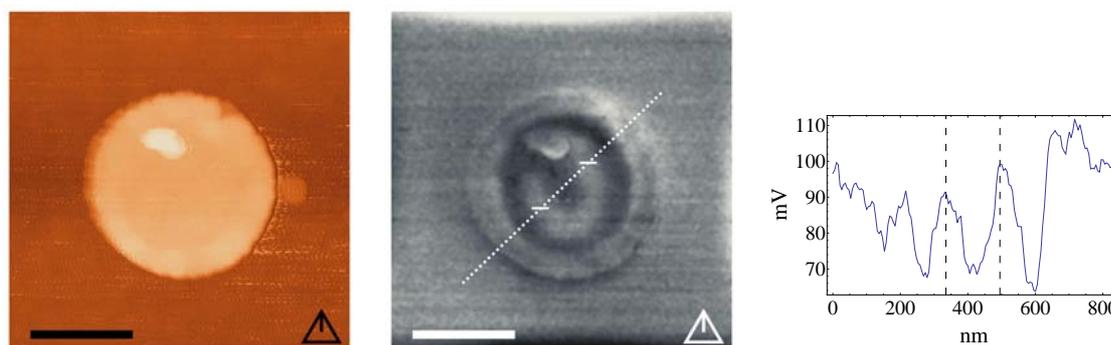


Abbildung 7.16: Topographie- und SNOM-Messungen an 14 nm dicken Golddisk. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 450 nm. Der Abstand der vermessenen Maxima beträgt 160 nm. Benutzte Sonde: TAIE17. Skalierungsbalken: 300 nm.

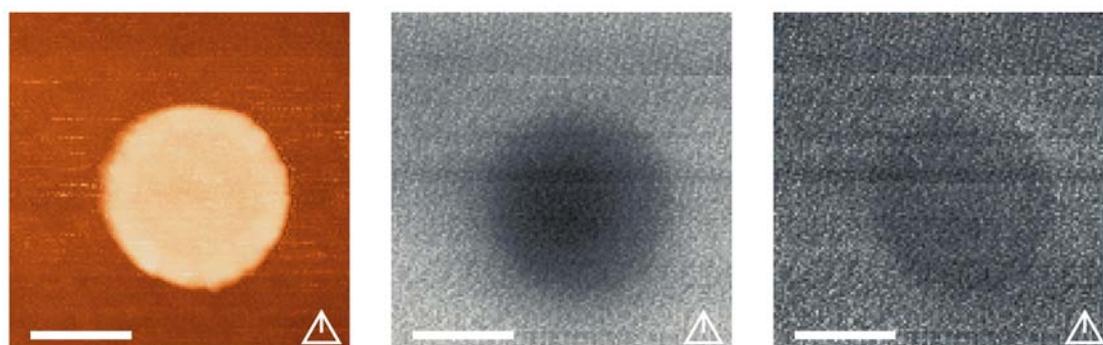


Abbildung 7.17: SNOM-Kontrollversuch bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. Die Golddisk hat eine Dicke von 19 nm. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 450 nm. Benutzte Sonde: TAIE17. Skalierungsbalken: 300 nm.

Grenzfläche dominiert wird, kann auch aus der Abhängigkeit der beiden Oberflächenplasmonen von der Goldfilmdicke in Abb. 4.6 auf Seite 53 gefolgert werden. Einerseits wird dort deutlich, dass bei einer Filmdicke von ca. 20 nm das Luft-Gold-Plasmon erheblich stärker gedämpft ist als das Oberflächenplasmon an der Glas-Gold-Grenzfläche, das hauptsächlich mit einer verkürzten Wellenlänge auf den dünnen Metallfilm reagiert. Andererseits sieht man auch, dass ein Dipol parallel zur Grenzfläche das Gold-Glas-Plasmon stärker anregt als das Gold-Luft-Plasmon, so dass eine stärkere Anregung des Gold-Glas-Plasmons durch die verwendete Tetraedersonde zu erwarten ist, deren effektives Dipolmoment auch eine Komponente parallel zur Grenzfläche besitzt.

Um sicher zu gehen, dass tatsächlich Oberflächenplasmonen für die Strukturen im Innern der Golddisks verantwortlich sind, wurde mit der auch zuvor verwendeten mit Aluminium beschichteten Sonde TAIE17 bei einer Vakuum-Wellenlänge von $\lambda_0 = 514$ nm ein Kontrollversuch durchgeführt (Abb. 7.17), da bei dieser Wellenlänge Oberflächenplasmonen von Gold kaum noch unterstützt wer-

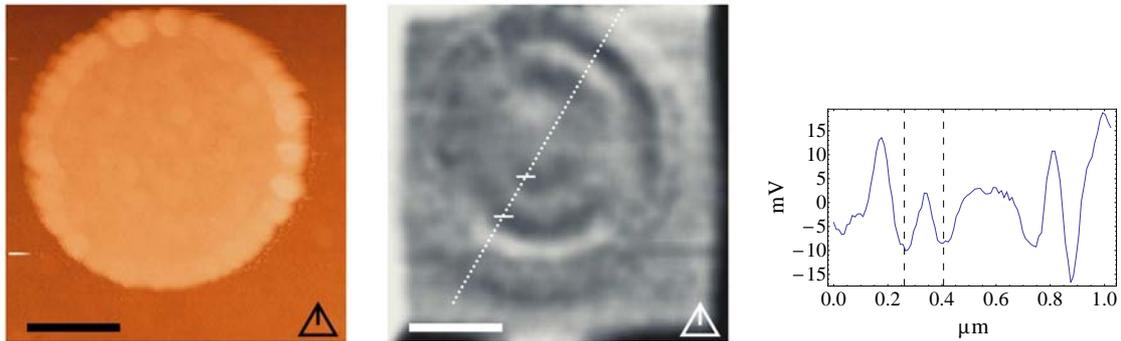


Abbildung 7.18: Topographie- und SNOM-Messung an einer 19 nm dicken Golddisk. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 800 nm. Abstand der vermessenen Minima: 145 nm. Benutzte Sonde: TAIE17. Skalierungsbalken: 300 nm.

den (siehe dazu auch Kap. 4). Bei diesem Kontrollversuch erkennt man lediglich im Bereich der Golddisk eine Abschwächung des gemessenen Intensitätssignals. Auch nach einer Hochpassfilterung sind keine Substrukturen innerhalb der Disk erkennbar. Dies deutet daraufhin, dass die Strukturen innerhalb der Disks tatsächlich durch Oberflächenplasmonen erzeugt werden.

Diesem Kontrollexperiment ähnliche Bilder erhält man allerdings auch bei $\lambda_0 = 633$ nm, wenn die Kanten der Disks nicht ausreichend gut definiert sind und dadurch eine schlecht lokalisierte Reflexion auftritt.

Vergrößert man den Durchmesser der Golddisk weiter mit Hilfe von \varnothing 800 nm Latex-Kugeln, so nimmt der Kontrast der Substrukturen ab, da man bereits im Bereich der Propagationslänge der Oberflächenplasmonen ist, die bei einer Filmdicke von 20 nm bereits stark gedämpft werden. Weiterhin wird es schwieriger eindeutig Moden zu identifizieren, da die Anregung sowohl höherer Moden als auch des Luft-Gold-Oberflächenplasmons möglich ist und man so ein überlagertes Bild erhält, was die Abweichung zur Abb. 7.14 gerade im Bereich des mittleren verbreiterten Maximums erklären könnte. Jedoch sind die Glas-Gold-Oberflächenplasmonen durch die Strukturgrößen im Bereich von 160 nm immer noch gut zu erkennen (Abb. 7.18).

In Abb. 7.19 sind Goldstrukturen dargestellt, die sich aus der Kombination mehrerer Disks ergeben. Regt man die Doppeldiskstruktur parallel zur Verbindungsachse an, so ist eine gekoppelte Modenstruktur erkennbar, während im Fall senkrechter Anregung zur Verbindungsachse in beiden Disks eine identische Modenstruktur erkennbar ist, die jeweils etwa der einer einzelnen Disk (Abb. 7.18) entspricht. Auch die aus drei Disks bestehende Struktur zeigt bei dieser Art der Anregung nur stehende Wellenmuster, die in jeder einzelnen Disk dem Muster aus Abb. 7.18 entsprechen.

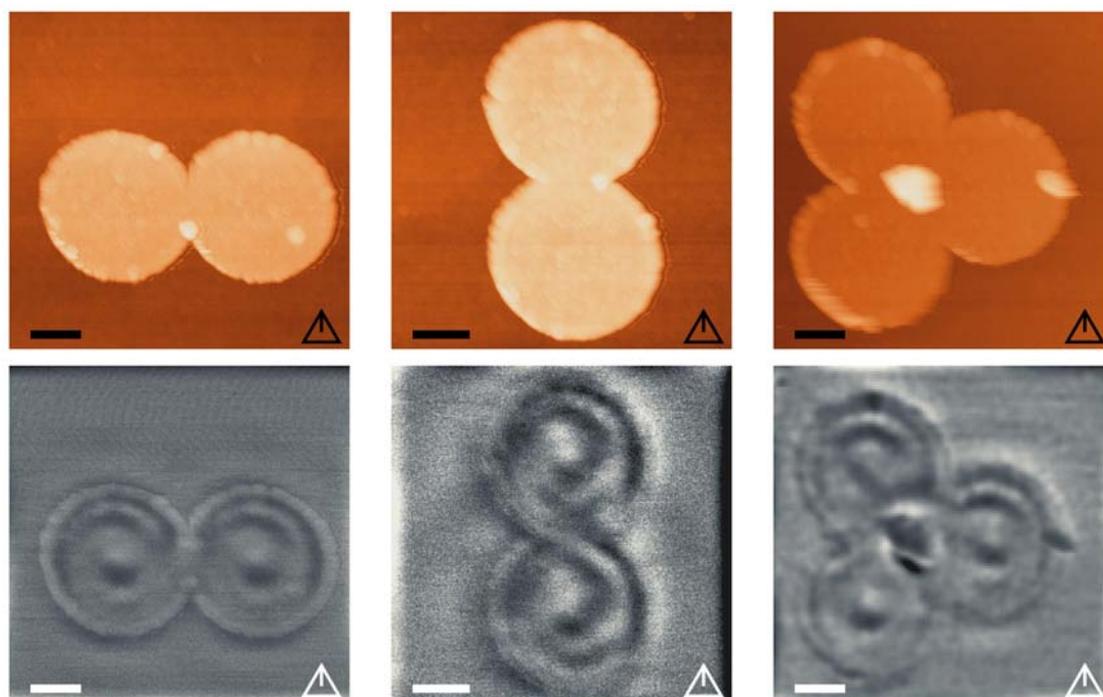


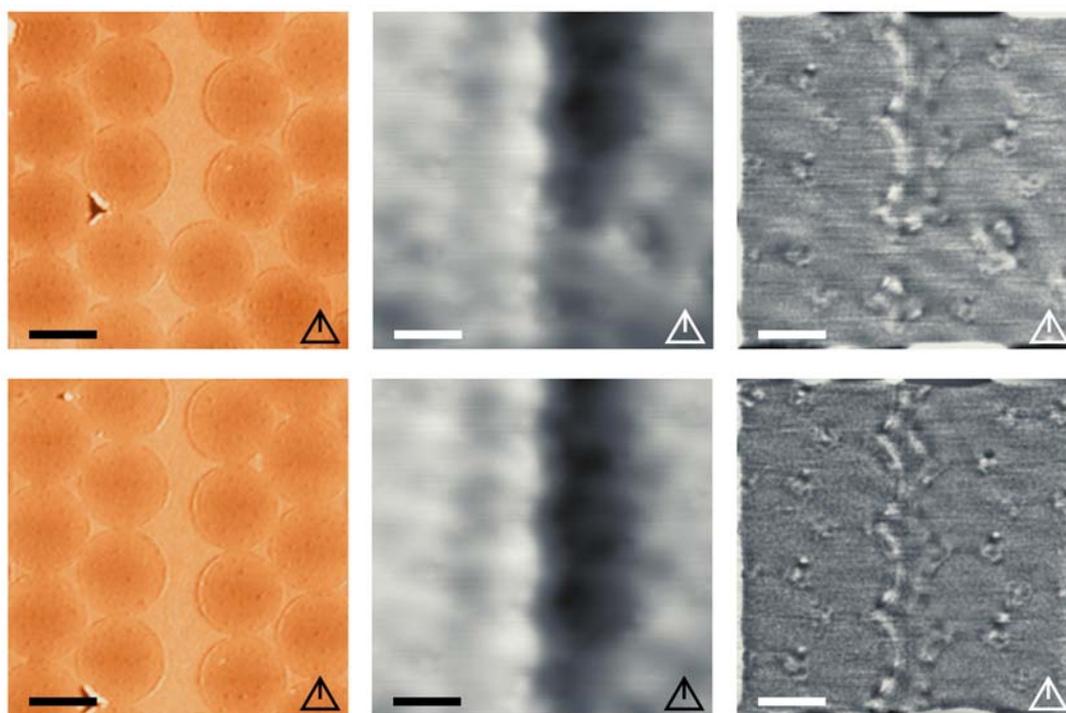
Abbildung 7.19: Topographie- und SNOM-Messungen an 18 nm dicken Golddisk-Strukturen. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 800 nm. Benutzte Sonde: TAIE17. Skalierungsbalken: 300 nm.

7.3 Kantenmoden an Goldstrukturen

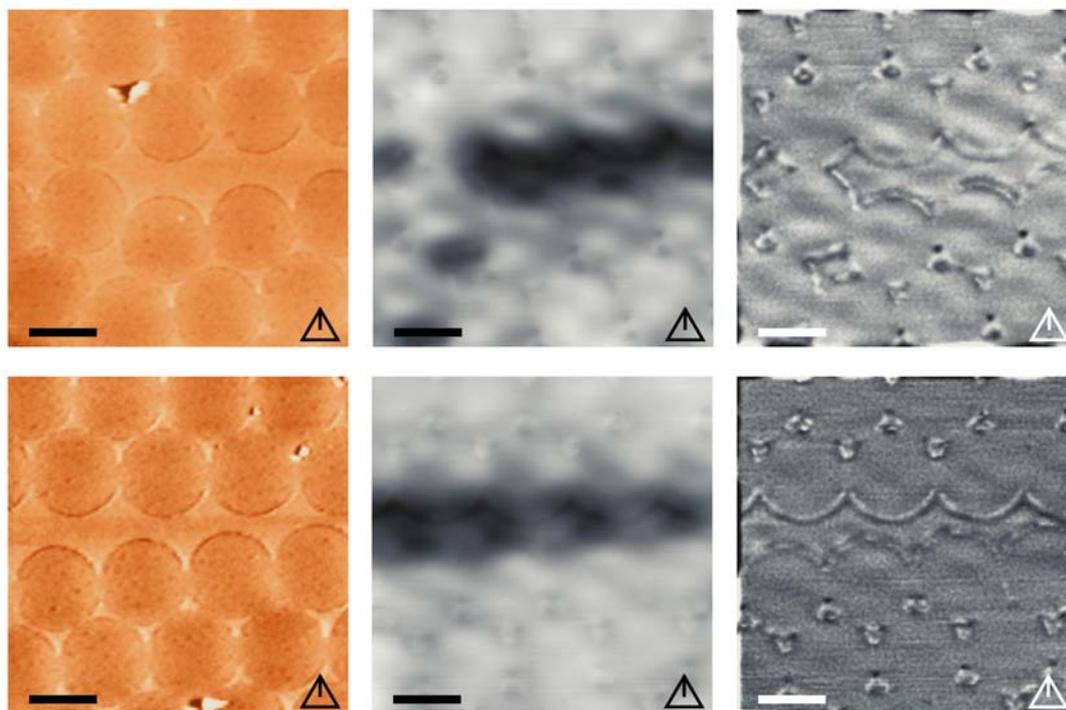
Nachdem in den vorherigen Abschnitten Oberflächenplasmonen durch stehende Wellen nachgewiesen wurden, sollen dadurch hier Kantenplasmonen sichtbar gemacht werden. An den Golddisks und den Löchern konnten keine stehenden Kantenplasmonen entstehen, weil an ihren Rändern keine Diskontinuitäten auftraten, an denen eine Reflexion hätte stattfinden können. Anders sieht dies bei den in Abb. 7.20 gezeigten in Polycarbonat ($n \approx 1.5$) eingebetteten Gold-Fehlstellen aus. Diese entstehen bei der Erzeugung der Latex-Projektionsmuster [80, 81], wenn sich die verwendeten Kugeln nicht berühren, bevor das Gold aufgedampft wird. An den dabei auftretenden Spitzen in der Fehlstelle tritt dann eine Reflexion ein und man kann ein stehendes Wellenmuster entlang der Kante beobachten.

