

# **Elastische und inelastische Lichtstreuung an Edelmetall-Nanopartikeln und scharfen Goldspitzen**

DISSERTATION  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Christina Debus**  
geb. am 3. April 1974 in Kreuztal

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität Siegen  
Siegen 2004  
urn:nbn:de:hbz:467-661

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
an der Universität Siegen:

Referent: Prof. Dr. Alfred J. Meixner

Korreferent: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt

Tag der mündlichen Prüfung: 07.06.2004

ediss: Dieses Werk erscheint gleichzeitig in elektronischer Form unter  
<http://www.ub.uni-siegen.de/epub/diss/debus.htm>  
urn:nbn:de:hbz:467-661

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden einzelne Nanopartikel-Aggregate aus Gold, Silber und Kupfer sowie scharfe Goldspitzen auf ihre elastischen und inelastischen Lichtstreuungseigenschaften hin untersucht. Die optischen Experimente an den Nanopartikel-Aggregaten dienen dazu, einen vertieften Einblick in die Resonanzeigenschaften der für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie als Substrat verwendeten Aggregate zu gewinnen. Dafür werden an einzelnen Partikelaggregaten, die aus kolloidalen Lösungen präpariert wurden, elastische Weißlichtstreuungsspektren und inelastische Lumineszenzspektren bei Anregung mit verschiedenen Laserwellenlängen detektiert und miteinander korreliert. Diesen Messungen werden quasistatische Berechnungen der Extinktionsquerschnitte der Partikelaggregate gegenüber gestellt. Zusätzlich wird die SERS-Aktivität einzelner Aggregate mit deren Resonanzeigenschaften verglichen.

An scharfen Goldspitzen, die für die aperturlose optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie verwendet werden, werden ebenfalls Lumineszenzuntersuchungen mit Ein- und Zwei-Photonen-Anregung durchgeführt, wodurch Rückschlüsse auf das Resonanzverhalten der Spitzen möglich sind.

Die elastische Lichtstreuung an einer scharfen Goldspitze wird darüber hinaus zur Abtastung der elektrischen Feldstärkeverteilung in der fokalen Region eines konfokalen Parabolspiegel-Mikroskops hoher numerischer Apertur in Abhängigkeit von der eingestrahlten Polarisation eingesetzt. Der Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilungen mit theoretischen Ergebnissen aus Vektorfeldberechnungen zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der berechneten Daten durch die Streulichtmessungen an der Goldspitze.

## Summary

Within this work, single nanoparticle aggregates of gold, silver and copper, as well as sharp gold tips, are investigated with respect to their light scattering properties. The optical experiments on nanoparticle aggregates are intended to provide deeper insight into the resonance behaviour of the aggregates, which are widely used as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. With this aim, single particle aggregates prepared from colloidal solutions are investigated by measurement and correlation of the elastic white light scattering spectra and the inelastic luminescence spectra at different excitation laser wavelengths. These measurements are compared with quasi-static calculations of the extinction cross sections of the particle aggregates. Additionally, the SERS activity of single aggregates is compared with their resonance behaviour.

Luminescence spectra of sharp gold tips, which are applied for apertureless scanning near-field optical microscopy, are measured at one- and two-photon excitation. These spectra provide information about the resonance behaviour of the tips.

Moreover, the elastic light scattering at a sharp gold tip is used to probe the distribution of the electric field strength in the focal region of a high NA parabolic mirror confocal microscope in relation to the incident polarisation. A comparison of the measured intensity distributions with the theoretical results of vector field calculations shows that the calculated data are well reproduced by the light scattering measurements.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Optische Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln und -Spitzen</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Lichtstreuung und –absorption von kleinen Partikeln</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Lichtstreuung an Edelmetallpartikeln</b> .....	<b>18</b>
2.2.1	Optische Eigenschaften von Edelmetallen .....	18
2.2.2	Lichtstreuung an einzelnen sphärischen Edelmetall-Partikeln .....	22
2.2.2.1	Resonante Anregung von Oberflächenplasmonen .....	22
2.2.2.2	Einfluss der Plasmonenresonanz auf die Streuspektren kleiner sphärischer Metallpartikel.....	26
2.2.2.3	Linienbreite und Lebensdauer von Oberflächenplasmonen .....	31
2.2.2.4	Feldverstärkung durch Anregung von Oberflächenplasmonen .....	33
2.2.3	Lichtstreuung an nicht-sphärischen Edelmetall-Partikeln.....	33
2.2.4	Lichtstreuung an Aggregaten aus Edelmetall-Partikeln .....	37
<b>2.3</b>	<b>Lumineszenz von Edelmetallpartikeln</b> .....	<b>42</b>
2.3.1	Ein-Photonen-Anregung der Edelmetall-Lumineszenz.....	43
2.3.2	Mehr-Photonen-Anregung der Edelmetall-Lumineszenz.....	48
<b>2.4</b>	<b>Oberflächenverstärkte Raman-Streuung von Molekülen auf Edelmetall-Nanopartikeln</b> .....	<b>50</b>
2.4.1	Elektromagnetische Verstärkung der Raman-Streuung .....	52
2.4.2	Chemische Verstärkung der Raman-Streuung .....	56
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>58</b>
<b>3.1</b>	<b>Probenpräparation</b> .....	<b>58</b>
3.1.1	Herstellung und Charakterisierung der Edelmetall-Kolloide .....	58
3.1.2	Herstellung und Charakterisierung der Goldspitzen .....	62
<b>3.2</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b> .....	<b>64</b>
3.2.1	Aufbau und Messprinzip des konfokalen Mikroskops mit Objektiv.....	64
3.2.2	Aufbau und Messprinzip des konfokalen Mikroskops mit Parabolspiegeloptik. ....	66
<b>3.3</b>	<b>Berechnung der elektrischen Feldstärkeverteilung in der fokalen Region des Parabolspiegels</b> .....	<b>68</b>
<b>4</b>	<b>Experimente</b> .....	<b>71</b>
<b>4.1</b>	<b>Elastische und inelastische Lichtstreuung an Edelmetall-Nanopartikeln</b> ....	<b>71</b>
4.1.1	Elastische Weißlicht-Streuung von Gold- und Silberkolloiden .....	71
4.1.1.1	Räumlich aufgelöste Weißlicht-Streuung an Edelmetall-Nanopartikeln .....	73
4.1.1.2	Spektral aufgelöste Detektion der Plasmonenresonanz-Spektren von Gold- und Silbernanopartikel-Aggregaten.....	76

4.1.1.3	Untersuchung der Plasmonenresonanzen in Abhängigkeit von der Aggregatform und -größe .....	79
4.1.2	Lumineszenz von Edelmetallkolloiden .....	90
4.1.2.1	Lumineszenzspektren von Goldpartikel-Aggregaten .....	90
4.1.2.2	Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Plasmonenresonanz der Goldpartikel-Aggregate .....	96
4.1.2.3	Vergleich der Goldpartikel-Lumineszenz mit dem inelastischen Streuverhalten von Kupfer- und Silberpartikel-Aggregaten.....	101
4.1.3	Abhängigkeit der oberflächenverstärkten Raman-Streuung von den Streueigenschaften der Edelmetallpartikel-Aggregate .....	104
<b>4.2</b>	<b>Inelastische Lichtstreuung an Goldspitzen .....</b>	<b>115</b>
4.2.1	Lumineszenz von Goldspitzen bei Ein-Photonen-Anregung .....	116
4.2.2	Lumineszenz von Goldspitzen bei Zwei-Photonen-Anregung.....	122
<b>4.3</b>	<b>Abtastung der elektrischen Feldstärkeverteilung im fokalen Bereich des Parabolspiegels durch elastische Lichtstreuung an einer Goldspitze ..</b>	<b>126</b>
4.3.1	Elektrische Feldstärkeverteilung bei linearer Polarisierung .....	128
4.3.2	Elektrische Feldstärkeverteilung bei Hermite-Gauß(0,1)- und -(1,0)-Moden...	135
4.3.3	Elektrische Feldstärkeverteilung bei radialer und azimuthaler Polarisierung .....	141
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>148</b>
<b>6</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>155</b>

# 1 Einleitung

Die Nanotechnologie ist eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts mit weit verzweigten Anwendungspotenzialen in der Chemie, Physik, Biologie, Medizin, Elektronik und Materialwissenschaft. Die Gemeinsamkeit aller nanotechnologischen Anwendungen in den unterschiedlichen technischen und naturwissenschaftlichen Bereichen ist die Konstruktion und Verwendung sehr kleiner Strukturen. „Sehr klein“ bedeutet im Zusammenhang mit der Nanotechnologie, dass die Abmessungen der Strukturen in der Größenordnung zwischen  $10^{-9}$  m und  $10^{-7}$  m liegen, da die Vorsilbe „nano“ (griech.: Zwerg) ein Milliardstel einer Einheit beschreibt. Somit sind Partikel dieser Größenordnung immer noch größer als einzelne Atome, deren Abmessungen im Bereich von  $10^{-10}$  m liegen. Der signifikante Unterschied zu größeren Einheiten zusammenhängender, homogen aufgebauter Materie, die im Folgenden als Kontinuum bezeichnet werden, ist jedoch der große Anteil an Oberflächenatomen im Vergleich zum Anteil an Volumenatomen. Das Verhältnis zwischen Oberflächenatomen und Volumenatomen bestimmt neben dem Material und der Form der Partikel die mechanischen, optischen, magnetischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften dieser sehr kleinen Strukturen. Um derartige Nanostrukturen zu erforschen und für bestimmte Ziele anzuwenden, müssen nicht nur Wege zur reproduzierbaren Herstellung dieser kleinen Einheiten, sondern auch zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften gefunden werden. In diesem Zusammenhang sind mikroskopische Verfahren wie Elektronen-, Rasterkraft-, und Rastertunnelmikroskopie sowie optische Rasternahfeldmikroskopie, konfokale Mikroskopie und unterschiedliche spektroskopische Analysemethoden unverzichtbar.

Der aktuelle Stand der Nanotechnologie erstreckt sich von bereits kommerziell erhältlichen Produkten, die Nanopartikel enthalten, wie Farben, Lacke, Kosmetika, Pharmaka und Reinigungsmittel, über intensive Forschungsarbeiten über den Einsatz von Nanopartikeln in der Krebstherapie oder den Aufbau eines chemischen „Nanolabors“ auf einem Siliziumchip bis hin zu Visionen über Nanoroboter, die in der Blutbahn kreisen und Zellen reparieren, Quantencomputer und die Möglichkeit, jedes beliebige Molekül oder Material aus einzelnen Atomen aufzubauen. Des Weiteren lassen sich durch den Einsatz von Nanopulvern makroskopische Bauteile mit großer innerer Oberfläche erzeugen, welche in Batterien und Brennstoffzellen, Katalyse- und Elektrolysereaktoren oder auch bei der Speicherung von Gasen große Vorteile bieten. Dies sind nur einige Beispiele für die Bandbreite der gegenwärtigen und zukünftigen Einsatzbereiche der Nanotechnologie.

Ein wichtiger Teilbereich, dessen Anfänge viele Jahrhunderte vor der Begriffsbildung der Nanotechnologie liegen, ist die Nutzung der optischen Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln. Gold- und Silber-Nanopartikel wurden bereits von den alten Römern zum Färben von Glas verwendet. Das berühmteste und älteste noch erhaltene Beispiel ist der Lycurgus-Kelch aus dem 4. Jahrhundert n. Chr. (s. Abb. 1.1), der aufgrund von fein verteilten Gold- und Silber-Nanopartikeln bei Beleuchtung mit Weißlicht in Transmission rot erscheint und in Reflektion grün aussieht [161].

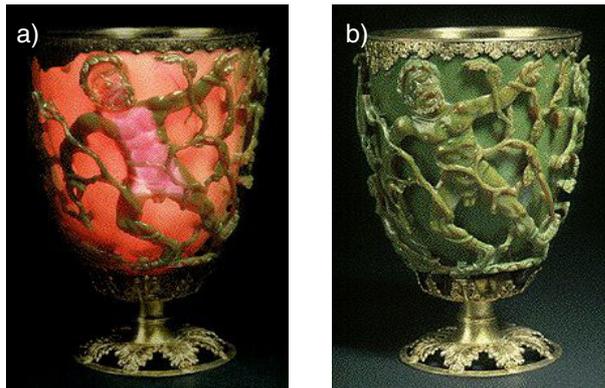


Abb. 1.1 Der Lycurgus-Kelch aus dem 4. Jh. n. Chr. besteht aus Glas mit kolloidal verteilten Gold- und Silberpartikeln. Bei Beleuchtung mit Weißlicht von innen (a) erscheint er rot, bei Reflektion von Weißlicht (b) erscheint er grün [154].

Erst im 17. Jahrhundert wurde durch die Verwendung des „Cassius-Goldpurpurs“ die Herstellung des sogenannten Goldrubinglases in Europa wiederbelebt. Dabei handelt es sich um Kolloide aus Gold und Zinnchlorid, die den Gläsern eine rubin- bis pupurrote Färbung verleihen [155]. Diese ungewöhnlichen färbenden Eigenschaften von Edelmetallpartikeln veranlassten Michael Faraday im 19. Jahrhundert zu intensiven Studien über die Farben von kolloidalem Gold [32]. Diese Arbeiten gelten als Beginn der modernen Kolloidforschung. Weitere Arbeiten zur Bildung von kolloidalen Metallpartikeln in ionischen Matrizen und Gläsern gewannen an Bedeutung für den fotografischen Prozess [55, 112]. Wesentliche Beiträge zur Aufklärung der Farbigekeit von kolloidalen Metall-Suspensionen lieferten Ludvig Lorenz [97], J. C. Maxwell-Garnett [102], Richard Zsigmondy [182] und vor allem Gustav Mie [107], der eine analytische Lösung für das Absorptions- und Streuverhalten sphärischer Partikel berechnete. Die Mie-Theorie wurde bezüglich der optischen Eigenschaften ellipsoidförmiger Partikel von Gans [37] erweitert, und Ausloos und Gerardy [40 - 43] entwickelten eine Verallgemeinerung der Mie-Theorie zur Behandlung von Partikel-Aggregaten. Die Berechnung der Mie-Resonanzen kleiner Metallpartikel beruhte auf der phänomenologischen Beschreibung der Materialeigenschaften durch die Dielektrizitätsfunktion. Die Interpretation der Resonanzen als kollektive Oszillationen von freien Leitungselektronen, die als

Oberflächenplasmonen [135] bezeichnet werden, erfolgte erst in den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts durch Kreibitz et al. [78 - 80]. Daran schloss sich eine Fülle von grundlegenden theoretischen und experimentellen Arbeiten an: Zum Einfluss der Partikelgröße, -form und -umgebung auf die optischen Eigenschaften [61, 62, 91], zur Plasmonendämpfung und -lebensdauer kleiner Edelmetallpartikel [67, 127, 149], zur reproduzierbaren Herstellung und Charakterisierung sphärischer und nicht-sphärischer Edelmetallpartikel [57, 84, 108, 176], zu den elektrochemischen Eigenschaften kolloidal verteilter Edelmetallpartikel [83, 95, 113] sowie zur elektrischen Feldverstärkung an der Oberfläche von Nanopartikeln durch Plasmonenresonanz [72, 104, 180].

Da die drei Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold die einzigen Metalle sind, die als Nanostrukturen deutliche Plasmonenresonanzen im sichtbaren Spektralbereich aufweisen, sind sie interessant für viele verschiedene Anwendungen: Raue Edelmetalloberflächen, einzelne Partikel und vor allem Partikel-Aggregate dienen als Substrate für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie [68, 121]. Die elektrische Feldverstärkung am Ende scharfer Goldspitzen wird in Kombination mit nichtlinearen optischen Effekten für die sogenannte aperturlose optische Nahfeldmikroskopie ausgenutzt [47, 118, 178]. Im biologischen Bereich sind verschiedenfarbige Edelmetallpartikel aufgrund der resonanten Lichtstreuung sehr gut geeignet als Immunolabels, da sie im Gegensatz zu molekularen Fluoreszenzmarkern nicht ausbleichen [34, 124, 141]. In der Medizin sollen in naher Zukunft die Resonanzeigenschaften von Goldnanopartikeln zur In-Vivo-Charakterisierung [152] und Zerstörung [53] von Tumorgewebe angewendet werden. Im Bereich der Lichttechnik wurde gezeigt, dass Gold-Nanopartikel die Quantenausbeute von blau emittierenden Polymer-LEDs deutlich steigern [125].

Eine weitere optische Eigenschaft der Edelmetalle ist die im Jahr 1969 von Mooradian entdeckte Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich [110], die durch Anregung von Interbandübergängen zwischen Valenz- und Leitungsband und strahlende Rekombination der erzeugten Elektron-Loch-Paare hervorgerufen wird. Die Lumineszenzquantenausbeute, die mit einem Wert von etwa  $10^{-10}$  beim Kontinuum sehr gering ist, kann jedoch bei Kupfer- und Gold-Nanostrukturen durch die Anregung von Oberflächenplasmonen und die damit verbundene elektrische Feldverstärkung um einige Größenordnungen angehoben werden [15, 109]. Diese Eigenschaft macht die Kupfer- und Goldnanopartikel im biologisch-medizinischen Bereich nicht nur wegen ihrer Resistenz gegen Ausbleichen als Lumineszenzmarker attraktiv, sondern auch weil das von der Probe elastisch gestreute Anregungslicht

mittels eines Filters unterdrückt werden kann und der Streulichtuntergrund somit wesentlich geringer ist als bei der Detektion der elastischen resonanten Lichtstreuung.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen vertieften Einblick in die optischen Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikel-Aggregaten zu gewinnen, wie sie für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (engl.: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy - SERS) verwendet werden. Dazu werden Proben mit Edelmetallkolloiden auf die gleiche Weise präpariert wie für die Raman-Messungen, allerdings ohne Zielmoleküle wie in [160]. Alle optischen Charakterisierungen werden an zwei konfokalen Raster-Laser-Mikroskopen durchgeführt, von denen eines ein Mikroskopobjektiv und das andere einen Parabolspiegel als fokussierendes Element besitzt. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften umfasst das Resonanzverhalten der Partikel-Aggregate in Abhängigkeit von der Partikelgröße, Aggregatgröße und -form, die Lumineszenzeigenschaften der Partikel-Aggregate und die oberflächenverstärkte Raman-Streuung der Moleküle und Ionen, die in Folge der Kolloidpräparation an der Oberfläche der Nanopartikel adsorbiert sind. Durch Messungen der Plasmonenresonanzspektren, der Lumineszenzspektren bei Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen und der Raman-Signale an denselben Partikel-Aggregaten soll herausgefunden werden, in welcher Weise das Resonanzverhalten der einzelnen Aggregate mit deren Lumineszenzverhalten und deren Raman-Verstärkung korreliert und ob die Lumineszenz ein geeignetes Maß für die Vorhersage der SERS-Aktivität der Edelmetall-Partikelaggregate darstellt.

Darüberhinaus wird das Lumineszenzverhalten der Goldkolloid-Aggregate mit der Lumineszenz von Goldspitzen für die optische Nahfeldmikroskopie verglichen, um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Resonanzverstärkung der Lumineszenz für unterschiedlich geformte Nanostrukturen herauszuarbeiten. Die Lumineszenzuntersuchungen der Goldspitzen sollen zeigen, in welchem Spektralbereich die Spitzen Resonanzverhalten aufweisen, in welcher Weise die Resonanzen mit der Spitzegeometrie korrelieren und welche Intensität die Plasmonenresonanzen aufweisen. Daraus kann abgeleitet werden, ob die elektrische Feldverstärkung am äußersten Spitzeneende, die für die optische Nahfeldmikroskopie notwendig ist, nur durch die Spitzegeometrie verursacht wird oder zusätzlich durch Plasmonenresonanz unterstützt wird.

Um eine effiziente Anregung der Goldspitzen für die optische Nahfeldmikroskopie zu erhalten, ist nicht nur die Wellenlänge des Anregungslichts und die exakte Positionierung der Spitze im Fokus des Mikroskops wichtig, sondern auch die Polarisierung des eingestrahnten Lichtbündels. Da die Goldspitze im Fokus des Mikroskops als Antenne fungieren soll, wird

die effizienteste Anregung erwartet, wenn das eingestrahlte elektrische Feld in Richtung der Spitzenachse polarisiert ist [119]. Diese longitudinale Polarisation kann bei optischen Elementen mit hoher numerischer Apertur erreicht werden, wenn das eingestrahlte parallele Lichtbündel eine geeignete Polarisation aufweist. Um zu überprüfen, ob im fokalen Bereich des Parabolspiegelmikroskops bei unterschiedlichen eingestrahnten Polarisationen die gewünschten Intensitäts- und Polarisationsverteilungen entstehen, die man für die Anregung der Nahfeldspitze benötigt, werden die Intensitätsverteilungen in der fokalen Region durch Abtasten mit einer scharfen Goldspitze und Detektion des elastisch gestreuten Lichts experimentell bestimmt und mit berechneten elektrischen Feldverteilungen verglichen.

## 2 Optische Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln und -Spitzen

Als Nanopartikel werden Cluster bestehend aus wenigen Atomen oder Molekülen bis hin zu einer Größe von etwa 100 nm bezeichnet. Gemeinsam ist allen diesen Nanopartikeln, dass ihre Ausdehnung unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt, wodurch sich ihre optischen Eigenschaften gegenüber makroskopischen Festkörpern wesentlich verändern. Auch Metallspitzen, die für die aperturlose optische Nahfeldmikroskopie verwendet werden [48, 178], weisen Spitzenradien von weniger als 10 nm auf, so dass ihre optischen Eigenschaften in diesem Bereich sehr gut mit denen kleinster Metallpartikel verglichen werden können. Die wichtigsten theoretischen Grundlagen für die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Nanopartikeln, insbesondere aus Edelmetall, sollen im Folgenden dargestellt werden.

### 2.1 Lichtstreuung und –absorption von kleinen Partikeln

Streuung von elektromagnetischen Wellen an Materie wird verursacht durch Heterogenitäten innerhalb des bestrahlten Systems. Die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse sind dabei unabhängig von der Art und Größe der Heterogenitäten. Diese können z. B. aus einzelnen Atomen oder Molekülen, aber auch aus festen oder flüssigen Partikeln bestehen. Wird ein solches Teilchen durch eine elektromagnetische Welle beleuchtet, werden die Ladungen innerhalb des Teilchens in Schwingungen versetzt und strahlen elektromagnetische Energie in alle Richtungen ab. Dieser Prozess der Anregung und Wiederabstrahlung wird als Streuung bezeichnet. Ein Teil der eingestrahnten Energie kann aber auch in andere Energieformen, wie thermische Energie, umgewandelt werden, was dann als Absorption des Partikels bezeichnet wird. Bei Bestrahlung von Materie wird der einfallende Strahl vom System abgeschwächt. Diese sogenannte Extinktion  $E$  wird durch das Lambert-Beer-Gesetz folgendermaßen beschrieben:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \gamma d. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $I_0$  die eingestrahnte Intensität,  $I$  die transmittierte Intensität,  $\gamma$  der konzentrations- und wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient und  $d$  die Dicke des durchstrahlten Mediums. Da zur Schwächung der Strahlung sowohl Absorption als auch Streuung beitragen können, setzt sich die Extinktion additiv aus Streuung und Absorption zusammen.

Wird ein Partikel von einem Lichtbündel beleuchtet, so hängt die Größe und Winkelverteilung des gestreuten Lichts ebenso wie der Anteil der absorbierten Strahlung von der genauen Beschaffenheit des Partikels und von den Eigenschaften der einfallenden Lichtwellen ab. Sowohl Einfallrichtung und Polarisation des Beleuchtungsbündels als auch die Größe, die Form und das Material, aus dem der Streupartikel aufgebaut ist, bestimmen die Richtung und Polarisation der gestreuten Lichtwellen und den Anteil der absorbierten Strahlung [12, 63, 158]. Zunächst soll die Streuung an einem Teilchen unabhängig von den Partikeleigenschaften betrachtet werden. Die einfallenden Lichtwellen werden jedoch auf den Fall ebener Wellen beschränkt, da jedes beliebige elektromagnetische Feld durch Fourieranalyse in ein Spektrum ebener Wellen zerlegt werden kann. Für den allgemeinen Fall elliptischer Polarisation, der die Spezialfälle lineare und zirkulare Polarisation mit umfasst, lässt sich die Amplitude  $E(\mathbf{x}, t)$  der einfallenden Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Frequenz  $\omega$  in zwei Komponenten  $E_{\parallel}$  und  $E_{\perp}$  zerlegen. Diese sind parallel und senkrecht zu einer Referenzebene orientiert, die die Ausbreitungsrichtung der Welle enthält:

$$E_{\parallel} = a_{\parallel} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t - \varphi_1)], \quad (2.2)$$

$$E_{\perp} = a_{\perp} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t - \varphi_2)]. \quad (2.3)$$

Die vier Stokes-Parameter

$$I = a_{\parallel}^2 + a_{\perp}^2, \quad (2.4)$$

$$Q = a_{\parallel}^2 - a_{\perp}^2, \quad (2.5)$$

$$U = 2a_{\parallel}a_{\perp} \cos \delta, \quad (2.6)$$

$$V = 2a_{\parallel}a_{\perp} \sin \delta, \quad (2.7)$$

wobei  $\delta = \varphi_1 - \varphi_2$  ist, enthalten mit der Intensität, Händigkeit, Elliptizität und dem Azimutwinkel alle Eigenschaften der Polarisationsellipse und beschreiben somit die Polarisation der Anregungswelle vollständig. Die beiden Amplitudenkomponenten  $E_{\parallel t}$  und  $E_{\perp t}$  der transmittierten Welle, die sich aus einer Überlagerung der einfallenden Welle  $\mathbf{E}_{\text{inc}}$  und der gestreuten Welle  $\mathbf{E}_{\text{sca}}$  ergibt (s. Abb. 2.1), lassen sich aus den Amplitudenkomponenten  $E_{\parallel}$  und  $E_{\perp}$  des einfallenden elektrischen Feldes  $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{x}, t)$  berechnen:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel t} \\ E_{\perp t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_2 & A_3 \\ A_4 & A_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Die Koeffizienten  $A_1$  bis  $A_4$  sind vom Streuwinkel  $\theta$  in der Referenzebene und vom Azimutwinkel  $\phi$  abhängige Amplitudenfunktionen. Somit kann das transmittierte Feld  $\mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t)$  nicht mehr durch eine einzige ebene Welle, sondern als Winkelspektrum ebener

Wellen dargestellt werden. Die Polarisation der transmittierten Wellen ergibt sich aus der Polarisation der Anregungswelle durch eine lineare Transformation:

$$(I_t, Q_t, U_t, V_t) = \mathbf{F} \cdot (I, Q, U, V). \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\mathbf{F}$  eine Matrix mit 16 reellen Koeffizienten, die sich durch die Koeffizienten  $A_1$  bis  $A_4$  ausdrücken lassen [12].

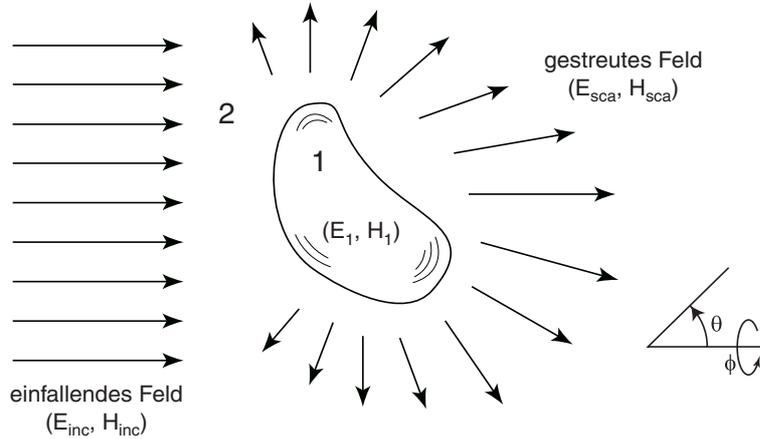


Abb. 2.1 Das einfallende elektromagnetische Feld  $(\mathbf{E}_{inc}, \mathbf{H}_{inc})$  erzeugt im Inneren des Partikels ein Feld  $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$  und ein Streufeld  $(\mathbf{E}_{sca}, \mathbf{H}_{sca})$  im umgebenden Medium.

Wenn nun eine ebene elektromagnetische Welle  $(\mathbf{E}_{inc}, \mathbf{H}_{inc})$  auf einen Partikel trifft, wie in Abb. 2.1 dargestellt, kann das Feld innerhalb des Streupartikels durch  $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$  beschrieben werden und das Feld  $(\mathbf{E}_2, \mathbf{H}_2)$  im umgebenden Medium als Überlagerung des einfallenden Feldes  $(\mathbf{E}_{inc}, \mathbf{H}_{inc})$  und des gestreuten Feldes  $(\mathbf{E}_{sca}, \mathbf{H}_{sca})$ :

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_{inc} + \mathbf{E}_{sca}, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_{inc} + \mathbf{H}_{sca}. \quad (2.11)$$

Für das einfallende Feld  $(\mathbf{E}_{inc}, \mathbf{H}_{inc})$  mit der Frequenz  $\omega$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  im umgebenden Medium gilt:

$$\mathbf{E}_{inc} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)], \quad (2.12)$$

$$\mathbf{H}_{inc} = \mathbf{H}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)]. \quad (2.13)$$

Die Felder müssen für den quellfreien Fall (Ladungsdichte  $\rho = 0$ ) die Maxwellgleichungen

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (2.14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (2.15)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu \mathbf{H}, \quad (2.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\varepsilon \mathbf{E} \quad (2.17)$$

an allen Punkten, an denen die Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon$  und die Permeabilität  $\mu$  kontinuierlich sind, erfüllen. Unter diesen Voraussetzungen kann man zeigen, dass die folgenden Vektorwellengleichungen

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad (2.18)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (2.19)$$

mit  $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$  gelten. Aufgrund der Diskontinuität von  $\varepsilon$  und  $\mu$  an der Grenze zwischen Partikel und umgebendem Medium müssen für Felder, die die Gleichungen (2.18) und (2.19) erfüllen, Randbedingungen eingeführt werden:

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1), \quad (2.20)$$

$$\mathbf{n} \cdot (m_2^2 \mathbf{E}_2 - m_1^2 \mathbf{E}_1) = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1). \quad (2.21)$$

$\mathbf{n}$  ist ein nach außen gerichteter Normalenvektor auf der Oberfläche des Partikels. Der Index 1 kennzeichnet Größen innerhalb des Partikels, der Index 2 diejenigen im umgebenden Medium und die Größe  $m_i$  mit  $i = 1, 2$  die komplexen Brechungsindizes. Gleichung (2.20) beschreibt die Bedingungen für die tangentialen Komponenten der Felder auf der Partikeloberfläche, Gleichung (2.21) für die orthogonalen Komponenten.

Die Extinktion eines homogenen Partikels in einem nicht absorbierenden Medium, das von einer ebenen Welle bestrahlt wird, kann nun berechnet werden, indem man auf einer imaginären Kugel um den Partikel herum mit der Fläche  $A$  über den Poynting-Vektor  $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$  integriert, der die Größe und Richtung der Energiestromdichte an jedem Punkt im Raum beschreibt. Das Integral

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca} = - \int_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \mathbf{e}_r dA \quad (2.22)$$

$$\text{mit } \mathbf{S}_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \mathbf{E}_{inc} \times \mathbf{H}_{sca}^* + \mathbf{E}_{sca} \times \mathbf{H}_{inc}^* \right\} \quad (2.23)$$

und dem Einheitsvektor  $\mathbf{e}_r$  vom Kugelmittelpunkt ausgehend in Richtung des Kugelradius gibt den Anteil der vom Partikel absorbierten und gestreuten elektromagnetischen Energie an. Das Verhältnis von  $W_{ext}$  zur eingestrahnten Intensität  $I_{inc}$  hat die Dimension einer Fläche und wird deshalb als Extinktionsquerschnitt  $C_{ext}$  bezeichnet. Ebenso kann man dem Partikel einen Absorptions- und Streuquerschnitt  $C_{abs}$  und  $C_{sca}$  zuweisen, so dass gilt:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} = C_{abs} + C_{sca} = \frac{W_{abs}}{I_{inc}} + \frac{W_{sca}}{I_{inc}}. \quad (2.24)$$

Für ein eingestrahktes elektrisches Feld  $\mathbf{E}_{inc} = E_x \mathbf{e}_x + E_y \mathbf{e}_y$  mit beliebiger Polarisation und Ausbreitung in  $z$ -Richtung lauten die allgemeinen Ausdrücke für die Extinktions- und Streuquerschnitte dann:

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2 |\mathbf{E}_{inc}|^2} \text{Re} \left\{ \left( \mathbf{E}_{inc}^* \cdot \mathbf{T} \right)_{\theta=0} \right\}, \quad (2.25)$$

$$C_{sca} = \int \frac{|\mathbf{T}|^2}{4\pi k^2 |\mathbf{E}_{inc}|^2} d\Omega. \quad (2.26)$$

Dabei bezeichnet  $\theta$  den Streuwinkel in Bezug zur Ausbreitungsrichtung  $z$  und  $\mathbf{T} = E_x \mathbf{X} + E_y \mathbf{Y}$ , wobei  $\mathbf{X}$  und  $\mathbf{Y}$  vektorielle Streuamplituden für in  $x$ - und  $y$ -Richtung polarisierte einfallende Strahlung sind, die sich aus den Matrixelementen  $A_l$  bis  $A_d$  der skalaren Amplituden-Streufunktionen in Gleichung (2.8), wie in [12] dargestellt, berechnen lassen.

Die Effizienz der Extinktion, Absorption und Streuung wird durch die sogenannten Q-Faktoren beschrieben, die die Querschnitte  $C$  in Relation zur tatsächlichen geometrischen Abmessung des Partikels setzen:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G}, \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G}. \quad (2.27)$$

Dabei ist  $G$  die Querschnittsfläche des Partikels bei Projektion auf eine zur einfallenden Strahlrichtung senkrechte Fläche. Die Q-Faktoren können im Fall resonanter Anregung auch deutlich größere Werte als 1 annehmen, da der Wirkungsquerschnitt für die Absorption und Streuung optischer Felder gegenüber der geometrischen Querschnittsfläche deutlich überhöht sein kann.

## Mie-Theorie

Für den Spezialfall sphärischer Partikel wurde von Gustav Mie eine generelle analytische Lösung für den Extinktions- und Streuquerschnitt (Gleichungen (2.25) und (2.26)) im Rahmen der klassischen Elektrodynamik berechnet [107]. Nach Transformation der Maxwell-Gleichungen in Kugelkoordinaten berechnete er die elektromagnetischen Felder um einen sphärischen Partikel mit Radius  $R$  im Ursprung des Koordinatensystems und löste die skalare Wellengleichung

$$\Delta \psi + |\mathbf{k}|^2 \psi = 0 \quad (2.28)$$

für die eingestrahelte, nach Multipolen entwickelte, ebene Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$ . Dabei setzt sich  $\psi$  sowohl für das elektrische als auch für das magnetische Feld jeweils aus drei Anteilen  $\psi_{inc}$  für die einfallende ebene Welle,  $\psi_{in}$  für die Welle innerhalb des Partikels und  $\psi_{sca}$  für die gestreute Welle zusammen. Die Lösungen für  $\psi$  können als Produkt einer zylindrischen Funktion, einer sphärischen Legendre-Funktion und einer trigonometrischen Funktion geschrieben werden. Eine analytische Lösung für die Wirkungsquerschnitte der Extinktion  $C_{ext}$  und der Streuung  $C_{sca}$  und somit für die Q-Faktoren  $Q_{ext}$  und  $Q_{sca}$  ist dann in Form einer unendlichen Reihenentwicklung möglich. Als Eingangsparameter müssen der

Größenparameter  $x = |\mathbf{k}| \cdot R$  und die optischen Funktionen des Partikelmaterials und des umgebenden Mediums bekannt sein. Die Q-Faktoren für Extinktion, Streuung und Absorption lauten dann:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (2.29)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.30)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}. \quad (2.31)$$

Für die Mie-Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  gilt:

$$a_n = \frac{\psi_n'(mx)\psi_n(x) - m\psi_n(mx)\psi_n'(x)}{\psi_n'(mx)\zeta_n(x) - m\psi_n(mx)\zeta_n'(x)}, \quad (2.32)$$

$$b_n = \frac{m\psi_n'(mx)\psi_n(x) - \psi_n(mx)\psi_n'(x)}{m\psi_n'(mx)\zeta_n(x) - \psi_n(mx)\zeta_n'(x)}. \quad (2.33)$$

$\psi_n$  und  $\zeta_n$  sind zylindrische Riccati-Bessel-Funktionen  $n$ -ter Ordnung und  $m = m_P / m_M$ , wobei  $m_P$  den komplexen Brechungsindex des sphärischen Partikels beschreibt und  $m_M$  den realen Brechungsindex des umgebenden Mediums. Der Summationsindex  $n$  in Gleichung (2.29) und (2.30) gibt die Ordnung der Partialwellen und somit die Ordnung der sphärischen Multipol-Anregung oder elektromagnetischen Normalmoden eines sphärischen Partikels an.  $n = 1$  kennzeichnet ein Dipolfeld,  $n = 2$  ein Quadrupolfeld,  $n = 3$  ein Oktupolfeld, etc. Der Beitrag der verschiedenen Multipol-Ordnungen wird durch die Mie-Koeffizienten (2.32) und (2.33) bestimmt. Für kleine Kugeln bis zu einer Größe von wenigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser in schwach brechenden Medien kann die Reihenentwicklung bereits nach wenigen Ordnungen abgebrochen werden. Für Partikelgrößen, die deutlich kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts sind, reicht die Berücksichtigung der ersten Partialwelle, deren Existenz zuerst von Lord Rayleigh theoretisch bewiesen wurde [136] und die deshalb als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Die Q-Faktoren für die Streuung und Absorption können dann angenähert werden durch [158]:

$$Q_{sca} = x^4 \frac{8}{3} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2, \quad (2.34)$$

$$Q_{abs} = -\operatorname{Im} \left\{ 4x \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} + \frac{4}{15} x^3 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right\}. \quad (2.35)$$

Ändert sich der Brechungsindex  $m$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  im sichtbaren Spektralbereich nur unwesentlich, zeigt die Streueffizienz  $Q_{sca}$  die bekannte Abhängigkeit von  $1/\lambda^4$ .