Die Fehlstelle mit einer Breite, die teilweise bereits im Bereich der verwendeten Anregungs-Wellenlänge liegt, wird deutlich dunkler abgebildet. Daher wird, wie bei den zuvor behandelten Golddisks auch, eine Hochpassfilterung der SNOM-Bilder vorgenommen. Diese unterdrückt den Einfluss des Lichtes, das weit vom Sondenende entfernt abgestrahlt wird.

In diesen Hochpass-gefilterten Bildern sind entlang der Kanten Intensitätsmodulationen zu erkennen. Sie treten deutlicher in Abb. 7.20(a) auf. In dieser Messung war die Kante K1 der Tetraedersonde parallel zur Fehlstellenkante ausgerich-



(a) Anregung parallel zur Fehlstellenkante



(b) Anregung senkrecht zur Fehlstellenkante

Abbildung 7.20: 50 nm dicke Goldstruktur eingebettet in Polycarbonat. Die Höhe der Struktur in den Topographie-Aufnahmen (linke Spalte) beträgt etwa 2 nm. Der Durchmesser der verwendeten Latex-Kugeln betrug 800 nm. Zur Messung wurde eine mit Gold beschichtete Tetraedersonde benutzt. In der mittleren Spalte ist das unbearbeitete SNOM Bild und in der rechten Spalte die Hochpass-gefilterte SNOM-Aufnahme gezeigt. Verwendete Sonde: TAuB10. Skalierungsbalken: 600 nm.

tet. Hier variiert der Abstand der Intensitätsmaxima zwischen 110 nm und 220 nm, je nach Winkel zwischen Kante und anregender Sonde bzw. je nach Krümmung der Kante. Die leichte Asymmetrie zwischen rechter und linker Kante der Fehlstelle könnte dadurch verursacht sein, dass die Tetraedersonde im Vergleich zum eingezeichneten Dreieck etwas nach links verdreht ist.

In Abb. 7.20(b) bei senkrechter Lage der Kante K1 zur Fehlstelle ist besonders deutlich ein 50 nm breiter dunkler Streifen innerhalb der Fehlstelle sichtbar, der parallel zu den Fehlstellenkanten verläuft. Sein Minimum befindet sich in einer Entfernung von etwa 40 nm zur im AFM-Bild gemessenen Fehlstellenkante. Bei einer Strukturhöhe von unter 2 nm scheiden topographische Artefakte aus, die mit der Veränderung der Gesamtintensität bei unterschiedlichen Abständen zwischen Sonde und Probe zusammenhängen, zumal dieser dunkle Streifen bei zur Fehlstelle paralleler Anregung (Abb. 7.20(a)) nicht nachweisbar ist. Die bei paralleler Anregung beobachteten Intensitätsmodulationen treten bei senkrechter Anregung nur schwach erkennbar an der unteren Kante der Fehlstellen auf.

Auch hier deutet die leichte Asymmetrie, die gut an der Unterkante zu sehen ist, auf eine leichte Verdrehung der Tetraedersonde gegen den Uhrzeigersinn gegenüber dem eingezeichneten Dreieck hin.

Die Schichtstruktur der hier vermessenen Proben in Abb. 7.20 entspricht derjenigen in Abb. 7.1(f) auf Seite 117. Daher ist die Kante an der Unterseite der Fehlstelle, im Folgenden Polymerkante genannt, komplett vom Polymer umgeben, während die Kante an der Oberseite, im Folgenden Luftkante genannt, von oben durch Luft und von der Seite hauptsächlich durch das Polymer begrenzt wird, da die 50 nm dicke Goldstruktur nur etwa 2 nm aus dem Polycarbonat herausragt. Um zu testen, ob man zumindest die Intensitätsverteilung entlang der Kanten durch eine Goldstruktur beschreiben kann, die sich in einem homogenen Medium befindet, wurden SNOM-Bilder einer 40 nm dicken Gold-Fehlstellenstruktur mit Hilfe der Green-Tensor-Methode berechnet. Die Fehlstelle hat eine Länge von 1260 nm und ihre maximale Breite beträgt 580 nm. Die Berechnungen einer komplett von Luft umgebenen Fehlstelle sind in den Abbildungen 7.21(a) und 7.22(a) dargestellt; die Abbildungen 7.21(b) und 7.22(b) zeigen die simulierten SNOM-Bilder einer in Glas eingebetteten Fehlstelle. Als Anregung wurde ein komplexer Dipol nach (6.1) mit den Parametern verwendet, die sich in Abschnitt 6.3 als bester Kompromiss zur Beschreibung einer Gold-beschichteten Tetraedersonde bei Messungen an eingebetteten Goldstrukturen herausgestellt haben. Der anregende Dipol befindet sich dabei 50 nm über der Fehlstellen-Oberfläche.

An der geraden Kante in den Berechnungen kann überprüft werden, inwiefern die Wellenlänge des Kantenplasmons von der Breite der Goldstruktur abhängt. Man erkennt, dass die Lage der Intensitätsmaxima an der geraden Kante in Glas bei Anregung mit einem Dipol parallel zur Kante (Abb. 7.21(b)) nahezu unabhängig von der Strukturbreite ist. Hier findet man eine Periodizität von etwa 242 nm.

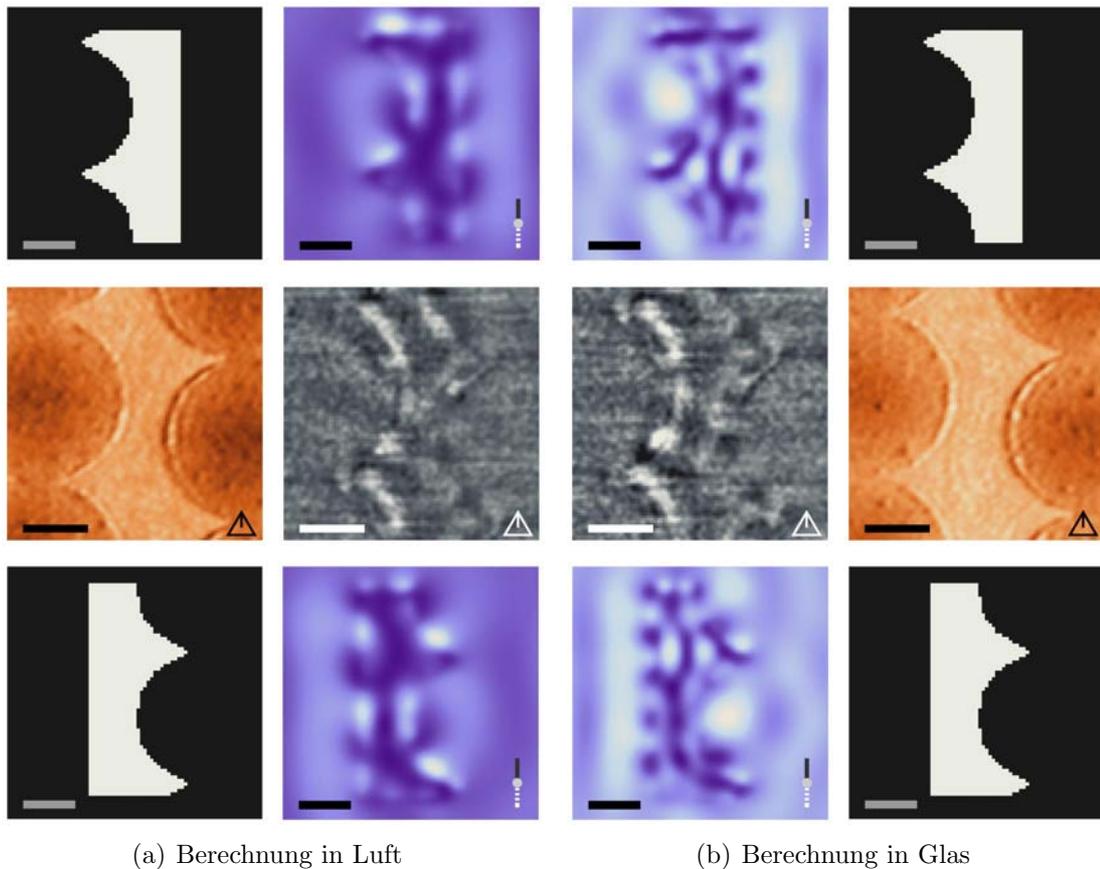


Abbildung 7.21: Vergleich zwischen zwei Ausschnitten (mittlere Reihe) aus Abb. 7.20 und den Berechnungen an einer 40 nm dicken Goldfehlstelle angeregt mit einem komplexen Dipol (Amplitude 3, Phase 270°). Dabei findet die Anregung hauptsächlich entlang der Fehlstelle statt. Skalierungsbalken: 300 nm.

Bei der geraden Kante in Luft in Abb. 7.21(a) lässt sich bereits eine geringe Abhängigkeit von der Strukturbreite erkennen. Besonders deutlich wird dies aber erst bei Anregung durch einen senkrecht zur Kante orientierten Dipol in Abb. 7.22. Hier wird das Bild von stehenden 2D-Oberflächenplasmonen dominiert, die durch Reflexion an den lateral gegenüberliegenden Kanten der Fehlstelle entstehen. Daher reagiert in diesem Fall die Intensitätsverteilung sowohl in Luft als auch in Glas an der geraden Kante auf die Strukturbreite.

Außerdem hatte die gerade Kante noch eine pragmatische Funktion: Zur Berechnung der hier gezeigten Goldstruktur mit 2368 Zellen wurden etwas mehr als 800 MB an Arbeitsspeicher benötigt. Damit konnten noch die meisten Computer im Rechnernetzwerk der Universität Münster genutzt werden, die zur Zeit meist 1024 MB Arbeitsspeicher besaßen. Hätte man die komplette Fehlstelle simuliert, wäre dies mit der hier benutzten Zellgröße von $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ nicht mehr möglich gewesen.

Zum Vergleich mit diesen Berechnungen sind in Abb. 7.22 bzw. Abb. 7.21 je-

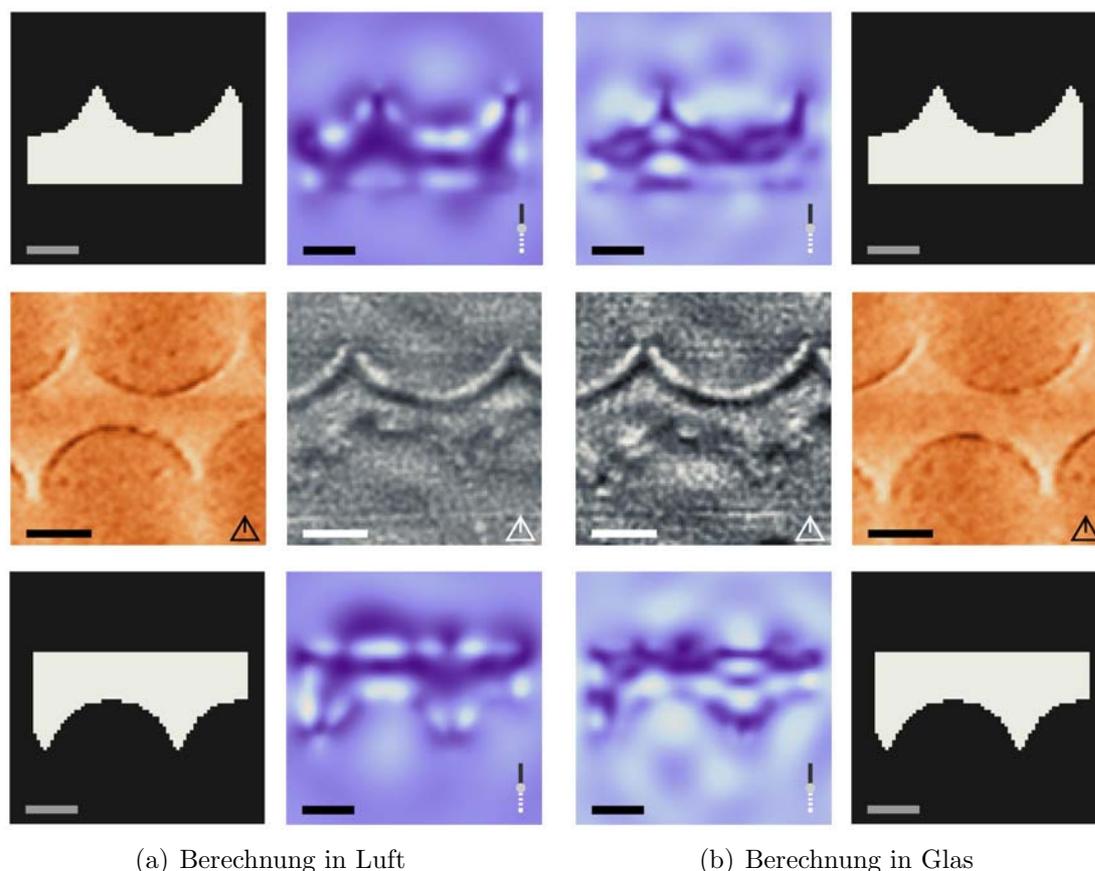


Abbildung 7.22: Vergleich zwischen zwei Ausschnitten (mittlere Reihe) aus Abb. 7.20 und den Berechnungen an einer 40 nm dicken Goldstruktur in Luft angeregt mit einem komplexen Dipol (Amplitude 3, Phase 270°). Dabei findet die Anregung hauptsächlich senkrecht zur Fehlstelle statt. Skalierungsbalken: 300 nm.

weils zwei unterschiedliche Ausschnitte aus Abb. 7.20 dargestellt. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten SNOM-Bildern und den Messungen nicht sehr gut. Allerdings gibt es auch ausreichend Faktoren, die die Unterschiede erklären könnten:

- In den Rechnungen ist die Goldstruktur in einem homogenen Medium eingebettet, während sie im Experiment von zwei verschiedenen Medien begrenzt wird.
- Aufgrund der Präparationstechnik könnte eine keilförmige Kantenstruktur entstanden sein, die sich von der angenommenen rechtwinkligen Kante in der Berechnung unterscheidet.
- Die Form der Fehlstellen in Rechnung und Messung unterscheiden sich und die laterale Struktur nimmt doch mehr Einfluss als erwartet, insbesondere deswegen, weil auftretende Oberflächenplasmonen die Identifizierung der Kantenplasmonen erschweren.

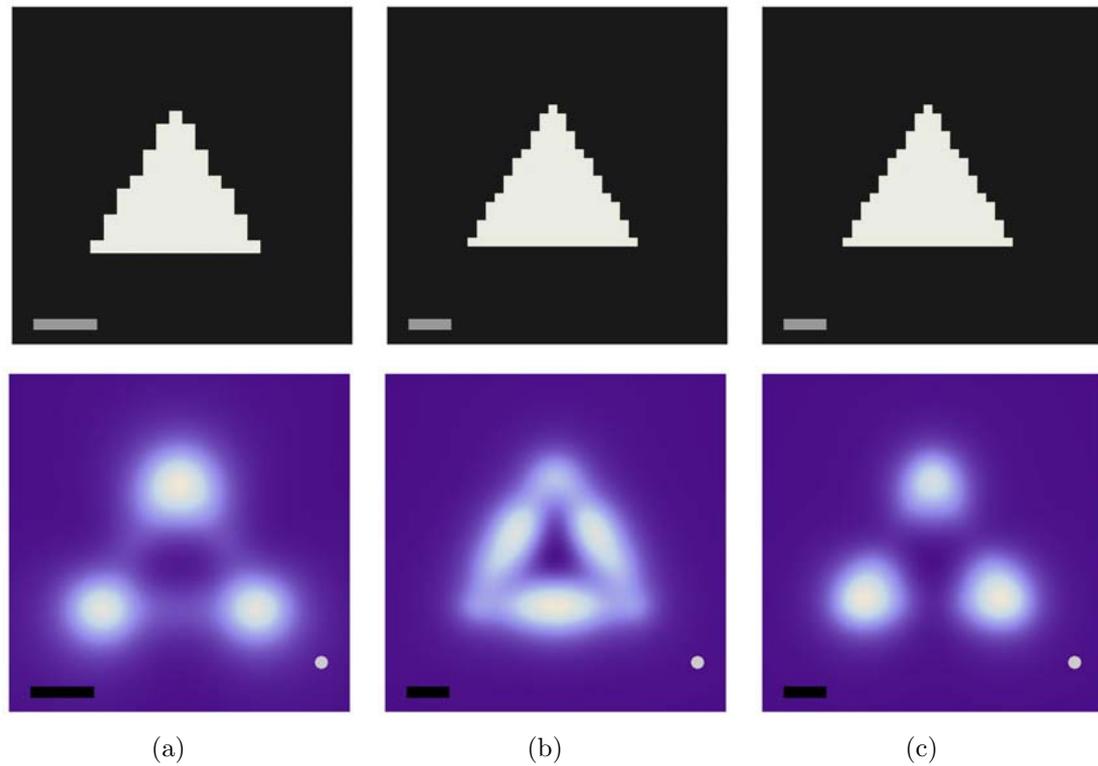


Abbildung 7.23: Anregung mit einem z -orientierten Dipol. (a) 50 nm dickes Golddreieck mit 110 nm Seitenlänge eingebettet in Glas. (b) 40 nm dickes Golddreieck mit 190 nm Seitenlänge eingebettet in Glas. (c) 40 nm dickes Golddreieck mit 190 nm Seitenlänge umgeben von Luft. Skalierungsbalken: 50 nm.

- Die Approximation der Tetraedersonde durch den komplexen Dipol in der Rechnung ist hier nicht anwendbar.

Dabei ist der letzte Punkt recht unwahrscheinlich. Denn dass die Wahl des komplexen Dipols zur Berechnung der SNOM-Bilder nicht komplett falsch sein kann, zeigen die in Abb. 7.20 erkennbaren Dreiecke. Diese stimmen recht gut mit den Berechnungen der Golddreiecke in Abschnitt 6.3 überein.

Der erste Punkt dürfte die stärkste Abweichung hervorrufen. Die Wellenlängen der an den beiden Grenzflächen auftretenden 2D-Oberflächenplasmonen müssen im Experiment für dünnen Metallfilme bestimmt werden, die von unterschiedlichen Medien umgeben sind (Abb. 4.6 auf Seite 53). In den Berechnungen hingegen ergeben sie sich für Metallfilme, die beidseitig von dem gleichen Dielektrikum umgeben sind und somit gekoppelte Moden unterstützen (Abb. 4.5 auf Seite 52). Aus diesem Grund war eine Übereinstimmung im Inneren der Fehlstelle nicht zu erwarten. Anscheinend ist diese Kopplung auch für die Kantenplasmonen nicht zu vernachlässigen. In den Berechnungen scheinen hauptsächlich die nur 40 nm zueinander entfernten Kanten, die jeweils vom gleichen Dielektrikum umgeben sind, zu symmetrischen und antisymmetrischen Moden zu koppeln und dadurch

die Unterschiede zum Experiment zu verursachen.

Die deutlichste Abweichung ist der dunkle etwa 50 nm breite Streifen an der oberen Kante der Fehlstelle in Abb. 7.22. Da dieser bei keiner Berechnung der vom homogenem Medium umgebenen Goldstruktur deutlich auftrat, ist zu vermuten, dass er mit der Schichtstruktur der Probe zusammenhängt bzw. mit der unterschiedlichen Umgebung der Luft- bzw. Polymerkante, die 50 nm voneinander entfernt sind. Durch diese Kopplung der Kanten entstehen dann die von Berini [15] beschriebenen Wellenleitermoden in einem Metallstreifen.

Dennoch lassen sich gewisse Übereinstimmungen finden und daraus tendenzielle Zusammenhänge folgern:

- Für die Anregung mit einem senkrecht zur Kante orientierten Dipol ist eine Übereinstimmung zum Experiment im Bereich der Spitzen der Goldstruktur festzustellen (Abb. 7.22). Diese scheint etwas besser für die von Luft umgebene Fehlstelle zu sein. D. h. die Luft-Metall Grenzfläche bzw. die Luftkante dominiert bei einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol das Intensitätsbild.
- Bei Anregung mit einem parallel zur Fehlstelle orientierten Dipol in Abb. 7.21 treten bei der Berechnung der Fehlstelle in Luft deutlich getrennte Intensitätsmaxima auf. Im Experiment hingegen liegen diese viel dichter und ähneln so eher den Intensitätsmodulationen der Berechnungen in Glas. Dies deutet daraufhin, dass die Glas-Gold Grenzfläche bzw. die im Glas bzw. Polymer liegende Polymerkante die Intensitätsverteilung bestimmt.
- Die Kantenplasmonen-Wellenlänge wird sowohl in den Rechnungen als auch im Experiment durch die Krümmung der Kante beeinflusst.

Die unterschiedliche Anregung der Kantenplasmonen an der Luft- und Polymerkante ist auch konsistent mit den Ergebnissen für Oberflächenplasmonen an dünnen Filmen in Abschnitt 4.2 (z. B. Abb. 4.6) und den Berechnungen von G. Colas des Francs (Abb. 7.7 auf Seite 123). Dort regt auch ein Dipol, der parallel zur Ausbreitungsrichtung des Oberflächenplasmons orientiert ist, das Plasmon an der Glas-Metall-Grenzfläche stärker an als das an der Luft-Metall-Grenzfläche.

Zusätzlich zu den Fehlstellenkanten, an denen kurzwellige Oszillationen auf Kantenplasmonen hindeuten, liefern auch die SNOM-Bilder der in Glas eingebetteten Golddreiecke Hinweise darauf, dass an den Dreieckskanten Kantenplasmonen auftreten. Denn bei ihnen kann ein Übergang zwischen Partikel- und Kantenplasmonen beobachtet werden.

Unterschreitet die Strukturgröße die halbe Wellenlänge des möglichen Kantenplasmons, so reagiert das gesamte Objekt und es entstehen Partikelplasmonen. In Abb. 7.23 ist der Übergang zwischen Partikel- und Kantenplasmonen gezeigt. Zur Anregung bei $\lambda_0 = 633$ nm Vakuum-Wellenlänge wurde ein senkrecht zur Oberfläche orientierter Dipol benutzt. Dieser hat den Vorteil, dass er das

berechnete SNOM-Bild nicht mit seiner Fernfeldstrahlung kontaminiert, so dass Nahfeldeffekte gut zu erkennen sind. Das in Glas eingebettete Dreieck mit 110 nm Seitenlänge zeigt maximale Transmission, wenn es an den Ecken angeregt wird. Dies ändert sich auch bei weiterer Reduktion der Dreiecksgröße qualitativ nicht mehr. Vergrößert man hingegen die Seitenlänge auf 190 nm, so wandern die Punkte der besten Anregung in die Mitte der Kanten.

Diese Bild ist damit qualitativ anders als das Transmissionsbild des kleineren Dreiecks in Glas. Während das kleinere Dreieck Partikelplasmonen oder gerade noch ein halbes Kantenplasmon unterstützt, liegt beim größeren Dreieck bereits ein Kantenplasmon der ganzen Wellenlänge vor. Befindet sich das große Dreieck in Luft, so zeigt es wieder die Transmissionsmaxima an den Spitzen, da nun seine Seitenlänge von 190 nm unterhalb der in Abschnitt 4.3 bestimmten halben Wellenlänge (276 nm) des Plasmons an einer 90°-Kante in Luft liegt.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Oberflächen- und Kantenplasmonen mit Hilfe von stehenden Wellen nachgewiesen und ihr Reflexionsverhalten an Diskontinuitäten der jeweiligen Goldstruktur beobachtet.

Abschnitt 7.1.2 hat gezeigt, dass man nicht-strahlende Oberflächenplasmonen in einem Metallfilm mit einer Tetraedersonde anregen kann. Diese werden an einer Lochkante reflektiert, so dass sich stehende Wellenmuster kurzer Wellenlänge um die Löcher bilden. Diese Plasmonen regen zusätzlich die im Loch enthaltenen Farbstoffe zur Fluoreszenz an, so dass die Messung des Energietransfers von der anregenden Nahfeldsonde zum mit Farbstoff gefüllten Loch, das als Detektor benutzt wird, möglich ist. Die Intensitätsverteilungen bei den Fluoreszenzmessungen ergeben sich aus der Überlagerung des in Luft propagierenden Lichtes, den Oberflächenplasmonen an der Luft-Metall- und denen an der Glas-Metall-Grenzfläche. Diese komplizierten Schwebungsphänomene lassen eine genauere quantitative Analyse nicht zu.

Bei den in Abschnitt 7.2.2 aufgenommenen SNOM Bildern an verschiedenen Golddisks hingegen lässt sich eine gute quantitative Übereinstimmung mit den Wellenlängen (Abb. 4.8) der nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen an dünnen Filmen finden. Bei den hier untersuchten Golddisks, die auf einem Glassubstrat präpariert wurden, bedeutet dies, dass die lokale optische Modendichte (LDOS) durch die Oberflächenplasmonen an der Glas-Gold-Grenzfläche bestimmt wird. Zusätzlich kann aufgrund des stehenden Wellenmusters innerhalb der Disk auch gefolgert werden, dass das Oberflächenplasmon bei Reflexion an einer Kante dort ein Maximum seiner Feldstärke besitzt. Die kleinen Golddisks (\varnothing 220 nm) zeigten in ihrer Mitte sogar eine Intensität, die im Bereich des Hintergrundlichtes lag. Dies sollte sich noch verbessern lassen, wenn man einerseits Durchmesser und Di-

cke der Disk passend zur anregenden Wellenlänge wählt und andererseits für eine gute Qualität der begrenzenden Kanten sorgt. Für eine Anregungswellenlänge von $\lambda_0 = 635$ nm sollte beispielsweise eine Golddisk mit einer Dicke von 16 nm und einem Durchmesser von 278 nm gute Ergebnisse zeigen.

Die Messungen in Abschnitt 7.3 an den in Polymer eingebetteten Goldfehlstellen haben gezeigt, dass sich auch Kantenplasmonen als stehende Wellen vermessen lassen. Zusätzlich wurde hier deutlich, dass man zur Berechnung ausgedehnter Metallobjekte unbedingt die korrekten das Objekt begrenzenden Dielektrika berücksichtigen muss. Im Fall kleiner Metallobjekte, deren Ausdehnung im Bereich der Wellenlänge der möglichen Oberflächenplasmonen liegen, wie z. B. den vermessenen Metalldreiecken, genügt es das Objekt komplett in das Medium einzubetten, das die Ränder des Metallobjektes umschließt, um gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten SNOM-Bildern zu erhalten.

Da Kantenplasmonen durch stehende Wellen nachgewiesen werden können, bietet sich die Möglichkeit die Kopplung von Kantenplasmonen zu untersuchen. Startet man mit ausgedehnten Strukturen, sollten an den Kanten unabhängig voneinander propagierende Kantenplasmonen entstehen, die sich bei Reduktion der Strukturgröße zu Wellenleitermoden zusammenschließen.

Kapitel 8

Fluoreszenzmikroskopie auf Goldfilmen

Die Untersuchung von biologischen Objekten, insbesondere von Teilen des Photosynthese-Apparats, mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie ist von besonderem Interesse, um ihre optischen Eigenschaften und die möglichen Energietransfermechanismen aufzuklären. Häufig kann man aber einerseits aufgrund der geringen Quantenausbeute und andererseits aufgrund der schlechten Auflösung die optischen Eigenschaften der Komponenten innerhalb einer biologischen Membran nicht analysieren. Um Aussagen über diese machen zu können, ist eine hohe optische Auflösung unterhalb von 30 nm erforderlich. Daher soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis und die optische Auflösung in der Nahfeldmikroskopie mit der Tetraedersonde ausreicht, wenn man die Objekte anstatt direkt auf einem Deckglas auf einem Goldfilm präpariert. Bei Fluoreszenzmessungen in einer Kretschmann-Konfiguration (Abb. 4.1), wobei die Moleküle auf dem Metallfilm präpariert wurden, konnte bereits eine Erhöhung der Fluoreszenz im Vergleich zu Messungen, bei denen die Moleküle auf einem unbeschichteten Glasprisma präpariert und unter Totalreflexion angeregt wurden, experimentell [88] und theoretisch [55] nachgewiesen werden. Obwohl die Fluoreszenz von Einzelmolekülen in der Nähe eines Metallfilms komplett gelöscht werden kann, ist bei etwas ausgedehnteren Objekten, die mehrere Farbstoffmoleküle enthalten und eine niedrige Quantenausbeute besitzen eine Verbesserung zu erwarten:

- Das elektrische Feld unterhalb der Sonde wird durch die Spiegelung am Metallfilm konzentriert.
- Die Lebensdauer des angeregten Zustands wird drastisch reduziert. Dadurch kann die Rate von Fluoreszenz-Ereignissen erhöht werden und die Moleküle sind besser vor chemischen Reaktionen, hauptsächlich mit Sauerstoff, geschützt, die ihre fluoreszierenden Eigenschaften zerstören können (Bleichen).

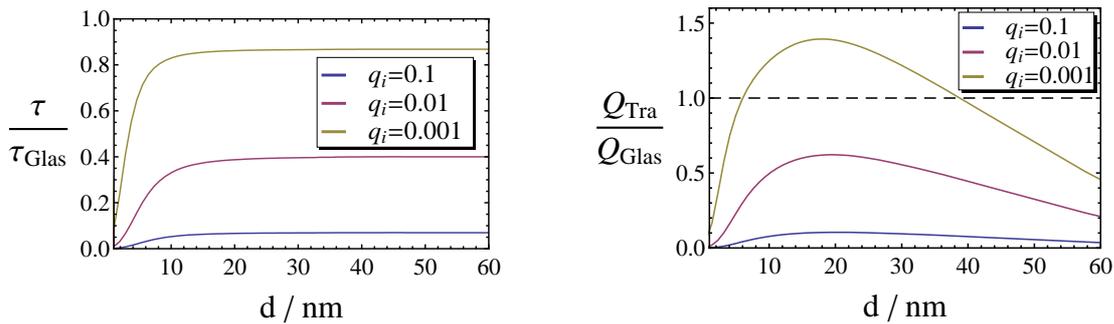


Abbildung 8.1: Lebensdauer und transmittierte Quantenausbeute nach (2.87) bzw. (2.94), beide normiert auf die jeweiligen Werte an einer Glasoberfläche in Abhängigkeit der Goldfilmdicke bei verschiedenen intrinsischen Quantenausbeuten q_i und bei $\lambda_0 = 670 \text{ nm}$. Der untersuchte Dipol ist senkrecht zur Grenzfläche orientiert und befindet sich in einem Abstand von 3 nm zur Metalloberfläche in Luft.

- Bei Farbstoffen mit sehr geringer intrinsischer Quantenausbeute q_i kann die messbare Quantenausbeute auf einem Goldfilm größer sein als auf einem Deckglas.