Die vollständige Ableitung der Mie-Theorie ist außer in der Originalarbeit [107] in kompakterer Form auch bei Born und Wolf [14] zu finden.

## 2.2 Lichtstreuung an Edelmetallpartikeln

Bisher wurde die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit kleinen Teilchen unabhängig von den Materialeigenschaften der Partikel behandelt. Wie aus den Ergebnissen der Mie-Theorie (Gleichungen (2.29) – (2.33)) jedoch ersichtlich wird, hängen die Streu- und Absorptionseigenschaften von den Brechungsindizes des Partikelmaterials und des umgebenden Mediums und somit von den optischen Funktionen der Materialien ab. Der komplexe Brechungsindex  $m$  eines Stoffes wird durch die frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(\omega)$  und die relative Permeabilität  $\mu$  bestimmt:

$$m = n + in' = \sqrt{\varepsilon(\omega) \cdot \mu}, \quad (2.36)$$

wobei für die hier interessierenden Fälle  $\mu = 1$  angenommen werden kann. Welche Konsequenzen die optische Materialfunktion  $\varepsilon(\omega)$  für die Lichtstreuung an Edelmetallpartikeln hat, soll im Folgenden erläutert werden.

### 2.2.1 Optische Eigenschaften von Edelmetallen

In Metallen mit gefüllten Valenzbändern und teilweise gefüllten Leitungsbändern, wie z. B. Alkalimetallen, Magnesium und Aluminium, hängen die meisten elektronischen und optischen Eigenschaften nur von den Beiträgen der Leitungselektronen ab. Dies gilt jedoch nur bis zu einem gewissen Grad für Edelmetalle. Für Alkalimetalle wird die Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(\omega)$  überwiegend bestimmt durch Übergänge innerhalb des Leitungsbandes (Intraband-Übergänge), wohingegen in anderen Metallen sogenannte Interband-Übergänge von energetisch tiefer liegenden Bändern ins Leitungsband und vom Leitungsband in höhere unbesetzte Niveaus einen zusätzlichen Beitrag liefern. Edelmetalle stellen spezielle monovalente Metalle dar, die beide Arten von Bandübergängen zeigen [1, 79].

Der Beitrag der freien Leitungselektronen zu den optischen Eigenschaften kann durch das Drude-Sommerfeld-Modell angenähert werden. Dieses Modell geht davon aus, dass die Wechselwirkung eines Metallpartikels mit Licht beschrieben werden kann, indem zuerst der Einfluss der externen Kräfte auf ein freies Leitungselektron betrachtet wird. Diese externen Kräfte sind auf den elektrischen Anteil des angelegten elektromagnetischen Feldes beschränkt, der eine oszillierende Bewegung des freien Elektrons bewirkt. Die Multiplikation dieses Effekts mit der Anzahl der freien Elektronen ergibt dann die makroskopische Antwort des

Partikels. In diesem Fall oszillieren alle Elektronen in Phase, d. h. kohärent, so dass sich die größtmögliche Kopplung zwischen den angeregten Elektronen ergibt. Für ein Metallpartikel mit  $n$  freien Elektronen pro Einheitsvolumen kann die Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  mit den beschriebenen Annahmen des Drude-Sommerfeld-Modells wie folgt ausgedrückt werden:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (2.37)$$

Dabei ist  $\omega_p = (ne^2/\varepsilon_0m_e)^{1/2}$  die Drude-Plasmafrequenz und  $\Gamma = 1/\tau$  die Dämpfungskonstante, die durch den Kehrwert der mittleren Stoßzeit  $\tau$  bestimmt wird. Für Edelmetalle liegt  $\tau$  in der Größenordnung von  $10^{-14}$  s [7] und  $\omega_p$  in der Größenordnung von  $10^{16}$  s<sup>-1</sup> [51]. Üblicherweise wird  $\varepsilon(\omega)$  auch in Abhängigkeit von der elektrischen Suszeptibilität  $\chi$  ausgedrückt:  $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{DS}(\omega)$ , wobei  $\chi^{DS}$  die Suszeptibilität der freien Leitungselektronen bezeichnet. Ausgehend von Gleichung (2.37) können drei Frequenzbereiche unterschieden werden, in denen sich nicht nur das Verhalten des komplexen Brechungsindex  $m = n + in'$  ändert, wie in Abb. 2.2 dargestellt, sondern auch die Eindringtiefe  $\delta = c/\omega n'$  der Strahlung ins Metall.

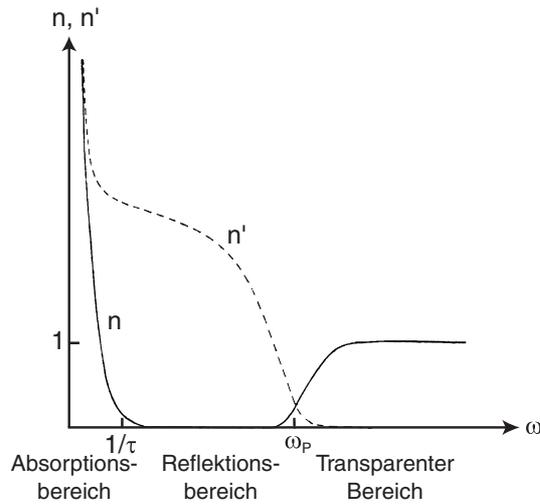


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit von  $n$  und  $n'$  [1]

$0 < \omega < \tau^{-1}$ : Absorptionsbereich

In diesem Bereich gilt für  $\varepsilon$  annähernd

$$\varepsilon \approx 1 - (\omega_p\tau)^2 + \frac{i\omega_p^2\tau}{\omega} \quad (2.38)$$

und somit für  $n, n'$  und  $\delta$ :

$$n^2 \approx n'^2 \approx \frac{\omega_p^2\tau}{2\omega}, \quad (2.39)$$

$$\delta = \frac{c}{\omega_p} \sqrt{\frac{2}{\omega\tau}}. \quad (2.40)$$

$\tau^{-1} < \omega < \omega_p$ : Reflektionsbereich

Hier kann  $\varepsilon$  angenähert werden durch

$$\varepsilon \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 + i \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_1 = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 < 0, \quad (2.41)$$

so dass gilt:

$$n \approx \frac{\omega_p}{2\omega^2 \tau}, \quad n' \approx \sqrt{\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 - 1} \approx \frac{\omega_p}{\omega}. \quad (2.42)$$

Daraus folgt:  $n' > n$  und  $n' > 1$ . Für die Edelmetalle ist  $\varepsilon_1$ , der Realteil von  $\varepsilon$ , negativ, so dass im Wesentlichen Reflexion und kaum Absorption stattfindet. Die Eindringtiefe  $\delta$  ist näherungsweise konstant:

$$\delta \approx c/\omega_p = \text{constant} \quad (2.43)$$

und liegt für Edelmetalle in der Größenordnung von einigen 10 nm [79].

$\omega > \omega_p$ : Transparenter Bereich

Im Frequenzbereich jenseits der Plasmafrequenz ergibt sich aus

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 + i \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad (2.44)$$

dass  $\varepsilon_1 > 0$  und  $\varepsilon_2 \ll 1$  ist und somit  $n$  und  $n'$  annähernd die Werte

$$n \approx \sqrt{1 - (\omega_p/\omega)^2} \approx 1, \quad (2.45)$$

$$n' \approx \frac{\omega_p}{2\omega^2 \tau} \approx 0 \quad (2.46)$$

annehmen. Aufgrund dieser Werte wird klar, dass sowohl Reflexion als auch Absorption sehr gering sein müssen. Die Eindringtiefe

$$\delta \approx \frac{c}{\omega_p} 2\omega\tau \quad (2.47)$$

zeigt einen linearen Anstieg mit der Frequenz  $\omega$  im transparenten Bereich.

Bisher wurde gemäß dem Drude-Sommerfeld-Modell nur der Einfluss der freien Leitungselektronen auf die Dielektrizitätsfunktion betrachtet. Alle anderen Elektronen in tieferen Energieniveaus, den sogenannten Kernniveaus, tragen jedoch ebenfalls zu  $\varepsilon(\omega)$  bei. Die Elektronen, die zu Interbandübergängen angeregt werden können, verursachen einen additiven komplexwertigen Beitrag zur elektrischen Suszeptibilität:  $\chi^{IB} = \chi_1^{IB} + i\chi_2^{IB}$ . Der Imaginärteil  $\chi_2^{IB}$  beschreibt die direkte Energiedissipation und hat nur in dem

Frequenzbereich, in dem Interbandübergänge angeregt werden können, einen größeren Einfluss, wohingegen  $\chi_I^{IB}$  auch für kleinere Frequenzbereiche wichtig ist. Für Alkalimetalle finden die energetisch niedrigsten Interbandübergänge zwischen dem Leitungsband und höheren unbesetzten Niveaus statt, da alle gefüllten tiefer liegenden Bänder energetisch weit vom Leitungsband entfernt sind. Theoretisch liegt die Schwelle für die Interbandanregung bei  $\Delta E = 0,64 \cdot E_F$ , wobei  $E_F$  die Fermienergie ist [79]. Für die Edelmetalle ist die Situation jedoch anders. Im Fall von Kupfer wird für eine direkte Anregung der Leitungselektronen eine Energie von 4 eV benötigt, für eine Anregung der Elektronen aus dem 3d-Band ins Leitungsband (4sp-Band) hingegen nur 2.1 eV. Für Gold liegt die Anregungsschwelle zwischen dem obersten besetzten d-Band und dem sp-Leitungsband bei 2.2 eV und für Silber bei 3.9 eV. Kupfer und Gold können somit im sichtbaren Spektralbereich zu Interbandübergängen angeregt werden, Silber im nahen UV-Bereich.

Edelmetalle wie Kupfer, Silber und Gold zeigen also aufgrund ihrer Bandstruktur mit vollständig gefüllten 3d-, 4d- bzw. 5d-Bändern und nur einem Elektron im 4s-, 5s- bzw. 6s-Band eine Mischung aus reinem Drude-Verhalten (*Intraband-Übergänge*) und Anregung von *Interband-Übergängen*. Die vollständige Dielektrizitätsfunktion, die alle optischen Materialeigenschaften der Edelmetalle beinhaltet, lautet dann:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{IB}(\omega) + \chi^{DS}(\omega). \quad (2.48)$$

Eine wichtige Erkenntnis daraus ist, dass sich unabhängige optische Anregungsprozesse nicht in den optischen Absorptions- oder Streuspektren aufsummieren, sondern in der optischen Materialfunktion  $\varepsilon(\omega)$ . Realteil und Imaginärteil von  $\varepsilon(\omega)$  beschreiben die Polarisation und Energiedissipation des bestrahlten Materials und sind von einander abhängig. Diese Abhängigkeit kann mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen (siehe z. B. [54]) dargestellt werden:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Omega \varepsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega. \quad (2.49)$$

$P$  ist der Hauptwert des Integrals. Eine ähnliche Relation gilt für  $\varepsilon_2(\omega)$ . Durch die experimentelle Bestimmung einer der beiden Funktionen  $\varepsilon_1(\omega)$  oder  $\varepsilon_2(\omega)$  kann die jeweils andere berechnet werden.  $\varepsilon_1(\omega)$  und  $\varepsilon_2(\omega)$  sind für Gold, Kupfer und Silber in der folgenden Abbildung dargestellt.

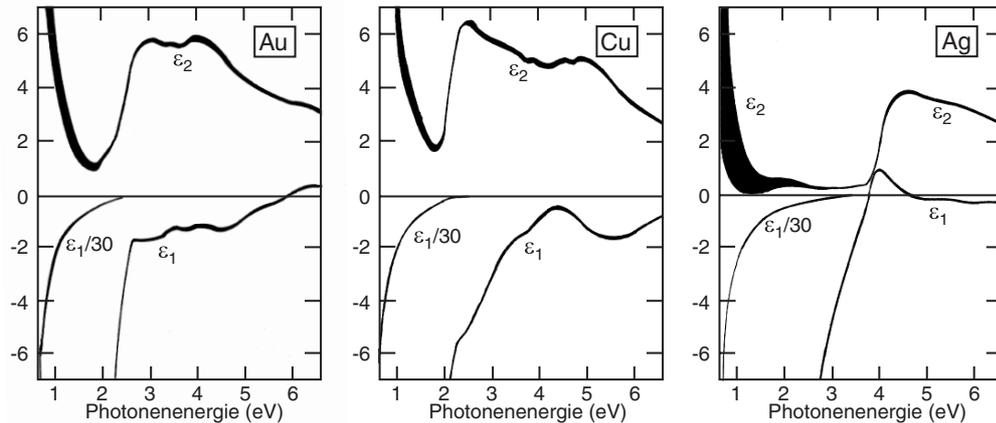


Abb. 2.3 Dielektrizitätsfunktionen  $\varepsilon_1(\hbar\omega)$  und  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  für Gold, Kupfer und Silber [58]. (Die Linienstärke gibt den experimentellen Fehler an.)

Im sichtbaren Spektralbereich von etwa 1.8–3.3 eV ist  $\varepsilon_1(\hbar\omega)$  für alle drei Edelmetalle negativ und steigt annähernd mit  $\omega^{-2}$  an.  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  ist positiv und durchläuft in diesem Bereich ein Minimum. Der steile Anstieg von  $\varepsilon_2$  kennzeichnet die Anregungsschwelle für die Interbandabsorption.

## 2.2.2 Lichtstreuung an einzelnen sphärischen Edelmetall-Partikeln

Bevor nun für kleine Edelmetallpartikel der Einfluss der Dielektrizitätsfunktion auf die Lichtstreuung untersucht wird, muss noch erwähnt werden, dass  $\varepsilon(\omega)$  für sehr kleine Cluster zusätzlich von der Partikelgröße abhängt, so dass man von intrinsischen Größeneffekten spricht. Diese Effekte gewinnen für Partikelradien von  $R \leq 5$  nm zunehmend an Bedeutung. Für größere Partikel überwiegen extrinsische Größeneffekte, d. h.  $\varepsilon(\omega)$  wird größenunabhängig und entspricht der dielektrischen Funktion des Kontinuums. Da im Rahmen dieser Arbeit nur Edelmetallpartikel und -spitzen mit  $R > 5$  nm untersucht werden, soll auf die intrinsischen Größeneffekte nicht näher eingegangen werden.

### 2.2.2.1 Resonante Anregung von Oberflächenplasmonen

Für ein besseres Verständnis der Wechselwirkung von Licht mit kleinen Edelmetall-Partikeln soll zuerst die quasistatische Antwort eines Metallteilchens auf ein statisches elektrisches Feld betrachtet werden. Dazu wird angenommen, dass die positiven Ladungen eines Clusters mit  $R \ll \lambda$  unbeweglich sind und die negativen Ladungen sich unter dem Einfluss des externen Feldes bewegen können, so dass der positive und negative Ladungsschwerpunkt voneinander getrennt werden. Unter Vorgabe der Randbedingungen für die Oberfläche eines kugel-

förmigen Partikels können das interne elektrische Feld  $E_I$  und die Polarisierung  $p$  der Kugel in Abhängigkeit vom äußeren Feld  $E_0$  berechnet werden:

$$E_I = E_0 \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \tag{2.50}$$

$$p = \varepsilon_m \alpha E_0. \tag{2.51}$$

Daraus ergibt sich für die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des sphärischen Partikels:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \tag{2.52}$$

Diese Lösung aus der Elektrostatik kann direkt auf kleine Metallkugeln in oszillierenden elektromagnetischen Feldern innerhalb des quasistatischen Bereichs ( $R \ll \lambda$ ) übertragen werden, der durch die zeitliche, aber nicht räumliche Veränderung des Feldes gekennzeichnet ist.  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_m$  müssen dann durch die frequenzabhängigen Funktionen  $\varepsilon(\omega)$  und  $\varepsilon_m(\omega)$  ersetzt werden, wobei  $\varepsilon_m$  üblicherweise als reelle Konstante im sichtbaren Spektralbereich angenommen wird. Sowohl das interne elektrische Feld  $E_I$ , als auch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  zeigen Resonanzverhalten, d. h. sie werden maximal, wenn

$$|\varepsilon + 2\varepsilon_m| = \text{Minimum} \tag{2.53}$$

und somit

$$[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2 = \text{Minimum}. \tag{2.54}$$

Für kleine  $\varepsilon_2(\omega)$  oder geringe Frequenzabhängigkeit  $\partial\varepsilon_2/\partial\omega$  vereinfacht sich die Resonanzbedingung zu  $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ . Daraus wird ersichtlich, dass  $\varepsilon_1(\omega)$  negativ sein muss. Das garantiert auch die richtige Phasenbeziehung zwischen dem elektrischen Feld und der Clusterpolarisation. Mit der Näherung des Drude-Modells für den Reflektionsbereich (Gl. (2.41)) und  $\varepsilon_m = 1$  ergibt sich dann für die Resonanzfrequenz des angeregten Oberflächenplasmons  $\omega_{SP}$ :

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{3}}. \tag{2.55}$$

Der Begriff Oberflächenplasmon stammt von der Anregung kohärenter Elektronenschwingungen in glatten Metalloberflächen, die als Plasmonen bezeichnet werden. Charakteristisch für ein Oberflächenplasmon ist, dass aufgrund der oszillierenden Oberflächenladungsdichte eine entlang der Grenzfläche propagierende elektromagnetische Feld-Mode entsteht, deren Feldkomponenten senkrecht zur Grenzfläche in beiden Medien (Metall und Umgebung) exponentiell abfallen [135, 138]. Obwohl bei kleinen Partikeln alle Elektronen bezüglich des positiven Ladungsschwerpunkts oszillieren, wie in Abb. 2.4 dargestellt, trägt hauptsächlich die Oberflächenpolarisation zur Plasmonenanregung bei, so

dass auch hier die Bezeichnung Oberflächenplasmon üblich ist. Allerdings ist bei kleinen Partikeln eine klare Trennung zwischen Oberflächen- und Volumenatomen kaum möglich.

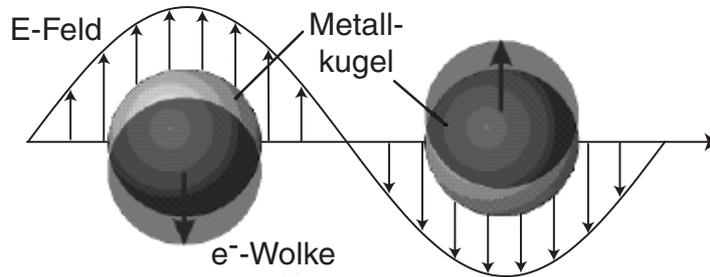


Abb. 2.4 Plasmonenoszillation in einer kleinen Metallkugel [61]

Im Gegensatz zu ausgedehnten Oberflächen gibt es in abgeschlossenen Partikeln eine unendliche Anzahl von Plasmonenresonanzen mit unterschiedlichen Symmetrien, für die innerhalb des Drude-Modells folgende Resonanzbedingung gilt:

$$\varepsilon_1(\omega) = -\varepsilon_m \frac{n+1}{n} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.56)$$

Im quasistatischen Bereich kann nur die erste Mode mit dipolarer Symmetrie ( $n = 1$ ) angeregt werden, deren elektrische und magnetische Feldlinien im Fernfeld des Partikels in der folgenden Abbildung dargestellt sind:

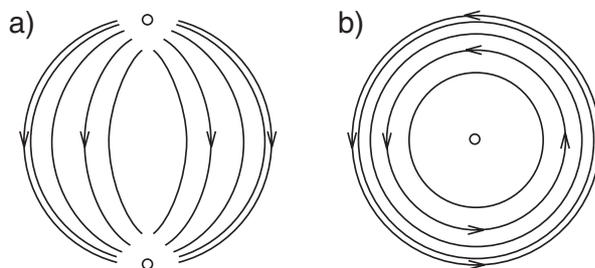


Abb. 2.5 (a) Elektrische und (b) magnetische Feldlinien im Fernfeld eines Partikels, der mit einem elektrischen Dipolfeld angeregt wird. Die Einfallsebene des elektrischen Feldes liegt in der Zeichenebene [107].

Die Dispersionsrelation für ein Plasmon in einer glatten Metalloberfläche lautet [179]:

$$k_{SP}^2 = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\varepsilon \varepsilon_m}{\varepsilon + \varepsilon_m} \quad (2.57)$$

Da für den Wellenvektor  $k_m$  des Lichts im umgebenden Medium

$$k_m^2 = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \varepsilon_m \quad (2.58)$$

gilt, wird ersichtlich, dass  $k_{SP}$  und  $k_m$  an der Grenzfläche nur für  $\varepsilon_m = 0$  gleiche Werte annehmen können. Diese für die Impulserhaltung notwendige Bedingung kann nicht erfüllt

werden, so dass Plasmonen in glatten Metalloberflächen nicht direkt durch Lichteinstrahlung angeregt werden können. Aus dem gleichen Grund erfolgt keine Transformation von Plasmonen in Licht im benachbarten Medium. Hingegen kann im Fall von rauen Oberflächen oder kleinen Partikeln durch Beugung an Unebenheiten oder an der gekrümmten Oberfläche der Wellenvektor des Lichts  $\mathbf{k}_m$  in Komponenten zerlegt werden, die unter Impulserhaltung an Plasmonenmoden koppeln können, wenn die Resonanzbedingung (2.56) erfüllt ist. Ebenso wird bei der Desaktivierung von Plasmonen ein Teil der Energie als Photonen abgegeben. Der andere Zerfallskanal eines Plasmons ist die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren (Excitonen) im Leitungsband (*Intraband-Anregung*) oder zwischen einem *d*-Band und dem Leitungsband (*Interband-Anregung*) [149]. Dies ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt.

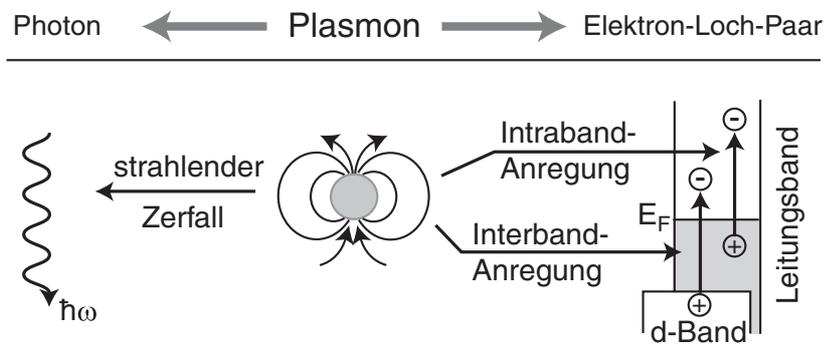


Abb. 2.6 Schematische Darstellung des strahlenden und nicht strahlenden Zerfalls eines Oberflächenplasmons in einem Metallpartikel.

Obwohl für Edelmetalle, wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, das Drude-Modell nur teilweise zutrifft, gelten die Resonanzbedingungen (2.53) – (2.56) auch für Kupfer, Silber und Gold hinreichend gut, da die Lage der Plasmonenresonanz hauptsächlich vom Beitrag der freien Leitungselektronen abhängt und der Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon_2(\omega)$  in den Spektralbereichen genügend klein ist, in denen die Resonanzen zu finden sind [104]. Die Interbandabsorption bei den Edelmetallen hat jedoch Einfluss auf die Oszillatorstärke, die sich durch Integration der Extinktionskonstante  $\gamma$  über den gesamten Spektralbereich berechnet:

$$Q_{eff} = 2c \frac{(1 + 2\epsilon_m)^2}{9\pi^2 \epsilon_m^{1.5} \omega_p^2} \int_0^\infty \gamma(\omega) d\omega. \tag{2.59}$$

Die Extinktionskonstante  $\gamma = \# \cdot C_{ext}$  ergibt sich aus der Teilchenkonzentration  $\#$  und dem Extinktionsquerschnitt  $C_{ext}$  (Gl. (2.29)) der Mie-Theorie.  $Q_{eff}$  beschreibt den Anteil aller vorhandenen Leitungselektronen, die zur Plasmonenresonanz beitragen. Dies sind bei Alkalimetallen, die mit dem Drude-Modell sehr gut beschrieben werden, alle freien Elektronen, so dass  $Q_{eff}$  im Frequenzbereich der Plasmonenresonanz etwa den Wert 1 annimmt. Bei Edelmetallen führt aufgrund der Überlappung des obersten besetzten *d*-Bandes

mit dem  $sp$ -hybridisierten Leitungsband eine entsprechende Berechnung im Frequenzbereich bis zur Interband-Anregungsschwelle zu deutlich geringeren Werten. Für kleine Silberpartikel wurde z. B.  $Q_{eff} \approx 0.31$  ermittelt [79].

### 2.2.2.2 Einfluss der Plasmonenresonanz auf die Streuspektren kleiner sphärischer Metallpartikel

Die Wechselwirkung von Licht geeigneter Wellenlänge mit kleinen Edelmetallpartikeln setzt sich somit zusammen aus der Anregung von Oberflächenplasmonen und Interband-übergängen. Der strahlende Zerfall der Oberflächenplasmonen stellt elastische Lichtstreuung dar, d. h. ohne Energieverlust der einfallenden Strahlung, und der nicht strahlende Zerfall der Plasmonen und Interbandanregungen bildet die Absorption. Wird der Extinktions- und Streuquerschnitt der Mie-Theorie für sphärische Metallpartikel im quasistatischen Bereich (Gl. (2.34) und (2.35)) als Funktion von  $\varepsilon(\omega)$  ausgedrückt:

$$C_{ext} = 9k_m \varepsilon_m^{1.5} \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (2.60)$$

$$C_{sca} = \frac{3}{2\pi} k_m^4 \varepsilon_m^2 \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (2.61)$$

findet man die Bedingung für die Plasmonenresonanz (2.54) wieder.  $k_m$  ist der Betrag des Wellenvektors im umgebenden Medium. Für kleine Partikel mit  $R \ll \lambda$  liegen die Maxima von  $C_{ext}$ ,  $C_{sca}$  und  $C_{abs}$  also etwa bei der Resonanzfrequenz der Plasmonenmode mit dipolarer Symmetrie. Der Streuquerschnitt  $C_{sca}$  ist aufgrund der Abhängigkeit von  $k^4 R^6$  ebenso wie die Beiträge höherer Moden, z. B. der quadrupolaren Mode ( $\propto k^3 R^5$ ), stark unterdrückt. Die Extinktion besteht beinahe ausschließlich aus Absorption. Dies wird deutlich, wenn man die Wirkungsquerschnitte für sphärische Gold- und Silberpartikel mit Durchmessern von 10 nm, 25 nm und 40 nm und  $\varepsilon_m = 1$  betrachtet, wie in Abb. 2.7 dargestellt. Der Streuquerschnitt  $C_{sca}$  nimmt zwar mit steigender Partikelgröße wegen der  $R^6$ -Abhängigkeit deutlich zu, ist aber im Fall von Gold selbst bei den Partikeln mit 40 nm Durchmesser immer noch vernachlässigbar klein. Silberpartikel hingegen liefern schon ab einem Durchmesser von 25 nm durch Lichtstreuung einen kleinen Beitrag zur Extinktion. Die Wirkungsquerschnitte für Silber nehmen deutlich höhere Werte an als für Gold. Die Q-Faktoren, die die Effizienz der unterschiedlichen Prozesse bezogen auf die Projektionsfläche der Partikel angeben, liegen für die Extinktion der drei Goldpartikelgrößen bei etwa 0.2, 0.5 und 0.8. Die Silberpartikel zeigen Werte von 2.7, 6.7 und 11. Auch die Form und Breite der Plasmonenresonanz-Spektren unterscheidet sich deutlich für Gold und Silber. Die Silberpartikel zeigen schmale, scharfe und symmetrische

Resonanzlinien, wobei der Extinktionsquerschnitt  $C_{ext}$  im kurzwelligen Spektralbereich unterhalb von 300 nm leicht ansteigt. Bei den Goldpartikeln sind die Resonanzlinien weit weniger intensiv, viel breiter und gehen auf der kurzwelligen Seite unterhalb von 450 nm direkt in einen kontinuierlichen Anstieg über.

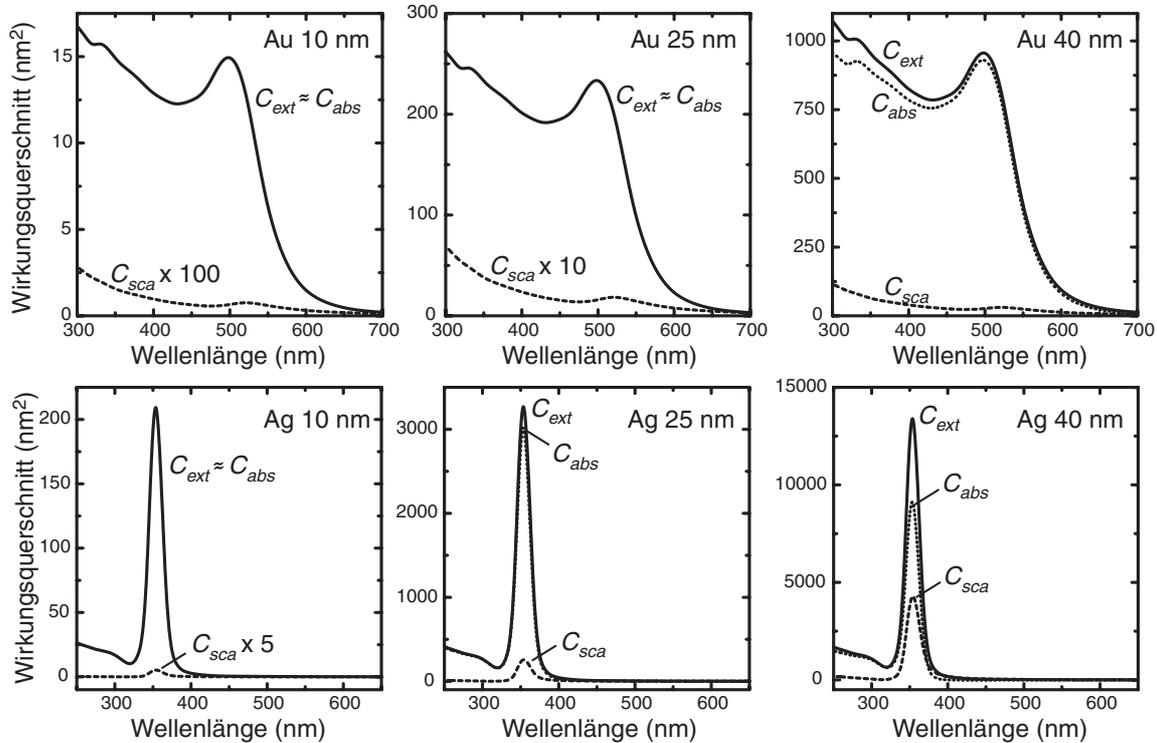


Abb. 2.7 Extinktions-, Absorptions- und Streuquerschnitte für Gold- und Silberkugeln mit 10 nm, 25 nm und 40 nm Durchmesser im quasistatischen Bereich mit  $\epsilon_m = 1$ . Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Wirkungsquerschnitte.

Die Unterschiede zwischen den beiden Edelmetallen lassen sich durch Betrachtung der Dielektrizitätsfunktionen  $\epsilon(\omega)$  verstehen.  $\epsilon_1(\omega)$  bestimmt sowohl die Lage der Plasmonenresonanz als auch die Breite der Resonanzlinie. Je steiler der Verlauf von  $\epsilon_1(\omega)$  ist, desto schmaler wird die Resonanzlinie.  $\epsilon_2(\omega)$  wirkt dagegen dämpfend auf das Resonanzverhalten, wenn die Werte im betrachteten Spektralbereich deutlich von 0 abweichen. Im Fall von Silber führt der wesentlich steilere Anstieg von  $\epsilon_1(\omega)$  im Frequenzbereich der Resonanz im Vergleich zu Gold (s. Abb. 2.3) zu einer schmaleren Resonanzlinie.  $\epsilon_2(\omega)$  weist im interessierenden Spektralbereich für Gold höhere Werte auf als für Silber, so dass die Resonanz im Fall von Gold stärker gedämpft wird. Der Anstieg der Wirkungsquerschnitte auf der kurzwelligen Seite der Plasmonenresonanz wird durch die einsetzende Interbandabsorption verursacht. Diese beginnt bei Gold schon unterhalb von 564 nm ( $\Delta E = 2.2$  eV) und überschneidet sich deshalb mit der Resonanzlinie. Bei Silber setzt die Interbandabsorption erst für Wellenlängen  $\lambda < 320$  nm ( $\Delta E = 3.9$  eV) ein. Die Resonanzeigenschaften von Kupfer-

partikeln zeigen große Ähnlichkeit mit Gold, wie sich bei einem Vergleich der Dielektrizitätsfunktionen (vgl. Abb. 2.3) leicht feststellen lässt. Platin, das ebenfalls zu den Edelmetallen gehört, zeigt kein ausgeprägtes Resonanzverhalten aufgrund sehr hoher  $\varepsilon_2(\omega)$ -Werte im betrachteten Spektralbereich [165].

Bestehen kleine Metallpartikel nicht nur aus einer reinen Komponente, sondern aus einer Legierung unterschiedlicher Metalle, setzt sich das Resonanzverhalten additiv aus den Beiträgen der Dielektrizitätsfunktionen der verschiedenen Metalle zusammen. Von El-Sayed et al. [94] und Papavassiliou [123] wurde eine lineare Abhängigkeit des Plasmonenresonanz-Maximums von der Stoffmengen-Zusammensetzung nachgewiesen. Partikel, die nicht aus einer homogenen Legierung bestehen, sondern aus einem Kern des einen Edelmetalls und einer Schale eines anderen Edelmetalls (sog. „core-shell“-Nanopartikel) weisen dagegen zwei getrennte Plasmonenbanden auf, deren relative Intensitäten von der Dicke der Schale abhängen [114, 123, 147].

Aber nicht nur die Materialfunktionen der kleinen Partikel haben einen erheblichen Einfluss auf die Plasmonenresonanzen, sondern auch die Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon_m$  des umgebenden Mediums. Dies ist in der folgenden Abbildung für Gold- und Silberpartikel mit 25 nm Durchmesser in Medien mit Brechungsindizes  $n_m = \sqrt{\varepsilon_m} = 1.33, 1.5, 1.75$  gezeigt.

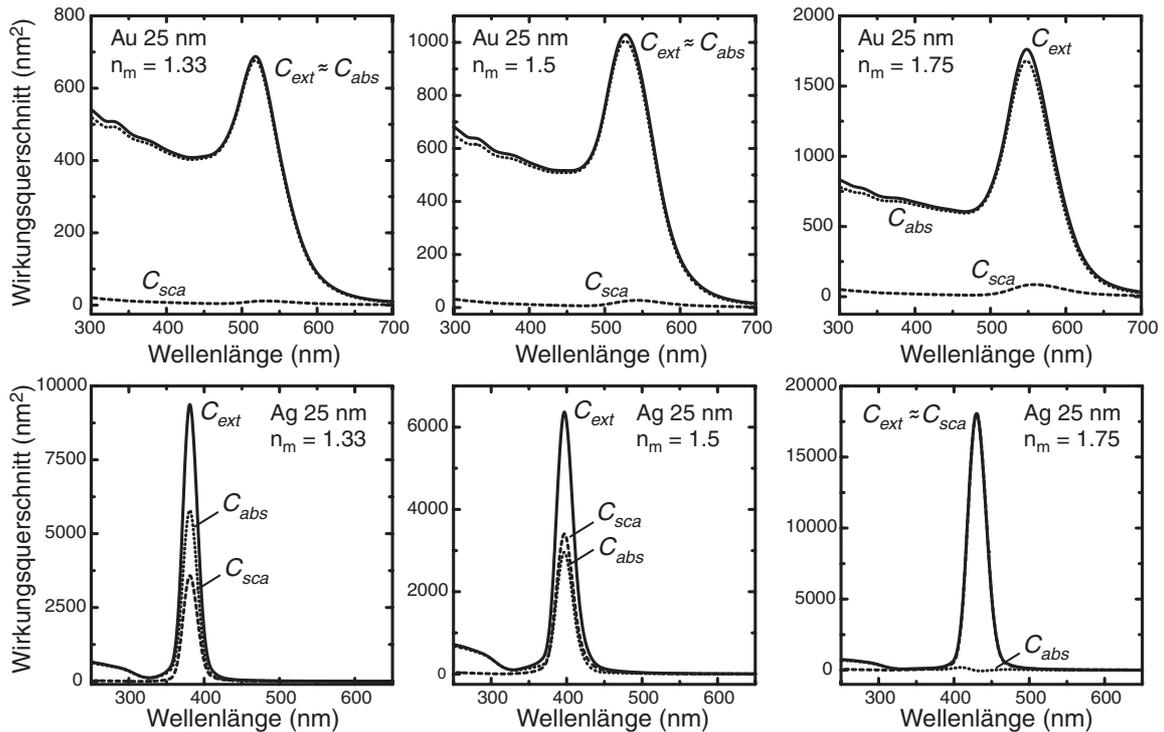


Abb. 2.8 Extinktions-, Absorptions- und Streuquerschnitte für Gold- und Silberkugeln mit 25 nm Durchmesser in umgebenden Medien mit den Brechungsindizes 1,33, 1,5 und 1,75 im quasistatischen Bereich. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Wirkungsquerschnitte.

Die Wirkungsquerschnitte für Goldpartikel nehmen mit steigendem Brechungsindex  $n_m$  zu, wobei die Extinktion immer noch von der Absorption dominiert wird, auch wenn der Streuquerschnitt gegenüber  $n_m = 1$  langsam ansteigt. Der Anteil der Plasmonenresonanz steigt dabei überproportional im Vergleich zur Interbandabsorption an, da die Resonanzfrequenz aus dem Bereich der einsetzenden Interband-Absorption hinaus geschoben wird. Die Extinktionsquerschnitte für kleine Silberkugeln weisen gegenüber  $n_m = 1$  ebenfalls höhere Werte auf, allerdings ist  $C_{ext}$  bei  $n_m = 1.5$  kleiner als bei  $n_m = 1.33$  und  $n_m = 1.75$ . Der Anteil der Streuung an der Extinktion wächst mit zunehmendem  $n_m$  stark an, so dass die Extinktion bei  $n_m = 1.75$  im Bereich der Resonanzfrequenz fast nur noch aus Streuung besteht. Die spektrale Lage der Plasmonenresonanz verschiebt sich mit steigendem Brechungsindex sowohl bei Gold als auch bei Silber bathochrom und die Breite der Resonanzlinien steigt leicht an. Die Beeinflussung der optischen Eigenschaften von Silber- und Gold-Partikeln durch Einbettung in unterschiedliche Matrizen wurde von Mulvaney [113], Smith et al. [148] und van Duyne et al. [57] experimentell untersucht.

Für größere sphärische Metallpartikel mit  $x = 2\pi R/\lambda \geq 0.35$  lassen sich die Wirkungsquerschnitte nach Gl. (2.60) und (2.61) nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit berechnen,

da der Einfluss höherer Multipole auf das Resonanzverhalten mit  $R$  stark ansteigt. Dies zeigt sich nicht nur an einer bathochromen Verschiebung und Verbreiterung des Extinktionsmaximums, sondern auch an unterschiedlichen Resonanzlagen für Absorption und Streuung, da die Absorption hauptsächlich von der dipolaren Plasmonenmode bestimmt wird und die Streuung durch die Moden höherer Symmetrie. Außerdem nehmen für Partikeldurchmesser  $> 100$  nm die Wirkungsquerschnitte wieder ab. Die exakte Berechnung gemäß der Mie-Theorie für sphärische Goldpartikel mit Durchmessern von 40, 100 und 140 nm in Wasser [24] zeigt diese Effekte deutlich, wie man an der folgenden Abbildung erkennen kann. Der experimentelle Nachweis der Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Partikelgröße wurde am Ensemble u. a. von Kreibig und Genzel [75], El-Sayed et al. [90] und Natan et al. [16] und für einzelne Gold-Cluster von Feldmann et al. [150] erbracht.

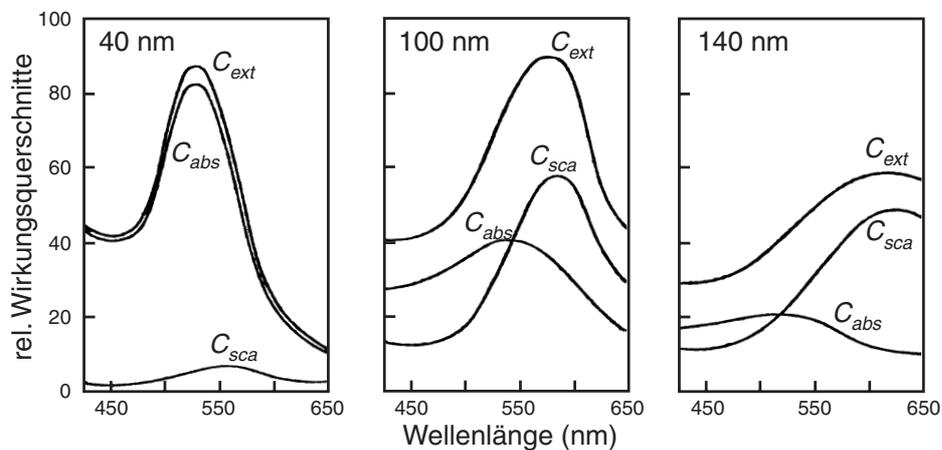


Abb. 2.9 Abhängigkeit der Plasmonenresonanz für sphärische Goldpartikel mit Durchmessern von 40 nm, 100 nm und 140 nm in Wasser ( $n_m = 1.33$ ) [24].

Des Weiteren treten Retardierungseffekte auf, wenn das optische Feld innerhalb des Clusters nicht mehr räumlich konstant ist. Wegen der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Felder schwingen die kollektiv angeregten Elektronen der Partikelrückseite zu denen der Vorderseite leicht phasenverschoben (d. h. retardiert). Zusätzlich wird die den Partikel polarisierende Feldstärke entlang der Durchdringungsrichtung exponentiell gedämpft. Dadurch wird die Lichtfeldankopplung an die Kollektivschwingung und somit der Energieübertrag verringert, womit vor allem für niedrige Frequenzen  $\omega$  eine Rotverschiebung und eine einseitige Verbreiterung der Plasmonenresonanz einher gehen [150]. Dies wurde für sphärische Silberpartikel mit Durchmessern  $\geq 60$  nm von Schatz et al. [61] theoretisch nachgewiesen.

### 2.2.2.3 Linienbreite und Lebensdauer von Oberflächenplasmonen

Wie anhand von Abb. 2.7 bis Abb. 2.9 gezeigt wurde, hängt die spektrale Lage und Breite der Plasmonenresonanz sowohl vom Brechungsindex des umgebenden Mediums  $n_m$  als auch von der Größe der sphärischen Metallpartikel ab. Für sehr kleine Partikel im quasistatischen Bereich ( $R \ll \lambda$ ) wird das Resonanzverhalten jedoch nur durch die optischen Funktionen von Partikelmaterial und umgebendem Medium bestimmt. Dies wird leicht einsichtig, wenn man den Extinktionsquerschnitt (2.60) mit der Dielektrizitätsfunktion aus dem Drude-Sommerfeld-Modell (2.37) berechnet. Für  $\omega \gg \Gamma$  und  $\omega \approx \omega_{SP}$  ergibt sich daraus eine Lorentzfunktion für die Plasmonenresonanz [52]:

$$C_{ext} = C_0 \frac{1}{(\omega - \omega_{SP})^2 + (\Gamma/2)^2} \quad \text{mit} \quad \omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}}. \quad (2.62)$$

Dabei entspricht die homogene Linienbreite *FWHM* (engl.: full width at half maximum) der Dämpfung  $\Gamma$ , die durch den Zerfall der Plasmonen in Elektron-Loch-Paar-Anregungen (Intra- und Interbandanregungen) und durch die Streuung der Plasmonen an Phononen, Elektronen, Gitterdefekten oder Verunreinigungen verursacht wird. Da für Goldpartikel in schwach brechenden Medien die Plasmonenresonanz mit dem Kontinuum der Interbandabsorption überlappt (vgl. Abb. 2.7), können die Oberflächenplasmonen an die Interbandabsorption koppeln, was mit zunehmender Überlappung zu einer stärkeren Dämpfung und somit zu einer vergrößerten Linienbreite führt [127]. Ist die Bedingung  $R \ll \lambda$  nicht mehr erfüllt, wird die Dämpfung und somit die homogene Linienbreite auch von der Partikelgröße beeinflusst. Auch in dem Größenbereich, in dem quadrupolare Beiträge noch keine Rolle spielen, führt eine exakte Berechnung gemäß der Mie-Theorie mit steigendem  $R$  zu einer Linienverbreiterung und Verschiebung zu kleineren Energien. Die Linienverbreiterung wird durch Strahlungsdämpfung verursacht, da mit wachsender Partikelgröße der strahlende Plasmonenzerfall ansteigt, was sowohl zu einer Verbreiterung als auch zu einem Intensitätsrückgang der Resonanz führt [103, 113]. In diesem Größenbereich, der für Gold- und Silberpartikel etwa bei Durchmessern von 40 - 100 nm liegt, kann die Linienform immer noch sehr gut mit einer Lorentzfunktion beschrieben werden. Für Partikeldurchmesser  $> 100$  nm gewinnen die Beiträge höherer Multipole und die schon beschriebenen Retardierungseffekte zunehmend an Bedeutung, so dass die Resonanzfunktionen asymmetrisch werden und mehrere Maxima aufweisen können [150]. Für sehr kleine Metallpartikel ( $R \leq 5$  nm) tritt ebenfalls eine Linienverbreiterung auf [90], da aufgrund zunehmender Stoßprozesse zwischen Leitungselektronen und Partikeloberfläche die Dämpfung linear mit  $1/R$  ansteigt [52].

Ein weiterer Dämpfungsprozess für Metallpartikel, die sich nicht im Vakuum befinden, ist die chemische Dämpfung an der Grenzfläche zwischen Metall und Umgebung in Folge von temporärem Energie- und Ladungstransfer auf adsorbierte Moleküle [52]. Voraussetzung dafür ist, dass die Resonanzenergie des Partikels mit einem angeregten Zustand des Adsorbats zusammen fällt. Diese Zustände können energetisch stark verbreitert sein und dicht über dem Fermi-Niveau des Clusters liegen. In diesem Fall findet bei einem Stoß an der Grenzfläche ein vorübergehender Elektronenübergang ins Adsorbat statt, der die Phasenkohärenz der kollektiven Schwingung stört. Zusätzlich verliert das Elektron durch Streuung an der Grenzfläche Energie, wodurch sich die Verbreiterung und Verschiebung der Resonanzlinie zu geringeren Energien erklären lässt [74, 129]. Damit werden auch die von Schulze et al. [19] und von Henglein et al. [95] experimentell beobachteten Abweichungen zwischen dem tatsächlichen Resonanzverhalten von Metallpartikeln in einer Matrix und dem durch die Mie-Theorie berechneten verständlich, wenn man die Moleküle des umgebenden Mediums als dichte Adsorbathülle betrachtet. Der Beitrag dieses Grenzflächeneffekts wird um so größer, je stärker die Matrix-Moleküle an der Metalloberfläche chemisorbieren.

Bei Partikel-Ensembles tritt natürlich auch eine inhomogene Linienverbreiterung auf, wenn die Partikelgrößen eine gewisse Streuung aufweisen. Lässt sich die Größenverteilung durch eine Gauß-Funktion mit Standardabweichung  $\sigma_{rel} = \sigma/2R_0$  beschreiben, ergibt sich für das Resonanzverhalten des Ensembles der folgende Zusammenhang:

$$\langle C_{ext}(\omega) \rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}\right) \cdot C_{ext}(R, \omega) dR. \quad (2.63)$$

Bei einer Größenverteilung mit  $R_0 = 10$  nm und  $\sigma_{rel} = 0.5$  verbreitert sich die Plasmonenresonanzlinie gegenüber  $\sigma_{rel} = 0$  nur um etwa 30 %, mit zunehmender Partikelgröße wächst die inhomogene Verbreiterung jedoch stark an [126].

Die Lebensdauer  $T_2$  der kollektiven Elektronenoszillation ist umgekehrt proportional zur homogenen Linienbreite und somit zur Dämpfung [67]:

$$T_2 = \frac{2\hbar}{\Gamma} \quad (2.64)$$

Zur Dämpfung trägt einerseits die Energiedissipation in Form von Inter-, Intra-bandübergängen und Strahlungsdämpfung bei und andererseits finden reine Dephasierungsprozesse durch Streuung der freien Leitungselektronen an Elektronen, Phononen, Gitterdefekten oder Verunreinigungen statt, wodurch die Kollektivbewegung der Elektronen aus dem Takt gerät.

Die Energiedissipation mit der Zeitkonstante  $T_1$  und die Dephasierung mit der Dauer  $T^*$  tragen folgendermaßen zur Gesamtlebensdauer  $T_2$  bei:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T^*}. \quad (2.65)$$

Für Goldpartikel mit  $R = 20$  nm in einer  $\text{TiO}_2$ -Matrix wurden von Feldmann et al. [149] durch nahfeld-optische Messungen der Linienbreiten Plasmonen-Lebensdauern  $T_2$  von etwa 8 fs bestimmt.

#### 2.2.2.4 Feldverstärkung durch Anregung von Oberflächenplasmonen

Ein zusätzlicher Effekt, der mit der Anregung der Plasmonenresonanz verknüpft ist, ist die Verstärkung des elektrischen Feldes auf der Oberfläche eines Metallpartikels. Der Verstärkungsfaktor  $T_{el}$  berechnet sich aus der Feldstärke  $E_I$  im Partikel und der Feldstärke  $E_{inc}$  der einfallenden Strahlung. Für sehr kleine Partikel ( $R \ll \lambda$ ),  $\varepsilon_m = 1$  und kleine  $\varepsilon_2$ -Werte ergibt sich folgende Verstärkung bei der Resonanzfrequenz  $\omega_{SP}$  [135]:

$$T_{el} = \left| \frac{E_I(\omega_{SP})}{E_{inc}(\omega_{SP})} \right|^2 \approx \left| \frac{3\varepsilon_1(\omega_{SP})}{\varepsilon_2(\omega_{SP})} \right|^2. \quad (2.66)$$

Mit den Dielektrizitätskonstanten aus [58] erhält man für kleine sphärische Silberpartikel eine Verstärkung von  $T_{el} \approx 450$  bei einer Resonanzwellenlänge von  $\lambda = 350$  nm, für Goldpartikel hingegen nur  $T_{el} \approx 7$  bei  $\lambda = 500$  nm. Da der Verstärkungsfaktor proportional zur Lebensdauer der Plasmonen ist und somit umgekehrt proportional zur Dämpfung [67], lässt sich der große Unterschied zwischen Gold und Silber leicht verstehen.

### 2.2.3 Lichtstreuung an nicht-sphärischen Edelmetall-Partikeln

Bisher wurde das Resonanzverhalten kleiner Metallpartikel nur für kugelförmige Nanoteilchen betrachtet. Die Lage und Intensität der Plasmonenresonanz und damit verbunden die Verstärkung des optischen Feldes auf der Oberfläche können jedoch nicht nur durch die Größe der Partikel und ein geeignetes Umgebungsmedium beeinflusst werden, sondern auch durch die Form der Teilchen. Wie sich die Veränderung der Form bei gleichem Volumen auf das Resonanzverhalten auswirkt, soll nun gezeigt werden.

Für Ellipsoide, die durch drei auf einander senkrecht stehende Halbachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  mit  $a \neq b \neq c$  beschrieben werden (s. Abb. 2.10), kann die Extinktion analog zu sphärischen Partikeln abgeleitet werden, wenn die anisotrope Depolarisation  $L_a$ ,  $L_b$  und  $L_c$  entlang der

Ellipsoidachsen berücksichtigt wird. Die elektrische Polarisierbarkeit in Richtung der drei Halbachsen lässt sich dann im quasistatischen Bereich folgendermaßen berechnen:

$$\alpha_i = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m]} \quad (2.67)$$

mit  $i = a, b, c$  und  $\sum L_i = 1$ . Für Ensembles von Ellipsoiden mit willkürlicher Orientierung entwickelte Gans [37] einen Ansatz für die Polarisierbarkeit, der über alle Orientierungen mittelt. Die Extinktions- und Streuquerschnitte ergeben sich dann aus dem allgemein gültigen Zusammenhang [12]:

$$C_{ext} = k \operatorname{Im}\{\alpha\} \quad \text{und} \quad C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2. \quad (2.68)$$

Resonanzverhalten zeigt sich auch hier, wenn die Polarisierbarkeit maximal wird, d. h. wenn der Nenner von Gl. (2.67) ein Minimum durchläuft. Für Ellipsoid-Partikel können also bis zu drei Resonanzlinien auftreten, deren relative Intensität von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts abhängt. Von besonderem Interesse für experimentelle und theoretische Untersuchungen waren bisher Sphäroid-Partikel, ein Spezialfall von Ellipsoiden, bei denen zwei der drei Halbachsen gleich lang sind.

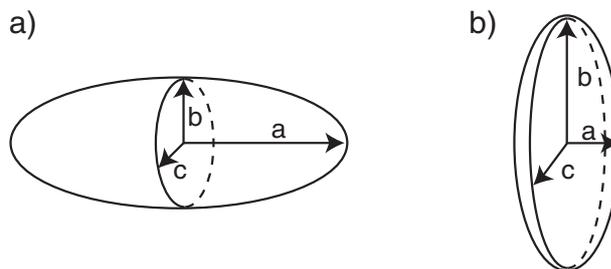


Abb. 2.10 Ellipsoidförmige Partikel mit den Halbachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$ . (a) Stäbchenförmiger Sphäroid mit  $a > b = c$  und (b) abgeflachter Sphäroid mit  $a < b = c$ .

Stäbchenförmige Sphäroide mit  $a > b = c$  wurden mit Hilfe des Gans-Modells ausführlich von El-Sayed et al. [91, 93] und Wang et al. [176] untersucht. Numerische Berechnungen durch lineare Transformation der einfallenden Strahlung mit einer Streumatrix wurden von Wang und Kerker [163] für Gold-, Silber- und Kupfersphäroide in quasistatischer Näherung durchgeführt. Die Berechnung der Extinktion für Nanostäbchen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen  $A = a/b$  ergibt eine longitudinale Plasmonenresonanz in Richtung der langen Achse  $a$  und eine höherenergetische transversale Resonanz senkrecht zur langen Achse. Gegenüber der Resonanzbande sphärischer Partikeln ( $A = 1$ ) wandert die longitudinale Bande stäbchenförmiger Partikel mit zunehmendem  $A$  zu deutlich niedrigeren Energien, wohingegen sich die transversale Bande nur geringfügig zu höheren Energien verschiebt (s. Abb. 2.11). Die spektrale Lage der langwelligeren Resonanzbande zeigt eine lineare

Abhängigkeit von  $A$  [93]. Die Aufspaltung in zwei Resonanzen ist bei Silbersphäroiden etwas größer als bei Goldsphäroiden mit gleichem Aspektverhältnis. Bei Gold nimmt der Wirkungsquerschnitt der longitudinalen Plasmonenresonanz zwischen  $A = 1$  und  $A = 3$  um fast eine Größenordnung zu, da die Dämpfung durch Interbandabsorption mit zunehmender Wellenlänge immer unbedeutender wird.

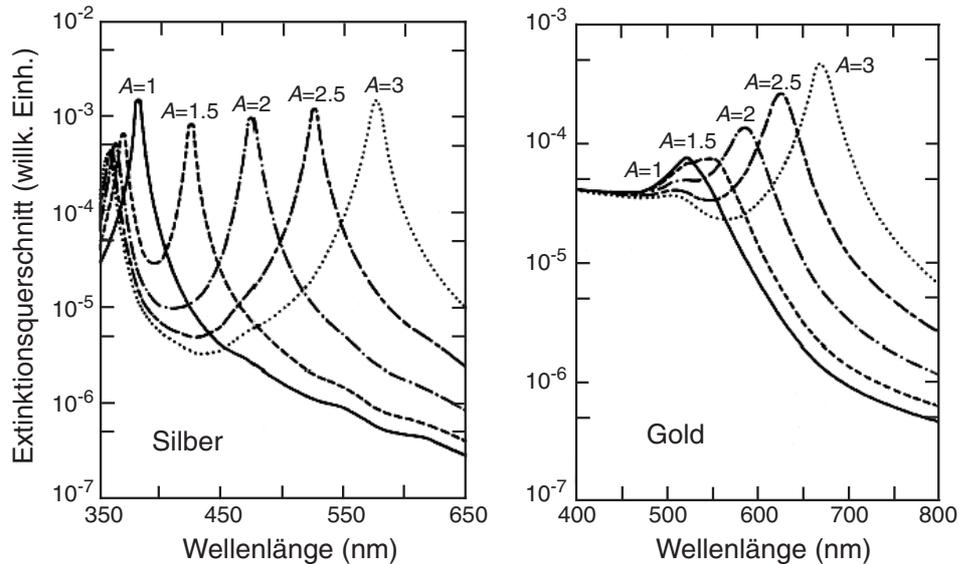


Abb. 2.11 Berechnete Extinktionsspektren im quasistatischen Bereich für stäbchenförmige Silber- und Goldsphäroide in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis  $A$  mit  $\epsilon_m = 1$  [163].

Die Aufspaltung in zwei Resonanzen ist ebenso bei abgeflachten Sphäroiden mit  $a < b = c$  zu beobachten, wobei in diesem Fall die langwellige Resonanz in Richtung der  $b$ - und  $c$ -Achse liegt. Bei gleichem Aspektverhältnis ist der Abstand der Resonanzlinien jedoch kleiner als bei stäbchenförmigen Sphäroiden. Für größere Partikel existieren auch exakte elektrodynamische Berechnungen von Schatz et al. [61]. Durch einen Vergleich von sphärischen Partikeln ( $R = 80$  nm) mit volumengleichen Sphäroiden konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Aspektverhältnis neben der Resonanzaufspaltung eine Unterdrückung der quadrupolaren Mode aufgrund der Asymmetrie des Teilchens auftritt.

Darüber hinaus gibt es zahlreiche Untersuchungen zum Resonanzverhalten von Nanopartikeln mit scharfen Kanten und Ecken, wie Würfel [35], trigonale [72] und pentagonale Prismen [108] und abgeflachte Tetraeder [49, 57, 61]. Abhängig von der Symmetrie und der Anregungspolarisation können bei Nanowürfeln bis zu sechs Resonanzen und bei trigonalen Prismen bis zu vier Resonanzen beobachtet werden. Gleichseitige hexagonale und trigonale Prismen weisen im Wesentlichen nur eine sehr intensive Plasmonenresonanz auf, die im Vergleich zu Kugeln ähnlichen Volumens deutlich bathochrom verschoben ist. Mit

zunehmender Abrundung der Ecken, z. B. durch Temperatureinwirkung, nähert sich das Extinktionsverhalten dem sphärischer Partikel an [108]. Auf diese Weise lassen sich Silber-Nanopartikel herstellen, deren Plasmonenresonanzen den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdecken.

Die Form der Metallpartikel hat jedoch nicht nur einen Einfluss auf die spektrale Lage der Plasmonenresonanzen, sondern auch auf die Feldverstärkung. Zeman und Schatz untersuchten die Feldverstärkung sphäroider Partikel in Abhängigkeit von der Größe und vom Aspektverhältnis für verschiedene Metalle [180]. Für Kupfer, Silber und Gold ergaben die Berechnungen Anstiege von  $T_{el}$  (Gl. (2.66)) um ein bis zwei Größenordnungen, wenn das Aspektverhältnis bei gleich bleibender langer Halbachse von 1:1 auf 5:1 gesteigert wird. Die Feldverstärkung wurde dabei über die Partikeloberfläche gemittelt. Diese ist jedoch nur bei sphärischen Partikeln auf der gesamten Oberfläche gleich groß. Bei länglichen Sphäroid-Partikeln wird das elektrische Feld an den Enden des Partikels um einen Faktor  $\gamma$  verstärkt, der von der anisotropen Depolarisation  $L_a$  in Richtung der langen Achse  $a$  abhängig ist [87]:

$$\gamma = \frac{3}{2} \left( \frac{a}{b} \right)^2 (1 - L_a) \quad (2.69)$$

Für nadelförmige Partikel mit  $a \gg b$  geht  $L_a$  gegen Null, so dass  $\gamma$  an den Partikelenden den Maximalwert  $\frac{3}{2}(a/b)^2$  annimmt. Dafür nimmt die Verstärkung an den langen Seiten der Partikel ab. Dieser Effekt, der als Blitzableiter-Effekt („lightning rod“) bezeichnet wird [44], tritt an geometrischen Singularitäten, wie scharfen Kanten und Spitzen, in verstärkter Form auf. Dies zeigt ein Vergleich der Amplitudenverstärkung an elliptischen und trigonalen Strukturen von Martin et al. [72] in der folgenden Abbildung.

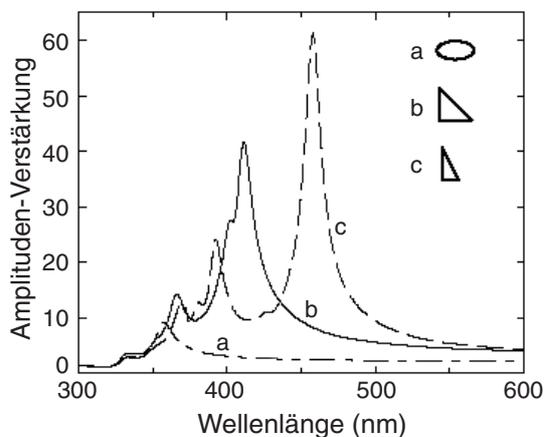


Abb. 2.12 Maximale Amplituden-Verstärkung des elektrischen Feldes in 1 nm Abstand von der Oberfläche unterschiedlicher Silberpartikel mit folgenden Projektionsflächen: (a) 10 nm × 20 nm Ellipse, (b) rechtwinkliges gleichschenkliges Dreieck mit 20 nm Kathetenlänge, (c) rechtwinkliges Dreieck mit Kathetenlängen von 10 nm und 20 nm [72].

Dieser Effekt ist in Kombination mit der Anregung von Oberflächenplasmonen die Grundlage für die aperturlose optische Nahfeldmikroskopie. Dabei wird vergleichbar zur Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskopie eine sehr scharfe Edelmetallspitze in dichtem Abstand über eine Probe gerastert. Durch Beleuchtung der Spitze mit Licht geeigneter Frequenz und Polarisation parallel zur Spitzenachse kann am äußersten Ende der Spitze durch Plasmonenresonanz und die beschriebenen geometrischen Effekte eine elektrische Feldverstärkung um mehrere Größenordnungen erreicht werden, die räumlich auf das Nahfeld der Spitze begrenzt ist und somit nur bis zum Abstand von wenigen 10 nm von der Spitze wirksam ist. Dies wurde in zahlreichen Arbeiten, wie z. B. [47, 101, 118, 178] ausführlich gezeigt. Auch für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung ist die Kombination beider Effekte essentiell, wie in Kap. 2.4.1 ausführlich erläutert wird.

## 2.2.4 Lichtstreuung an Aggregaten aus Edelmetall-Partikeln

Die Lichtstreuung an Nanopartikeln unterschiedlicher Form und Größe wurde bisher nur für einzelne, oder im Fall von Ensemble-Ergebnissen für räumlich voneinander separierte Teilchen betrachtet. In realen Proben zeigen Metallpartikel jedoch, wenn sie während der Präparation beweglich sind, eine starke Tendenz zur Aggregation aufgrund von van-der-Waals-Kräften. In kolloidalen Lösungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, sind die Metallpartikel durch repulsive Kräfte der ionischen Doppelschicht (vgl. Kap. 3.1.1) vor Koagulation geschützt. Diese Abstoßungskräfte, die in Lösung den attraktiven van-der-Waals-Kräften entgegen wirken, sind stark abhängig von der Ionenkonzentration, so dass bei Zunahme der Salzionenkonzentration in der kolloidalen Lösung, z. B. durch Verdampfen des Lösungsmittels, eine Aggregation der Partikel stattfindet [60]. Soll eine gezielte Aggregatbildung herbeigeführt werden, kann sie durch Zugabe von Salzionen [181] oder organischen Molekülen wie Pyridin [13, 157], Phthalazin [159] oder DNA [81], die das Gleichgewicht der elektrochemischen Doppelschicht verändern, sowie durch Absenkung des pH-Wertes [73, 153] gesteuert werden. Dabei wurde kein signifikanter Unterschied in der Anordnung und Form der gebildeten Aggregate festgestellt [171]. Findet die Koagulation auf einer Oberfläche statt, bilden sich hauptsächlich kettenförmige oder bei sehr vielen Teilchen zwei-dimensionale fraktalartige Strukturen aus [168]. Eine Partikelaggregation kann aber auch durch Immobilisierung der Teilchen in einer Matrix aus Gelatine vermieden oder zum gewünschten Zeitpunkt gestoppt werden [133].

Die Aggregation kleiner Metallpartikel hat natürlich auch Auswirkungen auf das Resonanzverhalten bei Einstrahlung von Licht, da die gestreuten elektrischen Felder der

einzelnen Partikel mit allen anderen Partikeln des Aggregats wechselwirken. Die Extinktionsspektren weisen dann statt der Plasmonenresonanz der einzelnen Partikel zwei oder mehrere hypsochrom und bathochrom verschobene Resonanzen auf, wie in zahlreichen experimentellen Untersuchungen - u. a. den oben zitierten - gezeigt wurde. Auf welche Weise die Kopplung der Partikel und somit das optische Verhalten von der Anordnung im Aggregat abhängt, ist ausführlich von Kreibig und Vollmer [79] und in den Übersichtsartikeln von Quinten [131, 132] und Shalaev [143] beschrieben worden und soll nun kurz dargestellt werden.

Voraussetzungen für die folgenden Betrachtungen sind, dass die Partikel, aus denen ein Aggregat aufgebaut ist, als sphärisch angenommen werden und dass sie untereinander durch eine isolierende Schicht getrennt sind. Diese Schicht kann gegenüber der Teilchengröße vernachlässigbar klein sein, verhindert jedoch eine Bewegung der Elektronen innerhalb des gesamten Aggregats. Der einfachste denkbare Fall ist ein Aggregat aus zwei Partikeln mit Radius  $R_i$  im Abstand  $D$  in quasistatischer Näherung, so dass nur dipolare Streufelder an der elektromagnetischen Kopplung beteiligt sind. Abb. 2.13 zeigt die Geometrie der zwei fundamentalen Anregemoden eines Partikelpaares. Außerdem existieren noch zwei entsprechende gegenphasige Moden, die aber im quasistatischen Regime keinen Beitrag zur Oszillatorstärke leisten.

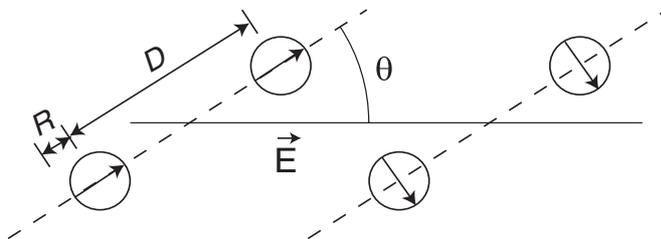


Abb. 2.13 Schematische Darstellung der Polarisationsrichtungen der gekoppelten longitudinalen und transversalen Schwingungsmoden zweier Partikel.

In Richtung der Partikelverbindungsachse kann eine longitudinale Mode angeregt werden und senkrecht dazu eine transversale Mode, deren relative Intensitäten von der Polarisation des eingestrahlten elektrischen Feldes abhängen. Das resultierende Dipolmoment  $\mu_i$  für Partikel  $i$  ist dann gegeben durch:

$$\mu_{i,\gamma} = \alpha_i E' + \frac{\alpha_i \gamma \mu_{j,\gamma}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_m D^3} \quad (2.70)$$

Dabei bezeichnet  $\alpha_i$  die Polarisierbarkeit des einzelnen Partikels (s. Gl. (2.52)) und  $E'$  die Amplitude des elektrischen Feldes in Richtung der beiden Schwingungsmoden mit

$E' = E \cdot \cos\theta$  bzw.  $E' = E \cdot \sin\theta$ . Die longitudinale Mode wird mit  $\gamma = +2$  von der transversalen Mode mit  $\gamma = -1$  unterschieden. Daraus ergeben sich für ein Teilchenpaar mit  $i = 1$  und  $j = 2$  vier Gleichungen, die selbstkonsistent gelöst werden müssen, um die resultierenden Dipolmomente zu erhalten. Durch Mittelung über alle möglichen Orientierungen des Teilchenpaares bezüglich des elektrischen Feldes erhält man eine mittlere Polarisierbarkeit  $\langle \alpha_{\parallel Paar} \rangle$  in Richtung des externen E-Feldes, die sich in normierter Form für zwei gleich große Partikel ( $R_1 = R_2 = R$ ) wie folgt darstellen lässt:

$$A_{Paar} = \frac{\langle \alpha_{\parallel Paar} \rangle}{8\pi\epsilon_0\epsilon_m R^3} = \frac{\eta}{3} \left( \frac{1}{1 + (\Gamma_-)\eta} + \frac{2}{1 + (\Gamma_+)\eta} \right) \quad (2.71)$$

mit  $\eta = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}$

und den Eigenwerten  $\Gamma_- = -2\left(\frac{R}{D}\right)^3$  und  $\Gamma_+ = +1\left(\frac{R}{D}\right)^3$ .

$\Gamma_{\pm}$  ist also nur von der Geometrie des Aggregats und nicht von den Materialeigenschaften abhängig. Berühren sich die Partikel annähernd ( $D \approx 2R$ ), ergeben sich  $\Gamma_- = -1/4$  und  $\Gamma_+ = +1/8$ . Diese Vorgehensweise kann auf lineare Partikelketten aus drei und mehr Teilchen übertragen werden. Bei Aggregaten aus  $N$  Partikeln existieren  $3N$  Eigenmoden, die teilweise energetisch entartet sind. Mit der Länge der Kette steigt die Anzahl der möglichen gegenphasigen Moden an, doch im quasistatischen Bereich wird das Resonanzverhalten überwiegend durch die longitudinale und transversale Mode bestimmt, bei der die Dipolmomente aller Partikel in die gleiche Richtung zeigen. In den Extinktionsspektren beobachtet man dadurch zwei Plasmonenresonanzen, von denen die longitudinale Resonanz mit zunehmender Kettenlänge zu niedrigeren Energien wandert und die transversale Resonanz in geringerem Maße zu höheren Energien. Für Ketten mit mehr als 10 Partikeln erreicht die Lage der longitudinalen Mode einen Grenzwert. Im Fall von Goldpartikeln verschiebt sich die transversale Resonanz aufgrund der zunehmenden Interbandabsorption bei höheren Energien kaum [133].

Für nichtlineare Aggregate ist es nicht mehr so einfach möglich, die  $3N$  Eigenmoden als longitudinale und transversale Moden zu klassifizieren. Die Arbeiten von Clippe, Evrard, Lucas und Ausloos [8, 23] lösen dieses Problem auf folgende Weise: Die Dipolmomente der  $N$  gleichgroßen sphärischen, sich beinahe berührenden Partikel werden als Produkt eines materialunabhängigen Modelloszillators mit dem Resonanzverhalten  $1/(1 - \omega^2/\omega_{SP}^2)$  und einer materialabhängigen Funktion  $F(\omega)$  dargestellt:

$$\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{q} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{F(\omega)}{1 - \omega^2/\omega_{SP}^2} \mathbf{E}(\omega) \quad (2.72)$$

$$\text{mit } F(\omega) = \frac{\epsilon_{st} - 1}{\epsilon_{st} + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_{st} + 2} \cdot \frac{\omega^2}{\omega_T^2}. \quad (2.73)$$

$\epsilon_{st}$  bezeichnet die statische Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_\infty$  die dynamische Dielektrizitätskonstante bei sehr hohen Frequenzen und  $\omega_T$  die Eigenfrequenz der transversalen Gitterschwingung im Kontinuum. Um die Resonanzfrequenzen eines Aggregats aus derartigen Partikeln zu erhalten, muss das quantenmechanische Eigenwertproblem für gekoppelte harmonische Oszillatoren gelöst werden. Der Hamilton-Operator für das Teilchensystem lautet:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{e}{F(\omega)R^3\omega_{SP}^2} \left[ \left( \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} \right)^2 + \omega_{SP}^2 \mathbf{q}_i^2 \right] + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \mathbf{q}_i T_{ij} \mathbf{q}_j \quad (2.74)$$

$$\text{mit } T_{ij} = -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{ij}^2} \frac{1}{R_{ij}}.$$

Dabei beschreiben  $q_i$  und  $q_j$  die generalisierten Koordinaten der Partikel  $i$  und  $j$ ,  $T_{ij}$  den dipolaren Tensor und  $\mathbf{R}_{ij}$  den Abstand zwischen den Zentren der Partikel  $i$  und  $j$ . Werden die  $3N$  Eigenwerte von  $T_{ij}$  mit  $\lambda_\mu$  bezeichnet, erhält man die Eigenfrequenzen  $\omega_\mu$  durch Lösung der Gleichung

$$\omega_\mu = \omega_{SP} \sqrt{1 + \lambda_\mu F(\omega_\mu)} \quad (2.75)$$

mit Hilfe von  $F(\omega)$  (2.73):

$$\omega_\mu = \omega_{SP} \sqrt{\frac{1 + \lambda_\mu (\epsilon_{st} - 1)/(\epsilon_{st} + 2)}{1 + \lambda_\mu (\epsilon_\infty - 1)/(\epsilon_\infty + 2)}}. \quad (2.76)$$

Die Eigenwerte  $\lambda_\mu$  sind nur von der Geometrie des Aggregats und nicht vom Partikelmaterial abhängig und liegen im Bereich  $-1 \leq \lambda_\mu \leq 2$ . Für die Grenzwerte  $-1$  und  $2$  erhält man die transversale und longitudinale Resonanzfrequenz der Gitterschwingungen im Kontinuum. Werte für  $\lambda_\mu$  sind für eine Vielzahl kleiner zwei- und dreidimensionaler Aggregate in [8] tabelliert.