Dabei spielt vor allem die Ankopplung der Moleküle an strahlende Oberflächenplasmonen eine entscheidende Rolle, da dadurch die Lebensdauer des Emissionszustands verkürzt wird, ohne dass dies zu einer drastischen Erniedrigung der messbaren Quantenausbeute führt. Diese wird z. B. bei Ankopplung an nicht-strahlende Oberflächenplasmonen erniedrigt, weil dann das emittierte Fluoreszenzlicht im Metall absorbiert wird und nicht mehr zum Detektor propagieren kann.

Abb. 8.1 zeigt die Abhängigkeit der messbaren Quantenausbeute und der Lebensdauer von der Goldfilmdicke. Diese beiden Kennwerte charakterisieren den emittierenden Zustand (zur Theorie siehe Abschn. 2.4). Da mit ihnen nicht berücksichtigt wird, wie die Anregung dieses Zustands erreicht wurde, lassen sich aus ihnen nur Tendenzen zur gesamten Fluoreszenzausbeute bestimmen. Es gilt auch zu bedenken, dass im Bereich sehr dünner Goldfilme die hier verwendete Kontinuumsnäherung nicht mehr anwendbar ist, so dass der hier erst für Goldfilmdicken $d < 1 \text{ nm}$ nicht mehr dargestellte jeweilige Anstieg auf den Wert 1 bereits für etwas dickere Goldfilme zu erwarten ist. Da hier die Lebensdauer des angeregten Zustands stets kürzer ist als die an einer reinen Glasoberfläche, kann die Rate von Fluoreszenzereignissen erhöht sein, wenn man davon ausgeht, dass eine hohe Absorptionsrate vorliegt und der Energietransfer zwischen absorbierendem und emittierendem Zustand kurz ist gegen die Lebensdauer des Emissions-Zustands.

Die messbare Quantenausbeute liegt hingegen meist unterhalb derjenigen eines reinen Glassubstrats und erreicht bei einer Goldfilmdicke von etwa 16 nm ein Maximum. Welche der beiden Kenngrößen die Fluoreszenz stärker beeinflusst, hängt damit zusammen, wie schnell der emittierende Zustand erneut angeregt werden kann. Dies hängt vor allem mit der benötigten Zeit des Energietransports vom absorbierenden zum emittierenden Zustand ab, die nicht von der elektro-

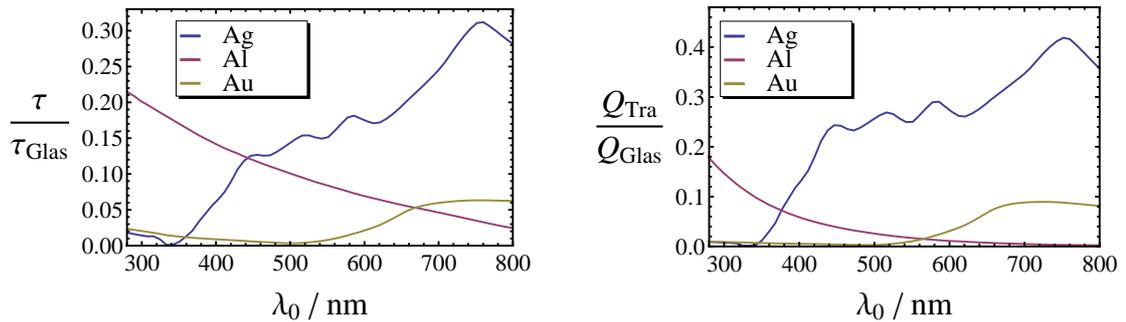


Abbildung 8.2: Lebensdauer und transmittierte Quantenausbeute nach (2.87) bzw. (2.94), beide normiert auf die jeweiligen Werte an einer Glasoberfläche bei einer intrinsischen Quantenausbeute von $q_i = 0.1$ in Abhängigkeit der Vakuum-Wellenlänge λ_0 für einen 20 nm dicken Silber-, Aluminium- und Goldfilm. Der untersuchte Dipol ist senkrecht zur Grenzfläche orientiert und befindet sich in einem Abstand von 3 nm zur Metalloberfläche in Luft.

magnetischen Umgebung beeinflusst wird. Ist diese kürzer als die Lebensdauer des emittierenden Zustands, so ist erhöhte Fluoreszenz zu erwarten, ist sie langsamer dominiert die messbare Quantenausbeute. Zur Abhängigkeit von Lebensdauer und messbarer Quantenausbeute vom Abstand zwischen emittierendem Dipol und Goldfilmoberfläche siehe Abb. 2.8 auf Seite 30 bzw. Abb. 2.9 auf Seite 32.

Abb. 8.2 zeigt die messbare Quantenausbeute und die Lebensdauer in Abhängigkeit der Vakuum-Wellenlänge des emittierenden Dipols bei verschiedenen 20 nm dicken Metallfilmen. Im Bereich der hier hauptsächlich vermessenen Fluoreszenz um die 700 nm, ist ein 20 nm dicker Goldfilm einem 20 nm dicken Aluminiumfilm vorzuziehen, da bei etwa gleicher Lebensdauerverkürzung der Goldfilm eine deutlich höhere messbare transmittierte Quantenausbeute besitzt.

8.1 Messungen an fluoreszierenden Beads

Zunächst wird der Einfluss des Metallfilms bei Messungen an fluoreszierenden Beads untersucht. Diese sind aufgrund ihrer Größe ($\varnothing \approx 20$ nm) gut im AFM-Bild nachweisbar und ihre Fluoreszenzeigenschaften sind bekannt (Tab. 6.2 auf Seite 108).

Der benötigte Goldfilm kann einfach durch Aufdampfen von Gold auf ein zuvor gereinigtes Deckglas hergestellt werden. Für Messungen an den etwa 20 nm großen Beads ist dies auch ausreichend. Um allerdings Messungen an sehr flachen Objekten vorzunehmen, sollte die Rauigkeit des Goldfilms reduziert werden. Um dies zu erreichen, wurde wie in Abb. 7.1 auf Seite 117 gezeigt vorgegangen mit dem Unterschied, dass hier die Latex-Kugeln weggelassen wurden. D. h. es wurde zunächst Gold auf frisch gespaltenem Glimmer aufgedampft. Danach wurde auf den Goldfilm ein Deckglas mit transparentem UHU[®] endfest aufgeklebt. Anschließend wurde der Glimmer mit Hilfe von destilliertem Wasser, das zwischen das Gold und den Glimmer kriecht, abgelöst.

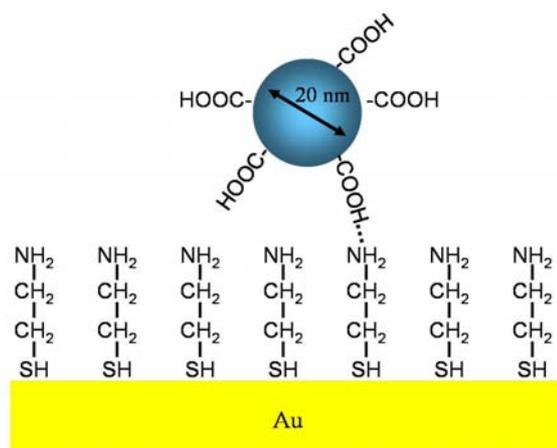


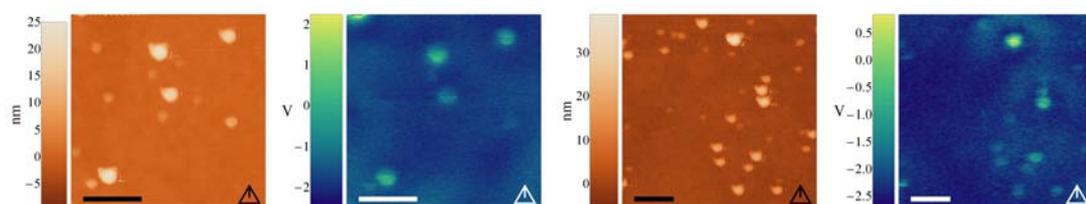
Abbildung 8.3: Zur Präparation von fluoreszierenden Beads auf einem Goldfilm wird dieser mit 2-Aminoethan-1-thiol (Mercaptoethylamin) beschichtet. Die mit Carboxylgruppen modifizierten Beads binden dann an die Amino-Gruppe an.

Um die Beads an den Goldfilm anzubinden wurde dieser mit Mercaptoethylamin modifiziert (Abb. 8.3). Zum Aufbringen der Beschichtung wurde für etwa 20 Minuten ein Tropfen Mercaptoethylaminlösung mit einer Konzentration von etwa 0.02 mol/l auf den Goldfilm gegeben, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und kurz mit Stickstoff getrocknet. Danach wurde die Beadlösung wie im Fall der Präparation auf Glas (Abschn. 6.4) auf den Goldfilm aufgebracht. Die benutzten Beads sind mit Carboxylgruppen modifiziert, die an die Aminogruppen des Mercaptoethylamins anbinden. Nach 20 minütiger Einwirkzeit wurde kurz mit destilliertem Wasser gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

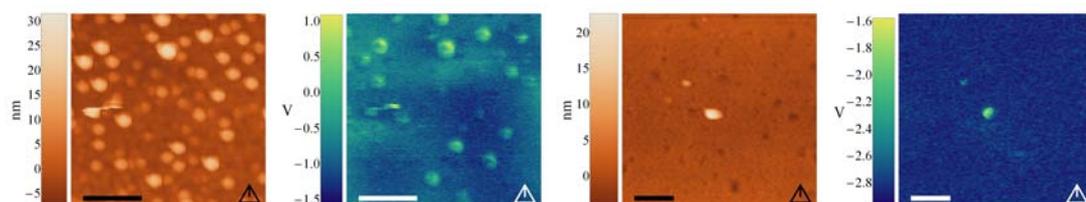
Um nun den Einfluss des Goldfilms zu testen, wurden Fluoreszenz-Messungen mit verschiedenen Tetraedersonden an Beads auf Glas und Beads auf Gold vorgenommen. Die in diesem Abschnitt gezeigten Bilder wurden repräsentativ aus etwa 50 Messungen ausgewählt.

Abb. 8.4 zeigt Messungen mit einer mit Gold beschichteten Tetraedersonde an Beads (Crimson) angeregt bei $\lambda_0 = 633$ nm. Im Fall von Beads auf einem unbeschichteten Deckglas wurden häufig die in Abb. 8.4(a) rechts erkennbaren Ringe oberhalb der Beads beobachtet. Diese traten bei Präparationen auf einem Goldsubstrat bei vergleichbarem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis nicht auf (Abb. 8.4(b)). Dies deutet daraufhin, dass die von der Spitze erzeugten Nahfelder erwartungsgemäß eine höhere Verstärkung erfahren, als Licht, das weit entfernt vom Sondenende austritt. Zusätzlich lässt sich bei Betrachtung aller abgebildeten Beads eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen Bead-Topographie und Fluoreszenz-Bild bei Messungen auf einem Goldfilm erkennen, so dass eine leichte Verbesserung der Auflösung zu vermuten ist, die sich jedoch durch Bestimmung der Halbwertsbreiten schlecht quantifizieren lässt.

Weitere Messungen wurden mit einer Aluminium-beschichteten Tetraeder-

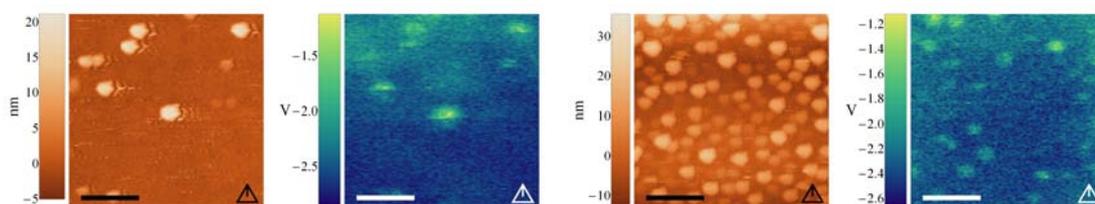


(a) Beads auf Glas

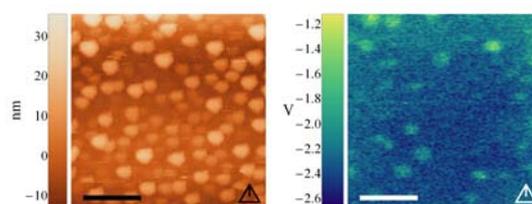


(b) Beads auf Gold

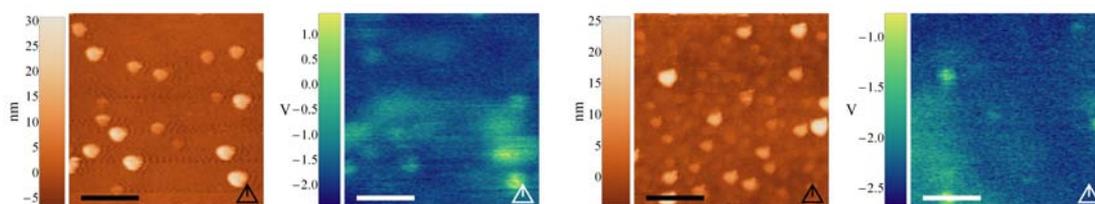
Abbildung 8.4: Vergleich zwischen Fluoreszenz-Aufnahmen an Crimson-Beads auf Glas und auf einem 50 nm dicken Goldfilm. Messung mit einer mit Gold beschichteten Tetraedersonde. Verwendete Sonde: TAUb11. Skalierungsbalken: 300 nm.



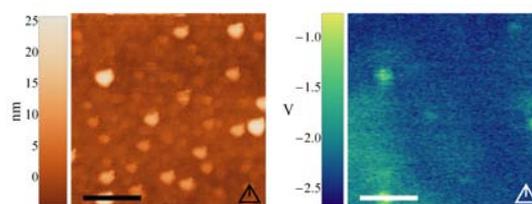
(a) Crimson auf Glas



(b) Crimson auf Gold



(c) Yellow-Green auf Glas



(d) Yellow-Green auf Gold

Abbildung 8.5: Präparation auf Glas und auf einem 50 nm dicken Goldfilm vermessen mit einer mit Aluminium beschichteten Tetraedersonde. Verwendete Sonde: TAIF19. Skalierungsbalken: 300 nm.

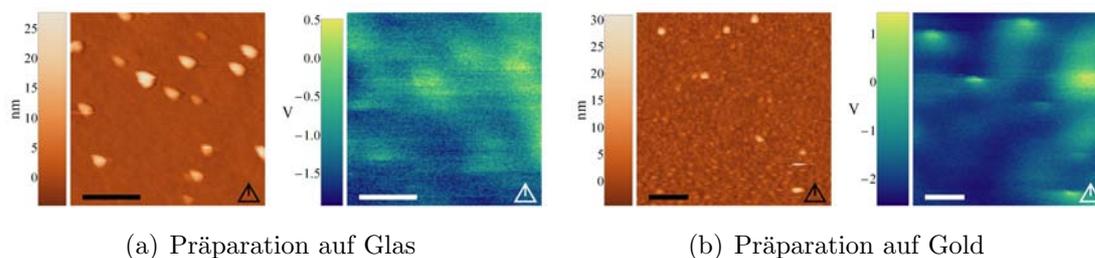


Abbildung 8.6: Messung der Fluoreszenz mit einem unbeschichteten Glasfragment als Sonde. Verwendete Sonde: Glas 16. Skalierungsbalken: 300 nm.

sonde vorgenommen (Abb. 8.5). Diese konnte auch bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_0 = 496$ nm zur Fluoreszenzmessung an Yellow-Green-Beads eingesetzt werden. Bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm zeigten die Messungen insgesamt keine deutlichen Unterschiede zu Messungen mit einer Gold beschichteten Tetraedersonde. Bei Präparationen auf Glas trat, wie bei einer mit Gold beschichteten Sonde auch, häufig der Fall ein, dass die Beads während des Rasterns gebleicht wurden. Dies ist in Abb. 8.5(a) deutlich an der scharfen Unterkante im Fluoreszenzbild zu erkennen. Der Test zum Einfluss der Oberflächenplasmonen bei einer Anregungswellenlänge von 496 nm (Abb. 8.5(d)) zeigt keine besonderen Auffälligkeiten. Durch den äußerst schwach erkennbaren Ring um den großen Bead oben rechts, könnte man jedoch vermuten, dass dieses Bild eher den Messungen auf Glas gleicht (vergl. Abb. 8.4(a) rechts).