Für Aggregate aus größeren Partikeln oder größere Aggregate ist dieser Ansatz jedoch nicht ausreichend, da im quasistatischen Bereich Multipole höherer Ordnungen und Retardierungseffekte nicht berücksichtigt werden. Darum wurde von Ausloos et al. [40 - 43] eine Verallgemeinerung der Mie-Theorie vorgenommen, mit der das optische Verhalten beliebig geformter Aggregate aus sphärischen Partikeln unterschiedlicher Größe und unterschiedlichen Materials untersucht werden kann. Der Ansatz beginnt ebenfalls mit der Lösung der Wellengleichung (2.28) in den sphärischen Koordinaten  $r$ ,  $\theta$ , und  $\varphi$ . Zu den drei Anteilen  $\Psi_{inc}$ ,

$\Psi_{in}$  und  $\Psi_{sca}$  für ein einzelnes Streupartikel kommt jedoch noch ein Potential  $\Psi_{int}$  für die Wechselwirkung innerhalb des Aggregats aufgrund der von allen Teilchen gestreuten Wellen hinzu. Die für ein Aggregat aus  $N$  Partikeln erweiterten Randbedingungen für die Maxwell-Gleichungen lauten auf der Oberfläche des sphärischen Teilchens  $i$  mit dem Radius  $R_i$ :

$$\left\{ \mathbf{E}_{inc}(i) + \mathbf{E}_{sca}(i) + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{E}_{sca}(j) \right\} \times \mathbf{n}_r \Big|_{r=R_i} = \mathbf{E}_{in}(i) \times \mathbf{n}_r \Big|_{r=R_i}, \quad (2.77)$$

$$\left\{ \mathbf{H}_{inc}(i) + \mathbf{H}_{sca}(i) + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{H}_{sca}(j) \right\} \times \mathbf{n}_r \Big|_{r=R_i} = \mathbf{H}_{in}(i) \times \mathbf{n}_r \Big|_{r=R_i}. \quad (2.78)$$

Werden die in sphärische Funktionen entwickelten Felder  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{H}$  in die Randbedingungen eingesetzt, erhält man zwei Sätze von linearen Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten  $\alpha_{nm}(i)$  und  $\beta_{nm}(i)$  der von Partikel  $i$  gestreuten Welle:

$$\alpha_{nm}(i) - a_n(i) \sum_{j \neq i}^N \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=-q}^q \alpha_{qp}(j) S_{nmqp}(i, j) + \beta_{qp}(i) T_{nmqp}(i, j) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) a_n(i), \quad (2.79)$$

$$\beta_{nm}(i) - b_n(i) \sum_{j \neq i}^N \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=-q}^q \alpha_{qp}(j) T_{nmqp}(i, j) + \beta_{qp}(i) S_{nmqp}(i, j) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) b_n(i). \quad (2.80)$$

$n$  und  $m$  bezeichnen die Multipolordnung und den Polarisationszustand für Partikel  $i$ ,  $q$  und  $p$  die gleichen Größen für alle anderen Partikel  $j \neq i$ . Die Koeffizienten  $a_n(i)$  und  $b_n(i)$  sind die Streukoeffizienten der transversalen magnetischen und elektrischen Moden für das isolierte Teilchen  $i$ . Mittels der Matrizen  $S_{nmqp}$  und  $T_{nmqp}$  erfolgt die Koordinatentransformation zwischen den Partikeln  $j$  und  $i$ , wobei die Matricelemente mit wachsendem Abstand  $d_{ij}$  der Partikel  $i$  und  $j$  immer kleiner werden, bis sie für  $d_{ij} \geq 5(R_i + R_j)$  vernachlässigt werden können. Der zusätzliche Phasenterm  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i)$  berücksichtigt, dass die Phase der einfallenden Welle an unterschiedlichen Orten  $r_i$  der Partikel im Aggregat verschieden ist. Aus den Koeffizienten  $a_n(i)$ ,  $b_n(i)$ ,  $\alpha_{nm}(i)$  und  $\beta_{nm}(i)$  ergibt sich dann der Extinktions- und Streuquerschnitt für ein Aggregat aus  $N$  sphärischen Partikeln:

$$C_{ext}(N) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \operatorname{Re}\{\alpha_{nm}(i) + \beta_{nm}(i)\}, \quad (2.81)$$

$$C_{sca}(N) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n |\alpha_{nm}(i)|^2 + |\beta_{nm}(i)|^2 + \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \operatorname{Re}\left\{ \alpha_{nm}^*(i) \left(1 - \frac{\alpha_{nm}(i)}{a_n(i)}\right) + \beta_{nm}^*(i) \left(1 - \frac{\beta_{nm}(i)}{b_n(i)}\right) \right\}. \quad (2.82)$$

Sowohl Berechnungen dieser Wirkungsquerschnitte als auch zahlreiche experimentelle Untersuchungen zeigen für Silber- [31, 66] und Goldpartikelaggregate [76, 144, 171] mit  $R_i \leq 15$  nm, dass die Einzelpartikel-Resonanz hauptsächlich in zwei gut voneinander getrennte

Resonanzlinien aufgespalten wird, wobei der Abstand der Resonanzlinien und die Oszillatorstärke von der geometrischen Gestalt des Aggregats abhängt. Für lineare Strukturen ist die Aufspaltung am größten und für Aggregate mit annähernd kreisförmiger Projektionsfläche wird die Aufspaltung aufgehoben, so dass das Resonanzverhalten mit dem eines einzelnen Partikels ähnlicher Größe vergleichbar wird, wenn sich die Teilchen innerhalb des Aggregats nahezu berühren. Besteht ein Aggregat aus größeren sphärischen Partikeln, werden die Beiträge höherer Multipole in Form von zusätzlichen Banden ebenfalls sichtbar, allerdings überwiegen auch dann weiterhin die dipolaren Beiträge [60].

### 2.3 Lumineszenz von Edelmetallpartikeln

Nach der ausführlichen Betrachtung der Anregung von Oberflächenplasmonen und deren Zerfall durch strahlende und nichtstrahlende Desaktivierung soll nun die Anregung der Interbandübergänge detailliert untersucht werden. Der Einfluss der Interbandübergänge in Edelmetallen auf deren optische Eigenschaften wurde in Kapitel 2.2 nur dahin gehend berücksichtigt, dass die Elektron-Loch-Paar-Erzeugung durch Interbandanregung einen Konkurrenzprozess zur Plasmonenanregung darstellt, vor allem bei kleinen Goldpartikeln in niedrig brechenden Medien, und somit das Resonanzverhalten dämpft. Die Rekombination der Elektron-Loch-Paare kann bei *Interband*- und *Intraband*übergängen gleichermaßen strahlungslos durch Stöße mit der Umgebung erfolgen. Ebenso ist in beiden Fällen eine strahlende Desaktivierung möglich, die im Fall der Plasmonenanregung elastisch verläuft, d. h. ohne Energieverluste in innere Freiheitsgrade, bei Interbandanregungen jedoch inelastisch als Lumineszenz. Diese Lumineszenz äußert sich bei Anregung mit Energien oberhalb der Interbandabsorptionsschwelle in Form einer langwellig verschobenen, breiten und unstrukturierten Bande, die zum ersten Mal von Mooradian [110] an Gold und Kupfer bei Anregung mit Licht der Wellenlängen 488 nm und 514 nm gemessen wurde. Apell et al. [6] fanden einen theoretischen Ansatz zur Erklärung der von Mooradian gemessenen Spektren, basierend auf dem dreistufigen Modell von Anregung, Relaxation und Emission bei Lumineszenzprozessen [99], wobei sie besonderes Augenmerk auf die Relaxationsprozesse und deren Aussagekraft über die Bandstruktur legten. Boyd et al. [15] zeigten, dass die Lumineszenz von Gold, Silber und Kupfer, die eigentlich ein Volumenprozess ist, wesentlich verstärkt wird, wenn die Proben eine raue Oberfläche aufweisen, und verglichen den Lumineszenzprozess bei Ein- und Mehr-Photonen-Anregung. Im Folgenden soll die Entstehung der Lumineszenz und ihre Abhängigkeit von der Bandstruktur der Edelmetalle zuerst für den Fall der Ein-Photonen-Absorption im Detail betrachtet werden.

### 2.3.1 Ein-Photonen-Anregung der Edelmetall-Lumineszenz

Typischerweise zeigen Metalle im Gegensatz zu Halbleitern keine Lumineszenz, da sie keine ausgeprägten Bandlücken aufweisen. Durch das Kontinuum der zugänglichen Energiezustände wird die nichtstrahlende Desaktivierung eines vom Valenzband ins Leitungsband angeregten Elektrons extrem begünstigt, so dass die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Zerfall vernachlässigbar klein wird [10]. Im Fall der Edelmetalle existieren jedoch Besonderheiten in der Bandstruktur, die eine detektierbare Lumineszenz ermöglichen, wenn auch mit geringer Quantenausbeute. Dies ist am Beispiel von Gold in Abb. 2.14 dargestellt, gilt aber ebenso für Silber und Kupfer, da alle drei Edelmetalle im kristallinen Zustand aus kubisch-flächenzentrierten Elementarzellen aufgebaut sind, so dass die Darstellung (a) der wichtigen Symmetriepunkte in der ersten Brillouin-Zone gleichermaßen auf diese Metalle zutrifft. Berechnungen von Roaf [137] zeigen im Bereich der Symmetriepunkte X und L deutliche Abweichungen der Fermifläche von der kugelförmigen Fermifläche freier Elektronen (b). Da in diesen Bereichen die Zustandsdichte sehr groß ist, werden die optischen Eigenschaften hauptsächlich durch die Bandstruktur in der Nähe von X und L beeinflusst. Entsprechende Ausschnitte der Bandstruktur sind in Abb. 2.14 (c) skizziert, umfassende Berechnungen und Darstellungen der Bandstruktur im Bereich der Valenz- und Leitungsbänder finden sich für Gold [21], Silber [82] und Kupfer [30] in der Literatur.

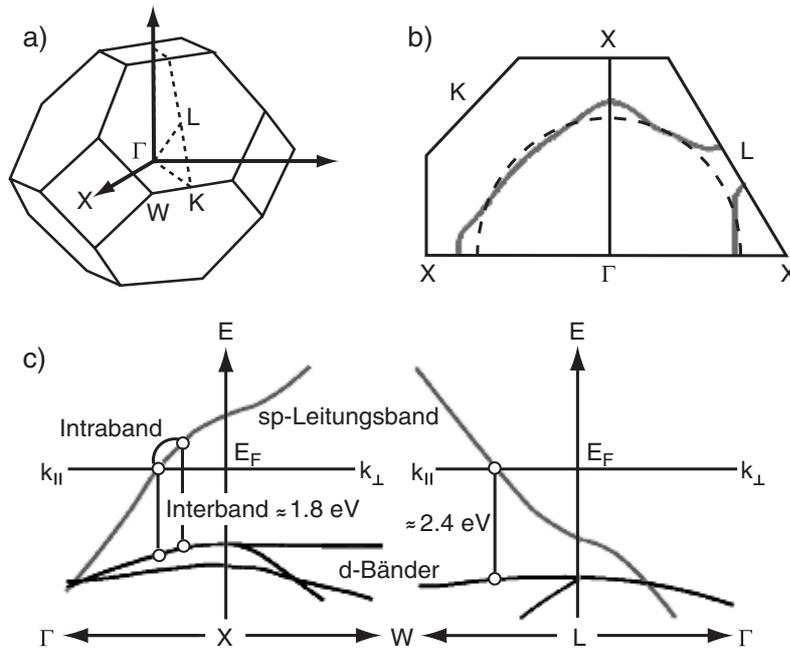


Abb. 2.14 (a) Symmetriepunkte in der ersten Brillouin-Zone von Gold, (b) Querschnitt der Fermifläche entlang der (100)-Richtung (linke Hälfte) und der (110)-Richtung (rechte Hälfte) und ihre Abweichungen von der sphärischen Fläche für freie Elektronen (-----) an den Symmetriepunkten X und L [137], (c) Ausschnitte der Bandstruktur im Bereich von X und L.

Der Lumineszenzprozess beginnt mit der Anregung eines Elektrons aus dem  $d$ -Band in einen unbesetzten Zustand des  $sp$ -Leitungsbandes oberhalb der Fermienergie  $E_F$ . Dabei entsteht ein Loch im  $d$ -Band, das nach einiger Zeit wieder mit einem Elektron rekombiniert. Diese Rekombination geschieht in den meisten Fällen strahlungslos, sie kann aber auch unter Emission von Strahlung erfolgen. Da bei der Absorption eines Photons ein Loch im  $d$ -Band an einem Punkt der Brillouin-Zone erzeugt wird, an dem das Leitungsband frei ist, findet strahlende *Interband*-Rekombination nur dann statt, wenn *Intraband*-Streuprozesse das Loch näher an Leitungsbändelektroden an der Fermifläche heranführen [110]. Die Energie der emittierten Photonen wird somit vom energetischen Abstand zwischen Fermienergie und den rekombinierenden Löchern im  $d$ -Band bestimmt und beträgt in der Nähe von X etwa 1.9 eV und bei L etwa 2.4 eV [45]. Die Interbandabsorptionsschwelle ist somit in zwei Mindestenergien für die optische Anregung aufgespalten, so dass der in Kap. 2.2.1 genannte Schwellenwert von 2.2 eV als Mittelwert zu betrachten ist. Bei Anregungsenergien von etwa 4 eV kann der Lumineszenzprozess bei Gold und Kupfer auch zwischen dem energetisch zweithöchsten  $d$ -Band und dem  $sp$ -Leitungsband stattfinden. Bei Silber liegt in diesem Energiebereich erst die Anregungsschwelle für das oberste  $d$ -Band.

Boyd et al. [15] entwickelten den folgenden theoretischen Ansatz zur Beschreibung der Intensität und spektralen Verteilung der Lumineszenz von Edelmetallen, der auf dem

beschriebenen Mechanismus beruht und die experimentellen Daten sehr gut erklärt. Dabei berechneten sie zuerst die Lumineszenzintensität an glatten Metalloberflächen und erweiterten das Modell anschließend für raue Oberflächen. Die Intensität  $I_L$  der Ein-Photonen-induzierten Lumineszenz einer Metallschicht der Dicke  $dz$  in einer Tiefe  $z$  lautet in Abhängigkeit von der Anregungsintensität  $I(\omega_1, z)$  und den Wahrscheinlichkeiten  $Y_{abs}$  für die Absorption des Photons,  $Y_R$  für die Relaxation des entstandenen Elektron-Loch-Paares und  $Y_{em}$  für die strahlende Rekombination mit der Frequenz  $\omega_2$ :

$$I_L(\omega_2)dz = I(\omega_1, z)Y_{abs}Y_RY_{em}dz. \quad (2.83)$$

Dabei ist die Anregungsintensität  $I(\omega_1, z)$  von der eingestrahlichten Intensität  $I_0(\omega_1)$ , dem Fresnel-Koeffizienten  $|L(\omega_1)|^2$  für die Transmission und vom Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  abhängig:

$$I(\omega_1, z) = I_0(\omega_1)|L(\omega_1)|^2 \exp[-\alpha(\omega_1)z]. \quad (2.84)$$

Die Relaxationsprozesse werden in Form von einfachen Energieverteilungen für die relaxierten Elektronen  $f_e(E)$  und Löcher  $f_h(E)$  in der Berechnung der Emissionswahrscheinlichkeit  $Y_{em}$  mit berücksichtigt. Wird der Zustand, in den das angeregte Elektron relaxiert, mit der Energie  $E$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  beschrieben, kann  $Y_{em}$  für die spontane Emission in ein Raumwinkelement  $d\Omega$  mit der spektralen Bandbreite  $d\omega_2$  wie folgt berechnet werden:

$$Y_{em} \propto \omega_2 d\omega_2 d\Omega |L(\omega_2)|^2 \exp[-\alpha(\omega_2)z] \times \iint \left\{ |\mathbf{p}_2|^2 \delta[E - E_e(\mathbf{k})] \delta[E - \hbar\omega_2 - E_h(\mathbf{k})] f_e(E) f_h(E - \hbar\omega_2) \right\} dE d^3\mathbf{k}. \quad (2.85)$$

$\mathbf{p}_2$  ist das Matrixelement für den Impuls beim Übergang zwischen den Bändern,  $E_e$  die Energie des Elektrons im Leitungsband und  $E_h$  die Energie des Lochs im  $d$ -Band. Der Faktor  $\exp[-\alpha(\omega_2)z]$  beschreibt die Absorption des emittierten Lichts innerhalb des Metalls. Die Lumineszenzintensität ergibt sich durch Integration über den Bereich der Brillouin-Zone in der Nähe von X und L für Elektron-Loch-Paare, deren Energieunterschied kleiner als die Anregungsenergie ist:

$$I_L(\omega_2) \propto F(\omega_1, \omega_2) \int dE [D(E, \hbar\omega_2) f_e(E) f_h(E - \hbar\omega_2)] \quad (2.86)$$

$$\text{mit } F(\omega_1, \omega_2) = \omega_2 \frac{|L(\omega_1)|^2 |L(\omega_2)|^2}{\alpha(\omega_1) + \alpha(\omega_2)}$$

$$\text{und } D(E, \hbar\omega_2) = \int_{L, X} d^3\mathbf{k} \delta[E - E_e(\mathbf{k})] \delta[E - \hbar\omega_2 - E_h(\mathbf{k})]$$

Die berechneten Lumineszenzspektren für eine Goldprobe mit glatter Oberfläche bei einer Anregungsenergie von 3.5 eV ( $\lambda \approx 355$  nm) sind für die Symmetriepunkte X und L und für die Übergänge aus dem  $6sp$ -Leitungsband ins  $5d$ - und  $4d$ -Band in der folgenden Abbildung

dargestellt. Die Abnahme der Lumineszenzintensität bei niedrigeren Energien resultiert aus der veränderlichen Population der Löcher  $f_h(E)$ , die in Richtung der Fermikante geringer wird, und aus der Dispersion des Faktors  $F(\omega_1, \omega_2)$ , der bei niedrigen Energien aufgrund der hohen Absorption kleine Werte aufweist.

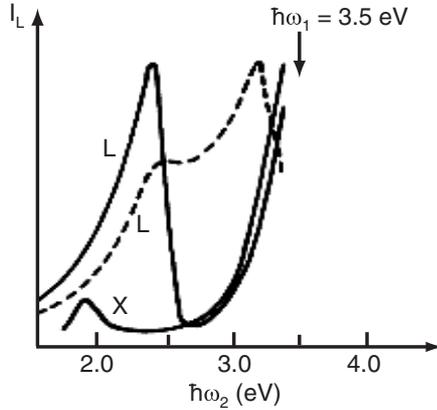


Abb. 2.15 Berechnete Lumineszenzspektren an glatten Goldoberflächen für  $6sp \rightarrow 5d$ -Übergänge (—) und  $6sp \rightarrow 4d$ -Übergänge (-----) [15].

Für die Berechnung der Lumineszenzintensität an rauen Oberflächen wird die Oberfläche als zufällige Verteilung kleiner Hemisphäroide angenommen, die nicht miteinander wechselwirken und die senkrecht auf einer leitenden ebenen Fläche positioniert sind. Die Fresnel-Faktoren  $L(\omega_1)$  und  $L(\omega_2)$ , die bei glatten Oberflächen als makroskopische Korrekturfaktoren für das lokale Feld in die Berechnung eingehen, werden ersetzt durch einen lokalen Feldfaktor  $L_{sph}$  für jeden Hemisphäroid, der von der Höhe  $a$  und dem Radius  $b$  abhängt:

$$L_{sph}(\omega) = \frac{1}{A} \left\{ \varepsilon(\omega) - 1 + \frac{1}{A} \left( 1 + i4\pi^2 V \frac{1 - \varepsilon(\omega)}{3\lambda^3} \right) \right\}^{-1} \quad (2.87)$$

$V = 4\pi ab^2/3$  ist das Volumen des Sphäroids und  $A$  ein Depolarisierungsfaktor, der vom größen- und formabhängigen Parameter

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{1 - (b/a)^2}} \quad (2.88)$$

folgendermaßen abhängt:

$$A = 1 - \xi \frac{Q'(\xi)}{Q(\xi)} \quad (2.89)$$

$$\text{mit } Q(\xi) = \frac{\xi}{2} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - 1 \quad \text{und} \quad Q'(\xi) = \frac{dQ(\xi)}{d\xi}.$$

Die von einem Hemisphäroid emittierte Lumineszenzleistung ergibt sich daraus wie folgt:

$$P(\omega_2, a/b, V) = 16\beta |\mathbf{E}_0|^2 V L_{sph}^2(\omega_1) L_{sph}^2(\omega_2), \quad (2.90)$$

wobei  $\beta$  eine Proportionalitätskonstante ist, die das intrinsische Lumineszenzspektrum des Edelmetalls enthält, und  $\mathbf{E}_0$  das einfallende elektrische Feld. Die Berechnung des Faktors  $P/\beta$ , der die Verstärkung der Lumineszenz in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis  $a/b$  und von der Emissionsfrequenz  $\omega_2$  bezüglich einer glatten Probe beschreibt, ergibt für Kupfer [15] und Gold [109] eine Verstärkung um bis zu sieben Größenordnungen. Die Verstärkung steigt für Aspektverhältnisse  $> 2$  stark an, wobei sich die Emissionsfrequenz bathochrom verschiebt. Dies ist auf die Anregung von Oberflächenplasmonen und die damit verbundene Feldverstärkung, die an den Enden sphäroider Partikel besonders groß ist, zurückzuführen, da sowohl das optische Feld der einfallenden Strahlung als auch das Feld der Lumineszenzstrahlung verstärkt werden, wenn die zugehörigen Frequenzen im Bereich der Plasmonenresonanz liegen. El Sayed et al. [109] konnten an Goldsphäroiden mit einer kurzen Halbachse von  $b = 10$  nm zeigen, dass die Lumineszenzquantenausbeute quadratisch mit  $a/b$  ansteigt und bei einem Aspektverhältnis von etwa 5 eine um sechs bis sieben Größenordnungen erhöhte Quantenausbeute gegenüber dem Wert von  $10^{-10}$  für glatte Oberflächen liefert. Damit steigt die Lumineszenzausbeute in den Bereich von fluoreszierenden Laserfarbstoffen [5]. Bei Emissionsenergien oberhalb der Interbandabsorptionsschwelle nimmt die Lumineszenzverstärkung jedoch aufgrund der starken Plasmonendämpfung erheblich ab. An Gold-Inselfilmen mit Schichtdicken  $\leq 10$  nm wurde ebenfalls gezeigt, dass die Lumineszenz im roten Spektralbereich bei Anregung mit  $\lambda = 488$  nm deutlich gegenüber glatten Goldfilmen erhöht ist [59]. Somit wird die Lumineszenz von Edelmetallen, deren Entstehung ein Volumeneffekt ist, durch die Oberflächeneffekte kleiner Partikel stark beeinflusst. Wie groß der Lumineszenzbeitrag der Oberflächenatome in einer Schicht mit der Dicke  $t$  im Verhältnis zum Beitrag der Volumenatome ist, ergibt sich aus:

$$\frac{P_{surf}}{P_{vol}} \approx \frac{\{L_{sph}^2(\omega_1)L_{sph}^2(\omega_2)abt\}_{surf}}{\{L_{sph}^2(\omega_1)L_{sph}^2(\omega_2)ab^2\}_{vol}}. \quad (2.91)$$

Boyd et al. [15] berechneten diesen Faktor, indem sie die Oberflächenrauigkeit durch eine Summation über viele Hemisphäroide mit unterschiedlichen Volumina  $V$  und  $a/b$ -Werten simulierten. Bei einer Anregungsenergie von 2.34 eV, einer Emissionsenergie von 2.0 eV und  $t/b = 0.05$  ergeben sich Faktoren  $P_{surf}/P_{vol}$  von 0.2 für Gold, 0.3 für Kupfer und 1.6 für Silber. Damit ist der gemittelte Beitrag der rauen Oberfläche zur Lumineszenz im Fall von Ein-Photonen-Anregung relativ klein, kann aber, wie gezeigt wurde, bei geeigneter Wahl von Partikelgröße, -form und Anregungsenergie aufgrund der Plasmonenresonanz stark ansteigen.

Für sphärische Goldnanopartikel ist aufgrund der geringen Feldverstärkung (s. Gl. (2.87) und Kap. 2.2.2) keine deutliche Lumineszenzverstärkung zu erwarten. Dies wird durch experimentelle Untersuchungen an sphärischen Partikeln mit Durchmessern zwischen 10 und 30 nm bestätigt [92, 170]. Wilcoxon et al. [170] zeigten jedoch, dass sphärische Goldcluster mit Durchmessern unter 5 nm bei Anregung mit  $\lambda = 230$  nm eine deutliche Lumineszenzbande bei etwa 440 nm mit einer Quantenausbeute von etwa  $10^{-4}$  aufweisen, und erklärten dies mit der stark ansteigenden Plasmonenresonanz im kurzwelligen Bereich bei Partikeln dieser Größe.

Außer im sichtbaren Spektralbereich wurde Photolumineszenz auch im nahen Infrarot-Bereich an Goldnanostrukturen detektiert [9, 10]. Dies kann aufgrund der zu geringen Anregungsenergie nicht mit Übergängen zwischen dem *d*- und *sp*-Band erklärt werden, sondern wird auf Intradbandübergänge im *sp*-Band zurückgeführt. Eine strahlende Rekombination ist im Kontinuum aufgrund der großen Impulsänderung zwischen angeregtem und deaktiviertem Zustand sehr unwahrscheinlich und aus Symmetriegründen verboten. Diese Auswahlregeln werden jedoch durch die Feldverstärkung im Nahfeld der Nanostrukturen so verändert, dass eine effiziente Emission im Infrarot-Bereich stattfindet.

### 2.3.2 Mehr-Photonen-Anregung der Edelmetall-Lumineszenz

Wie bereits einleitend erwähnt wurde, kann die Lumineszenz von Edelmetallen auch durch Mehr-Photonen-Absorption angeregt werden. Dieser Effekt wurde im Zusammenhang mit der Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl.: Second Harmonic Generation - SHG) als breiter Untergrund entdeckt, konnte aber zu diesem Zeitpunkt noch nicht erklärt werden [17, 20]. Die Erzeugung höherer Harmonischer beruht auf der Zunahme der nichtlinearen Beiträge zur elektrischen Polarisierung  $P$  mit wachsender Feldstärke  $E$ :

$$P = \varepsilon_0 (\chi E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots) \quad (2.92)$$

Die lineare Suszeptibilität  $\chi$  ist viel größer als die Koeffizienten  $\chi_2, \chi_3, \dots$  der nichtlinearen Terme, so dass diese erst bei sehr hohen Amplituden der Feldstärke an Einfluss gewinnen. Für eine Lichtwelle mit  $E = E_0 \sin \omega t$  ergibt sich somit für die resultierende Polarisierung:

$$\begin{aligned} P &= \varepsilon_0 \chi E_0 \sin \omega t + \varepsilon_0 \chi_2 E_0^2 \sin^2 \omega t + \varepsilon_0 \chi_3 E_0^3 \sin^3 \omega t + \dots \\ &= \varepsilon_0 \chi E_0 \sin \omega t + \frac{\varepsilon_0 \chi_2}{2} E_0^2 (1 - \cos 2\omega t) + \frac{\varepsilon_0 \chi_3}{4} E_0^3 (3 \sin \omega t - \sin 3\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (2.93)$$

Die Terme  $\cos 2\omega t, \sin 3\omega t, \dots$  korrespondieren mit einer Oszillation der elektrischen Polarisierung mit ganzzahligen Vielfachen der ursprünglichen Frequenz, so dass das wieder

abgestrahlte Licht auch Komponenten mit den Frequenzen  $2\omega$ ,  $3\omega$ , etc. aufweist. Diese werden als höhere Harmonische bezeichnet [50].

Obwohl der in [20] beobachtete breite Untergrund auf der langwelligen Seite der zweiten Harmonischen eine Abhängigkeit von  $I_0^2$  und auf der langwelligen Seite der dritten Harmonischen eine Abhängigkeit von  $I_0^3$  zeigt, ist das spektrale Kontinuum keine Folge der Oberwellenerzeugung, sondern eines Konkurrenzprozesses. Durch die Mehr-Photonen-Absorption, die die gleiche nichtlineare Abhängigkeit von der Intensität zeigt wie die Erzeugung höherer Harmonischer, können wiederum  $d \rightarrow sp$ -Band-Übergänge induziert werden, die zur Lumineszenz führen wie bei der Ein-Photonen-Anregung. Die Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften und die Form der Lumineszenzspektren zeigen jedoch signifikante Unterschiede zur Ein-Photonen-Lumineszenz [169]. Die an rauen Kupfer-, Silber- und Goldoberflächen gemessene Mehr-Photonen-Lumineszenz steigt, beginnend bei der SHG- bzw. THG-Frequenz, kontinuierlich bis zur Anregungsfrequenz an. Dabei weist sie kein Lumineszenzmaximum bei der Differenzenergie zwischen Fermi-niveau und oberer Kante des  $d$ -Bandes auf wie im Fall der Ein-Photonen-Anregung [15]. An glatten Edelmetalloberflächen findet dagegen gar keine Lumineszenz durch Mehr-Photonen-Anregung statt. Einzelne Goldnanopartikel mit 100 nm Durchmesser zeigen bei Zwei-Photonen-Anregung eine Lumineszenzbande mit deutlichem Maximum, die in Form und Lage des Maximums eher der Plasmonenresonanzbande ähnelt als dem Lumineszenzspektrum einer glatten Goldprobe bei Ein-Photonen-Anregung [9]. Somit wird deutlich, dass die Oberflächenbeschaffenheit bei der Mehr-Photonen-Lumineszenz eine noch wichtigere Rolle spielt als bei der Ein-Photonen-Lumineszenz. Diese Unterschiede in der Lumineszenz von Edelmetall-Nanostrukturen können auf den erhöhten Einfluss der Plasmonenresonanz und die damit verbundene größere Feldverstärkung bei Mehr-Photonen-Prozessen zurückgeführt werden. Dies wird ersichtlich, wenn man den Lumineszenzbeitrag der Oberflächenatome in einer Schicht mit der Dicke  $t$  im Verhältnis zum Beitrag der Volumenatome für Ein-Photonen-Lumineszenz (Gl. (2.91)) und für Zwei-Photonen-Lumineszenz

$$\frac{P_{2,surf}}{P_{2,vol}} \approx \frac{\{L_{sph}^4(\omega_1)L_{sph}^2(\omega_2)abt\}_{surf}}{\{L_{sph}^4(\omega_1)L_{sph}^2(\omega_2)ab^2\}_{vol}} \quad (2.94)$$

vergleicht, da der für die Feldverstärkung verantwortliche Depolarisierungsfaktor  $A$  bei der Zwei-Photonen-Anregung mit der vierten Potenz wirksam ist (vgl. (2.87) – (2.89)). Wie bei der linearen Lumineszenz-Anregung berechneten Boyd et al. [15] auch für die Zwei-Photonen-Lumineszenz den Beitrag einer simulierten rauen Oberfläche bei einer Anregungs-

energie von 1.17 eV, einer Emissionsenergie von 2.0 eV und  $t/b = 0.05$ . Dabei ergeben sich Faktoren  $P_{2,surf}/P_{2,vol}$  von etwa 300 für Gold und Kupfer und 1400 für Silber. Die unterschiedliche Form der Lumineszenzspektren an den rauen Oberflächen ist mit Hilfe der folgenden Abbildung, in der die Lumineszenzleistung  $P/\beta$  für Ein- und Zwei-Photonen-Anregung an Kupfer-Hemisphäroiden dargestellt ist, leicht zu verstehen.

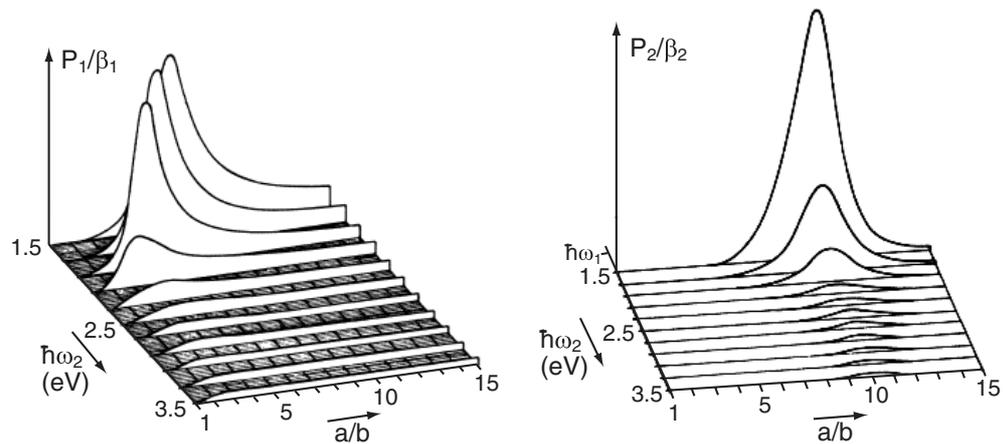


Abb. 2.16 Berechnete Lumineszenzleistung von Kupfer-Hemisphäroiden in Abhängigkeit von der Emissionsenergie  $\hbar\omega_2$  und vom Aspektverhältnis  $a/b$  für Ein- und Zwei-Photonen-Anregung (Indizes 1 und 2) [15].

Die Lumineszenzleistung bei Ein-Photonen-Anregung setzt sich zusammen aus ähnlich großen Beiträgen der Volumen-Lumineszenz und der durch Plasmonenresonanz beeinflussten Oberflächen-Lumineszenz (s. Kap. 2.3.1). Bei der Zwei-Photonen-Lumineszenz ist der Beitrag des Volumens vernachlässigbar klein, so dass die Lumineszenzleistung überwiegend durch die Resonanz der Metallpartikel bestimmt wird. Da die longitudinale Mode sphäroider Metallpartikel, deren spektrale Lage mit steigendem Aspektverhältnis bathochrom verschoben wird, für die Feldüberhöhung an den Enden der Partikel verantwortlich ist, wird auch die Lumineszenz im entsprechenden Spektralbereich deutlich verstärkt. Bei rauen Oberflächen liefern dann die länglichen und spitzen Nanostrukturen den größten Beitrag zur Mehr-Photonen-Lumineszenz im langwelligen Spektralbereich, so dass der gemessene Anstieg der Lumineszenz mit zunehmender Emissions-Wellenlänge verständlich wird.

## 2.4 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung von Molekülen auf Edelmetall-Nanopartikeln

Die in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen optischen Eigenschaften von Edelmetall-Nanostrukturen sind von besonderer Bedeutung für die Raman-Streuung von Molekülen, die an Edelmetalloberflächen adsorbiert sind. Die klassische Raman-Spektroskopie beruht auf der

inelastischen Lichtstreuung an Molekülen, wobei die Energiedifferenz zwischen einfallendem und emittiertem Licht aus der Anregung einer Kernschwingung (Stokes-Streuung) oder aus der Desaktivierung einer schon angeregten Kernvibration resultiert (anti-Stokes-Streuung). Dazu ist es notwendig, dass sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Elektronenhülle während der Kernschwingung verändert. Das induzierte Dipolmoment  $\mu$  eines vibrationsangeregten Moleküls setzt sich dann bei Einstrahlung eines elektrischen Feldes  $E = E_0 \cos \omega_e t$  aus den folgenden drei Termen zusammen:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos \omega_e t + \frac{d\alpha}{dq_i} \frac{Q_i E_0}{2} [\cos(\omega_e - \omega_i)t + \cos(\omega_e + \omega_i)t], \quad (2.95)$$

von denen der erste die Rayleigh-Streuung mit der eingestrahnten Frequenz  $\omega_e$  repräsentiert, der zweite die Stokes-Raman-Streuung mit der Frequenz  $(\omega_e - \omega_i)$  und der dritte die anti-Stokes-Raman-Streuung mit der Frequenz  $(\omega_e + \omega_i)$ .  $\alpha_0$  ist die Polarisierbarkeit im Ruhezustand mit der Normalkoordinate  $Q_i$ , und  $q_i$  ist die Normalkoordinate während der Kernvibration mit der Schwingungsfrequenz  $\omega_i$ . Eine detaillierte Beschreibung des Raman-Effekts und der Ableitung zu (2.95) findet sich z. B. in [96].

Die bei der Raman-Spektroskopie detektierten Schwingungsfrequenzen und -intensitäten sind abhängig von der Art und Anordnung der Atome, sowie den Bindungsstärken innerhalb eines Moleküls und liefern somit einen charakteristischen Fingerabdruck, der zur Analyse einer Substanz heran gezogen werden kann. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch die geringe Effizienz, da der Raman-Streuquerschnitt nur bei etwa  $10^{-30} \text{ cm}^2$  liegt. Eine Erhöhung um vier bis fünf Größenordnungen kann durch die Resonanz-Raman-Streuung erzielt werden, wobei die anregenden und/oder die gestreuten Photonen in Resonanz mit elektronischen Übergängen im Molekül sind. Auch dann liegt die Streueffizienz immer noch weit unterhalb der Schwelle für die Einzelmolekül-Detektierbarkeit, die Streuquerschnitte von etwa  $10^{-16} \text{ cm}^2$  erfordert, wie sie Fluoreszenzfarbstoffe aufweisen [68]. Eine erhebliche Verstärkung des Streuquerschnitts kann jedoch durch die Adsorption der Moleküle an geeigneten Metalloberflächen hervor gerufen werden, so dass man von oberflächenverstärkter Raman-Streuung (engl.: Surface-Enhanced Raman Scattering - SERS) spricht. Dieser Effekt wurde erstmals von Fleischmann et al. [33] an Pyridin auf rauen Silberelektroden nachgewiesen und der Erhöhung der Anzahl an Raman-aktiven Molekülen aufgrund der vergrößerten Oberfläche zugeschrieben. Jeanmaire und van Duyne [56], sowie Albrecht und Creighton [2] konnten wenig später nachweisen, dass ein enormer zusätzlicher Verstärkungseffekt durch die Wechselwirkung der Pyridin-Moleküle mit der rauen Silberoberfläche vorhanden ist. Auch für viele andere Moleküle, die an SERS-aktiven Substraten adsorbiert waren, wurden hohe

Verstärkungsfaktoren im Raman-Signal detektiert, z. B. in [142]. SERS-Aktivität tritt an nanostrukturierten Metalloberflächen wie kleinen Partikeln, Inselfilmen, rauen Oberflächen oder Metallgittern auf, wobei die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold am wirksamsten sind. Allerdings wurde die Oberflächenverstärkung auch an Lithium, Natrium, Kalium, Aluminium, Indium, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin und Cadmium nachgewiesen. Mittlerweile sind die Ursachen, die der Verstärkung zugrunde liegen, durch zahlreiche theoretische und experimentelle Arbeiten weitgehend aufgeklärt worden und in Übersichtsartikeln z. B. von Otto [121], Moskovits [111] und Kneipp et al. [69] dargestellt.

Die Intensität der Raman-Streuung wird durch die Größe des induzierten Dipolmoments  $\mu$  bestimmt. Da dieses sowohl von der Molekulpolarisierbarkeit  $\alpha$  als auch von der lokalen elektrischen Feldstärke  $E$  abhängig ist, kann eine Verstärkung des Raman-Signals durch eine Erhöhung von  $\alpha$  und  $E$  herbeigeführt werden. Dementsprechend unterscheidet man zwei verschiedene Verstärkungsmechanismen: die *elektromagnetische* Verstärkung aufgrund der Erhöhung des lokalen Feldes und die *chemische* Verstärkung durch Erhöhung der Molekulpolarisierbarkeit. Wie beide Effekte durch die Wechselwirkung der Moleküle mit Metall-Nanostrukturen beeinflusst werden, soll in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

### 2.4.1 Elektromagnetische Verstärkung der Raman-Streuung

Der Effekt der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen einem Molekül und einem Metallpartikel in der Nähe des Moleküls auf die Raman-Streueffizienz des Moleküls kann im quasistatischen Bereich an einem einfachen Modell verdeutlicht werden [44]: In einem Molekül mit dem Polarisierbarkeitstensor  $\underline{\alpha}_1$  wird durch ein externes elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  ein Dipolmoment  $\underline{\mu}_1 = \underline{\alpha}_1 \mathbf{E}$  induziert. Der Metallpartikel wird ebenfalls als Punktdipol mit dem Dipolmoment  $\underline{\mu}_2$  und der Polarisierbarkeit  $\underline{\alpha}_2$  angenommen. Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  setzt sich zusammen aus dem einfallenden Feld  $\mathbf{E}_{inc}$  und einem Beitrag der induzierten Dipole. Dies wird durch die folgenden gekoppelten Gleichungen beschrieben:

$$\underline{\mu}_1 = \underline{\alpha}_1 (\mathbf{E}_{inc} + \underline{\mathbf{M}} \underline{\mu}_2), \quad (2.96)$$

$$\underline{\mu}_2 = \underline{\alpha}_2 (\mathbf{E}_{inc} + \underline{\mathbf{M}} \underline{\mu}_1). \quad (2.97)$$

Dabei ist  $\underline{\mathbf{M}}$  eine vom Abstand  $d$  der Dipole abhängige Matrix. Die Lösung dieser Gleichungen führt zu den effektiven Polarisierbarkeiten des Moleküls  $\underline{\alpha}_1^{eff}$  und des Partikels  $\underline{\alpha}_2^{eff}$ :

$$\underline{\alpha}_1^{eff} = [\underline{\mathbf{I}} - \underline{\alpha}_1 \underline{\mathbf{M}} \underline{\alpha}_2 \underline{\mathbf{M}}]^{-1} \underline{\alpha}_1 [\underline{\mathbf{I}} + \underline{\mathbf{M}} \underline{\alpha}_2], \quad (2.98)$$

$$\underline{\alpha}_2^{eff} = [\underline{\mathbf{I}} - \underline{\alpha}_2 \underline{\mathbf{M}} \underline{\alpha}_1 \underline{\mathbf{M}}]^{-1} \underline{\alpha}_2 [\underline{\mathbf{I}} + \underline{\mathbf{M}} \underline{\alpha}_1]. \quad (2.99)$$

$\mathbf{I}$  ist der Einheitstensor. Im klassischen Bild der Raman-Streuung ist die Polarisierbarkeit  $\underline{\alpha}_1$  von den Kernkoordinaten  $q_i$  abhängig. Da beide effektiven Polarisierbarkeiten  $\underline{\alpha}_1^{eff}$  und  $\underline{\alpha}_2^{eff}$  eine derartige Abhängigkeit zeigen, setzt sich die Raman-Polarisierbarkeit des Molekül-Metallpartikel-Systems wie folgt zusammen:

$$\underline{\alpha}_{Raman} = \Delta q \frac{d}{dq} \left[ \underline{\alpha}_1^{eff} + \underline{\alpha}_2^{eff} \right]. \quad (2.100)$$

Die Gleichungen (2.98) bis (2.100) lassen erkennen, in welcher Weise der Metallpartikel die Raman-Streuung des Moleküls beeinflusst:

1. Die Polarisation des Teilchens durch das einfallende Feld  $\mathbf{E}_{inc}$  führt zu einem induzierten lokalen Feld ( $\mathbf{M} \underline{\alpha}_2 \mathbf{E}_{inc}$ ), das zusätzlich zu  $\mathbf{E}_{inc}$  auf das Molekül wirkt (lokaler Feld-Effekt).
2. Die Polarisation des Partikels, die durch den oszillierenden Molekül-Dipol induziert wird, induziert wiederum ein oszillierendes Feld, das auf das Molekül wirkt (Image-Effekt).
3. Die Polarisation des Partikels, die durch den oszillierenden Molekül-Dipol induziert wird, besitzt eine Raman-Komponente und trägt somit zur Raman-Streuung bei.

Der Image-Effekt ist nur dann relevant, wenn  $\underline{\alpha}_1 \underline{\alpha}_2 d^{-6}$  in der Größenordnung von 1 liegt. Da die Oberflächenverstärkung der Raman-Streuung auch noch bei  $d$ -Werten auftritt, bei denen der Image-Effekt vernachlässigbar ist, lassen sich (2.98) bis (2.100) zu der folgenden Raman-Polarisierbarkeit zusammen fassen:

$$\underline{\alpha}_{Raman} = \Delta q \left[ \frac{d\underline{\alpha}_1}{dq} + \frac{d\underline{\alpha}_1}{dq} \mathbf{M} \underline{\alpha}_2 + \underline{\alpha}_2 \mathbf{M} \frac{d\underline{\alpha}_1}{dq} \right]. \quad (2.101)$$

Der erste Term beschreibt die Raman-Streuung am freien Molekül, der zweite Term kennzeichnet die zusätzliche Raman-Streuung am Molekül durch das vom Metallpartikel induzierte lokale Feld und der dritte Term beschreibt die Raman-Komponente der Polarisation, die vom Molekül im Partikel induziert wird. Wie man an Gl. (2.101) ablesen kann, wird der Raman-Effekt im Vergleich zum freien Molekül genau dann erheblich verstärkt, wenn  $\|\mathbf{M} \underline{\alpha}_2\| \gg 1$  gilt. Diese Bedingung ist in folgenden Fällen erfüllt:

- Die Frequenz der einfallenden und/oder Raman-gestreuten Strahlung liegt im Bereich einer Plasmonenresonanz des Metallpartikels, was zur Erhöhung von  $\underline{\alpha}_2(\omega)$  führt.
- Die Größe und Form des Metallpartikels verursachen eine Feldverstärkung aus geometrischen Gründen (Blitzableiter-Effekt) und somit eine hohe Polarisierbarkeit  $\underline{\alpha}_2$  unabhängig von der Frequenz  $\omega$  des einfallenden und gestreuten elektrischen Feldes.

Die Kopplung der Anregungs- und Streustrahlung an die Plasmonenresonanz eines sphäroiden Partikels mit der langen Achse  $a$ , der kurzen Achse  $b$  und der Depolarisation  $L_a$  führt zur Erhöhung des Dipolmoments des Moleküls bei der Raman-Frequenz  $\omega_R$  [86] um folgenden Faktor:

$$f = \frac{4}{9} \cdot \frac{1 - \varepsilon(\omega_R)/\varepsilon_m}{1 - [1 - \varepsilon(\omega_R)/\varepsilon_m]L_a} \cdot \frac{1 - \varepsilon(\omega_e)/\varepsilon_m}{1 - [1 - \varepsilon(\omega_e)/\varepsilon_m]L_a} \left( \frac{ab^2}{d^3} \right)^2. \quad (2.102)$$

Die Verstärkung der Raman-Intensität ist dann gegeben durch  $|f|^2$ . Befindet sich das Molekül an der Spitze des Sphäroids, wird die Feldstärke der einfallenden Strahlung sowie der Streustrahlung durch den Faktor  $\gamma$  (2.69) verstärkt. Damit ergibt sich eine maximal mögliche Verstärkung von  $|\gamma^2 f|^2$  [87]. Gersten und Nitzan berechneten für die Situation, dass der Moleküldipol senkrecht auf der Spitze eines sphäroiden Metallpartikels mit  $a/b = 5$  positioniert ist und die Polarisationsrichtung des einfallenden Feldes parallel zur langen Partikelachse und zum Moleküldipol liegt, maximale Verstärkungsfaktoren von  $10^{11}$  für Silber und  $10^9$  für Gold und Kupfer [44]. Im realen Experiment sind die Moleküle jedoch an verschiedenen Positionen der Partikel adsorbiert und die Orientierung der Partikelachsen zum äußeren elektrischen Feld ist willkürlich verteilt. Zudem weist die Größe und Form der Partikel in Ensemble-Experimenten eine gewisse Streuung auf. Die Berechnungen von Wang und Kerker [163] berücksichtigen diese Effekte zum Teil, in dem sie von willkürlich orientierten Metallsphäroiden ausgehen, die mit einer Monolage Raman-aktiver Moleküle bedeckt sind. Die Orientierung der Moleküldipole wird senkrecht zur Partikeloberfläche angenommen, und die Aspektverhältnisse  $A = a/b$  variieren zwischen 1 und 3. Die Ergebnisse dieser Berechnungen für die Verstärkung einer um  $1010 \text{ cm}^{-1}$  verschobenen Raman-Bande sind für längliche Silber- und Goldsphäroide in der folgenden Abbildung dargestellt.

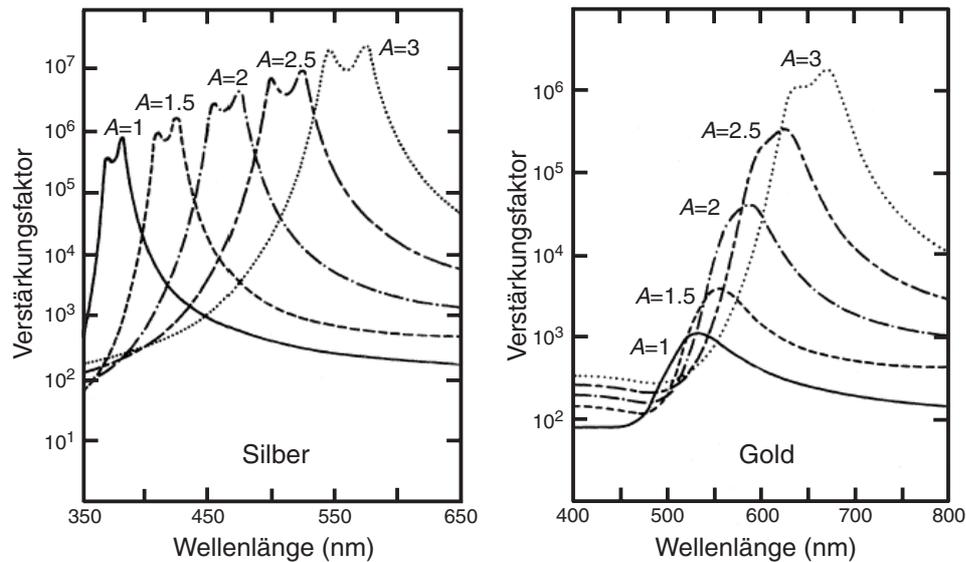


Abb. 2.17 Verstärkungsfaktoren einer Raman-Bande bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge für eine Molekül-Monolage adsorbiert auf Silber- und Goldsphäroiden mit willkürlicher Orientierung in Wasser [163].

Mit steigendem Aspektverhältnis wird das Maximum der Raman-Verstärkung analog zur Plasmonenresonanz der longitudinalen Bande zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Verstärkung wächst zwischen  $A = 1$  und  $A = 3$  um eine Größenordnung bei Silbersphäroiden an und aufgrund der abnehmenden Dämpfung um drei Größenordnungen bei Goldsphäroiden. Auffällig ist die Aufspaltung des Verstärkungsmaximums, vor allem bei Silber, die genau  $1010\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Dieses Doppelmaximum wird dadurch verursacht, dass entweder das Anregungslicht (längerwelliges Maximum) oder das Raman-gestreute Licht (kürzerwelliges Maximum) genau mit der Plasmonenresonanz des Partikels übereinstimmt. Aufgrund der Dispersion der Dielektrizitätsfunktion können nicht beide Wellenlängen im Resonanzmaximum liegen. Darum erhält man eine um so größere Verstärkung, je geringer die Wellenzahl der verstärkten Raman-Bande ist.

Werden als SERS-Substrate größere Metallpartikel verwendet, die die quasistatische Näherung nicht mehr erfüllen, müssen Retardierungseffekte und Plasmonenresonanzen höherer Ordnung bei der Berechnung der Raman-Intensität ebenfalls mit berücksichtigt werden. Außerdem nimmt die Strahlungsdämpfung mit zunehmender Partikelgröße aufgrund des strahlenden Plasmonenzerfalls zu [172]. Berechnungen der Raman-Verstärkung an sphärischen Silberpartikeln von Kerker, Wang und Chew [64, 162] zeigen, dass die maximale Verstärkung von etwa  $10^6$  bei Radien  $> 20\text{ nm}$  stark abnimmt und in den längerwelligen Bereich verschoben wird.

In zahlreichen Experimenten, wie z. B. [70, 105, 106], konnte nachgewiesen werden, dass die Verstärkung der Raman-Streuung begünstigt wird, wenn statt einzelner Metallpartikel Aggregate aus Silber oder Gold verwendet werden und die Anregungswellenlänge bei der entsprechenden Aggregat-Resonanz gewählt wird. Befindet sich ein Molekül zwischen zwei Partikeln eines Aggregates, kann die Verstärkung der Raman-Intensität ebenfalls um 8 bis 10 Größenordnungen betragen, wenn die Polarisation der Anregungsstrahlung parallel zur Verbindungsachse der Partikel und somit zur entsprechenden Plasmonenmode liegt [36, 174].

### 2.4.2 Chemische Verstärkung der Raman-Streuung

Zusätzlich zur elektromagnetischen Verstärkung des Raman-Signals existiert ein weiterer chemischer Verstärkungsmechanismus, der auf einem Ladungstransfer zwischen Metallpartikel und Molekül beruht und somit die Polarisierbarkeit des Moleküls verändert. Dieser Prozess ist eng verknüpft mit der in Kap. 2.2.2 beschriebenen chemischen Dämpfung der Plasmonenresonanz an der Grenzfläche zwischen Metallpartikel und Molekül [52]. Da diese Wechselwirkung nur bei engem Kontakt zwischen Metall und Molekül auftreten kann, ist sie auf die erste adsorbierte Molekülschicht begrenzt. Aufgrund der Chemisorption können neue elektronische Zustände im Molekül-Metallpartikel-System entstehen, die als resonante Übergangszustände im Raman-Prozess wirksam werden und sowohl von der Rauigkeit des Metalls auf atomarer Ebene als auch vom elektrischen Potenzial des Metallpartikels abhängig sind [83]. Die chemische Verstärkung wird von Otto et al. [122] und Campion et al. [18] folgendermaßen erklärt: Bei einem typischen Molekül-Metallpartikel-System liegt das Fermi-Niveau des Partikels energetisch zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO). Bei Einstrahlung von Licht kann ein im Metall angeregtes Elektron ins LUMO des Moleküls übergehen, was zur Veränderung der Molekülpolarisierbarkeit führt. Die sich an die Rückkehr des Elektrons ins Metall anschließende Desaktivierung führt zur Erzeugung eines Stokes-verschobenen Photons. Somit wird verständlich, dass die Verstärkung der Raman-Streuung nicht nur von der Beschaffenheit der Metallnanostrukturen, sondern auch von der Art der adsorbierten Moleküle abhängig ist. Die Größe der chemischen Verstärkung liegt etwa bei einem Faktor von  $10^2$ . Einen umfassenden Überblick zu dieser Thematik bieten auch [111] und [121].

Der Einfluss des chemischen Effekts lässt sich auch an den Extinktionsspektren der Molekül-Metallpartikel-Systeme ablesen. Die zuerst bei Pyridin an Silberpartikeln beobachtete Verschiebung der Plasmonenresonanz [24] ist nicht nur auf die Aggregation der Partikel zurückzuführen, sondern auch auf die beschriebene chemische Wechselwirkung. Wird die

Aggregation nämlich durch Zugabe von Chlorid-Ionen hervorgerufen, entstehen Partikel-Aggregate gleicher Gestalt, die aber eine geringere Verschiebung der Plasmonenresonanz aufweisen [31]. Das Anregungsmaximum für die Raman-Streuung der Pyridin-Moleküle liegt im gleichen Spektralbereich wie die langwellige Aggregat-Plasmonenresonanz. Die chemische Wechselwirkung beeinflusst also die elektromagnetische Verstärkung, indem sie die Lage und Dämpfung der Plasmonenresonanz in Abhängigkeit von der Stärke der Chemisorption verändert.

Durch eine optimale Kombination der elektromagnetischen und der chemischen Verstärkung erhält man Verstärkungsfaktoren, die den Raman-Streuquerschnitt in den Bereich der Einzelmolekül-Sensitivität anheben. Eine weitere Effizienzsteigerung findet statt, wenn die Oberflächenverstärkung mit dem Resonanz-Raman-Effekt kombiniert wird, so dass man von SERRS (engl.: Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering) spricht. Für diesen Fall wurden erstmals von Nie und Emory Verstärkungsfaktoren von  $10^{14}$  bis  $10^{15}$  an einzelnen Rhodamin 6G-Molekülen nachgewiesen [116]. Aber auch bei nicht-resonanter Anregung konnten Einzelmolekül-SERS-Spektren an Kristallviolett [71] und Hämoglobin [174] gemessen werden.

## 3 Material und Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen zur elastischen und inelastischen Lichtstreuung an Edelmetall-Nanopartikeln und Goldspitzen mit zwei verschiedenen konfokalen Raster-Laser-Mikroskopen durchgeführt. Die Präparation und Charakterisierung der Proben sowie die Messprinzipien der beiden Mikroskope sollen in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

### 3.1 Probenpräparation

Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, sind die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln nicht nur vom Material, sondern auch von der Partikelgröße, -form und -aggregation sowie vom Umgebungsmedium abhängig. Darum ist es notwendig, Nanopartikel mit definierten Eigenschaften herzustellen und deren optisches Verhalten im Hinblick auf die Anwendbarkeit als SERS-Substrate oder Nahfeldspitzen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden von T. Vosgröne dargestellte Gold-, Silber- und Kupferkolloide [160] untersucht und sehr scharfe Goldspitzen geätzt.

#### 3.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Edelmetall-Kolloide

Die Herstellung der Gold- und Silberkolloide erfolgt nach der Methode von Lee und Meisel [84], die auf der Reduktion eines Gold- bzw. Silbersalzes mit Trinatriumcitrat beruht. Für die Darstellung der Goldkolloide werden 250 ml wässrige Tetrachlorgoldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ ) der Konzentration  $1.4 \cdot 10^{-3}$  mol/l zum Sieden gebracht, mit 25 ml einer einprozentigen wässrigen Trinatriumcitratlösung versetzt und ca. 1 h unter Rühren gekocht. Dabei entsteht eine weinrote kolloidale Lösung von Goldnanopartikeln, die aufgrund der elektrochemischen Doppelschicht aus an der Metalloberfläche adsorbierten Ionen stabilisiert und vor Aggregation geschützt sind [140]. Die innere Schicht besteht aus fest adsorbierten Citrationen, die im Überschuss eingesetzt werden, oder deren Reduktionsprodukt Acetessigsäure [115]. Die äußere Adsorbatschicht baut sich aus beweglichen Gegenionen aus der Lösung auf. Die Charakterisierung der kolloidalen Lösung erfolgte durch Aufnahme des Extinktionsspektrums im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm mit einem Photospektrometer<sup>1</sup> und mittels Rasterelektronenmikroskopie eines auf einer ITO-Schicht (Indium-Zinn-Oxid) eingetrockneten Tropfens der kolloidalen Lösung (s. Abb. 3.1 (b)).

---

<sup>1</sup> Cary 50 Bio UV-VIS Spectrophotometer, Varian

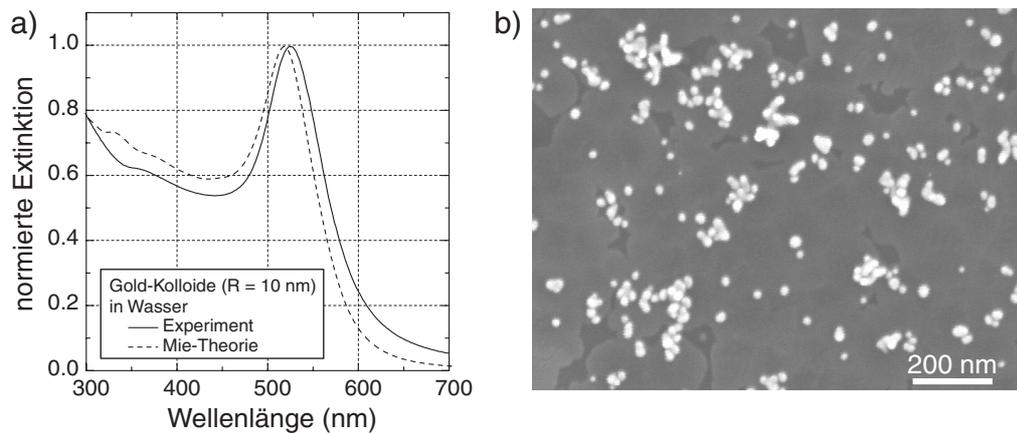


Abb. 3.1 (a) Vergleich des gemessenen und gemäß der Mie-Theorie berechneten Extinktionsspektrums von Goldkolloiden mit  $R = 10$  nm in Wasser, (b) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Goldkolloiden auf einer ITO-Schicht (Indium-Zinn-Oxid).

Eine genaue Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme zeigt, dass die Goldkolloide überwiegend kugelförmig sind und eine sehr homogene Größenverteilung mit  $R \approx 10$  nm aufweisen. Dies wird durch den Vergleich des gemessenen Extinktionsspektrums mit dem nach der quasistatischen Näherung der Mie-Theorie für  $R = 10$  nm berechneten Spektrum in wässriger Lösung bestätigt. Die gemessene Extinktionsbande weist nur eine minimale inhomogene Verbreiterung auf, und das Intensitätsverhältnis zwischen der Plasmonenresonanz und der Interbandabsorption stimmt sehr gut mit der Theorie überein. Die geringfügige Verschiebung des gemessenen Extinktionsmaximums bei  $\lambda = 525$  nm gegenüber dem berechneten Maximum von  $\lambda = 518$  nm kann auf die chemische Dämpfung an der Grenzfläche zwischen Metallpartikel und Adsorbathülle zurückgeführt werden (vgl. Kap. 2.2.2).

Die Präparation der Proben für die optischen Untersuchungen erfolgte durch Aufbringen eines Tropfens von  $0.5 \mu\text{l}$  Volumen der fünffach verdünnten Stammlösung auf einen sorgfältig gereinigten Objektträger und Abdampfen des Lösungsmittels. Da während des Trocknens die Ionenkonzentration im Lösungsmittel ansteigt, wird das Gleichgewicht der kolloidalen Lösung gestört, so dass die Kolloide auf der Glasoberfläche ebenso wie auf der ITO-Schicht (s. Abb. 3.1 (b)) aggregieren. Eine Untersuchung der Goldkolloid-Aggregate auf Glas (s. Abb. 3.2) und auf ITO (nicht abgebildet) mit dem Rasterkraftmikroskop<sup>2</sup> im Kontaktmodus zeigt, dass die auf der Glasoberfläche entstandenen Aggregate größer sind als die Aggregate auf der ITO-Schicht. Zusätzlich ergibt die Auswertung der rasterkraftmikroskopischen Messungen, dass die Aggregatbildung auf der Oberfläche im Wesentlichen in zwei

<sup>2</sup> MMAFM-2 Nanoscope III, Digital Instruments

Dimensionen verläuft und die Aggregate nicht in die Höhe wachsen. Die laterale Ausdehnung der Aggregate liegt in den meisten Fällen zwischen 100 nm und 1  $\mu\text{m}$ , wohingegen ihre Höhe nur 40 bis 60 nm beträgt. Dies bedeutet, dass die Aggregate aus zwei bis drei Kolloid-Lagen bestehen und somit eine abgeflachte sphäroidale oder ellipsoide Geometrie aufweisen.

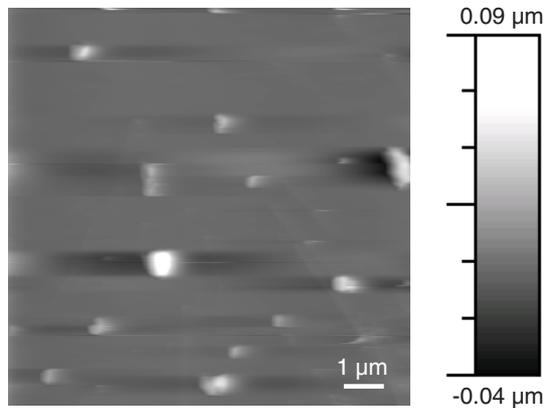


Abb. 3.2 Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  großen Probenausschnitts von Goldkolloid-Aggregaten auf einem Deckglas.

Für die Darstellung der Silberkolloide werden 250 ml wässrige Silbernitrat-Lösung ( $\text{AgNO}_3$ ) der Konzentration  $1.1 \cdot 10^{-3}$  mol/l zum Sieden gebracht, mit 5 ml einer einprozentigen wässrigen Trinatriumcitratlösung versetzt und ca. 30 min unter Rühren gekocht. Dabei entsteht eine grau-gelbe kolloidale Lösung von Silbernanopartikeln, die ebenfalls durch adsorbierte Citrationen und Acetessigsäure stabilisiert sind. Die Ergebnisse der Charakterisierung der kolloidalen Lösung mit dem Spektrophotometer und die raster-elektronenmikroskopische Untersuchung der auf einer ITO-Schicht eingetrockneten Lösung sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

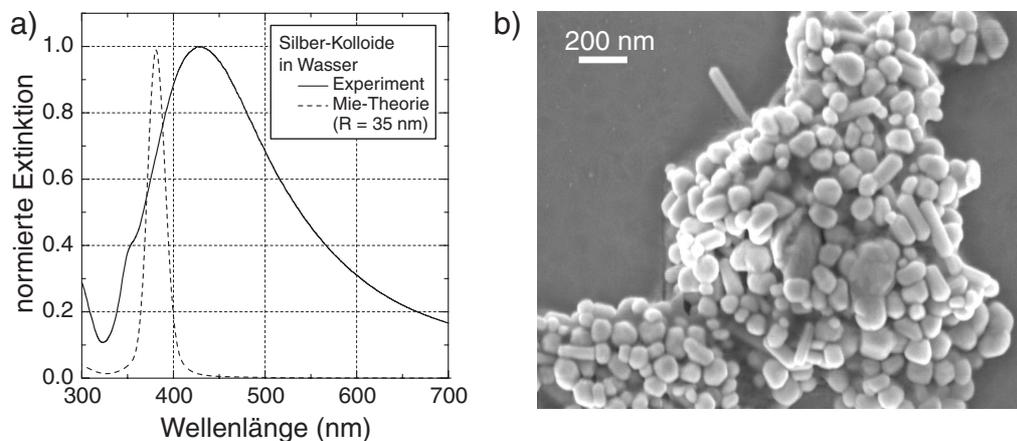


Abb. 3.3 (a) Vergleich des gemessenen und für  $R = 35$  nm berechneten Extinktionsspektrums von Silberkolloiden in Wasser, (b) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silberkolloiden auf einer ITO-Schicht (Indium-Zinn-Oxid).

Die inhomogene Form- und Größenverteilung der Silberkolloide wird sowohl durch das Extinktionsspektrum als auch durch die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme bestätigt. Die entstandenen Silberkolloide sind zum Teil kugelförmig mit Radien zwischen 25 und 60 nm und zum Teil stäbchenförmig mit Längen zwischen 150 und 250 nm. Somit kann nur ein kleiner Anteil der Kolloide mit der quasistatischen Näherung der Mie-Theorie für Nanosphären exakt beschrieben werden. Da die Plasmonenresonanz mit zunehmendem Partikeldurchmesser zu größeren Wellenlängen verschoben wird und für stäbchenförmige Partikel in zwei Resonanzen aufgespalten wird (vgl. Kap. 2.2.2 und 2.2.3), erstreckt sich die Extinktionsbande über einen Wellenlängenbereich von mehr als 200 nm. Der Vergleich mit der für  $R = 35$  nm nach der quasistatischen Näherung der Mie-Theorie berechneten Extinktionsbande zeigt die sehr starke inhomogene Verbreiterung (s. Abb. 3.3 (a)).

Die Präparation der Proben für die optischen Messungen erfolgte durch Auftropfen von  $0.5 \mu\text{l}$  der 20fach verdünnten Stammlösung auf einen gereinigten Objektträger und Verdampfen des Lösungsmittels, so dass sich ebenso wie bei den Goldkolloiden zweidimensionale Aggregate von Silberpartikeln auf der Glasoberfläche bildeten. Aufgrund der Verdünnung der Stammlösung sind die Aggregate auf den Proben für die optischen Messungen deutlich kleiner als in Abb. 3.3 (b). Eine rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Silberkolloid-Aggregate auf Glas ergab, dass die meisten Aggregate eine laterale Ausdehnung von 200 - 500 nm aufweisen.

Die Darstellung der Kupferkolloide erfolgte in Anlehnung an die von Leopold und Lendl vorgeschlagene Methode zur Herstellung von Silberkolloiden [85]. Dazu wurden 5 ml einer wässrigen Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung der Konzentration  $0.06 \text{ mol/l}$  mit 4.5 ml einer  $0.1$ -molaren Natriumhydroxidlösung versetzt. Diese Lösung wurde in 90 ml wässrige Kupfernitratlösung ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) der Konzentration  $10^{-3} \text{ mol/l}$  gerührt. Es erfolgte keine weitere Erwärmung, da die Reaktion sofort eintrat und eine orange kolloidale Lösung entstand. Die Kupferkolloid-Lösung erwies sich jedoch als nicht sehr stabil, da sie sich nach wenigen Tagen zersetzte. Aus diesem Grund existieren keine rasterelektronen- oder rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen, die Aufschluss über die Partikelgröße geben. Auch das Extinktionsspektrum der kolloidalen Lösung weist darauf hin, dass sich außer Kupferpartikeln noch andere absorbierende Neben- oder Zersetzungsprodukte in der Lösung befinden, wie die folgende Abbildung verdeutlicht.

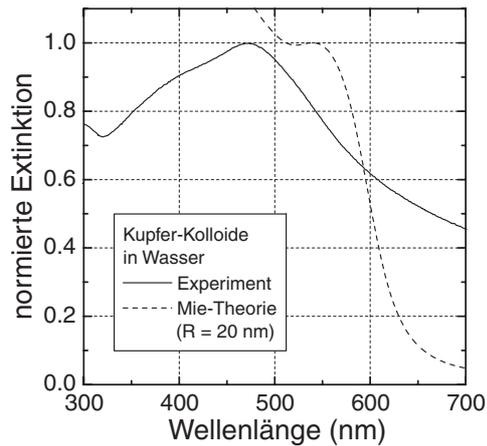


Abb. 3.4 Vergleich des gemessenen und für  $R = 20$  nm gemäß der Mie-Theorie berechneten Extinktionsspektrums von Kupferkolloiden in Wasser.

Der Vergleich der gemessenen Extinktionsbande mit der gemäß der Mie-Theorie berechneten Extinktionsbande für Kupferkolloide mit  $R = 20$  nm in Wasser zeigt, dass es sich bei der Extinktionsbande nicht nur um inhomogene Verbreiterung handelt wie bei den Silberkolloiden, da das Maximum der Extinktion in diesem Fall nicht hypsochrom gegenüber dem berechneten Extinktionsmaximum bei quasistatischer Näherung verschoben wäre.

Für die optischen Messungen wurden direkt nach der Herstellung der Kolloid-Lösung  $0.5 \mu\text{l}$  der 20fach verdünnten Stammlösung auf ein gereinigtes Deckglas aufgetropft und das Lösungsmittel durch Trocknen verdampft. Die Lumineszenz der Kupferpartikel wurde direkt im Anschluss an die Präparation beobachtet (vgl. Kap. 4.1.2.3). Nachdem die Proben zwei Tage alt waren, konnten die Partikel auf der Probenoberfläche mit dem konfokalen Mikroskop nur noch in Reflektion identifiziert werden, Lumineszenz trat dann nicht mehr auf.

### 3.1.2 Herstellung und Charakterisierung der Goldspitzen

Die Herstellung der Goldspitzen erfolgte, ähnlich wie in [22] beschrieben, durch elektrochemisches Ätzen eines Golddrahtes von  $250 \mu\text{m}$  Durchmesser. Dazu wurde der Golddraht senkrecht durch eine Platindraht-Schlinge von etwa  $3 \text{ mm}$  Durchmesser gefädelt, die mit einem Tropfen  $0.5$  molarer Salzsäure als Elektrolyt benetzt wurde. Zwischen Platindraht-Schlinge und Golddraht wurde eine Gleichspannung von  $1.5 \text{ V}$  angelegt. Das Ätzen in der Ebene der Schlinge wurde solange fortgesetzt, bis der untere Teil des Golddrahtes abfiel, so dass zwei scharfe Goldspitzen entstanden. Um ein vorzeitiges Abreißen des Golddrahtes zu verhindern, wurde der untere Teil des Drahtes in ein kleines Gefäß mit viskosem Öl gestellt, um den Auftrieb zu vergrößern. Während des Ätzprozesses bildete sich gasförmiger Wasserstoff und festes rotbraunes Goldchlorid, das sich in der Platindraht-Schlinge absetzte.

Der Salzsäure-Tropfen musste mehrfach erneuert werden, um den Golddraht vollständig zu durchtrennen. Mit dieser Methode ließen sich Spitzen mit Radien von 20 - 30 nm erzielen, wie in der folgenden Abbildung zu sehen ist. Der Großteil der Experimente an Goldspitzen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden mit der Spitze c) aus Abb. 3.5 durchgeführt.

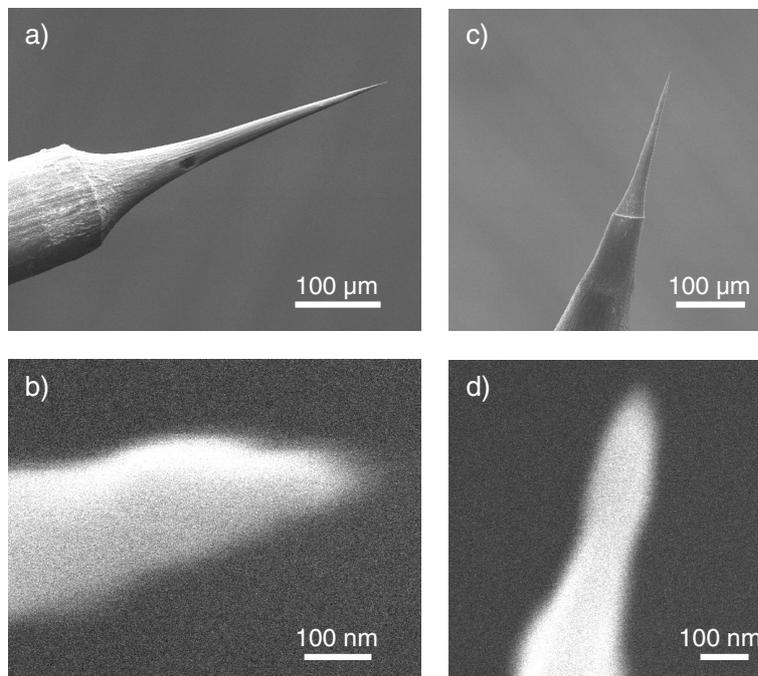


Abb. 3.5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von zwei geätzten Goldspitzen: (a) und (c) Gesamtansicht, (b) und (d) vorderster Teil der Spitzen.

Darüber hinaus wurden Experimente mit kommerziell erhältlichen Siliziumspitzen<sup>3</sup> durchgeführt, wie sie für die Rasterkraftmikroskopie verwendet werden. Dabei handelt es sich um 15 µm hohe Siliziumpyramiden, die am obersten Ende einen Spitzenradius von etwa 10 nm aufweisen. Diese wurden mit einer 30 nm dicken Goldschicht bedampft und mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Eine der verwendeten goldbedampften Siliziumspitzen ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

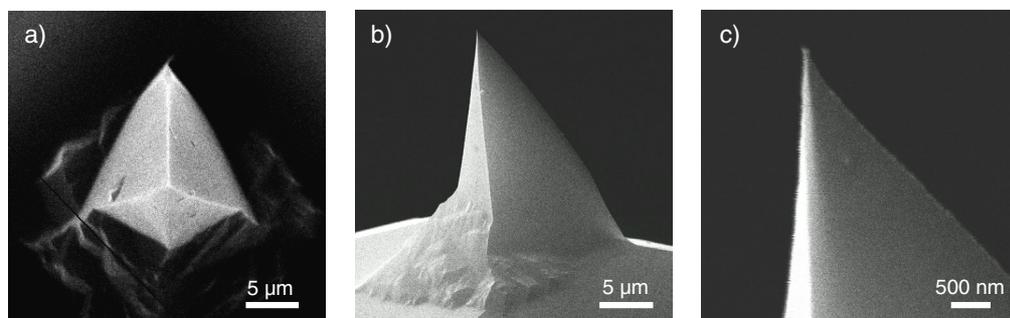


Abb. 3.6 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer goldbedampften Siliziumspitze: (a) Aufsicht, (b) und (c) Seitenansicht.