Um den Einfluss des Goldfilms unabhängig von der speziellen Metallbeschichtung der Sonde zu testen, wurden die in Abb. 8.6 dargestellten Messungen mit einem unbeschichteten Glasfragment durchgeführt. Hier zeigte sich eine deutliche Verbesserung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses bei Messungen auf einem Goldfilm im Vergleich zu denen auf einem unbeschichteten Deckglas. Betrachtet man die AFM-Aufnahmen, so ist erwartungsgemäß eine leicht erhöhte Topographie-Auflösung im Vergleich zu den beschichteten Sonden zu erkennen. Allerdings ist das Fluoreszenz-Signal sowohl auf Glas als auch auf Gold deutlich schlechter aufgelöst als die zugehörige Bead-Topographie. Daher lässt sich auch aus den Fluoreszenzmessungen auf Goldfilmen folgern, so wie es sich bereits in Abschnitt 6.4 ergeben hat, dass die hohe Auflösung der Tetraedersonde durch ihre Metallbeschichtung und die damit verbundenen Kantenplasmonen erzeugt wird.

Auch das bereits in Abschnitt 6.4 beschriebene Verhalten der Beads, dass sie bei Berührung der Tetraedersonden-Flächen zu leuchten beginnen, ist besonders gut bei Messungen an Beads gelungen, die auf einem 50 nm dicken Goldfilm präpariert wurden (Abb. 8.7).

Abschließend kann man festhalten, dass eine Verbesserung der Auflösung und des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses mit Hilfe der fluoreszierenden Beads nicht eindeutig quantifiziert werden konnte, da die verwendeten Beads selber schon un-

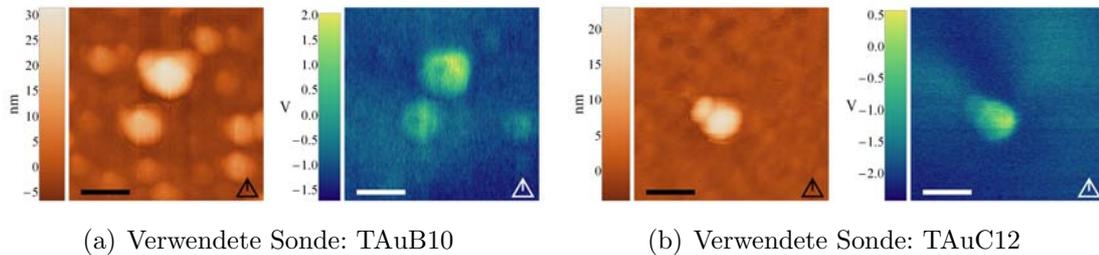


Abbildung 8.7: Messung der Fluoreszenz von auf einem 50 nm dicken Goldfilm befindlichen Crimson-Beads mit Gold beschichteten Tetraedersonden. Man erkennt hier deutlich, dass, erst wenn die Sonde den Bead berührt, dieser zu stärkerer Fluoreszenz angeregt wird. Skalierungsbalken: 100 nm.

terschiedliche Fluoreszenz zeigen. Jedoch kann man mit Sicherheit sagen, dass die Messungen auf einem Goldfilm in beiden Punkten nicht schlechter waren, tendenziell sogar etwas besser, als auf einem unbeschichteten Deckglas.

8.2 Messungen an biologischen Objekten

Viele Untersuchungen zur Struktur photosynthetischer Membranen und Ihrer Komponenten sind durchgeführt worden und haben zur Strukturaufklärung der Komponenten des photosynthetischen Apparats mit atomarer Auflösung geführt [89, 90]. Details der Anordnung der Komponenten in Membranen aus Pflanzen oder Algen sind vor allem durch elektronenmikroskopische und in letzter Zeit auch kraftmikroskopische Untersuchungen bekannt [91, 92]. Informationen über optische Substrukturen unterhalb der Wellenlänge fehlen jedoch bisher vollständig. In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen mit der Fluoreszenz-Nahfeldmikroskopie zunächst den Lichtsammel-Komplex II oder auch Antennen-Komplex II (engl. Light-Harvesting-Complex II, kurz LHCI) der höheren Pflanzen abzubilden und anschließend die optische Feinstruktur der kompletten Thylakoid-Membran zu untersuchen.

Diese Membran befindet sich kompliziert gefaltet in einem in Abb. 8.8(a) gezeigten Chloroplasten. In ihr sind die für die Photosynthese benötigten Moleküle, wie z. B. die Photosysteme I und II sowie die dazugehörigen Antennenkomplexe, enthalten (zur Photosynthese siehe z. B. [93]). Abb. 8.8(a) zeigt die Substruktur eines LHCI-Trimers, die durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie an zweidimensionalen LHCI-Trimer Kristallen mit einer Auflösung von 0.34 nm von Kühlbrandt et al. [90] bestimmt wurde. Das Trimer besteht aus drei Monomeren, in denen jeweils 12 in einem Ring angeordnete Chlorophyll-Moleküle enthalten sind. Es besitzt einen Durchmesser von etwa 8 nm und eine Höhe von 4.8 nm [94, 95]. Bei Tieftemperatur-Untersuchungen von Tietz [96] hat sich gezeigt, dass diese 12 Farbstoffe so stark gekoppelt sind, dass sie gemeinsam bleichen, während die drei Monomere dies unabhängig voneinander tun.

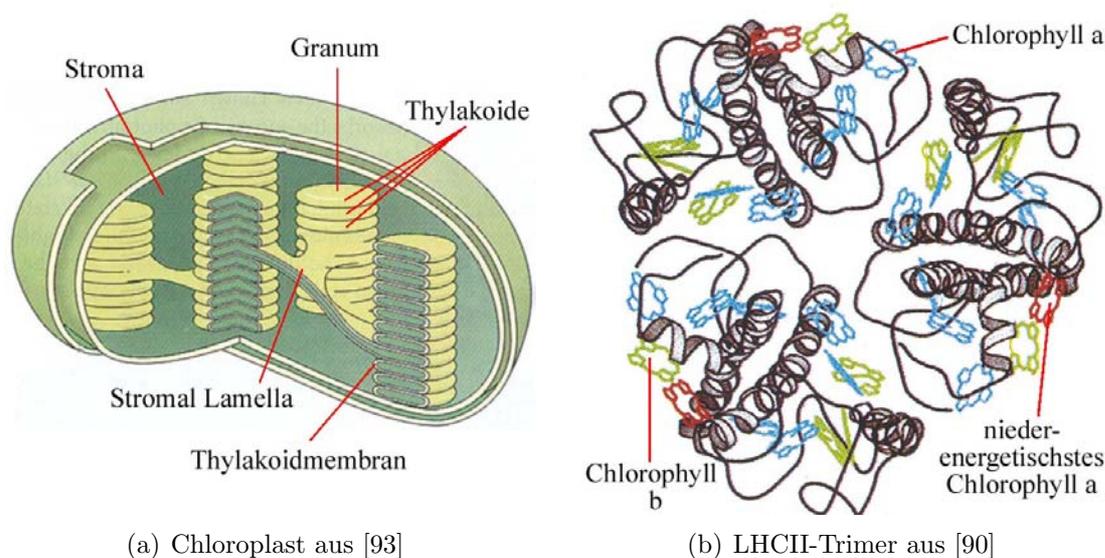


Abbildung 8.8: Die in dieser Arbeit untersuchten biologischen Objekte sind die Thylakoid-Membran und der Lichtsammelkomplex LHCII. Beschriftungen hinzugefügt durch den Autor.

Die in den jeweils passenden Detergentien gelösten Thylakoid-Membranen bzw. LHCII wurden durch das von Kirchhoff et al. [97] bzw. [98] beschriebene Verfahren aus der Spinatpflanze (*Spinacea oleracea* var. polka) gewonnen. Um später eine passende Belegungsdichte zu erhalten, wurden kurz vor der Präparation jeweils Verdünnungsreihen der Lösungen mit destilliertem Wasser angelegt.

Zur Präparation der LHCII bzw. der Thylakoid-Membran auf einem Deckglas, muss dieses, wie in Abschn. 7.2.1 beschrieben, durch Beschichtung mit Polyethylenimin (PEI) positiv geladen werden, so dass ein elektrostatisches Anbinden sowohl der an den Endflächen negativ geladenen LHCII-Trimere als auch der Thylakoid-Membran ermöglicht wird. Um dies bei einem Goldfilm zu erreichen, muss dieser, wie oben bei der Präparation der Beads beschrieben (Abb. 8.3), mit Mercaptoethylamin beschichtet werden, dessen positive Aminogruppe das elektrostatische Anbinden ermöglicht.

Auf die so präparierten Oberflächen wurde dann ein Tropfen der LHCII- bzw. der Membran-Lösung gegeben. Nach 20 Minuten Einwirkzeit wurde das Deckglas gespült und mit Stickstoff getrocknet. Danach wurde die Belegungsdichte mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops kontrolliert. Hierbei zeigte sich, dass bei Präparationen, die ohne vorherige Mercaptoethylamin-Beschichtung des Goldfilms durchgeführt wurden, keine Objekte aus den jeweiligen Lösungen auf der Goldoberfläche haften blieben.

Hier sei darauf hingewiesen, dass die Beschichtung mit Mercaptoethylamin auch mit Silber funktionieren sollte, da sich auch dort Thiol-Bindungen ausbilden können. Dies ist vor allem dann von Interesse, wenn kürzere Wellenlänge zur Untersuchung der biologischen Objekte eingesetzt werden.

8.2.1 Antennenkomplex LHCII der höheren Pflanzen

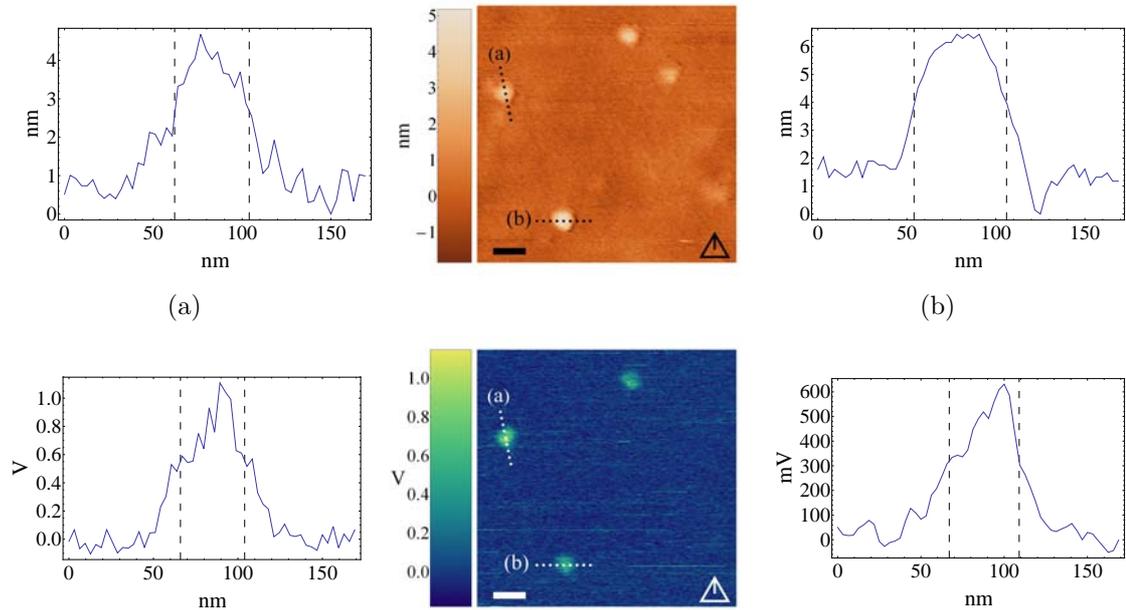
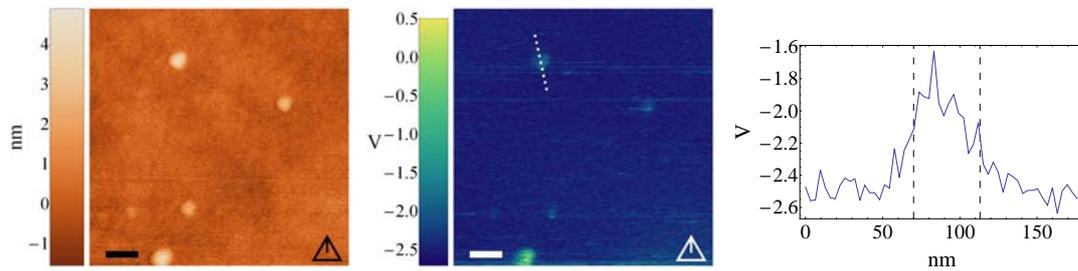


Abbildung 8.9: Die Höhe der LHCII-Trimere beträgt etwa 5 nm. Diese befinden sich auf einem 20 nm dicken Goldfilm. Abstände der gestrichelten Linien in den jeweiligen Profilen: (a) Topographie: 42 nm, Fluoreszenz: 38 nm. (b) Topographie: 52 nm, Fluoreszenz: 42 nm. Benutzte Sonde: TAlF19. Skalierungsbalken: 100 nm.

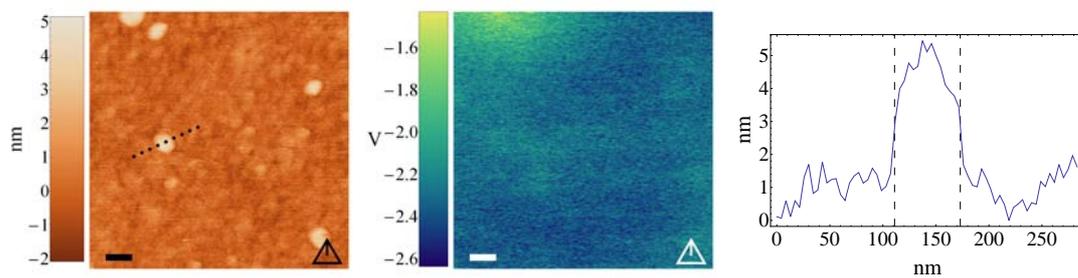
Zuerst wird der Lichtsammel-Komplex LHCII der höheren Pflanzen untersucht. Ziel ist es zu klären, unter welchen Umständen nahfeldmikroskopische Messungen an diesem mit einer hohen Auflösung und einem ausreichenden Signal-zu-Rauschen-Verhältnis möglich sind.

Abb. 8.9 zeigt eine typische Fluoreszenz-Messung an LHCII-Trimern, die sich auf einem 20 nm dicken Goldfilm befinden. Die LHCII erscheinen im Topographie-Bild erwartungsgemäß mit einer Höhe von etwa 5 nm. Ihre laterale Ausdehnung ist hingegen etwas größer als erwartet. Dies kann einerseits mit der schlechten Topographie-Auflösung der Tetraedersonde zusammenhängen, andererseits aber auch damit, dass einige Trimere flache Aggregate gebildet haben könnten. Unabhängig davon kann man den gezeigten Schnitten entnehmen, dass die optische Auflösung geringfügig besser ist als die zugehörige topographische Auflösung. Hier liegt das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis bei etwa 1.3.