<sup>3</sup> Nanosensors™ NCH sensors, NanoWorld AG

## 3.2 Experimenteller Aufbau

Die meisten Experimente zur spektralen Charakterisierung der Edelmetall-Kolloide sowie die nichtlinearen optischen Experimente an Goldspitzen wurden an einem konfokalen Raster-Laser-Mikroskop ausgeführt, das ein Objektiv als abbildendes optisches Element besitzt und das im Detail in [167] beschrieben ist. Die spektrale Untersuchung der Goldspitzen bei der Anregung von Ein-Photonen-Prozessen, ein Teil der Kolloidexperimente sowie die Abtastung der elektrischen Feldverteilung im fokalen Bereich wurden an einem konfokalen Raster-Laser-Mikroskop mit Parabolspiegelloptik vorgenommen, dessen Aufbau detailliert in [89] dargestellt und in [29] charakterisiert ist. Beide optischen Aufbauten mit den für die Durchführung dieser Arbeit wesentlichen Besonderheiten sollen im Folgenden vorgestellt werden.

### 3.2.1 Aufbau und Messprinzip des konfokalen Mikroskops mit Objektiv

Die Messungen der Lumineszenz und elastischen Lichtstreuung an Edelmetallkolloiden wurden mit dem in Abb.3.7 schematisch dargestellten konfokalen Mikroskopaufbau realisiert. Die Grundprinzipien der konfokalen Mikroskopie sollen hier nicht besprochen werden, sondern können z. B. in [166] nachgelesen werden.

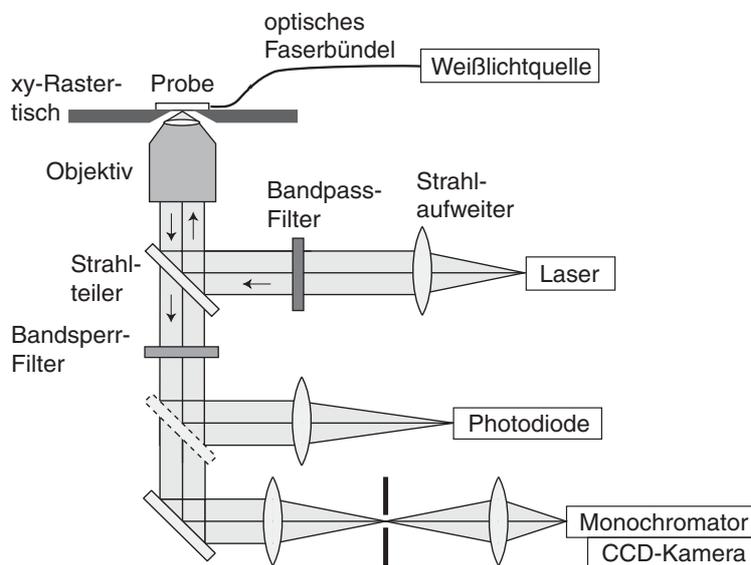


Abb. 3.7 Schematischer Aufbau des konfokalen Raster-Laser-Mikroskops mit einem Objektiv als fokussierendes optisches Element.

Zur Anregung der Edelmetall-Lumineszenz stehen drei Laser als Lichtquellen zur Verfügung: Ein Helium-Neon-Laser<sup>4</sup> mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 632.8$  nm, ein frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser<sup>5</sup> mit  $\lambda = 532.4$  nm und ein Argon-Ionen-Laser<sup>6</sup> mit  $\lambda = 457.9$  nm. Durch die Strahlaufweiterlinse wird ein paralleler Strahl mit gaußförmigem Strahlprofil erzeugt, der über ein Bandpassfilter und eine Strahlteilerplatte ins Mikroskopobjektiv<sup>7</sup> geleitet wird und von diesem in die Probenebene fokussiert wird. Die von der Probe im Fokus erzeugte Lumineszenz und das zurück reflektierte Licht werden vom gleichen Objektiv eingesammelt und nach Transmission durch die Strahlteilerplatte auf einen lichtempfindlichen Detektor fokussiert. Zur Unterdrückung des zurück reflektierten Lichts können holografische Bandsperfilter in den Detektionsstrahlengang eingesetzt werden, die die Intensität der Anregungsstrahlung um sechs Größenordnungen abschwächen. Um ein räumliches Abbild der Probenoberfläche zu erzeugen, wird die Probe mit Hilfe des *x-y*-Rastertisches durch den Fokus bewegt und die Intensität des gestreuten Lichts Bildpunkt für Bildpunkt auf eine Avalanche-Photodiode<sup>8</sup> abgebildet. Für eine spektrale Charakterisierung eines beliebigen, aber festen Bildpunktes wird das Lumineszenzlicht auf den Eintrittsspalt eines Monochromators<sup>9</sup> fokussiert und von einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera<sup>10</sup> detektiert.

Zur Messung der elastischen Lichtstreuung an Edelmetall-Nanopartikeln wird eine Dunkelfeldbeleuchtungsmethode verwendet. Dazu steht eine Weißlichtquelle bestehend aus einer Halogenreflektorlampe<sup>11</sup> mit Kaltlichtspiegel zur Verfügung. Das polychromatische Licht wird über ein optisches Faserbündel seitlich in den Objektträger mit einer Leistung von  $P = (75 \pm 5) \mu\text{W}$  eingekoppelt, an dessen Unterseite sich die Metallpartikel befinden. Durch Totalreflektion wird das Licht durch die Glasplatte geleitet, so dass die Edelmetallkolloide nur durch das evaneszente Feld an der Grenzfläche zwischen Glas und Luft beleuchtet werden, ähnlich wie in [151] beschrieben. Das von den Nanopartikeln gestreute Licht wird vom Mikroskopobjektiv eingesammelt und gelangt ohne weitere Filterung wie oben beschrieben zu den Detektoren. In diesem Fall liegt keine konfokale Abbildung vor, da die Probe großflächig beleuchtet wird.

---

<sup>4</sup> He-Ne-Gaslaser, 1137P, JDS Uniphase Corporation

<sup>5</sup> Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser, frequenzverdoppelt, GCL-025L, Crystal Laser

<sup>6</sup> Argon-Ionen-Laser 60X-200, American Laser Corporation

<sup>7</sup> Epiplan 100×/0.75, ∞/0, Zeiss

<sup>8</sup> SPCM-AQR-14, Perkin Elmer Optoelectronics

<sup>9</sup> Spectra Pro-300i, Acton Research Corporation

<sup>10</sup> LNCCD-1340/100-EB/1, Princeton Instruments Inc.

<sup>11</sup> KL 2500 LCD, Farbtemperatur 3300 K, Schott

Die Experimente über nichtlineare optische Effekte an goldbedampften Siliziumspitzen werden an einem baugleichen konfokalen Mikroskop realisiert, das mit einem Kurzpuls-Lasersystem<sup>12</sup> ausgestattet ist. Dazu wird die Spitze so in der Probenebene positioniert, dass der vorderste Teil der Spitze im Fokus des Mikroskopobjektivs liegt. Die Spitze wird mit Laserpulsen der zeitlichen Halbwertsbreite von  $\Delta t \approx 200$  fs bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 780$  nm, einer Pulsrate von 250 kHz und einer mittleren Leistung von 650 mW bestrahlt. Das von der Spitze gestreute Licht wird mit dem Monochromator und der CCD-Kamera spektral aufgelöst detektiert, nachdem das zurück reflektierte Anregungslicht mit einem Kurzpassfilter BG 39 unterdrückt worden ist.

### 3.2.2 Aufbau und Messprinzip des konfokalen Mikroskops mit Parabolspiegeloptik

Die Abtastung der elektrischen Feldverteilung in der fokalen Region eines Parabolspiegels mit einer Goldspitze und die spektrale Charakterisierung der Goldspitzen bei Ein-Photonen-Prozessen wurden mit dem in Abb. 3.8 skizzierten optischen Aufbau durchgeführt. Der Beleuchtungs- und Detektionsstrahlengang ist grundsätzlich vergleichbar mit den in Abb. 3.8 gezeigten Strahlengängen. Allerdings existieren durch die Verwendung eines Parabolspiegels als fokussierendes und Licht sammelndes Element einige wesentliche Unterschiede.

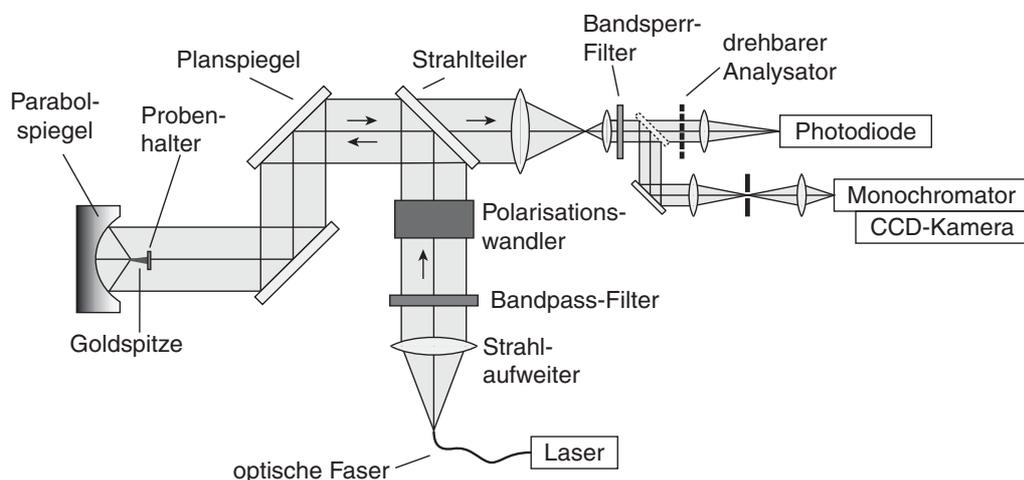


Abb. 3.8 Schematischer Aufbau des konfokalen Raster-Laser-Mikroskops mit einem Parabolspiegel als fokussierendes optisches Element.

Da der Parabolspiegel<sup>13</sup> einen Durchmesser von 18 mm aufweist, muss der Beleuchtungsstrahl durch die Strahlaufweitungslinse deutlich stärker aufgeweitet werden als bei der

<sup>12</sup> RegA System, Coherent Inc., bestehend aus modengekoppeltem Titan-Saphir-Laser Vitesse und Titan-Saphir regenerativem Verstärker RegA 900

<sup>13</sup> Spezialanfertigung, Optische Werke Rodenstock

Verwendung eines Mikroskopobjektivs. Darüber hinaus ist eine exakte Anpassung der optischen Achse des Beleuchtungs- und Detektionsstrahlengangs an die ortsfeste optische Achse des Parabolspiegels mit Hilfe zweier Planspiegel unerlässlich, da schon bei kleinsten Abweichungen starke Aberrationen auftreten.

Als Lichtquellen stehen ebenfalls drei Laser zur Verfügung: ein Helium-Neon-Laser<sup>14</sup> mit der Wellenlänge  $\lambda = 632.8$  nm, ein frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser<sup>15</sup> mit  $\lambda = 532.4$  nm und ein Argon-Ionen-Laser<sup>16</sup> mit  $\lambda = 488.0$  nm. Für die Abtastung der elektrischen Feldverteilung in der fokalen Region des Parabolspiegels können verschiedene Anregungspolarisationen mit einem Polarisationswandler erzeugt werden. Lineare und zirkulare Polarisationen werden durch geeignete Einstellung einer  $\lambda/2$ - und  $\lambda/4$ -Wellenplatte im Anregungsstrahlengang erreicht. Zur Erzeugung von optischen Feldern mit radialer und azimuthaler Polarisation (s. Kap. 4.3.3) dient ein modifiziertes Mach-Zehnder-Interferometer, dessen Aufbau und Charakterisierung ausführlich in [28] beschrieben ist. Die Abtastung der elektrischen Feldverteilung erfolgt, indem die auf einen Probenhalter montierte Goldspitze sukzessive durch die fokale Region des Parabolspiegels bewegt wird und das gestreute Licht Bildpunkt für Bildpunkt ohne Filterung auf die Avalanche-Photodiode<sup>17</sup> abgebildet wird. Für eine polarisationsabhängige Detektion kann ein drehbarer Analysator in den parallelen Detektionsstrahlengang eingesetzt werden.

Zur spektralen Charakterisierung der Goldspitzen und goldbedampften Siliziumspitzen wird die jeweilige Spitze im Fokus des Parabolspiegels positioniert und das inelastisch gestreute Licht mit dem Monochromator<sup>18</sup> und der CCD-Kamera<sup>19</sup> analysiert. Dabei wird das Anregungslicht im Detektionsstrahlengang durch ein holografisches Bandsperrfilter unterdrückt. Die Lumineszenz-Untersuchung der Edelmetallkolloide erfolgt wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

---

<sup>14</sup> He-Ne-Gaslaser, 1137P, JDS Uniphase Corporation

<sup>15</sup> Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser, frequenzverdoppelt, GCL-025L, Crystal Laser

<sup>16</sup> Argon-Ionen-Laser, Innova 90, Coherent Inc.

<sup>17</sup> SPCM-200-PC, EG&G

<sup>18</sup> HR-320, Jobin-Yvon Inc.

<sup>19</sup> LNCCD-512TKB/1, Princeton Instruments Inc.

### 3.3 Berechnung der elektrischen Feldstärkeverteilung in der fokalen Region des Parabolspiegels

Den experimentell bestimmten Intensitätsverteilungen in der fokalen Region des Parabolspiegels sollen Berechnungen der theoretischen Feldverteilung in Abhängigkeit von der Polarisation des eingestrahlt Lichts gegenüber gestellt werden. Die folgende Abbildung zeigt die Geometrie der Fokussierung eines einfallenden parallelen Lichtbündels mit einem Parabolspiegel und alle für die Berechnung notwendigen Parameter.

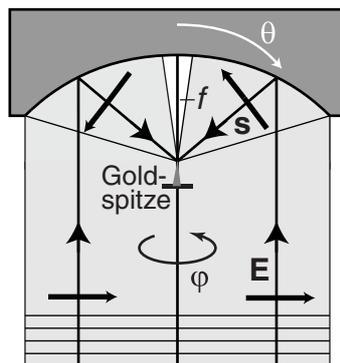


Abb. 3.9 Geometrie der Fokussierung von linear polarisiertem Licht mit einem Parabolspiegel und Darstellung der für die Berechnung der elektrischen Feldstärkeverteilungen notwendigen Parameter: elektrisches Feld  $\mathbf{E}$ , Brennweite  $f$ , Einheitsvektor  $\mathbf{s}$ , Polarwinkel  $\theta$  und Azimutwinkel  $\varphi$ .

Der Ursprung des Koordinatensystems liegt im Fokus des Spiegels. Um die Intensitätsverteilung in der fokalen Region nach der Debye-Näherung zu berechnen, betrachtet man eine in den Parabolspiegel einfallende ebene Welle, die durch Reflexion in ein Winkelspektrum von ebenen Wellen zerlegt wird. Diese erreichen den Fokus unter verschiedenen Winkeln und interferieren dort. An einem Punkt  $P$  mit den Kugelkoordinaten  $(r_P, \theta_P, \varphi_P)$  nahe des Fokus lässt sich der zeitunabhängige Teil des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}(P)$  durch die folgende Integration über den Raumwinkel, unter dem das Lichtfeld einstrahlt, berechnen [173]:

$$\mathbf{E}(P) = \frac{ikf}{2\pi} \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathbf{E}_f(\theta, \varphi) e^{iks_P} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.1)$$

Dabei ist  $k$  der Betrag des Wellenvektors,  $f$  die Brennweite,  $\mathbf{E}_f$  das elektrische Feld auf einer Kugel um den Fokus mit dem Radius  $f$ , die als fokale Kugel bezeichnet wird,  $\mathbf{s}$  ein Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung des elektromagnetischen Feldes,  $\theta$  der Polarwinkel und  $\varphi$  der Azimutwinkel. Der Polarwinkel  $\theta$  wird einerseits durch die numerische Apertur des Parabolspiegels, andererseits durch die Abschattung durch die Probe begrenzt. Für lineare

Polarisation wird eine gaußförmige Amplitudenverteilung  $I_0(\theta)$  der elektrischen Feldstärke im einfallenden parallelen Lichtbündel

$$I_0(\theta) = N \cdot \exp\left(-\frac{r(\theta)^2}{w_0^2}\right) \quad (3.2)$$

angenommen, die auf die in [89] beschriebene Weise in die Berechnung des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}(P)$  eingeht.  $N$  ist eine Normierungskonstante,  $r$  der Abstand von der optischen Achse und  $w_0$  der Radius der Strahltaille. Für die räumlich inhomogenen radialen und azimuthalen Polarisationen (s. Kap. 4.3.3) hat die Amplitudenverteilung der elektrischen Feldstärke im einfallenden Lichtbündel ein Bessel-Gauß-Profil:

$$I_0(\theta) = N \cdot \exp\left(-\frac{r(\theta)^2}{w_0^2}\right) J_1\left(\frac{2r(\theta)}{w_0}\right). \quad (3.3)$$

Die Ableitung der Formeln für die Berechnung der elektrischen Feldstärkekomponenten an einem Punkt  $P$  in der Nähe des Fokus sind für die unterschiedlichen Polarisationen ausführlich in [88] und [89] dokumentiert und mit zahlreichen Beispielen illustriert. Die Intensitätsverteilung ist dann proportional zum Quadrat der berechneten Feldstärkeverteilung.

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Berechnungen<sup>20</sup> werden für den im experimentellen Aufbau verwendeten Parabolspiegel durchgeführt, der in [29] umfassend charakterisiert wurde. Dieser Spiegel mit der Brennweite  $f=4.5$  mm und der numerischen Apertur  $NA=0.998$  weist kleine Abweichungen ( $\Delta z_{\max} = \pm 100$  nm) von der idealen Parabelform auf, die die Feldverteilungen beeinflussen. In den Berechnungen werden diese Abweichungen als rotationssymmetrisch angenommen und durch einen zusätzlichen Phasenfaktor  $\Phi(r)$  in der Darstellung der vom Parabolspiegel reflektierten Wellen berücksichtigt:

$$\Phi(r) = e^{i2\pi(1+\cos\theta)\frac{\Delta z(r)}{\lambda}}. \quad (3.4)$$

Dabei stellt  $\Delta z(r)$  die Abweichung der Spiegeloberfläche von der idealen Parabelform dar.

Da die meisten Experimente mit einem aufgeweiteten Lichtbündel von 16 mm Durchmesser ausgeführt wurden, werden die elektrischen Feldverteilungen mit der entsprechenden numerischen Apertur von 0.993 berechnet. Bei dieser Apertur entspricht der Strahltaillenradius  $w_0$  bei radialer und azimuthaler Polarisation dem Pupillenradius, der durch eine Blende im parallelen Anregungsstrahl bestimmt wird, und beträgt bei linearer Polarisation das 0.8fache des Pupillenradius aufgrund unterschiedlich starker Strahlaufweitung. Einige

<sup>20</sup> Das Programm zur Berechnung und Visualisierung der elektrischen Feldstärkeverteilungen wurde von M. A. Lieb mit PV-Wave 6.21 (Visual Numerics Inc.) erstellt und in [89] dokumentiert.

Experimente wurden durch Einengen des Pupillenradius mit Lichtbündeln geringeren Durchmessers, aber gleicher Strahltaillenradien ausgeführt. Die numerische Apertur in den dazugehörigen Berechnungen wird entsprechend angepasst.

## 4 Experimente

Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, besteht die Lichtstreuung an Edelmetall-Nanopartikeln aus den Beiträgen der elastischen und der inelastischen Streuung. Die Effizienz der elastischen Lichtstreuung ist stark abhängig von der Anregung von Oberflächenplasmonen, deren spektrale Lage von der Größe, Form, Aggregation und Zusammensetzung der Partikel abhängt. Die inelastische Lichtstreuung, die Lumineszenz, liegt in der Bandstruktur der Edelmetalle begründet, wird aber ebenfalls durch die äußere Gestalt der Partikel mit beeinflusst. Experimente, die diese Streueigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln und -Spitzen zeigen und miteinander verknüpfen, werden in den folgenden Kapiteln präsentiert. Die elastische Lichtstreuung an Goldspitzen wird darüber hinaus zur Abtastung der elektrischen Feldstärkeverteilung im Fokus des konfokalen Parabolspiegelmikroskops verwendet und mit berechneten Feldverteilungen in Abhängigkeit von der eingestrahlten Polarisation verglichen.

### 4.1 Elastische und inelastische Lichtstreuung an Edelmetall-Nanopartikeln

Im Folgenden sollen anhand von Lichtstreuexperimenten die Plasmonenresonanzen und die Lumineszenzbanden von Gold- und Silber-Nanopartikeln untersucht werden. Da aufgrund der Probenpräparation aus kolloidalen Lösungen auf der Oberfläche der Nanopartikel stabilisierende Ionen oder Moleküle adsorbiert sind (vgl. Kap. 3.1.1), werden bei der Anregung der Lumineszenz mit geeigneter Laserwellenlänge auch oberflächenverstärkte Raman-Streusignale beobachtet. Die Abhängigkeit der SERS-Aktivität von den elastischen und inelastischen Streueigenschaften der Partikelaggregate soll ebenfalls analysiert werden.

#### 4.1.1 Elastische Weißlicht-Streuung von Gold- und Silberkolloiden

Die Aufnahme der elastischen Streuspektren an Edelmetall-Nanopartikeln erfolgte mit Hilfe der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Dunkelfeldbeleuchtung. Die dazu als Lichtquelle verwendete Halogenreflektorlampe mit Kaltlichtspiegel ist ein thermischer Strahler, dessen Farbtemperatur auf den maximal möglichen Wert von  $T = 3300$  K eingestellt wurde. Im Wellenlängenbereich  $> 610$  nm nimmt die zur Verfügung stehende Intensität aufgrund des Kaltlichtspiegels, eines dielektrischen Spiegels mit hoher Reflektivität im sichtbaren

Spektralbereich und hoher Transmission im infraroten Spektralbereich, jedoch wieder ab, wie in Abb. 4.1 dargestellt ist.

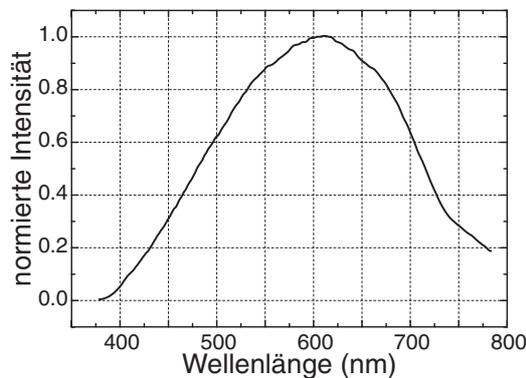


Abb. 4.1 Normiertes Intensitätsspektrum der für die Messungen der elastischen Streuspektren verwendeten Halogenlampe mit Kaltlichtspiegel.

Da es sich also nicht um eine ideale Weißlichtquelle mit konstanter Intensität im gesamten sichtbaren Spektralbereich handelt, werden die Spektren der elastischen Lichtstreuung mittels Division durch das normierte Lampenspektrum korrigiert. Die Messung der Lampenintensität erfolgte mit dem gleichen optischen Aufbau wie die Streuexperimente an den Nanopartikeln, so dass die spektrale Sensitivität der Optik und des Detektors durch die Korrektur mit berücksichtigt ist. Alle in den folgenden Kapiteln präsentierten Weißlicht-Streuspektren sind bereits mit dem normierten Lampenspektrum korrigiert. Theoretische Untersuchungen zur Streuung und Extinktion von Nanopartikeln bei Anregung mit evaneszenten elektromagnetischen Feldern, wie sie bei der Durchführung der Weißlicht-Streuexperimente verwendet wurden (vgl. Kap. 3.2.1), ergaben unterschiedliche Extinktionsquerschnitte der Nanopartikel für  $s$ - und  $p$ -polarisiertes Licht [130, 134, 164]. Die Spektren der dipolaren Plasmonenmoden für die verschiedenen Polarisierungen unterscheiden sich jedoch nur in ihrer Intensität, nicht in ihrer Lage. Da bei den im Folgenden präsentierten Experimenten mit statistisch polarisiertem Weißlicht gearbeitet wurde, stellen die gemessenen elastischen Streuspektren eine Mittelung über die Anregung mit  $s$ - und  $p$ -polarisiertem Licht dar und sind dadurch mit den Streuspektren bei Anregung mit ebenen Wellen qualitativ vergleichbar. Zusätzlich gewinnen bei evaneszenter Anregung größerer sphärischer Partikel die Plasmonenmoden höherer Ordnung an Intensität gegenüber der Anregung mit ebenen Wellen. Da die untersuchten Partikel-Aggregate, wie noch gezeigt wird, mit abgeflachten Sphäroiden verglichen werden können, sind die Beiträge höherer Multipolordnungen im Wesentlichen unterdrückt [61].

#### 4.1.1.1 Räumlich aufgelöste Weißlicht-Streuung an Edelmetall-Nanopartikeln

Vor der spektralen Untersuchung der Edelmetall-Nanopartikel wird ein räumliches Abbild der Probenoberfläche erstellt, das neben der Streulichtintensität die Lage und Größe der Partikel bzw. der Aggregate im Rahmen des Auflösungsvermögens zeigt (s. Abb. 4.2). Aufgrund der großflächigen Beleuchtung der Probe ist das räumliche Auflösungsvermögen geringer als bei einer konfokalen Abbildung und beträgt etwa  $(1.2 \pm 0.1) \mu\text{m}$ . Die geringe Intensität der Weißlicht-Streuung an den Edelmetallpartikeln resultiert nicht aus einem geringen Streuquerschnitt, sondern aus der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen experimentellen Anordnung und der geringen Lichtleistung der Dunkelfeldbeleuchtung. Die Wirkungsquerschnitte der elastischen Streuung von Edelmetall-Nanopartikeln liegen bei resonanter Anregung in der Größenordnung  $10^{-10} \text{ cm}^2$  [141].

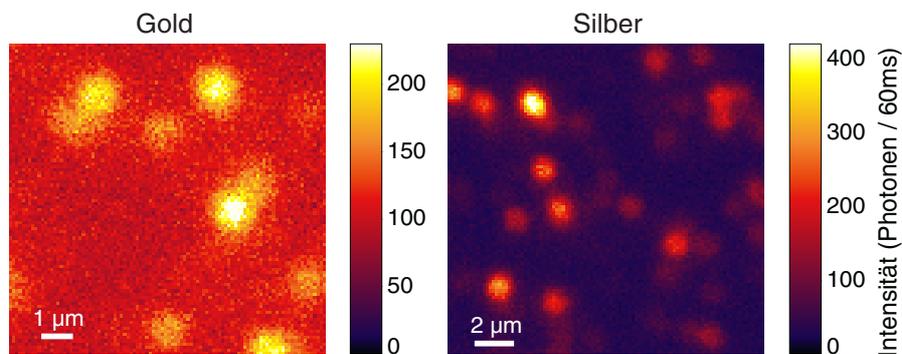


Abb. 4.2 Dunkelfeldmikroskopie der Weißlichtstreuung an Aggregaten aus Gold- und Silberkolloiden auf einem Objektträger in Falschfarbendarstellung.

Die räumliche Abbildung der Streulichtintensität zeigt zwei signifikante Unterschiede zwischen den Gold- und Silberproben: einerseits die größere Streuintensität der Silberpartikel bei gleicher Anregungsleistung und andererseits den höheren Untergrund zwischen den streuenden Goldpartikeln. Um die Streulichtintensitäten der Gold- und Silberproben vergleichen zu können, muss außer der jeweiligen Partikelgröße und -form bekannt sein, ob die Teilchen einzeln oder als Aggregate vorliegen und welche Größe und Gestalt die Partikelaggregate aufweisen. Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Kapitel 3.1.1 wurde gezeigt, dass die Silberpartikel mit Radien zwischen 25 und 60 nm deutlich größer sind als die Goldteilchen mit Radien von etwa 10 nm und darüber hinaus eine wesentlich breitere Größen- und Formverteilung aufweisen. Die rasterkraft- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Gold- und Silberproben (vgl. Abb. 3.1 bis Abb. 3.3), die auf die gleiche Weise präpariert wurden wie die Proben für die optischen Experimente, zeigen, dass die meisten Partikel nicht einzeln, sondern als kompakte Aggregate

vorliegen. Die Aggregation verläuft vorwiegend zweidimensional in der Probenebene, so dass die Aggregate in der Höhe nur aus wenigen Partikellagen bestehen. Die laterale Ausdehnung der optisch untersuchten Gold- und Silberpartikel-Aggregate kann nun anhand der konfokalen Reflektions- und Lumineszenzbilder (s. Kap. 4.1.2) abgeschätzt werden, indem Querschnitte durch die Intensitätsmaxima der Partikel-Aggregate gelegt werden. Die Schnitte der Intensitätsverteilung werden mit einer Gauß-Funktion angepasst und stellen eine Faltung der Intensitätsverteilung im Fokus des konfokalen Mikroskops mit der Form des Partikel-Aggregats in der Richtung des Querschnitts dar. An die gemessenen Intensitätsverteilungen angepasste Gaußfunktionen und ihre Halbwertsbreiten sind in den folgenden konfokalen Reflektionsbildern der Gold- und Silberproben aus Abb. 4.2 an jeweils zwei verschiedenen Partikel-Aggregaten dargestellt.

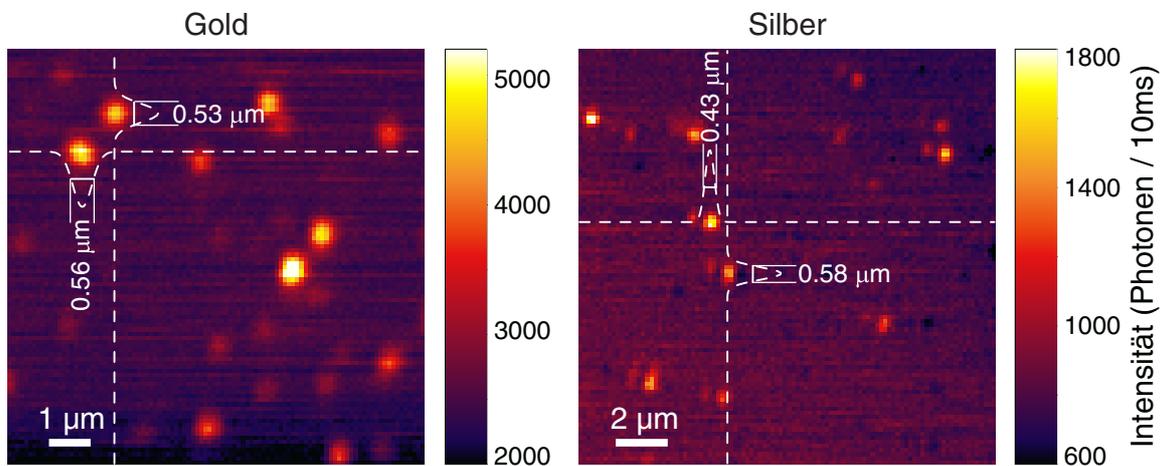


Abb. 4.3 Konfokale Reflektionsbilder der gleichen Gold- und Silberpartikel-Aggregate wie in Abb. 4.2 bei Beleuchtung mit  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $P = 3 \text{ nW}$  in Falschfarbendarstellung und Querschnitte durch die Intensitätsverteilung der Reflektionssignale.

Zur Ermittlung der lateralen Ausdehnung wird von jedem optisch vermessenen Partikel-Aggregat im Reflektions- und/oder Lumineszenzbild ein horizontaler und vertikaler Querschnitt durch das Maximum der Intensitätsverteilung erstellt und von der Intensitätsverteilung des Anregungsfokus entfaltet. Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 633 \text{ nm}$  wird das gaußförmige Intensitätsprofil im Fokus mit einer Halbwertsbreite von  $FWHM = 380 \text{ nm}$  angenommen, bei Beleuchtung mit  $\lambda = 532 \text{ nm}$  mit einer  $FWHM = 350 \text{ nm}$ . Damit ergibt sich für die untersuchten Goldpartikel-Aggregate eine mittlere laterale Ausdehnung von  $0.31 \pm 0.07 \mu\text{m}$  und für die Silberpartikel-Aggregate eine mittlere Ausdehnung von  $0.29 \pm 0.09 \mu\text{m}$ . Die Größen der untersuchten Aggregate sind also bei Gold- und Silberpartikeln vergleichbar, auch wenn die einzelnen Silberkolloide deutlich größer sind als die Goldkolloide.

Somit können die in Abb. 4.2 gezeigten unterschiedlichen Streulichtintensitäten der Gold- und Silberpartikel-Aggregate nicht auf verschiedene Aggregatgrößen zurückgeführt werden, sondern auf die unterschiedlichen Materialeigenschaften. Wie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde, liegen bei Silbernanopartikeln aufgrund der kleineren Dämpfung der Plasmonenresonanz die Wirkungsquerschnitte für Extinktion, Absorption und Streuung etwa eine Größenordnung über den Werten für Goldnanopartikel (vgl. Abb. 2.7, Abb. 2.8 und Abb. 2.11). Zusätzlich unterscheiden sich die beiden Edelmetalle auch in der spektralen Lage der Resonanzbanden, so dass die unterschiedlichen gemessenen elastischen Streuintensitäten (s. Abb. 4.2) erst dann quantitativ beurteilt werden können, wenn bekannt ist, wie effizient die Plasmonenresonanzen mit der verwendeten Beleuchtungsanordnung angeregt werden. Der erhöhte Untergrund im Weißlicht-Streubild der Goldkolloidprobe kann jedoch unabhängig von der genauen spektralen Resonanzlage anhand der folgenden Abbildung erklärt werden.

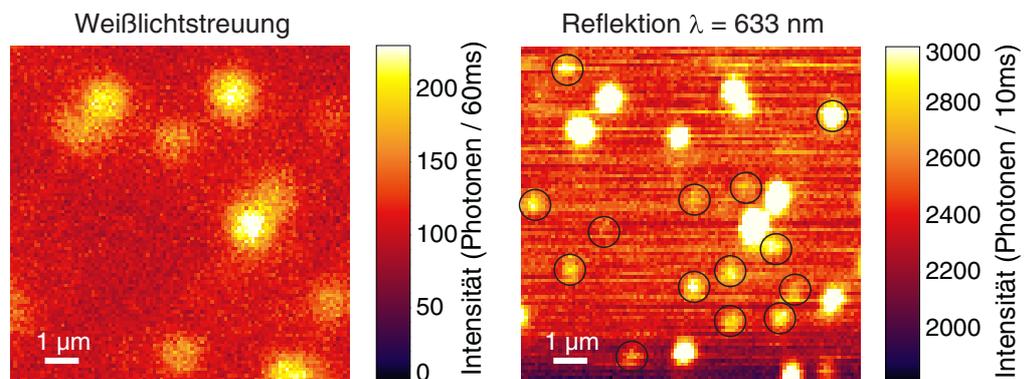


Abb. 4.4 Weißlicht-Streubild und konfokales Reflektionsbild desselben Ausschnitts der Goldkolloidprobe wie in Abb. 4.3 und Abb. 4.4. Die schwarzen Kreise im Reflektionsbild markieren Partikel oder Aggregate, die im Weißlichtstreubild nicht erkennbar sind. Das Maximum der Falschfarbenskala im Reflektionsbild wurde herabgesetzt.

Eine genaue Betrachtung des konfokalen Reflektionsbildes zeigt Goldkolloide oder kleinere Aggregate, die im Weißlichtstreubild derselben Probenstelle nicht erkennbar sind. Da bei Goldpartikeln mit Durchmessern  $\leq 40$  nm der Anteil des Streubeitrags an der Extinktion vernachlässigbar klein ist (vgl. Abb. 2.7), findet folglich an einzelnen Kolloiden oder Aggregaten aus wenigen Partikeln effektiv nur Absorption und keine Streuung statt. Der im Vergleich zur Silberprobe erhöhte Untergrund lässt sich also auf Partikelaggregate zurückführen, die aufgrund ihrer Größe eine so geringe Streuung aufweisen, dass sie nicht räumlich aufgelöst werden können, aber das Untergrundsignal leicht anheben. Die Silberkolloide hingegen sind mit einem Mindestdurchmesser von 50 nm so groß, dass auch einzelne Partikel oder Aggregate aus sehr wenigen Partikeln ein detektierbares Streusignal erzeugen.

#### 4.1.1.2 Spektral aufgelöste Detektion der Plasmonenresonanz-Spektren von Gold- und Silbernanopartikel-Aggregaten

Mit Hilfe der räumlichen Abbildung der Probe ist es möglich, einzelne Partikelaggregate in den Fokus des konfokalen Mikroskops zu positionieren und die elastische Lichtstreuung spektral aufgelöst zu detektieren. Trotz der vergleichbaren Aggregatgrößen von Silber- und Goldkolloiden zeigen die Weißlicht-Streuspektren nicht nur bezüglich der spektralen Lage der Plasmonenresonanzen deutliche Unterschiede. Dies soll anhand der im Folgenden vorgestellten Spektren verdeutlicht werden.

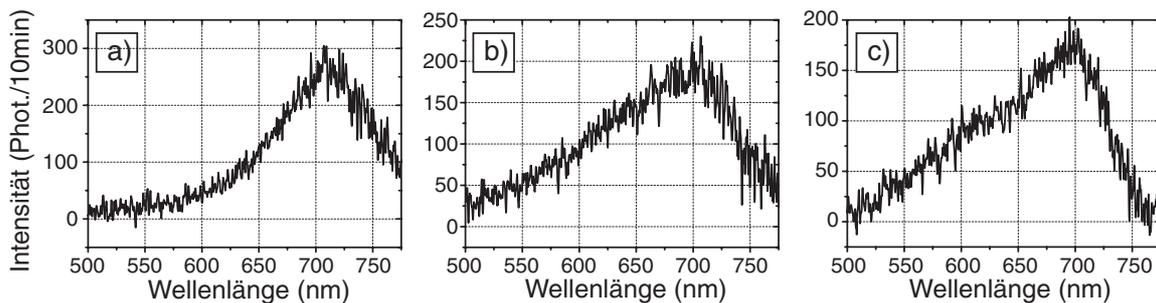


Abb. 4.5 Weißlicht-Streuspektren von drei verschiedenen Goldkolloid-Aggregaten.