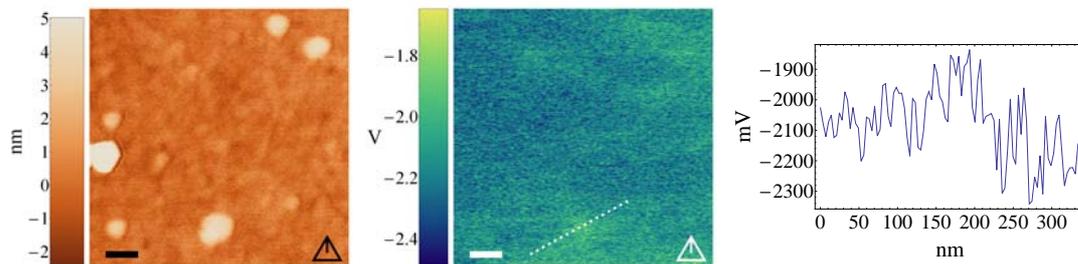
Um den Einfluss des Goldfilms zu verdeutlichen, wurde die in Abb. 8.10 dargestellte chronologische Messreihe aufgenommen. Dazu wurden Proben aus derselben LHCII-Lösung einmal auf Glas und einmal auf einem 20 nm dicken Goldfilm präpariert. Anschließend wurden diese mit derselben Sonde untersucht, wobei die Einkopplung in die Sonde in den dargestellten Messungen unverändert beibehalten wurde. Die erste Messung auf einem Goldfilm (Abb. 8.10(a)) zeigt LHCII-Trimere,



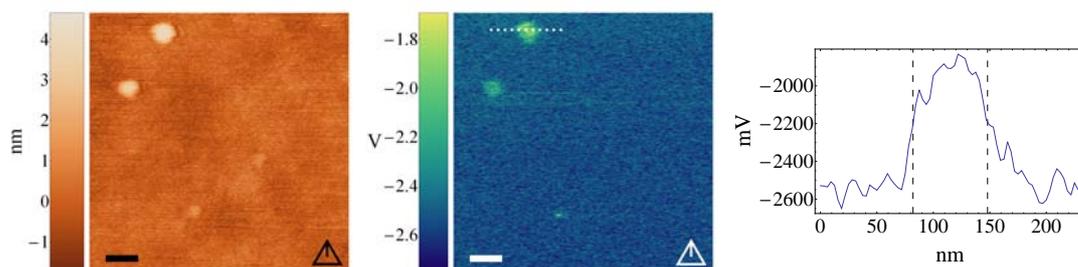
(a) Messung auf einem Goldfilm. Abstand der gestrichelten Linien im Profil: 43 nm.



(b) Messung auf Glas. Abstand der gestrichelten Linien im Topographie-Profil: 62 nm.



(c) Messung auf Glas



(d) Messung auf einem Goldfilm. Abstand der gestrichelten Linien im Profil: 66 nm.

Abbildung 8.10: LHCII-Trimere auf Gold/Glas/Glas/Gold in chronologischer Reihenfolge. Die Höhe der LHCII-Trimere beträgt etwa 5 nm. Die gepunkteten Linien geben die Position der jeweils rechts gezeigten Profile an. Benutzte Sonde: TAIF19. Skalierungsbalken: 100 nm.

die aufgrund ihrer Höhe von etwa 4.8 nm im Topographie-Bild identifiziert werden können. Im Fluoreszenzbild sind diese LHCII mit einer optischen Auflösung zu erkennen, die etwa derjenigen im AFM-Bild entspricht. Bei der folgenden Untersuchung der auf Glas präparierten Antennenkomplexe sind diese wie zuvor auch eindeutig im AFM-Bild zu sehen, jedoch ist in der Fluoreszenz-Aufnahme nur ein diffuses Leuchten zu erkennen (Abb. 8.10(b) und (c)), das allerdings immer noch weit über der Fluoreszenz eines reinen Deckglases liegt. D. h. die LHCII-Trimere werden zwar zur Fluoreszenz angeregt, reagieren aber nicht besonders gut auf das konzentrierte Nahfeld dieser Tetraedersonde. Nach mehreren Messungen an den auf Glas präparierten Proben, wurden erneut die auf dem Goldfilm befindlichen Antennenkomplexe untersucht, um auszuschließen, dass die Sonde beim Probenwechsel beschädigt wurde. Diese Messung (Abb. 8.10(d)) zeigte dann wieder eine gut erkennbare Fluoreszenz der LHCII-Trimere.

Man beachte zusätzlich im unteren Bildteil von Abb. 8.10(d) das etwa 2 nm hohe Objekt, das einem LHCII Monomer entsprechen könnte. Dieses erscheint im Fluoreszenzbild gemäß seiner Größe deutlich kleiner ($\varnothing \approx 15$ nm) und deutet damit auf das hohe Auflösungsvermögen der Tetraedersonde hin, wenn Objekte untersucht werden, die ausreichend flach sind, so dass nur das konzentrierte Nahfeld unterhalb des Sondenendes genutzt wird.

8.2.2 Thylakoid-Membran

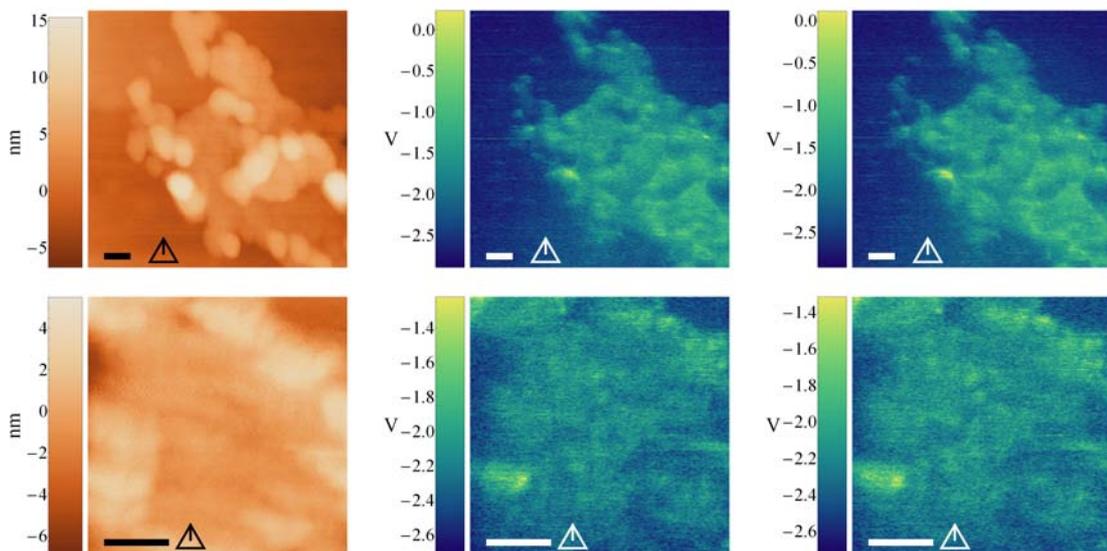


Abbildung 8.11: Topographie (links) und Fluoreszenz-Aufnahmen beim Vorwärts- bzw. Rückwärts-Scan. Verwendete Sonden: TAIE17 (obere Reihe), TAuH22 (untere Reihe). Skalierungsbalken: 100 nm.

Abb. 8.11 zeigt die Aufnahmen an einer Thylakoid-Membran. Dabei wurde die Fluoreszenz sowohl beim Vorwärts- als auch beim Rückwärts-Scan aufgenom-

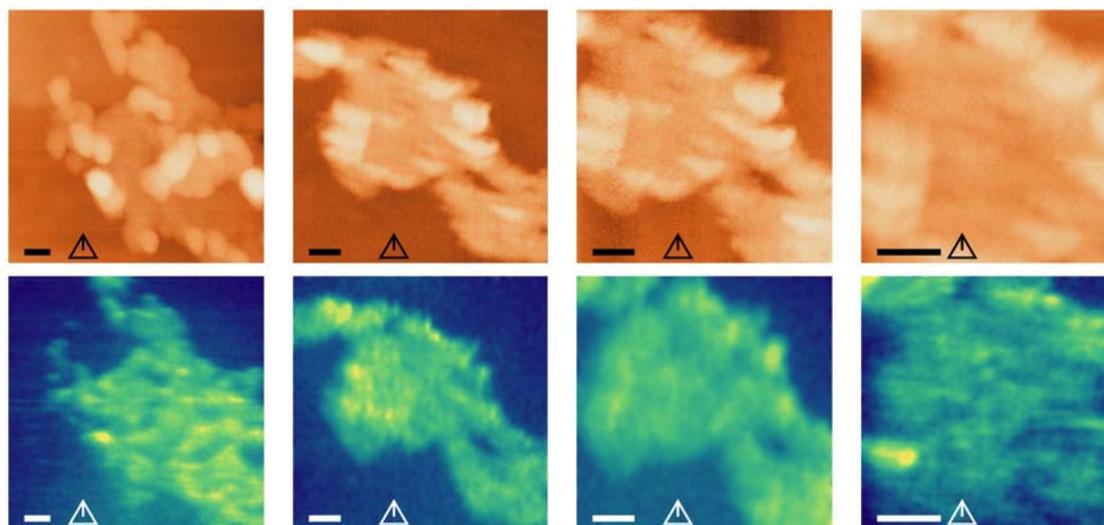


Abbildung 8.12: Aus beiden Scanrichtungen kombinierte Fluoreszenz-Bilder. Die rechten drei Bilder sind mit zunehmender Vergrößerung an derselben Membran aufgenommen worden. Verwendete Sonden: TAlE17 (linke Spalte), TAUH22 (restliche Spalten). Skalierungsbalken: 100 nm.

men. Aus den Topographie-Aufnahmen lässt sich die Höhe der untersten Stufe zu etwa 5 nm bestimmen, die damit im Bereich der in Abb. 8.13 gezeigten Stufenhöhe von etwa 6 nm einer nicht-gestapelten Membran [97] liegt, so dass man davon ausgehen kann, dass es sich hier tatsächlich um ein Stück Thylakoid-Membran handelt. Im optischen Bild sieht man, dass Fluoreszenz nur dort auftritt, wo sich die Membran befindet, wobei die Membrankanten optisch gut abgebildet werden. In diesen Fluoreszenz-Bildern lassen sich bereits Bereiche erhöhter Intensität ausmachen. Um das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verbessern, wurden beide Scanrichtungen addiert und das Summenbild mit einem Gaußfilter bearbeitet. Dieser gewichtet jeden Bildpixel mit einer Gaußfunktion, die eine Halbwertsbreite von 5 Pixeln besitzt. Die so bearbeiteten Bilder sind in Abb. 8.12 dargestellt.

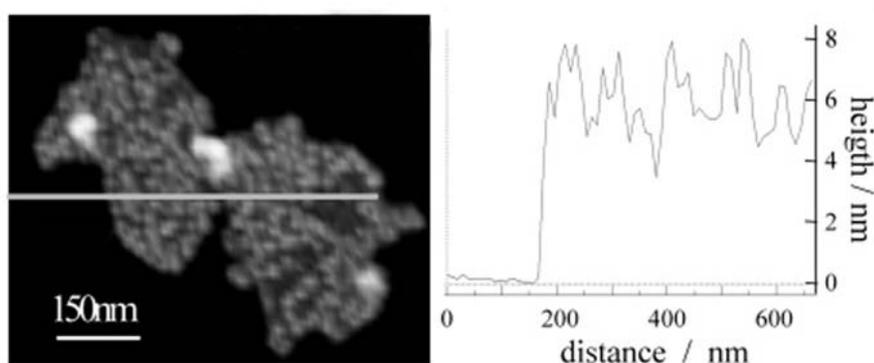


Abbildung 8.13: AFM Aufnahmen an einer nicht gestapelten Thylakoid-Membran. Der graue Balken im linken Bild gibt die Position des rechts gezeigten Profils an. Entnommen aus [97].

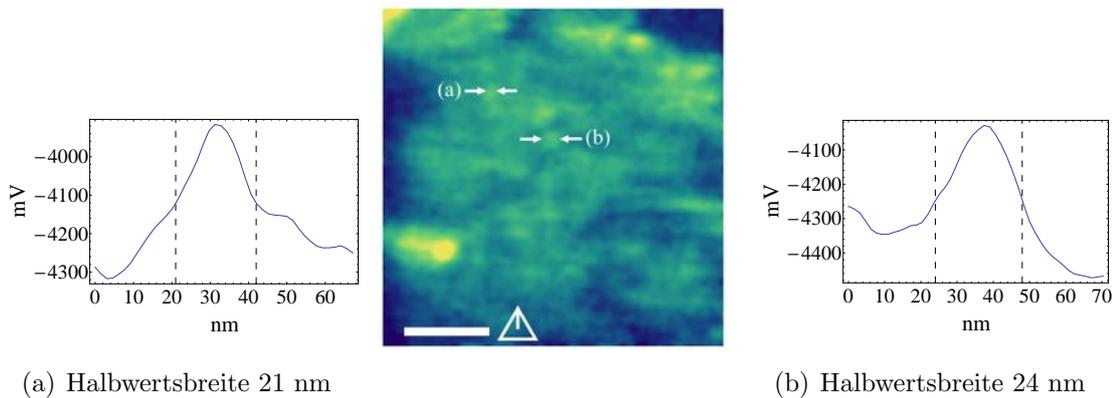


Abbildung 8.14: Fluoreszenzaufnahme an einer Thylakoid-Membran. Die Werte der Skala ergeben sich durch die Addition des Vorwärts- und des Rückwärtsscans. Verwendete Sonde: T AuH22. Skalierungsbalken: 100 nm.

Vergleicht man die optischen Fluoreszenz-Aufnahmen in Abb. 8.12, dabei insbesondere die im rechten Bild dargestellte höchste Vergrößerung, mit der AFM-Aufnahme in Abb. 8.13 von Kirchhoff et al. [97], so sind in beiden ähnliche Strukturen zu erkennen: Es finden sich eine Verteilung etwa 20 nm großer Flecken sowie Kanal-ähnliche Strukturen. Leider ist das mit den Tetraedersonden aufgenommene Topographie-Bild nicht so hoch aufgelöst, dass, wie in Abb. 8.13, eine Identifizierung des Photosystem II-Superkomplexes aufgrund der Objekthöhe vorgenommen werden kann. Es zeigt sich auch, dass nicht alle Intensitätsvariationen mit topographischen Strukturen übereinstimmen, so dass topographische Artefakte höchstwahrscheinlich ausgeschlossen werden können.

In Abb. 8.14 sind zur Verdeutlichung der optischen Auflösung zwei Profile gezeigt. Die Halbwertsbreite liegt bei etwa 20 nm und demonstriert somit eine ausreichende Auflösung, um photosynthetische Membranen zu untersuchen. Hilfreich dabei ist auch, dass die Membran-Komponenten nur wenige Nanometer aus der Membran herausragen und somit nur das gut konzentrierte Feld unterhalb der Tetraedersonde zur Abbildung genutzt wird.

8.3 Zusammenfassung

Noch deutlicher als die Messungen von Beads auf Glas in Abschnitt 6.4 haben die Messungen an den auf einem Goldfilm präparierten Beads in Abschnitt 8.1 gezeigt, dass die ganze Tetraedersonde in Nahfelder eingehüllt ist, die vermutlich durch die an allen Flächen angeregten Oberflächenplasmonen entstehen. Dies ist deutlich daran zu erkennen, dass die Fluoreszenzbilder mit der Topographie stark korreliert sind, d. h. erst wenn die Sonde einen Bead berührt, zeigt dieser deutliche Fluoreszenz. Dies bedeutet aber auch, dass an kleineren und flacheren Objekten deutlich bessere Auflösungen zu erwarten sind, was sich bei den Messungen an den Antennenkomplexen und an der Thylakoid-Membran in Abschnitt 8.2 mit op-

tischen Auflösungen um und sogar unter 20 nm gezeigt hat.

Der Einfluss des Goldfilms war besonders gut bei den Fluoreszenz-Messungen an LHCII-Komplexen in Abschnitt 8.2.1 zu erkennen: Bei auf Glas präparierten LHCII trat kaum eine lokalisierte Fluoreszenz an der Position des jeweiligen Antennenkomplexes auf. Befanden sich die LHCII jedoch auf einem 20 nm dicken Goldfilm trat Fluoreszenz exakt nur dort auf, wo auch ein LHCII im Topographie-Bild zu erkennen war. Auch hier ist, wie im Fall der Beads, eine starke Korrelation zwischen Topographie und Fluoreszenz zu erkennen.