Die elastischen Streuspektren der Goldpartikel-Aggregate zeigen nur geringe Unterschiede in ihrer Form und Intensität. Das Maximum der Plasmonenresonanz liegt etwa bei  $\lambda = 700$  nm. Bei allen optisch untersuchten Aggregaten treten die dargestellten drei Spektrenformen auf: (a) eine symmetrische Resonanzbande mit einer Halbwertsbreite von etwa 100 nm, (b) eine asymmetrische Resonanzbande mit einer Halbwertsbreite von etwa 150 nm, die zu kürzeren Wellenlängen hin langsamer und nahezu geradlinig abnimmt, und (c) eine asymmetrische Resonanzbande, deren Halbwertsbreite und Abnahme zu kürzeren Wellenlängen hin mit (b) vergleichbar ist, die aber eine Schulter bei etwa 620 nm aufweist. Mit welcher Häufigkeit die verschiedenen Spektrenformen beobachtet werden, wird in Kap. 4.1.1.3 im Detail behandelt.

Die elastischen Streuspektren der Silberpartikelaggregate weisen dagegen wesentlich größere Unterschiede in Bezug auf die Spektrenform und -intensität auf, wie man anhand der folgenden sechs Spektren leicht erkennen kann.

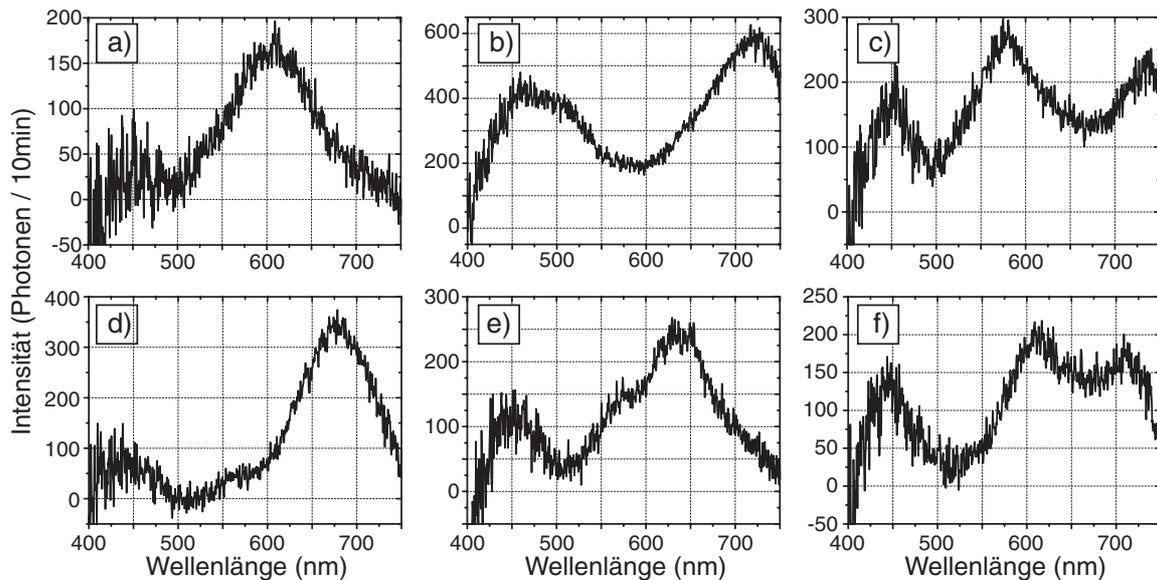


Abb. 4.6 Weißlicht-Streuspektren von sechs verschiedenen Silberkolloid-Aggregaten.

Bei allen optisch untersuchten Silberpartikelaggregaten treten Spektren mit einer Resonanzbande (a, d), sowie zwei (b, e) und drei (c, f) voneinander separierten Intensitätsmaxima auf. Innerhalb dieser drei Spektrentypen existieren weitere Unterschiede in der Lage, Intensität und Halbwertsbreite der einzelnen Banden, sowie in den Intensitätsverhältnissen beim Auftreten mehrerer Banden. Die Form der Resonanzbanden ist meist symmetrisch, in Spektrum (e) ist jedoch eine Schulter in der längerwelligen Bande zu erkennen.

Wie in Kapitel 2.2.4 erläutert wurde, wird das Resonanzverhalten eines Aggregats aus Edelmetallnanopartikeln von der Partikelanzahl und -größe, vom Abstand der Partikel innerhalb des Aggregats, sowie von der Form und Größe des Aggregats bestimmt. Zusätzlich muss das einfallende optische Feld eine von Null verschiedene Komponente in Richtung der jeweiligen Plasmonenmode aufweisen, damit diese resonant angeregt werden kann. In welcher Weise der Einfluss dieser Faktoren in den gemessenen Streuspektren erkennbar ist, soll nun genauer analysiert werden. Die Verallgemeinerung der Mie-Theorie für Aggregate aus sphärischen Partikeln [40 - 43] setzt voraus, dass die einzelnen Partikel innerhalb des Aggregats durch eine unendlich dünne Schicht elektrisch voneinander isoliert sind, auch wenn sich die Partikel berühren. Das Resonanzverhalten derartiger Partikelaggregate ist qualitativ vergleichbar mit dem Verhalten eines einzigen Partikels, das in Größe und Form mit dem Aggregat übereinstimmt. Allerdings ist die Resonanzaufspaltung bei einem sphäroidalen oder ellipsoidalen Aggregat geringer als bei einem entsprechenden einzelnen Partikel, wie die Abb. 4.7 am Beispiel kleiner Goldpartikel in dipolarer Näherung zeigt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Edelmetallpartikel-Aggregaten handelt es sich um kompakte

Aggregate, in denen sich die Partikel gegenseitig berühren, wie die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen (vgl. Abb. 3.1 und Abb. 3.3). Ob die Partikel voneinander isoliert oder elektrisch leitend verbunden sind, kann durch einen Vergleich der gemessenen Streuspektren der Goldpartikelaggregate mit den Berechnungen in der folgenden Abbildung geklärt werden.

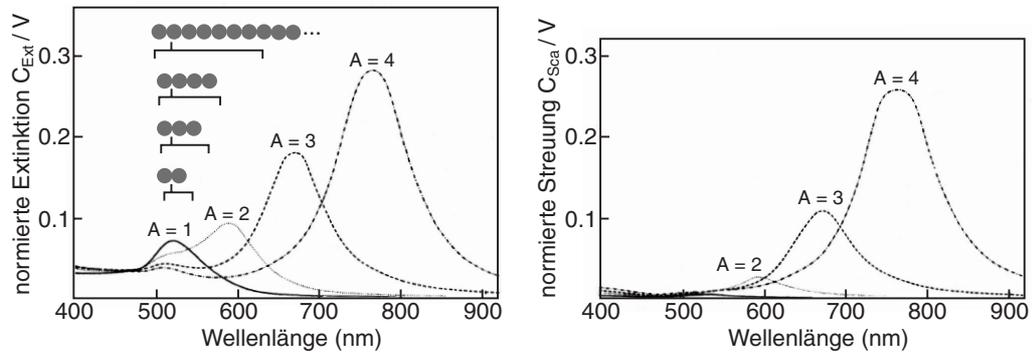


Abb. 4.7 Berechnete Wirkungsquerschnitte für Extinktion und Streuung kleiner Goldsphäroide mit Aspektverhältnissen  $A = a/b$  zwischen  $A = 1$  und  $A = 4$  mit  $b = 5$  nm und  $n_m = 1.33$  in dipolarer Näherung. Die Wirkungsquerschnitte sind auf gleiche Partikelvolumina  $V$  normiert. Den länglichen Sphäroiden ist zum Vergleich die Resonanzaufspaltung bei der Extinktion einer linearen Kette aus 2, 3, 4 und unendlich vielen sich berührenden, aber elektrisch isolierten Goldpartikeln mit  $R = 5$  nm gegenüber gestellt [13].

Obwohl bei sphäroidalen Goldpartikeln im Extinktionsspektrum eine Resonanzaufspaltung in eine transversale und eine longitudinale Plasmonenmode auftritt, ist in den zugehörigen Streuspektren nur die längerwellige longitudinale Mode sichtbar, da die Plasmonenanregung im kurzwelligen Bereich Absorption verursacht. Dieser Effekt ist in den gemessenen Spektren der Goldpartikel-Aggregate (s. Abb. 4.5), deren Formen als abgeflachte Sphäroide oder Ellipsoide beschrieben werden können, deutlich erkennbar, da die Streuintensität im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 600 nm gegen Null geht. Die Form der gemessenen Streuspektren, vor allem Abb. 4.5 (a), ist den berechneten Streuspektren in Abb. 4.7 sehr ähnlich, da sich längliche und abgeflachte Sphäroide bei gleichem Aspektverhältnis nur in der Größe der Resonanzaufspaltung, nicht aber in der Spektrenform unterscheiden. Die dipolare Näherung ist auch für Sphäroide in der Größe der untersuchten Partikelaggregate zulässig, obwohl die Volumina der untersuchten Partikelaggregate deutlich größer sind als in den dargestellten Berechnungen, so dass auch Plasmonenmoden höherer Multipolordnungen berücksichtigt werden müssten. Schatz et al. [61] zeigten jedoch, dass für große abgeflachte Sphäroide mit Aspektverhältnissen  $A \geq 2$  der Beitrag der quadrupolaren Mode im Vergleich zu einer volumengleichen Kugel vernachlässigbar klein ist.

Abb. 4.7 zeigt auch, dass die Resonanzaufspaltung einer linearen Kette von sich berührenden, aber elektrisch isolierten kleinen Goldpartikeln deutlich geringer ist als bei einem Sphäroid

gleicher geometrischer Abmessungen. Die maximal mögliche Resonanzaufspaltung tritt gemäß der verallgemeinerten Mie-Theorie für Aggregate dann auf, wenn eine unendlich lange lineare Kette von Partikeln vorliegt [77]. Für kleine sphärische Goldpartikel in Wasser ( $n_m = 1.33$ ) im quasistatischen Bereich ( $R \ll \lambda$ ) liegt die longitudinale Resonanz bei  $\lambda = 630$  nm und die transversale Resonanz bei  $\lambda = 500$  nm [13]. Alle anderen denkbaren Aggregate aus dicht gepackten, aber isolierten Goldpartikeln weisen eine geringere Resonanzaufspaltung auf. Da die untersuchten Goldkolloide ( $R \approx 10$  nm  $\ll \lambda$ ) sich nicht in Wasser, sondern auf einem Objektträger aus Glas ( $n = 1.5$ ) an Luft befinden, kann von einem mittleren Brechungsindex  $n_m \approx 1.2$  ausgegangen werden [79]. Für diesen Fall liegen die longitudinale und die transversale Plasmonenmode einer unendlichen langen linearen Partikelkette bei kleineren Wellenlängen als in Abb. 4.7 dargestellt. Aus dem Resonanzmaximum der Goldpartikelaggregate bei  $\lambda \approx 700$  nm lässt sich deshalb ableiten, dass die Kolloide innerhalb des Aggregats leitend miteinander verbunden sind, da anderenfalls die Plasmonenresonanz bei höheren Energien liegen müsste. Somit können die Aggregate mit einzelnen Edelmetallpartikeln gleicher Form und Größe gut verglichen werden. Dies gilt auch für die Silberpartikel-Aggregate, da die Herstellung und Probenpräparation analog zu den Goldpartikeln verlief und die Aggregate ebenfalls aus dicht gepackten, wenn auch größeren Partikeln bestehen.

#### **4.1.1.3 Untersuchung der Plasmonenresonanzen in Abhängigkeit von der Aggregatform und -größe**

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde, zeigen Ellipsoide in dipolarer Näherung drei Resonanzbanden in Abhängigkeit von der elektrischen Polarisierbarkeit in Richtung der drei Partikelachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Die Werte  $a$ ,  $b$  und  $c$  bezeichnen im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht die Halbachsen, sondern die vollständigen Achslängen der Partikelaggregate in der Maßeinheit Nanometer. Ob die drei Intensitätsmaxima im Streuspektrum aufgelöst werden können, hängt vom Verhältnis der Achslängen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie von der spektralen Lage der Resonanzen ab, da Plasmonenresonanzen im kurzwelligen Spektralbereich überwiegend Absorption verursachen. In Goldpartikeln werden die Resonanzen im Wellenlängenbereich  $< 600$  nm zusätzlich durch Interbandabsorption gedämpft. Bei abgeflachten Sphäroiden mit  $a < b = c$  sind die Plasmonenmoden in Richtung  $b$  und  $c$  energetisch entartet, so dass nur zwei Resonanzbanden im Extinktionsspektrum auftreten. Anhand der Goldpartikel-Aggregate soll nun analysiert werden, welche Rückschlüsse die elastischen Streuspektren auf die Form und Größe der Aggregate zulassen, indem die Lage

und Form der Resonanzen mit den Abmessungen der Aggregate aus den konfokalen Bildern verglichen werden. Die mittlere laterale Ausdehnung der Goldpartikelaggregate beträgt  $(310 \pm 70)$  nm, wohingegen die vertikale Ausdehnung nur aus zwei bis drei Partikellagen besteht, was einer Höhe von etwa 40 bis 60 nm entspricht. Da also das Aspektverhältnis  $A$  zwischen lateraler und vertikaler Ausdehnung die Bedingung  $A \geq 2$  bei den untersuchten Goldpartikel-Aggregaten immer erfüllt, ist die dipolare Näherung zur Beschreibung des Resonanzverhaltens zulässig. Somit kann die Form der Plasmonenbanden gut durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden (vgl. Kap. 2.2.2 und Gl. (2.62)). Zur exakten Bestimmung der Lage der Resonanzmaxima und der Halbwertsbreiten werden deshalb Lorentzfunktionen an die gemessenen Streuspektren angepasst. Dies ist in der folgenden Abbildung für die drei exemplarischen Streuspektren aus Abb. 4.5 dargestellt.

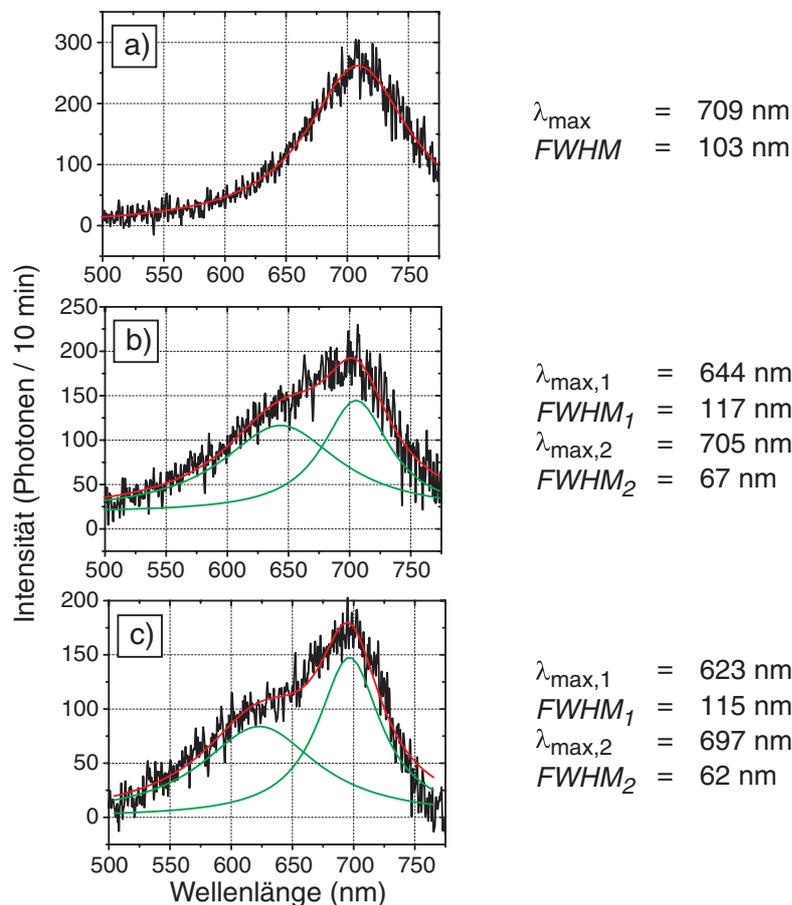


Abb. 4.8 Weißlicht-Streuspektren von drei verschiedenen Goldkolloid-Aggregaten mit angepassten Lorentzfunktionen und den Ergebnissen für die Lage der Resonanzmaxima  $\lambda_{\max}$  sowie die Halbwertsbreiten  $FWHM$ .

Anhand der angepassten Funktionen wird deutlich, dass nur zwei unterschiedliche Spektrentypen bei den Goldpartikel-Aggregaten existieren. Spektren vom Typ (a) lassen sich sehr gut mit einer Lorentzfunktion beschreiben. Spektren vom Typ (b) und (c) können durch Über-

lagerung zweier Lorentzfunktionen angepasst werden und unterscheiden sich nur im Abstand und Intensitätsverhältnis der beiden überlagerten Banden. Aus den Kenntnissen über das Resonanzverhalten nicht-sphärischer Partikel lässt sich ableiten, dass die beiden Spektrentypen zwei verschiedenen Aggregatformen zugeordnet werden können: Im Fall (a) liegt ein abgeflachter Sphäroid mit den Achslängen  $a \ll b \approx c$  vor, so dass nur die longitudinale Resonanzbande im Streuspektrum beobachtet werden kann, da die Resonanz in Richtung  $a$  stark gedämpft ist und nur im Absorptionsspektrum auftritt. Im Fall (b) und (c) liegt ein abgeflachter Ellipsoid mit den Achslängen  $b \neq c$  und  $a \ll b, c$  vor, so dass die longitudinale Plasmonenbande nochmals in Richtung  $b$  und  $c$  aufgespalten wird. Diese Annahmen werden durch die folgende grafische Auftragung des Achsenverhältnisses  $c/b$  gegen  $\lambda_{max,2}/\lambda_{max,1}$  bestätigt. Beim Auftreten von zwei Resonanzbanden beschreibt  $\lambda_{max,2}$  die spektrale Lage des längerwelligeren Maximums und  $\lambda_{max,1}$  die Lage des kürzerwelligeren Maximums. Das Achsenverhältnis  $c/b$  wird wie beschrieben aus Querschnitten durch die konfokalen Abbildungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung bestimmt, wobei die längere Partikelachse mit  $c$  und die kürzere mit  $b$  bezeichnet wird. Dabei handelt es sich eher um eine Abschätzung als um eine exakte Ausmessung der Aggregatgestalt, da Aggregate, die in diagonaler Richtung eine längliche Form aufweisen, nicht richtig erfasst werden. Um weitere Fehler, die durch eine fehlerhafte Justage des Mikroskops oder die Anpassung der Gaußfunktionen an die gemessenen Querschnitte entstehen können, möglichst gering zu halten, wurden für jedes Aggregat Querschnitte aus sieben konfokalen Bildern erstellt und gemittelt. Bei den unterschiedlichen konfokalen Bildern, die zur Auswertung herangezogen wurden, handelt es sich um Reflektions- und Lumineszenzmessungen derselben Probenstelle mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen und um Wiederholungen der Messungen am folgenden Tag.

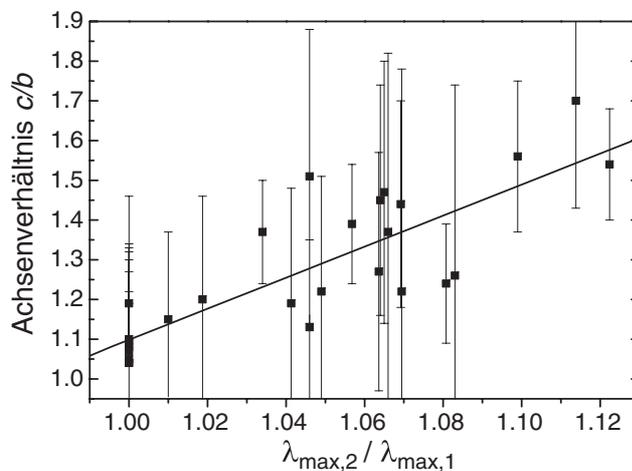


Abb. 4.9 Abhängigkeit des Achsenverhältnisses  $c/b$  der abgeflachten ellipsoidalen Goldpartikelaggregate von der Resonanzaufspaltung  $\lambda_{max,2}/\lambda_{max,1}$  in den elastischen Streuspektren und lineare Anpassung.

Trotz der großen statistischen Fehler ist offensichtlich mit zunehmender Resonanzaufspaltung eine stärkere Exzentrizität der Aggregate verbunden. Der Anstieg von  $c/b$  mit  $\lambda_{\max,2}/\lambda_{\max,1}$  kann im betrachteten Intervall mit einer Geraden angenähert werden. Berechnungen der Extinktionsspektren in quasistatischer Näherung für abgeflachte Ellipsoide ( $a \ll b < c$ ) nach der Theorie von Gans [37, 120] (vgl. Gl. (2.67) und (2.68)) zeigen jedoch, dass die Resonanzaufspaltung nur dann linear mit  $c/b$  ansteigt, wenn außer  $a$  auch einer der beiden Werte  $c$  oder  $b$  konstant gehalten wird. Dies ist bei den untersuchten Partikelaggregaten nicht der Fall, da die kürzere Achse  $b$  zwischen 220 und 470 nm variiert und die längere Achse  $c$  zwischen 270 und 510 nm. Bei einer Aufteilung der untersuchten Aggregate in zwei Gruppen mit  $c \leq 350$  nm und  $c > 350$  nm führt die lineare Regression deshalb zu besseren Resultaten, wie die folgende Abbildung zeigt.

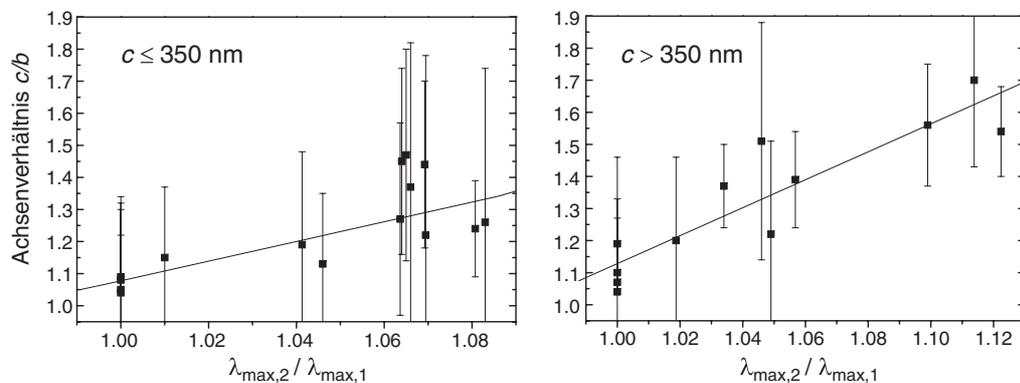


Abb. 4.10 Abhängigkeit des Achsenverhältnisses  $c/b$  der abgeflachten ellipsoidalen Goldpartikelaggregate von der Resonanzaufspaltung  $\lambda_{\max,2}/\lambda_{\max,1}$  in den elastischen Streuspektren und lineare Anpassung für zwei Gruppen von Aggregatgrößen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Theorie von Gans erhält man eine größere Steigung der Regressionsgeraden für größere  $c$ -Werte unter der Voraussetzung, dass die Höhe  $a$  der Partikelaggregate in etwa konstant ist. In Abb. 4.11 sind die Histogramme der Achsenverhältnisse  $c/b$  von 27 Goldpartikel-Aggregaten und der zugehörigen Resonanzaufspaltungen  $\lambda_{\max,2}/\lambda_{\max,1}$  dargestellt. Aufgrund des annähernd linearen Anstiegs von  $c/b$  mit steigendem  $\lambda_{\max,2}/\lambda_{\max,1}$  vermutet man ähnliche Verteilungen der beiden Größen in den Histogrammen. Es tritt jedoch eine signifikante Abweichung zwischen den beiden Verteilungen auf.

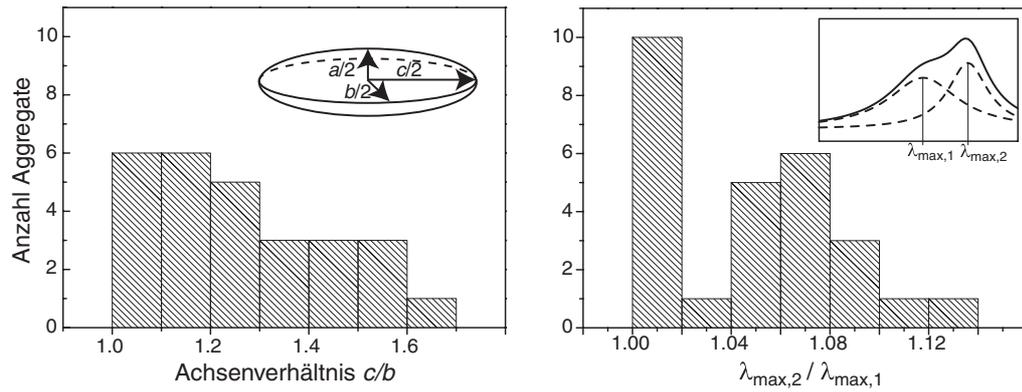


Abb. 4.11 Histogramme der Achsenverhältnisse  $c/b$  und der Resonanzaufspaltung  $\lambda_{\max,2}/\lambda_{\max,1}$  für 27 Goldpartikelaggregate.

Während die Anzahl der Aggregate mit zunehmender Exzentrizität  $c/b$  stetig abnimmt, zeigt das Histogramm der Resonanzaufspaltung  $\lambda_{\max,2}/\lambda_{\max,1}$  einen deutlichen Einschnitt zwischen 1.02 und 1.04. Da die Klasse zwischen 1.00 und 1.02 fast nur aus Aggregaten besteht, die keine Resonanzaufspaltung zeigen (vgl. Abb. 4.9), kann man schlussfolgern, dass klar erkennbare Resonanzaufspaltungen erst bei Achsenverhältnissen  $c/b$  zwischen 1.1 und 1.2 auftreten.

Diese aus den experimentellen Daten gewonnenen Erkenntnisse sollen nun mit Hilfe von berechneten Extinktionsspektren in quasistatischer Näherung für unterschiedliche  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Werte überprüft werden. Da die Extinktion im langwelligen Bereich überwiegend aus Streuung besteht (s. Abb. 4.7), ist ein Vergleich der gemessenen Streuspektren mit berechneten Extinktionsspektren zulässig. Die Plasmonenresonanzen parallel zu den drei Ellipsoidachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sollen im Folgenden als  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Bande bezeichnet werden, und die Achsenverhältnisse  $a:b:c$  entsprechen den angenommenen Aggregatabmessungen in Nanometern. Für die Höhe der Aggregate wird zunächst einheitlich  $a = 50$  nm angenommen. Die  $b$ - und  $c$ -Werte werden entsprechend den Aggregatabmessungen im Bereich von 200 bis 400 nm variiert und sind in den Spektren jeweils angegeben. Die folgende Darstellung zeigt die berechneten Plasmonenresonanzen für die Achsenverhältnisse  $c/b = 1.0$  und  $c/b = 1.3$  bei einem mittleren Brechungsindex  $n_m = 1.2$  des umgebenden Mediums.

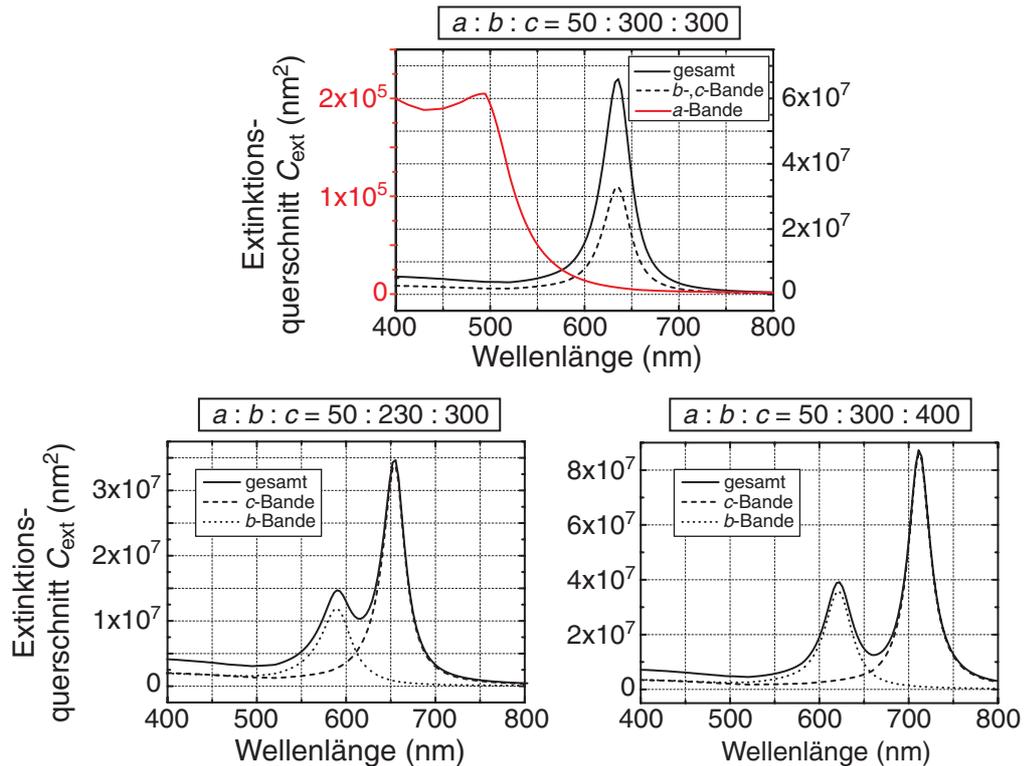


Abb. 4.12 Berechnungen der Extinktionsquerschnitte  $C_{ext}$  in quasistatischer Näherung für Ellipsoide mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen  $a : b : c$  und  $n_m = 1.2$ . Dargestellt sind jeweils die Gesamtextinktion sowie die Extinktion der longitudinalen Banden in  $b$ - und  $c$ -Richtung. Die geringe Extinktion der transversalen Bande in  $a$ -Richtung ist im oberen Spektrum zum Vergleich gezeigt.

Für  $c/b = 1.0$  erhält man eine longitudinale Extinktionsbande, die sich aus den in  $b$ - und  $c$ -Richtung energetisch entarteten Plasmonenresonanzen zusammensetzt. Die transversale Plasmonenresonanz in  $a$ -Richtung wird von der Interbandabsorption überlagert und ist mehr als zwei Größenordnungen schwächer als die longitudinale Resonanz. Eine Aufspaltung der longitudinalen Plasmonenmode in zwei Resonanzen ist für  $c/b = 1.3$  deutlich sichtbar, wobei die Größe der Aufspaltung mit zunehmendem  $c/a$ -Verhältnis ansteigt und die spektrale Lage der  $b$ - und  $c$ -Bande bathochrom verschoben wird. Zusätzlich vergrößert sich die Intensität der  $b$ -Bande relativ zur  $c$ -Bande. Die Halbwertsbreite der  $b$ -Bande ist um etwa 30 % größer als die Halbwertsbreite der  $c$ -Bande, was auf die bei  $\lambda \leq 650$  nm beginnende Interbandabsorption zurückgeführt werden kann. Beim Vergleich der berechneten Resonanzspektren mit den experimentellen Daten muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der quasistatischen Näherung die absolute Lage der Resonanzmaxima, die Halbwertsbreiten sowie die absoluten Intensitäten nicht direkt verglichen werden können. Bei Verwendung der quasistatischen Näherung ist die Lage der Resonanzen nur vom Achsenverhältnis  $a : b : c$  abhängig, wohingegen exakte elektrodynamische Rechnungen für größere Partikel langwelligere Resonanzen bei gleichem Achsenverhältnis ergeben. Außerdem nimmt die Dämpfung bei

größeren Partikeln aufgrund von Retardierungseffekten zu, was zu größeren Halbwertsbreiten führt (vgl. Kapitel 2.2.2). Qualitativ kann das experimentell beobachtete Resonanzverhalten jedoch gut mit den berechneten Extinktionsspektren verglichen werden.

Die Resonanzmaxima der gemessenen Streuspektren mit nur einer Resonanzbande ( $\lambda_{max,2} = \lambda_{max,1}$ ) liegen bei  $\lambda_{max} = (706 \pm 6)$  nm und somit um etwa 70 nm bathochrom gegenüber dem berechneten Maximum für  $c/b = 1$  verschoben. Die mittlere Halbwertsbreite liegt wegen der Retardierungseffekte mit  $FWHM = (110 \pm 20)$  nm deutlich über dem berechneten Wert von etwa 33 nm. Bei den Partikelaggregaten, deren  $b$ - und  $c$ -Banden im Streuspektrum aufgelöst werden können, zeigen die Resonanzmaxima  $\lambda_{max,1}$  der  $b$ -Bande und  $\lambda_{max,2}$  der  $c$ -Bande die in Abb. 4.13 dargestellte Verteilung.

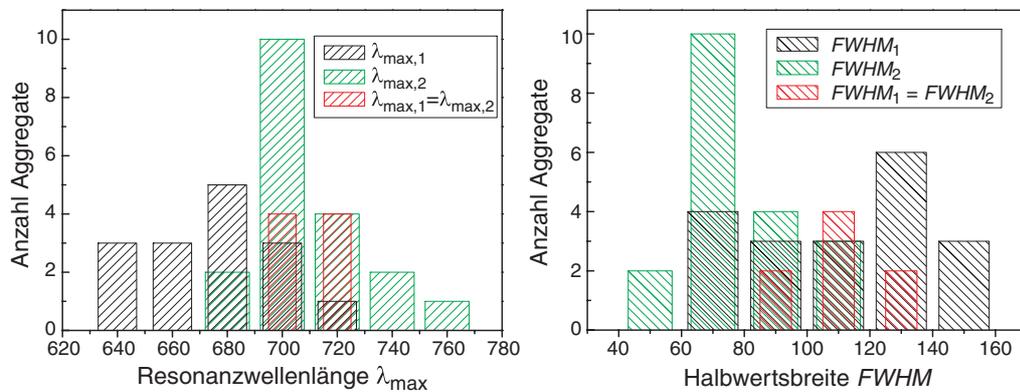


Abb. 4.13 Histogramme der Resonanzwellenlängen  $\lambda_{max,1}$  der  $b$ -Bande und  $\lambda_{max,2}$  der  $c$ -Bande und der zugehörigen Halbwertsbreiten  $FWHM_1$  und  $FWHM_2$ .

Die Mittelwerte betragen  $(660 \pm 30)$  nm für  $\lambda_{max,1}$  und  $(710 \pm 20)$  nm für  $\lambda_{max,2}$ . Die Resonanzwellenlänge für Partikelaggregate mit  $c/b \approx 1$  liegt damit zwischen  $\lambda_{max,1}$  und  $\lambda_{max,2}$ , allerdings deutlich näher an  $\lambda_{max,2}$ . Die Halbwertsbreiten betragen für die  $b$ -Bande  $FWHM_1 = (110 \pm 30)$  nm und für die  $c$ -Bande  $FWHM_2 = (80 \pm 20)$  nm, so dass die theoretisch bestimmte Verbreiterung der  $b$ -Bande um etwa 30 % gegenüber der  $c$ -Bande experimentell bestätigt wird. Die Halbwertsbreite  $FWHM = (110 \pm 20)$  nm für Aggregate mit einer Resonanzbande ist größer als  $FWHM_2$ , obwohl das Resonanzmaximum für  $c/b \approx 1$  eine ähnliche spektrale Lage hat wie  $\lambda_{max,2}$  für  $c/b > 1$ . Diese Verbreiterung der Resonanzbande lässt darauf schließen, dass die Partikelaggregate mit  $\lambda_{max,2}/\lambda_{max,1} = 1$  geringfügige Unterschiede in den Achsenlängen  $b$  und  $c$  aufweisen, die im Spektrum noch nicht zu einzeln auflösbaren Resonanzbanden führen, aber eine Verbreiterung verursachen. Dass Achsenverhältnisse  $c/b$ , die nur wenig größer als 1 sind, im Streuspektrum nicht aufgelöst werden können, wurde auch schon anhand der Histogramme in Abb. 4.11 deutlich. Ein

Vergleich mit berechneten Extinktionsspektren im Bereich  $1.2 \geq c/b \geq 1.0$  bestätigt diesen Zusammenhang:

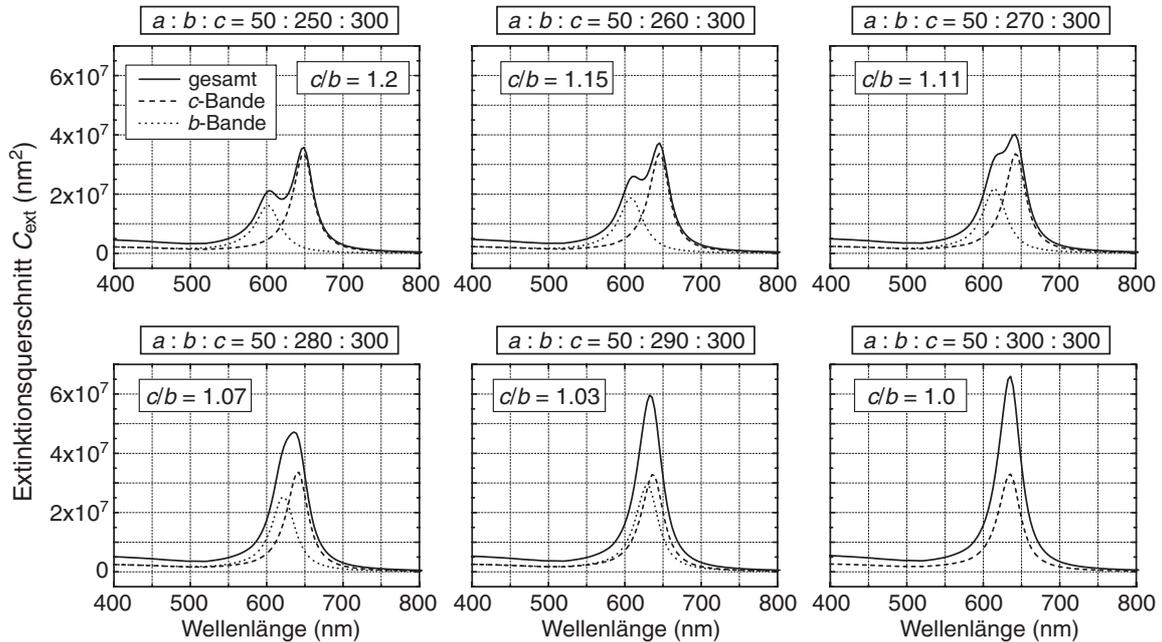


Abb. 4.14 Resonanzaufspaltung  $\lambda_{max,2}/\lambda_{max,1}$  in den berechneten Extinktionsspektren bei Variation von  $c/b$  im Bereich  $1.2 \geq c/b \geq 1.0$ .