In Abschnitt 8.2.2 zeigte sich, dass die Tetraedersonde in Kombination mit auf einem Goldfilm präparierten Membranen in der Lage ist, optische Auflösungen um die 20 nm bei Fluoreszenzmessungen zu erreichen. Damit ist der Grundstein zur hochaufgelösten Untersuchung der optischen Eigenschaften photosynthetischer Membranen gelegt. Durch die Wahl passender Wellenlängen können nun die Komponenten der Membran identifiziert werden. Der bisherige Aufbau erlaubt die Erstellung von Anregungskarten, während mit Hilfe des im Aufbau befindlichen PSTM's¹ Emissionskarten erstellt werden können.

Die durch die Goldfilme erreichte Verbesserung bei Fluoreszenz Messungen wird vermutlich durch die Ankopplung der emittierenden Moleküle an die strahlenden Oberflächenplasmonen an der Luft-Gold-Grenzfläche erreicht. Um aber auch die Plasmonen an der Glas-Gold-Grenzfläche nutzen zu können, wurden Versuche unternommen die fluoreszierenden Objekte auf die Strukturen aus Abschnitt 7.2.2 aufzubringen. Dies hätte den Vorteil, dass die angeregten Gold-Glas-Oberflächenplasmonen an den Kanten abgestrahlt würden und dieses Licht mit einem Detektor aufgesammelt werden könnte. Diese Experimente scheiterten aber bisher daran, dass sich die Diskstrukturen bei weiterer Behandlung mit den Präparat-Lösungen zum größten Teil vom Substrat gelöst haben.

¹ Beim Photon-Scanning-Tunneling-Microscop erfolgt die Anregung der Probe durch Fernfeldlicht und die Sonde wird zur Detektion der Nahfelder eingesetzt

Kapitel 9

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Oberflächen- und Kantenplasmonen und ihr Bezug zur Nahfeldmikroskopie mit der Tetraedersonde untersucht.

Der **Anregungsmechanismus der Tetraedersonde** wurde unter dem Gesichtspunkt der Oberflächen- und Kantenplasmonen weiter aufgeklärt. Dabei hat sich gezeigt, dass gerade das Kantenplasmon eine entscheidende Rolle bei der Anregung der Tetraedersonde spielt. Dieses propagiert entlang der Kante, in die der anregende Laserstrahl unter einem geeigneten Winkel eingestrahlt wird. Dies ist die sogenannte Kante K1. Da das Kantenplasmon keinen Cutoff besitzt, wie beispielsweise Wellenleitermoden im Inneren des Metall-beschichteten Glaskörpers einer Nahfeldsonde, kann es die über den Laserstrahl in die Sonde eingekoppelte Lichtleistung bis hinunter zum Sondenende transportieren. Das Kantenplasmon selbst wird dabei direkt durch den einfallenden Gaußschen Strahl und durch parallel zur Kante K1 propagierende Wellenleitermoden im Glaskörper angeregt. Aufgrund dieses auf Kantenplasmonen basierenden Anregungsmechanismus, muss die Tetraedersonde mit einem Metall beschichtet werden, das bei der jeweils eingesetzten Wellenlänge Kantenplasmonen unterstützt: Hier wurden mit 15–20 nm Aluminium beschichtete Tetraedersonden erfolgreich bei einigen Anregungswellenlängen im Bereich von 488 nm bis 635 nm eingesetzt. Die mit 50 nm Gold beschichteten Tetraedersonden hingegen zeigten nur bei Anregung mit 633 nm bzw. 635 nm hochauflöste Fluoreszenz- bzw. SNOM-Aufnahmen. Die Wellenlänge des Kantenplasmons an einer 90°-Goldkante konnte durch numerische Berechnungen bei einer Vakuum - Wellenlänge von 633 nm zu 553 nm bestimmt werden. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass man die Goldfilmdicke auf einer Glaskante bis auf etwa 25 nm reduzieren kann, ohne dass dies Einfluss auf die Kantenplasmon-Wellenlänge hat. Numerische Berechnungen der Tetraedersonde zeigen, dass das Kantenplasmon am Sondenende derart reflektiert wird, dass die elektrische Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung entlang der Kante ein Maximum besitzt.

Dies führt zur **Approximation der Tetraedersonde** durch einen Dipol mit komplexem Dipolmoment, dessen Ellipse in der durch die Kante K1 und die Symmetrieachse des Tetraeders aufgespannten Ebene liegt. Die hier durchgeführten

Experimente haben gezeigt, dass die große Hauptachse dieser Ellipse einen Winkel zwischen 45° und 90° mit der Oberfläche einschließt, wenn die Kante K1 eine 45° -Neigung zur Oberfläche besitzt. Ein wesentliches Merkmal des Dipolmodells besteht darin, dass die Amplitude bei einer Änderung der Umgebung konstant bleibt, nicht aber die Leistung; d. h. die Tetraedersonde lässt sich bei den hier untersuchten Proben durch einen Dipol mit konstantem Dipolmoment und nicht durch einen Dipol konstanter Leistung beschreiben.

Oberflächenplasmonen kurzer Wellenlänge, die an ausgedehnten Metallfilmen auf einem Glassubstrat nicht in das Glas abstrahlen (**nicht-strahlende Oberflächenplasmonen**), wurden mit Hilfe der Nahfeldmikroskopie nachgewiesen. Dies war durch die Untersuchung stehender Wellen möglich, die durch Reflexion an Kanten von Metallstrukturen entstehen. Sowohl an Löchern in Goldfilmen als auch in Golddisks zeigten sich Strukturen, die im Bereich der entsprechenden Wellenlängen der nicht-strahlenden Oberflächenplasmonen an der Gold-Glas-Grenzfläche liegen. Insbesondere bei den Golddisks zeigte sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen Wellenlängen mit den berechneten Wellenlängen der Gold-Glas-Oberflächenplasmonen an dünnen Goldfilmen in einem Luft-Gold-Glas-Schichtsystem. Zusätzlich ergaben die Messungen, dass Oberflächenplasmonen bei Reflexion an Kanten dort ein Maximum des elektrischen Feldes besitzen. Mit Hilfe der durch Reflexion entstehenden stehenden Wellen konnten auch Kantenplasmonen direkt beobachtet werden, die sich an Kanten von in Polymer eingebetteten Goldstrukturen bilden.

In dieser Arbeit wurden erste **Fluoreszenzmessungen** mit der Tetraedersonde erfolgreich durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Tetraedersonde zur Vermessung von Komponenten des Photosynthese-Apparats geeignet ist, wenn diese auf einem Goldfilm präpariert werden. So war es möglich eine optische Auflösung von 20 nm an Thylakoid-Membranen zu erreichen, die den Strukturgrößen entsprechen, die auch Untersuchungen mit einem AFM liefern. Damit wurde bereits der erste Grundstein zur optischen Nanoskopie der natürlichen Thylakoid-Membran und dem darin auftretenden Energietransfer gelegt.

Literaturverzeichnis

- [1] MAXWELL, JAMES CLERK: *Treatise on Electricity and Magnetism*. Dover, New York, 1954. 2 Bände, Nachdruck der 3. Auflage aus dem Jahr 1891.
- [2] HERTZ, HEINRICH: 11. *Ueber Strahlen elektrischer Kraft*. Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. v. 13. Dez. 1888. Wiedemanns Ann. 36, p. 769.
- [3] ZENNECK, JONATHAN. Ann. Phys., 23:846, 1907.
- [4] RITCHIE, R. H.: *Plasma losses by fast electrons in thin films*. Phys. Rev., 106:874–881, 1957.
- [5] OTTO, A.: *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*. Z. Phys., 216:398–410, 1968.
- [6] KRETSCHMANN, E. Z. Phys., 241:313, 1971.
- [7] SHERMAN, P. G. and M. R. PHILPOTT: *Reflection of light from monomolecular layers on metal surfaces*. J. Chem. Phys., 88(4):1729–1735, February 1978.
- [8] POCKRAND, I., J. D. SWALEN, R. SANTO, A. BRILLANTE, and M. R. PHILPOTT: *Optical properties of organic dye monolayers by surface plasmon spectroscopy*. J. Chem. Phys., 89(9):4001–4011, November 1978.
- [9] WANG, S., S. BOUSSAAD, and N. J. TAOA: *Surface plasmon resonance enhanced optical absorption spectroscopy for studying molecular adsorbates*. Rev. Sci. Instrum., 72(7):3055–3060, July 2001.
- [10] KNEIPP, KATRIN, HARALD KNEIPP, and MARTIN MOSKOVITZ (editors): volume 103 of *Topics in Applied Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [11] KIM, JIN TAE, JUNG JIN JU, SUNTAK PARK, MIN SU KIM, SEUNG KOO PARK, and MYUNG-HYUN LEE: *Chip-to-chip optical interconnect using gold long-range surface plasmon polariton waveguides*. Phys. Rev. Lett., 16(17):13133–13138, August 2008.
- [12] I. CSURGAY ÁRPÁD and WOLFGANG POROD: *Surface plasmon waves in nanoelectronic circuits*. Int. J. Circ. Theor. Appl., 32:339–361, May 2004.

- [13] NOVIKOV, I. V. and A. A. MARADUDIN: *Channel polaritons*. Phys. Rev. B., 66:03540–3–1–03540–3–13, 2002.
- [14] GRAMOTNEV, D. K. and D. F. P. PILE: *Single-mode subwavelength waveguide with channel plasmon-polaritons in triangular grooves on a metal surface*. Appl. Phys. Lett., 85(26), December 2004.
- [15] BERINI, PIERRE: *Plasmon-polariton guided by thin lossy metal films of finite width: Bound modes of asymmetric structures*. Phys. Rev. B, 63:125417, March 2001.
- [16] LAMPRECHT, B., J. R. KRENN, G. SCHIDER, H. DITLBACHER, M. SALERNO, N. FELIDJ, A. LEITNER, F. R. AUSSENEGG, and J. C. WEEBER: *Surface plasmon propagation in microscale metal stripes*. Appl. Phys. Lett., 79(1):51–53, July 2001.
- [17] PILE, D. F. P., T. OGAWA, D. K. GRAMOTNEV, T. OKAMOTO, M. HARAGUCHI, M. FUKUI, and S. MATSUO: *Theoretical and experimental investigation of strongly localized plasmons on triangular metal wedges for subwavelength waveguiding*. Appl. Phys. Lett., 87:061106, August 2005.
- [18] YAN, MIN and MIN QIU: *Guided plasmon polariton at 2d metal corners*. J. Opt. Soc. Am. B, 24(9):2333–2342, September 2007.
- [19] MORENO, E., S. G. RODRIGO, S. I. BOZHEVOLNYI, L. MARTIN MORENO, and F. J. GARCIA-VIDAL: *Guiding and focusing of electromagnetic fields with wedge plasmon polaritons*. Phys. Rev. Lett., 100:023901–1–4, January 2008.
- [20] BOLTASSEVA, ALEXANDRA, VALENTYN S. VOLKOV, RASMUS B. NIELSEN, ESTEBAN MORENO, SERGIO G. RODRIGO, and SERGEY I. BOZHEVOLNYI: *Triangular metal wedges for subwavelength plasmon-polariton guiding at telecom wavelengths*. Optics Express, 16(8):5252–5260, April 2008.
- [21] YATSUI, T., M. KOUROGI, and M. OHTSU: *Plasmon waveguide for optical far/near-field conversion*. Appl. Phys. Lett., 79(27):2333–2342, December 2001.
- [22] WEEBER, J.-C., A. DEREUX, CH. GIRARD, J. R. KRENN, and J.-P. GOUDONNET: *Plasmon polaritons of metallic nanowires for controlling sub-micron propagation of light*. Phys. Rev. B, 60(12):9061–9068, 1999.
- [23] KOTTMANN, J. P., O. J. F. MARTIN, D. R. SMITH, and S. SCHULTZ: *Dramatic localized electromagnetic enhancement in plasmon resonant nanowires*. Chem. Phys. Lett., 341(17):1–6, 2001.

- [24] QUINTEN, M., A. LEITNER, J. R. KRENN, and F. R. AUSSENEGG: *Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles*. Opt. Lett., 23(17):1331–1333, September 1998.
- [25] MAIER, STEFAN A., PIETER G. KIK und HARRY A. ATWATER: *Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss*. Appl. Phys. Lett., 81(9):1714–1718, August 2002.
- [26] BOZHEVOLNYI, S., V. S. VOLKOV, E. DEVAUX, JEAN-YVES LALUET, and T. W. EBBESEN: *Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators*. Nature, 440:508–510, 2006.
- [27] BOZHEVOLNYI, S., V. S. VOLKOV, E. DEVAUX, JEAN-YVES LALUET, and T. W. EBBESEN: *Channelling surface plasmons*. Appl. Phys. A, 89:225–231, June 2007.
- [28] SYNGE, E. H.: *A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region*. Philos. Mag., 6:356–362, 1928.
- [29] SYNGE, E. H.: *An application of piezo-electricity to microscopy*. Philos. Mag., 13:297–300, 1932.
- [30] POHL, D. W., W. DENK, and M. LANZ: *Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett., 44(7):651–653, 1984.
- [31] FISCHER, U. CH.: *Optical characteristics of 0.1 μm circular apertures in a metal film as light sources for scanning ultramicroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 3(1):386–390, January 1985.
- [32] BINNIG, G., H. ROHRER, CH. GERBER, and E. WEIBEL: *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett., 40(2):178–180, January 1982.
- [33] BINNIG, G., C. F. QUATE, and CH. GERBER: *Atomic force microscopy*. Phys. Rev. Lett., 56(6):930–933, March 1986.
- [34] JERSCH, J., T. MALETZKY, and H. FUCHS: *Interface circuits for quartz crystal sensors in scanning probe microscopy applications*. Rev. Sci. Instr., 77:083701, 2006.
- [35] FISCHER, U. C.: *The tetrahedral tip as a probe for scanning near-field optical microscopy*. In POHL, D. W. and D. COURJON (editors): *Near-Field Optics*, volume 242 of *NATO ASI Series E*, pages 255–262. Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [36] FISCHER, U. C., J. KOGLIN, and H. FUCHS: *The tetrahedral tip as a probe for scanning near-field optical microscopy at 30 nm resolution*. J. Microscopy, 176:231–237, 1994.

- [37] KOGLIN, JÜRGEN: *Optische Nahfeldmikroskopie mit der Tetraedersonde*. Doktorarbeit, Universität Münster, 1996.
- [38] FERBER, JÖRG: *Ein optisches Rasternahfeldmikroskop mit der Tetraedersonde in einer internen Reflexionsanordnung*. Doktorarbeit, Universität Münster, 1998.
- [39] HEIMEL, JÖRG: *Optische Rasternahfeldmikroskopie mit einer Tetraedersonde an molekularen Systemen*. Doktorarbeit, Universität Münster, 2001.
- [40] MAAS, HANS-JÜRGEN: *Optische Nahfeldmikroskopie an Photonischen Nanostrukturen*. Doktorarbeit, Universität Münster, Februar 2001.
- [41] HELL, S. W. and J. WICHMANN. *Opt. Lett.*, 19:780, 1994.
- [42] HELL, S. W. and M. KROUG. *Appl. Phys. B*, 60:780, 1995.
- [43] HELL, S. W., S. JAKOBS, and L. KASTRUP: *Imaging and writing at the nanoscale with focused visible light through saturable optical transitions*. *Appl. Phys. A*, 77:859 – 860, 2003.
- [44] WILLIG, KATRIN I., SILVIO O. RIZZOLI, VOLKER WESTPHAL, REINHARD JAHN und STEFAN W. HELL: *STED microscopy reveals that synaptotagmin remains clustered after synaptic vesicle exocytosis*. *Nature*, 440(13):935–939, April 2006.
- [45] KITTEL, R. J., C. WICHMANN, T. M. RASSE, W. FOUQUET, M. SCHMIDT, A. SCHMID, D. A. WAGH, C. PAWLU, R. R. KELLNER, K. I. WILLIG, S. W. HELL, E. BUCHNER, M. HECKMANN und S. J. SIGRIST: *Bruchpilot Promotes Active Zone Assembly, Ca^{2+} Channel Clustering, and Vesicle Release*. *Science*, 312:1051–1054, Mai 2006.
- [46] NOVOTNY, LUKAS and BERT HECHT: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, first edition, 2006.
- [47] MALETZKY, TOBIAS: *Grundlagen der Fluktuations-Nahfeld-Mikroskopie*. Diplomarbeit, Universität Münster, April 2003.
- [48] JOHNSON, P. B. and R. W. CHRISTY: *Optical constants of the noble metals*. *Phys. Rev. B*, 6(12):4370–4379, 1972.
- [49] PALIK, EDWARD D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Inc., 1985.
- [50] MARTIN, OLIVIER: *A Numerical Green's Function Approach to Investigate Vectorial Field-Matter Interactions*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1994.

- [51] MOLEND, DANIEL: *Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM) with a Triangular Aperture Probe*. Doktorarbeit, Universität Münster, Juni 2006.
- [52] NOLTING, WOLFGANG: *Grundkurs Theoretische Physik 3 Elektrodynamik*. Vieweg, Braunschweig / Wiesbaden, Fünfte verbesserte Auflage, 1997.
- [53] SOMMERFELD, A.: *Partielle Differentialgleichungen der Physik*. Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Braunschweig / Wiesbaden, Zweite unveränderte Auflage, 1947.
- [54] JACKSON, JOHN DAVID: *Klassische Elektrodynamik*. De Gruyter, Berlin; New York, Dritte überarbeitete Auflage, 2002.
- [55] ENDERLEIN, JÖRG: *A theoretical investigation of single-molecule fluorescence detection on thin metallic layers*. Biophysical Journal, 78:2151–2158, 2000.
- [56] DREXHAGE, K. H.: *Influence of a dielectric interface on fluorescent decay time*. J. Lumin., 1,2:693–701, 1970.
- [57] CHANCE, R. R., A. PROCK, and R. SILBEY: *Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces*. Advances in Chemical Physics, 37(7):1–65, July 1978.
- [58] BARNES, W. L.: *Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density*. J. Mod. Opt., 45(4):661–699, June 1998.
- [59] RAETHER, H.: *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Volume 111 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1988.
- [60] BARNES, WILLIAM L., ALAIN DEREUX, and THOMAS W. EBBESEN: *Surface plasmon subwavelength optics*. Nature, 424:824–830, August 2003.
- [61] Persönliche Korrespondenz mit T. Grosjean.
- [62] TANAKA, K., G. W. BURR, T. GROSJEAN, T. MALETZKY, and U.C. FISCHER: *Superfocussing in a metal-coated tetrahedral tip by dimensional reduction of surface- to edge-plasmon modes*. Appl. Phys. B, 93:257–266, 2008.
- [63] BURKE, J. J., G. I. STEGEMAN, and T. TAMIR: *Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films*. Phys. Rev. B, 33(8):5186–5201, April 1986.
- [64] WEDGE, STEPHEN and W. L. BARNES: *Surface plasmon-polariton mediated light emission through thin metal films*. Optics Express, 12(16):3673–3685, August 2004.
- [65] FISCHER, U. C., A. DEREUX, and J.-C. WEEBER: *Controlling light confinement by excitation of localized surface plasmons*. Topics in Applied Physics, 81:49–69, 2001.

- [66] Persönliche Korrespondenz mit G. W. Burr.
- [67] NABER, A.: *The tuning fork as sensor for dynamic force distance control in scanning near-field optical microscopy*. J. Microscopy, 194:307–310, 1999.
- [68] RYCHEN, JÖRG: *Combined Low-Temperature Scanning Probe Microscopy and Magneto-Transport Experiments for the Local Investigation of Mesoscopic Systems*. Doktorarbeit, Swiss Federal Institute of Technology ETH Zürich, 2001.
- [69] NABER, A., H.-J. MAAS, K. RAZAVI, and U. C. FISCHER: *Dynamic force distance control suited to various probes for scanning near-field optical microscopy*. Rev. Sci. Instrum., 70(10):3955–3961, October 1999.
- [70] HÖPPENER, C., D. MOLEND A, H. FUCHS, and A. NABER: *Simultaneous topographical and optical characterization of near-field optical aperture probes by way of imaging fluorescent nanospheres*. Appl. Phys. Lett., 80(8):1331–1333, February 2002.
- [71] MOLEND A, D., G. COLAS DES FRANCS, U. C. FISCHER, N. RAU, and A. NABER: *High resolution mapping of the electric near-field components at a triangular nano-aperture*. Opt. Express, 13(26), 2005.
- [72] NABER, A., D. MOLEND A, U. C. FISCHER, H.-J. MAAS, C. HÖPPENER, N. LU, and H. FUCHS: *Enhanced light confinement in a near-field optical probe with a triangular aperture*. Phys. Rev. Lett., 89(21):210801–1 – 210801–4, 2002.
- [73] TAFLOVE, A. and S. C. HAGNESS: *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method*. Artech House, Boston, third edition, 2005.
- [74] CHRISTENSEN, D. A.: *Analysis of near-field tip patterns including object interaction using finite-difference time-domain calculations*. Ultramicroscopy, 57(2–3):189–195, 1995.
- [75] RODEN, J. A. und S. D. GEDNEY: *Convolution PML (CPML): an efficient FDTD implementation of the CFS-PML for arbitrary media*. Microwave and Optical Technology Letters, 27(5):334–339, 2000.
- [76] TANAKA, KAZUO and MASAHIRO TANAKA: *Simulations of nanometric optical circuits based on surface plasmon polariton gap waveguide*. Appl. Phys. Lett., 82(8), 2003.
- [77] TANAKA, KAZUO, MASAHIRO TANAKA, and TATSUHIKO SUGIYAMA: *Simulation of practical nanometric optical circuits based on surface plasmon polariton gap waveguide*. Optics Express, 13(1):256–266, 2005.
- [78] Persönliche Korrespondenz mit K. Tanaka.

- [79] MAAS, H.-J., A. NABER, H. FUCHS, U. C. FISCHER, J. C. WEEBER, and A. DEREUX: *Imaging of photonic nanopatterns by scanning near-field optical microscopy*. Opt. Soc. Am. B, 19:1295–1300, 2002.
- [80] FISCHER, U. C. and H. P. ZINGSHEIM: *Submicroscopic pattern replication with visible light*. J. Vac. Sci. Technol., 19:881–885, 1981.
- [81] FISCHER, U. C., J. HEIMEL, H.-J. MAAS, M. HARTIG, S. HOEPPENER, and H. FUCHS: *Latex bead projection nanopatterns*. Surf. Interface Anal., 33:75–80, 2002.
- [82] FERBER, J., U. C. FISCHER, N. HAGEDORN, and H. FUCHS: *Internal reflection mode scanning near-field optical microscopy with the tetrahedral tip on metallic samples*. Appl. Phys. A, 69:581–589, 1999.
- [83] SÖNNICHSEN, C., A. C. DUCH, G. STEININGER, M. KOCH, G. VON PLESSEN, and J. FELDMANN: *Launching surface plasmons into nanoholes in metal films*. Appl. Phys. Lett., 72(2):140–142, January 2000.
- [84] RINDZEVICIUS, TOMAS, YURY ALAVERDYAN, BORJA SEPULVEDA, TAVAKOL PAKIZEH, MIKAEL KÄLL, RAINER HILLENBRAND, JAVIER AIZUPURUA, and F. JAVIER GARCÍA DE ABAJO: *Nanohole plasmons in optically thin gold films*. Appl. Phys. Lett., 111(3):1207–1212, January 2007.
- [85] HECHT, H., H. BIELEFELDT, L. NOVOTNY, Y. INOUE, and D. W. POHL: *Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons*. Phys. Rev. Lett., 77(9):1889–1892, August 1996.
- [86] BETHE, H. A.: *Theory of diffraction by small holes*. Phys. Rev., 66:163–184, 1944.
- [87] BOUWKAMP, C. J.: *On bethe's theory of diffraction by small holes*. Philips Res. Rep., 5:321–332, 1950.
- [88] YOKOTA, H., K. SAITO, and T. YANAGIDA: *Single molecule imaging of fluorescently labeled proteins on metal by surface plasmons in aqueous solution*. Phys. Rev. Lett., 80:4606–4609, 1998.
- [89] VACHA, FRANTISEK, LATISLAV BUMBA, DAVID KAFTAN, and MARTIN VACHA: *Microscopy and single molecule detection in photosynthesis*. Micron, 36:483–502, 2005.
- [90] ROGL, H. and W. KÜHLBRANDT. Biochemistry, 38:16214, 1999.
- [91] BAHATYROVA, SVETLANA, RAOUL N. FRESE, C. ALISTAIR SIEBERT, JOHN D. OLSEN, KEES O. VAN DER WERF, RIENK VAN GRONDELLE, ROBERT A. NIEDERMAN, PER A. BULLOUGH, CEES OTTO, and C. NEIL

- HUNTER: *The native architecture of a photosynthetic membrane*. Nature, 430:1058–1062, 2004.
- [92] SCHEURING, SIMON, JEAN-LOUIS RIGAUD und JAMES N. STURGIS: *Variable LH2 stoichiometry and core clustering in native membranes of Rhodospirillum rubrum*. The EMBO Journal, 23:4127–4133, 2004.
- [93] WOLFE, S. L.: *Molecular and cellular biology*. Wadsworth Publishing, Belmont, 1993.
- [94] KÜHLBRANDT, W., D. N. WANG, and Y. FUJIYOSHI: *Atomic model of plant light harvesting complex by electron crystallography*. Nature, 367:614–621, 1994.
- [95] STANDFUSS, J., A. C. T. VAN SCHELTINGA, M. LAMBORGHINI und W. KÜHLBRANDT: *Mechanisms of photoprotection and nonphotochemical quenching in pea light harvesting complex at 2.5 Å resolution*. The EMBO Journal, 24:919–928, 2005.
- [96] TIETZ, CARSTEN: *Untersuchungen an einzelnen Pigmenten und Pigment-Protein-Komplexen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2001.
- [97] KIRCHHOFF, HELMUT, MAURICIO BORINSKI, STEVEN LENHERT, LIFENG CHI, and CLAUDIA BÜCHEL: *Transversal and lateral exciton energy transfer in grana thylakoids of spinach*. Biochemistry, 43:14508–14516, 2004.
- [98] KIRCHHOFF, HELMUT, H.-J. HINZ und J. RÖSGEN: *Aggregation and fluorescence quenching of chlorophyll a of the light-harvesting complex II from spinach in vitro*. Biochim. Biophys. Acta, 1606:105–116, 2003.

Teile dieser Arbeit wurden bereits der Öffentlichkeit zugänglich gemacht:

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- T. Maletzky, J. Jersch, H. Fuchs, and U. C. Fischer, *On the Role of Surface Plasmons in Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM)*, Third International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP3), Dijon, 17.–22.06.2007
- T. Maletzky, G. Colas des Francs, J. Jersch, H. Fuchs, and U. C. Fischer, *The excitation of non-radiative surface-plasmons with a triangular aperture SNOM probe and their local detection by dye filled submicron holes*, 9th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics & Related Techniques (NFO9), Lausanne, Switzerland, 10.–15.09.2006
- T. Maletzky, J. Jersch, H. Fuchs, and U. C. Fischer, *Revealing the Interaction of Metal-Nanostructures with Dye-Molecules by Near-Field-Microscopy*, EOS Topical Meeting on Molecular Plasmonic Devices, Engelberg, Switzerland, 27.–29.04.2006

Poster

T. Maletzky, J. Jersch, H. Fuchs, U.C. Fischer, *Probing Energy Transfer by Non-radiative Surface Plasmons with a Near Field Microscope*, Light Harvesting Processes, Kloster Banz, 18.–21.05.2007

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- K. Tanaka, G. W. Burr, T. Grosjean, T. Maletzky and U. C. Fischer, *Superfocussing in a metal-coated tetrahedral tip by dimensional reduction of surface- to edge-plasmon modes*, Appl. Phys. B **93**, 257–266 (2008)
- J. Jersch, T. Maletzky and H. Fuchs, *Interface circuits for quartz crystal sensors in scanning probe microscopy applications*, Rev. Sci. Instr. **77**, 083701 (2006)

Danksagung

Produktive Forschung war und ist Team-Arbeit. So möchte ich an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Harald Fuchs danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit in die Nahfeldmikroskopie zu wechseln und dort an diesem interessanten Thema zu arbeiten.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Ulrich Ch. Fischer für die intensive Betreuung und das äußerst angenehme und motivierende Arbeitsklima in der SNOM-Gruppe. Nur mit seiner Hilfe, Geduld und Erfahrung konnten viele experimentelle Probleme, insbesondere im Bereich der Optik und Probenpräparation, gelöst werden. Auch die vielen interessanten wissenschaftlichen Diskussionen und die gemeinsamen Reisen möchte ich nicht missen.

Dr. Johann Jersch danke ich für die Entwicklung der äußerst zuverlässigen Elektronik für die Abstandskontrolle, mit der es überhaupt erst möglich war, den hohen Durchsatz der mit dem Nahfeldmikroskop untersuchten Proben zu erreichen.

I thank Dr. Eugene Bortshagovsky for the provision of his C-program code, which was the basis for the calculation of the SNOM-, LDOS- and quantum yield-images at metallic structures embedded in a homogeneous medium in this work.

I would like to thank Dr. Geoffrey W. Burr and Prof. Dr. Kazuo Tanaka for the very fruitful cooperation, which allowed to investigate numerically the excitation mechanism of the Tetrahedral Tip and the behavior of the edge plasmon. In this context I also want to thank Dr. Thierry Grosjean for the calculation of the electromagnetic modes in stratified waveguide structures and the interesting discussions about this topic.

I also want to thank all members of the Plasm Nano-Devices Network of Excellence and its Coordinator Prof. Dr. Alain Dereux. The meetings, which took place all over Europe, were always a scientific and cultural highlight. Here I want especially thank Dr. Gérard Colas des Francs for the calculation of the dye filled holes.

PD Dr. H. Kirchhoff danke ich für die Bereitstellung der LHCII- und der Thylakoid-Membran-Lösungen.

Anne Hüntemann möchte ich für die sehr gute Zusammenarbeit und Hilfe bei der Konstruktion verschiedenster mechanischer Komponenten danken, insbesondere auch beim Aufbau des Reflexions-SNOM, das leider in dieser Arbeit nicht

mehr zum Einsatz kam.

Danken möchte ich auch Oliver Kamps für die Hinweise zur Benutzung des Rechnernetzwerks (Morfeus-Grid) der Universität Münster und die vielen interessanten fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen, sowie für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Thanks to Prof. Dr. Pawel I. Geshev for the interesting discussions about Raman-scattering and the provided help to find the mistake in my calculations – the factor two in the exponent of the generalized Fresnel coefficient I used.

Dank geht auch an Florian Fontein für die professionellen Fotos des experimentellen Aufbaus und der Sondenherstellung, sowie für das Korrekturlesen der Arbeit.

Dank gebührt auch Volker Hamelbeck und Dr. Ingo Holtkötter für das extrem schnelle und dennoch äußerst konstruktive Korrekturlesen der Arbeit.

Besonders danken möchte ich meinen Eltern Ursula und Claus Maletzky für die große Unterstützung in jeglicher Hinsicht, die mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht hat. Auch danke ich Claus Maletzky für die Hilfe bei der Erstellung der Grafiken zur Probenpräparation und bei der Bearbeitung der Fotos des experimentellen Aufbaus, sowie Ursula Maletzky für das intensive Korrekturlesen der Arbeit.