Eine deutlich sichtbare Resonanzaufspaltung tritt erst bei Achsenverhältnissen  $c/b$  im Bereich von 1.11 bis 1.15 auf. Da die Halbwertsbreiten der  $b$ - und  $c$ -Bande im Experiment aufgrund der Aggregatabmessungen deutlich gegenüber den berechneten Banden verbreitert sind, wird die tatsächliche Schwelle, ab der die Banden getrennt aufgelöst werden können, etwas höher liegen als in den Berechnungen. Somit ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Resultat aus Abb. 4.11, dass klar erkennbare Resonanzaufspaltungen erst bei Achsenverhältnissen  $c/b$  zwischen 1.1 und 1.2 auftreten.

Die Querschnittsfläche der Aggregate  $\pi/4 \cdot c \cdot b$  und die Intensität der elastischen Lichtstreuung, die sich durch Integration der Streuspektren ermitteln lässt, zeigt keine Korrelation, auch wenn insgesamt ein leichter Anstieg der Intensität mit zunehmender Aggregatfläche verbunden ist.

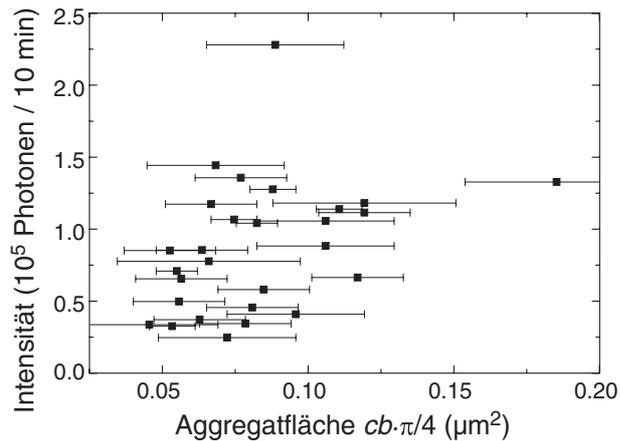


Abb. 4.15 Auftragung der Gesamtintensität der elastischen Lichtstreuung im Wellenlängenbereich 500 – 770 nm gegen die Aggregatflächen.

Eine Korrelation zwischen der Aggregatquerschnittsfläche und der Streuintensität ist ohnehin nur dann zu erwarten, wenn die Aggregate eine einheitliche Form, d. h. ein konstantes  $c/b$ -Verhältnis und eine konstante Höhe  $a$  aufweisen. Außerdem wächst die Dämpfung der Plasmonenresonanzen mit zunehmendem Aggregatvolumen, so dass der lineare Anstieg der Extinktion und die quadratische Zunahme der Streuintensität mit dem Volumen im quasistatischen Bereich (vgl. Gl. (2.67) und (2.68)) nicht mehr zutrifft. Das Achsenverhältnis  $c/b$  beeinflusst die Streuintensität, da eine zunehmende Aufspaltung der  $b$ - und  $c$ -Bande mit einem Anstieg der Gesamtstreuintensität verbunden ist.  $c/b$  variiert bei den untersuchten Goldpartikel-Aggregaten zwischen 1.0 und 1.7. Bezüglich der Höhe  $a$  der Partikelaggregate wurde bisher von einem konstanten Wert  $a \approx 50$  nm ausgegangen, was der durchschnittlichen Höhe von zwei bis drei Lagen Goldkolloiden entspricht. Aber auch kleine Veränderungen in der Höhe im Bereich  $40 \text{ nm} \leq a \leq 60 \text{ nm}$  bewirken schon eine deutliche Veränderung in der Intensität und Lage der Resonanzbanden, wie Abb. 4.16 (a) zeigt. Die deutliche bathochrome Verschiebung des Resonanzmaximums mit steigenden  $b$ - und  $c$ -Werten bei konstanter Höhe  $a$  (s. Abb. 4.16 (b)) deutet ebenfalls darauf hin, dass die untersuchten Partikelaggregate auch geringe Variationen in der Höhe aufweisen. Die geringe statistische Streuung der gemessenen Bandenmaxima für Aggregate mit  $c/b \approx 1$  um den Mittelwert  $\lambda_{max} = (706 \pm 6) \text{ nm}$  lässt sich damit erklären, dass bei steigender Querschnittsfläche auch die Höhe der Aggregate geringfügig zunimmt. Dies wird durch einen Vergleich mit der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme in Abb. 3.2 bestätigt. Gleiche Achsenverhältnisse  $a : b : c$  führen zu vergleichbarem Resonanzverhalten auch bei unterschiedlichen Aggregatvolumina. In der Größenordnung der experimentell untersuchten Aggregate bedeutet dies, dass Achsenverhältnisse von  $40 : 240 : 240$ ,  $50 : 300 : 300$  und  $60 : 360 : 360$  mit der gleichen spektralen Lage der  $b$ - und  $c$ -Bande verbunden sind. Somit wird verständlich, dass die Streuintensität bei der vorliegenden

Variation der Höhe  $a$  und des Achsenverhältnisses  $c/b$  nicht mit der Querschnittsfläche der Aggregate korrelieren kann.

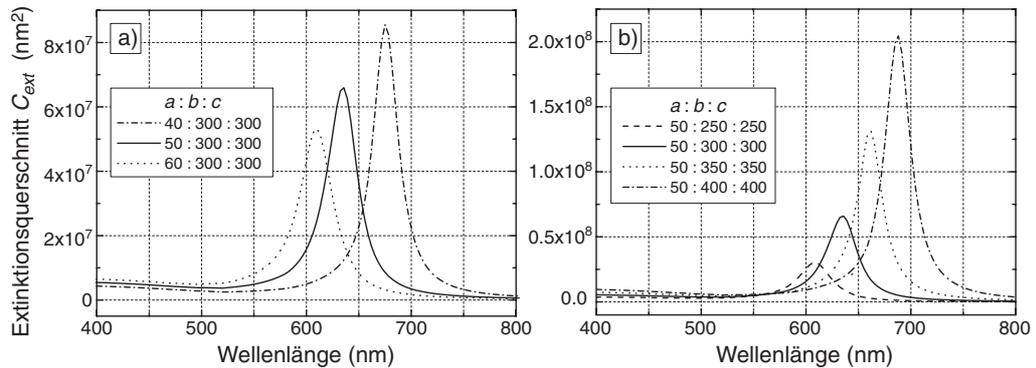


Abb. 4.16 Berechnete Extinktionsspektren für Goldpartikel-Aggregate mit  $c/b = 1$  und unterschiedlichen  $c/a$ -Werten: (a) Veränderung von  $a$  bei konstanten  $b$ - und  $c$ -Werten, (b) Veränderung von  $b$  und  $c$  bei konstantem  $a$ .

Wie schon in Abb. 4.6 gezeigt wurde, unterscheiden sich die elastischen Streuspektren der untersuchten Silberpartikel-Aggregate wesentlich stärker als die Goldpartikel-Aggregate. Dies ist einerseits auf die Unterschiede der Dielektrizitätsfunktionen und somit des Resonanzverhaltens der beiden Edelmetalle zurückzuführen. Andererseits bestehen deutliche Unterschiede in der Größe und Form der Silber- und Goldkolloide, was sich auch auf den Aufbau der Aggregate auswirkt. Die Höhe  $a$  der Aggregate besteht im Wesentlichen aus einer Partikellage und liegt somit im Bereich von etwa 60 bis 100 nm, so dass die Exzentrizität  $c/a$  der Aggregate aufgrund der vergleichbaren Querschnittsflächen kleiner als bei den Goldaggregaten ist. Für ellipsoidförmige Silberpartikel-Aggregate, deren Abmessungen in der Größenordnung der untersuchten Aggregate liegen, sind in der folgenden Abbildung in quasistatischer Näherung berechnete Extinktionsspektren dargestellt. Im Fall von Silber ist die Resonanzaufspaltung zwischen der  $b$ - und  $c$ -Bande stärker als bei Gold. Die geringere Halbwertsbreite der Resonanzbanden führt dazu, dass die Aufspaltung in eine  $b$ -Bande und eine  $c$ -Bande schon bei geringen Abweichungen von  $c/b = 1$  deutlich sichtbar wird. Das Intensitätsverhältnis der  $b$ - und  $c$ -Bande ist größer als bei Gold, da die  $b$ -Bande nicht durch Interbandabsorption gedämpft wird. Zusätzlich ist die  $a$ -Bande im Extinktionsspektrum erkennbar, die trotz ihrer kurzwelligen Lage einen kleinen Beitrag zur Streuung liefert [13]. Die Variation der Höhe  $a$  im Bereich von 60 bis 100 nm verursacht eine starke spektrale Verschiebung der  $b$ - und  $c$ -Banden.

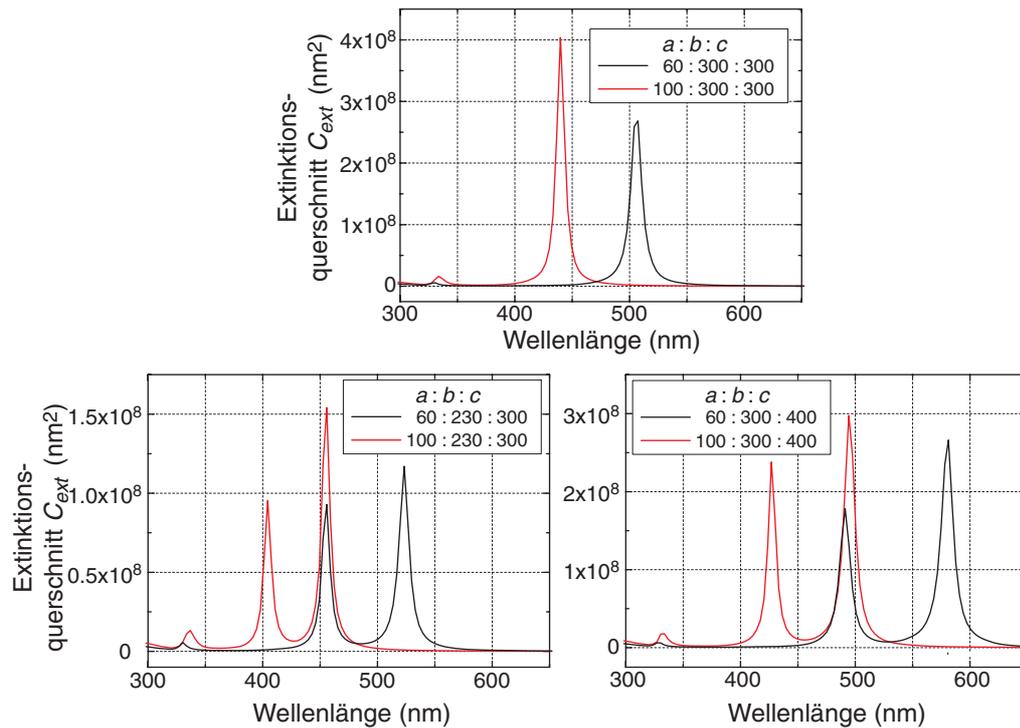


Abb. 4.17 Quasistatische Berechnungen der Extinktionsquerschnitte  $C_{ext}$  für ellipsoidförmige Silberpartikel-Aggregate mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen  $a : b : c$  und  $n_m = 1.2$ .

Somit ist für Silberellipsoide der untersuchten Größenordnung eine stärkere Variation im Verlauf der Streuspektren zu erwarten. Beim Vergleich der berechneten Daten mit den gemessenen Spektren muss jedoch wieder berücksichtigt werden, dass aufgrund der Größe der Partikel-Aggregate eine bathochrome Verschiebung der Resonanzen und eine deutliche Verbreiterung durch zunehmende Dämpfung auftritt. Außerdem können quadrupolare Beiträge zur Extinktion bei geringer Exzentrizität der Aggregate auftreten [61]. Zusätzlich muss überprüft werden, ob die Aggregate in Folge der Einzelpartikelgröße noch als Ellipsoide betrachtet werden können. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 4.18 (a) zeigt, dass die Aggregate, die nur aus wenigen Partikeln bestehen, keine sphäroidale oder ellipsoidale Gestalt mehr aufweisen.

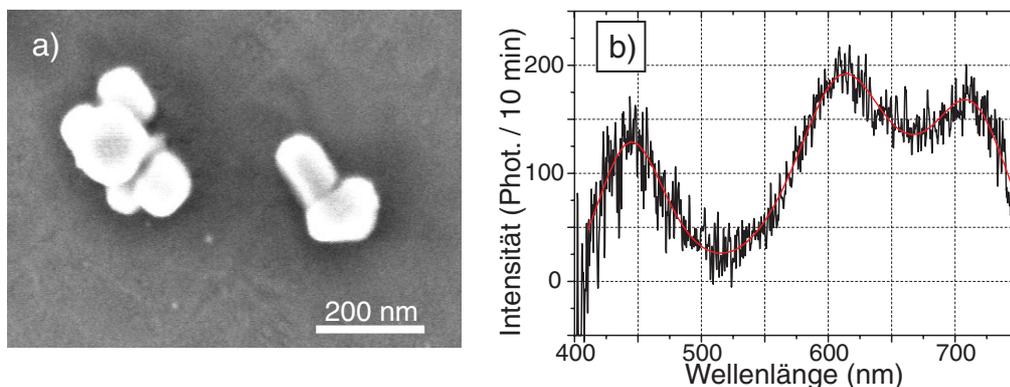


Abb. 4.18 (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier Silberkolloid-Aggregate auf einer ITO-Schicht, (b) Streuspektrum eines Silberpartikel-Aggregats mit angepassten Lorentzfunktionen.

Je nach Gestalt des Aggregats lassen sich also mehr als drei „Partikelachsen“ finden, was zu einer komplexen Struktur von Extinktions- und Streuspektrum führt. Dies wird in Abb. 4.18 (b) an dem Streuspektrum eines Silberpartikel-Aggregats deutlich. Die drei Resonanzbanden können nicht einfach als Plasmonenresonanzen in Richtung der drei Achsen eines Ellipsoids angesehen werden. Wie aus Abb. 4.17 hervorgeht, ist die Resonanzbande in  $a$ -Richtung zwar erkennbar, ihr Anteil an der Streuung ist jedoch so gering, dass sie in den gemessenen Streuspektren nicht auftreten kann. Zudem ist die spektrale Lage der gemessenen Bande mit  $\lambda_{max,1} = 444$  nm zu langwellig. Das Intensitätsverhältnis der beiden längerwelligen Banden bei  $\lambda_{max,2} = 610$  nm und  $\lambda_{max,3} = 715$  nm widerspricht ebenfalls der Zuordnung zur  $b$ - und  $c$ -Bande, da die  $c$ -Bande bei unpolarisierter Anregung immer intensiver als die  $b$ -Bande ist. Die Zuordnung der Resonanzbanden ist somit ohne eine genaue Kenntnis der Aggregatform bei den Silberkolloiden nicht möglich.

## 4.1.2 Lumineszenz von Edelmetallkolloiden

Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Aggregate aus Gold- und Silber-Nanopartikeln wurden auch auf ihre inelastischen Streueigenschaften hin untersucht. Die Anregung erfolgte in diesem Fall durch fokussiertes Laserlicht verschiedener Wellenlängen, welches im Detektionsstrahlengang des konfokalen Mikroskops von entsprechenden Bandsperrefiltern unterdrückt wurde, so dass nur das inelastisch gestreute Licht von den Detektoren aufgezeichnet wurde. Die Aufnahme der Lumineszenzspektren erfolgte in ähnlicher Weise wie die der elastischen Streuspektren, indem zuerst ein räumliches Abbild der Probe erstellt wurde und anschließend einzelne Aggregate in den Fokus des konfokalen Mikroskops zur spektral aufgelösten Detektion positioniert wurden. Zunächst sollen für die Goldnanopartikel-Aggregate die Einflüsse der Aggregatgrößen und -formen sowie der Anregungswellenlänge auf das Lumineszenzverhalten ausführlich untersucht werden. Anschließend folgen ergänzende Experimente mit Kupfer- und Silbernanopartikeln.

### 4.1.2.1 Lumineszenzspektren von Goldpartikel-Aggregaten

Ein Vergleich der räumlich aufgelösten Reflektion, gemessen ohne Bandsperrefilter für die Anregungswellenlänge  $\lambda = 633$  nm, und der räumlich aufgelösten Lumineszenz, gemessen mit Bandsperrefilter, ist in der folgenden Abbildung für die gleichen Goldpartikel-Aggregate dargestellt. Die laterale räumliche Auflösung ist bei der Detektion der Reflektion und der Lumineszenz vergleichbar, wie die Halbwertsbreiten der an die gemessenen Querschnitte angepassten Gaußfunktionen zeigen. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist im Lumineszenzbild trotz der schwachen Lumineszenzintensität der Goldpartikel deutlich höher

(man beachte die vierfach höhere Integrationszeit bei der Lumineszenzmessung), da das vom Objektträger zurückreflektierte Anregungslicht durch das Bandsperrfilter im Detektionsstrahlengang um sechs Größenordnungen abgeschwächt wird und dadurch die Signale der Streuzentren nicht überlagert.

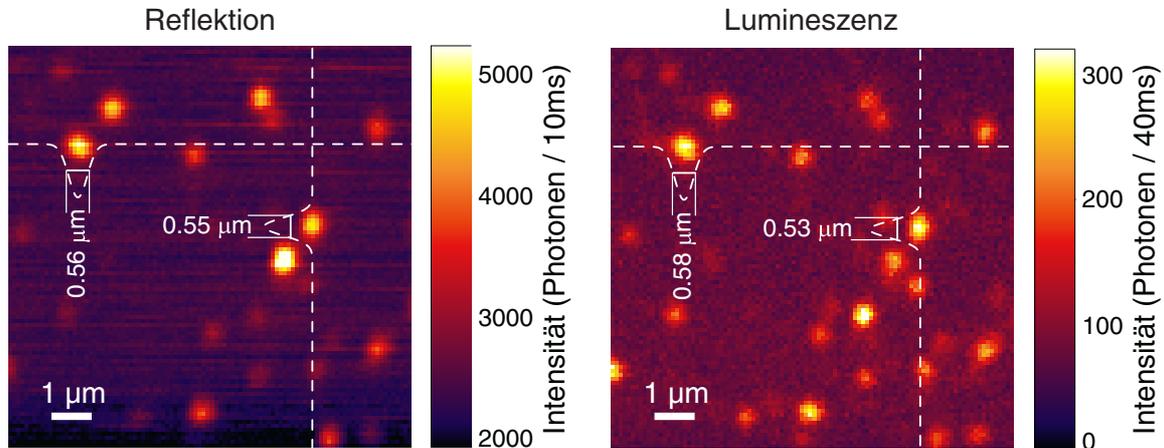


Abb. 4.19 Konfokales Reflektions- und Lumineszenzbild von Goldpartikel-Aggregaten auf einem Objektträger bei Beleuchtung mit  $\lambda = 633$  nm in Falschfarbendarstellung und Querschnitte durch die Intensitätsverteilung der Reflektions- und Lumineszenzsignale.

Alle im Reflektionsbild erkennbaren Streuzentren lassen sich auch im Lumineszenzbild identifizieren, die kleineren Aggregate sogar besser wegen des geringen Untergrunds. Lumineszenzmessungen an den gleichen Goldpartikeln mit kürzerwelliger Anregung ( $\lambda = 532$  nm) zeigen trotz der etwa vierfach höheren Anregungsleistung eine Lumineszenzintensität, die nur geringfügig höher ist als bei der Anregung mit  $\lambda = 633$  nm. Das schlechtere Signal-zu-Untergrund-Verhältnis im Fall von  $\lambda = 532$  nm ist auf eine unvollständige Unterdrückung des reflektierten Laserlichts durch das Bandsperrfilter zurückzuführen. Der konstante Untergrund wurde im konfokalen Lumineszenzbild in Abb. 4.20 bereits abgezogen. Auch auf die im Folgenden gezeigten Lumineszenzspektren hat der erhöhte Untergrund keinen Einfluss, da das Untergrundspektrum von den Spektren der Partikel-Aggregate subtrahiert wird.

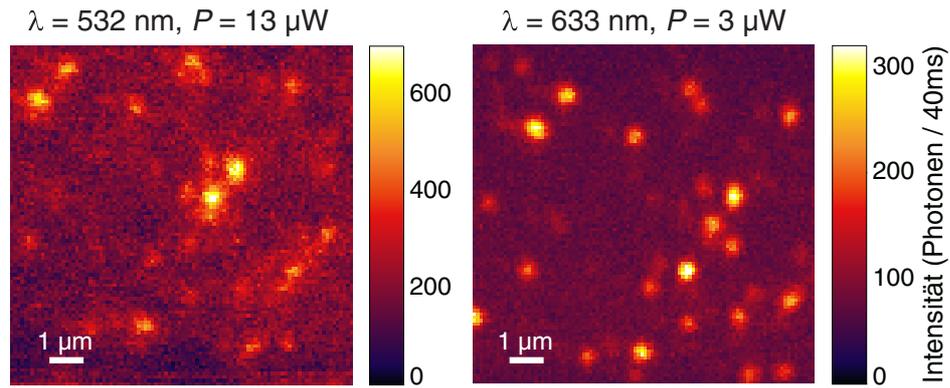


Abb. 4.20 Konfokale Lumineszenzbilder derselben Goldpartikel-Aggregate bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm in Falschfarbendarstellung.

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben wurde, finden Interbandabsorptionen bei Edelmetallen in der Nähe der Symmetriepunkte X und L der ersten Brillouin-Zone statt. Der Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  setzt sich additiv aus den Beiträgen in der Nähe der Punkte X und L zusammen und ist ein direktes Maß für die Stärke der Interbandabsorption [45]. Bei Gold setzt diese bei Anregungsenergien  $\hbar\omega_{exc} \geq 1.9$  eV ein, allerdings nur in der Nähe von X. Interbandübergänge bei L finden erst bei  $\hbar\omega_{exc} \geq 2.2$  eV statt, wie die folgende Abbildung zeigt.

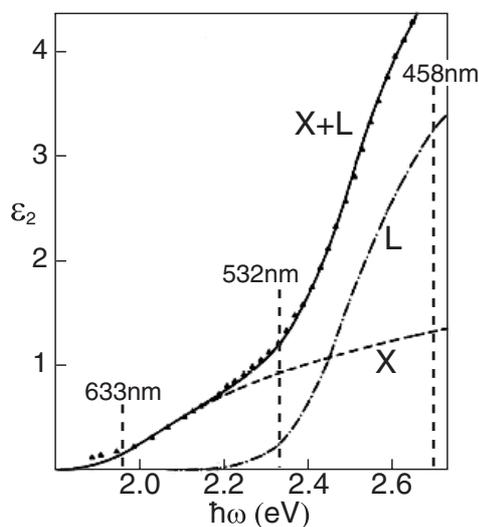


Abb. 4.21 Imaginärteil  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  der Dielektrizitätsfunktion von Gold: (---) Beitrag zu Interbandübergängen in der Nähe des Symmetriepunktes X, (-·-) Beitrag in der Nähe von L, (—) Summe aus beiden Beiträgen mit (▲) experimentellen Daten aus [45].

Bei Beleuchtung der Goldpartikel-Aggregate mit  $\lambda = 633$  nm werden also nur X-Übergänge angeregt, wobei die Stärke der Absorption sehr gering ist. Bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm finden auch L-Übergänge statt, allerdings nur zu einem kleinen Teil, der Hauptanteil der Absorption besteht aus X-Übergängen. Erst bei Anregungswellenlängen  $\lambda < 500$  nm (entspr. 2.46 eV) überwiegen die L-Übergänge und die Gesamtabsorption steigt stark an. Dass die

Gesamtabsorption bei  $\lambda = 532$  nm deutlich größer ist als bei  $\lambda = 633$  nm, wirkt sich offenkundig bei den untersuchten Goldpartikel-Aggregaten nicht in einer entsprechend höheren Lumineszenzintensität aus (vgl. Abb. 4.20). Dies soll im Folgenden mit Hilfe der Lumineszenzspektren einzelner Aggregate genauer untersucht werden. Typische Lumineszenzspektren von drei Goldkolloid-Aggregaten, deren laterale Ausdehnung einige hundert Nanometer beträgt, sind in Abb. 4.22 bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm dargestellt.

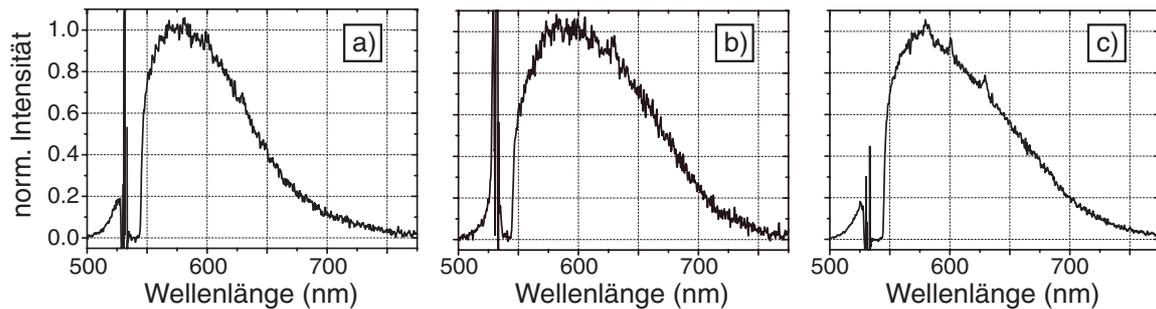


Abb. 4.22 Lumineszenzspektren von drei verschiedenen Goldkolloid-Aggregaten auf einem Objektträger bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm.

Die Lage der Maxima und die Form der Lumineszenzspektren sind bei allen drei Partikel-Aggregaten sehr ähnlich, die Halbwertsbreite unterscheidet sich jedoch sichtbar, sie liegt im Spektrum (a) bei etwa 100 nm und in den Spektren (b) und (c) bei etwa 125 nm. Diese Unterschiede in der Breite der Lumineszenzbande reichen jedoch nicht aus, um die Spektren in verschiedene Kategorien einzuteilen. Die Lumineszenzspektren der Aggregate bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm zeigen dagegen größere Unterschiede in ihrer Struktur.

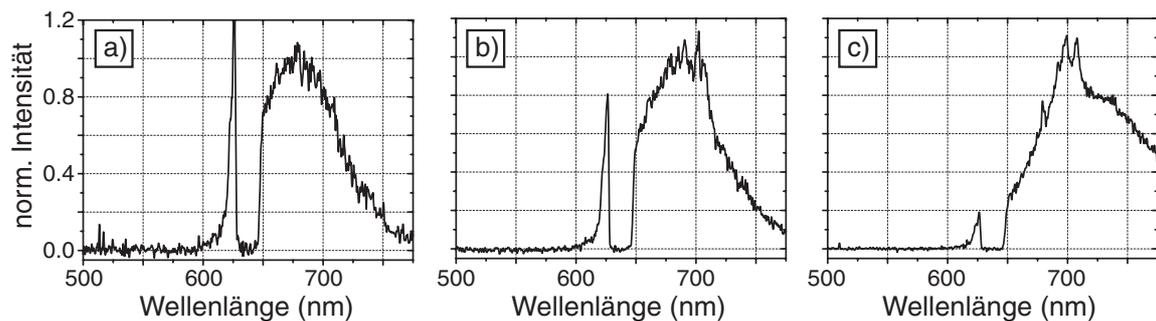


Abb. 4.23 Lumineszenzspektren von drei verschiedenen Goldkolloid-Aggregaten auf einem Objektträger bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm.

Die Lage der Maxima, die Form und die Halbwertsbreiten der Spektren weichen stärker voneinander ab als in Abb. 4.22. In den Spektren (a) und (b) ist die Lumineszenzintensität bei  $\lambda = 770$  nm zum größten Teil abgeklungen wie auch bei den kürzerwellig angeregten Spektren in Abb. 4.22. In Spektrum (c) dagegen ist die Intensität bei  $\lambda = 770$  nm erst auf die Hälfte des Maximalwertes abgesunken. Während Spektrum (a) einen weitgehend kontinuier-

lichen Intensitätsverlauf zeigt, sind in den Spektren (b) und (c) im Wellenlängenbereich von 670 bis 730 nm zusätzlich zur Lumineszenz SERS-Signale erkennbar. Auch auf den Lumineszenzspektren in Abb. 4.22 sind kleine SERS-Signale zwischen 570 und 630 nm zu identifizieren. Auf die spektrale Lage und Intensität sowie die Herkunft der oberflächenverstärkten Raman-Signale wird jedoch erst in Kapitel 4.1.3 im Detail eingegangen.

Die Zeitabhängigkeit der Goldpartikel-Lumineszenz wurde nur in den für die Aufnahme der Spektren benötigten Intervallen von mehreren Minuten überprüft. Auf dieser Zeitskala war sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Form der Emissionsspektren konstant. In der Literatur wurde kürzlich über Blinken der Lumineszenz von Goldkolloid-Aggregaten bei einer Integrationszeit von 200 ms bei vergleichbarer Anregungsleistung berichtet [38, 39]. Allerdings wurde dieses Blinken aufgrund der geringen Quantenausbeute nicht spektral beobachtet, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich um SERS-Signale von Molekülen handelt, die an der Kolloidoberfläche adsorbiert sind. Innerhalb der konfokalen Lumineszenzbilder, die im Rahmen dieser Arbeit mit Integrationszeiten zwischen 10 und 40 ms aufgenommen wurden, waren keine Anzeichen für zeitliche Intensitätsschwankungen zu erkennen.

Bei deutlich größeren Goldpartikel-Aggregaten, deren laterale Ausdehnung sich über mehrere Mikrometer erstreckt, findet man die in der folgenden Abbildung dargestellten Lumineszenzspektren.

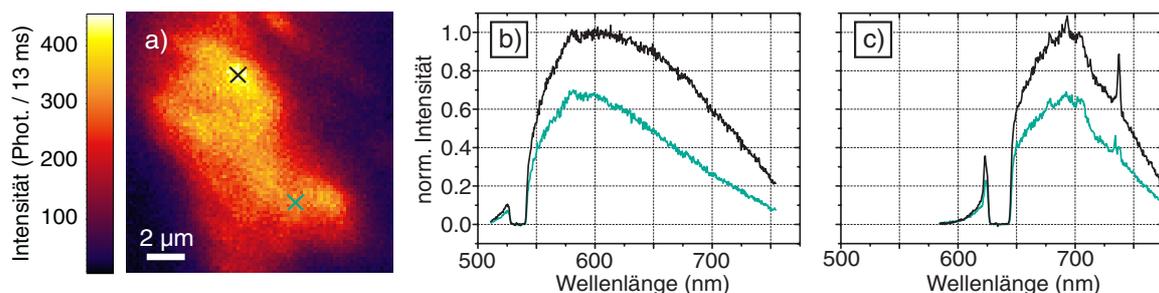


Abb. 4.24 (a) Konfokales Lumineszenzbild eines sehr großen Goldkolloid-Aggregats bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und Lumineszenzspektren an den markierten Stellen bei Anregung mit (b)  $\lambda = 532$  nm und (c)  $\lambda = 633$  nm.

Bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm ist das Maximum der Lumineszenz gegenüber den kleineren Aggregaten in Abb. 4.22 bathochrom verschoben. Der Intensitätsabfall zu längeren Wellenlängen hin verläuft flacher, so dass sich eine größere Halbwertsbreite ergibt. Bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm ist die Spektrenform vergleichbar mit Spektrum (b) in Abb. 4.23, allerdings ist auch hier eine geringe Verschiebung der Maxima ins Langwellige und eine Verbreiterung der Lumineszenzbanden zu verzeichnen. Somit wird offenkundig, dass die Lumineszenz von

Aggregaten aus Goldnanopartikeln von der Größe und/oder der Form der Aggregate mit beeinflusst wird. Handelte es sich bei der Edelmetall-Lumineszenz um einen reinen Volumenprozess, dürfte nur die Intensität in Abhängigkeit vom Aggregatvolumen variieren und nicht die Form der Spektren. In welcher Weise die speziellen Oberflächeneigenschaften sehr kleiner Partikel das Lumineszenzverhalten der Goldkolloide beeinflussen, soll nun im Detail analysiert werden.

Anhand von Abb. 4.21 wurde bereits gezeigt, dass die Interbandabsorption von Gold bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm deutlich stärker ist als bei  $\lambda = 633$  nm. Ist die Anregungsleistung für beide Wellenlängen vergleichbar, erwartet man, dass die Lumineszenzbande bei längerwelliger Anregung einen Ausschnitt der Bande bei kürzerwelliger Anregung darstellt und in Spektrenform und Intensität weitgehend übereinstimmt. Dies ist jedoch bei den untersuchten Partikel-Aggregaten nur teilweise der Fall, wie die folgende Abbildung verdeutlicht.

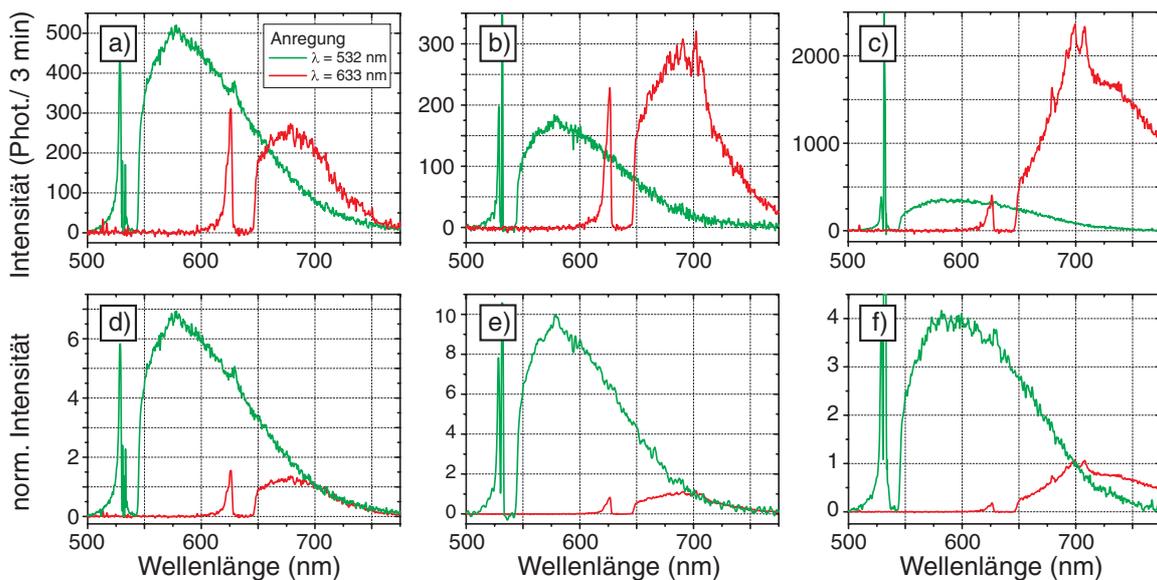


Abb. 4.25 Vergleich der drei Lumineszenzspektren aus Abb. 4.23 bei Anregung derselben Goldpartikel-Aggregate mit  $\lambda = 532$  nm (—) und  $\lambda = 633$  nm (—): (a) – (c) Lumineszenzintensitäten bei gleicher Anregungsleistung  $P = 26 \mu\text{W}$ , (d) – (f) normiert auf gleiche Lumineszenzintensität bei  $\lambda = 700$  nm.

Der Vergleich der Lumineszenzbanden bei gleicher Anregungsleistung (a) – (c) zeigt nur im Fall von (a) einen ähnlichen Intensitätsverlauf der beiden Spektren. In (b) und vor allem in (c) sind die Spektren bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm wesentlich intensiver trotz der geringeren Interbandabsorption. Eine Normierung der Spektren auf gleiche Intensitäten im langwelligen Spektralbereich ( $\lambda \approx 700$  nm) ergibt für (d) und (e) gute Übereinstimmungen bezüglich der Spektrenform. Im Fall (f) treten erhebliche Abweichungen im Intensitätsverlauf für  $\lambda \geq 700$  nm auf. Vergleicht man die Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 458$  nm und

$\lambda = 532$  nm (s. Abb. 4.26), findet man auch dort in den meisten Fällen eine geringere Lumineszenzintensität bei der kürzerwelligen Anregung, obwohl die Interbandabsorption durch die zusätzlich angeregten L-Übergänge (vgl. Abb. 4.21) stark ansteigt. Die Abweichung der Spektrenform bei Normierung auf gleiche Intensitäten im langwelligen Spektralbereich ( $\lambda \approx 650$  nm) ist jedoch im Spektrum (d) der Abb. 4.26 schwächer als in Abb. 4.25 (f). SERS-Signale sind bei Anregung mit  $\lambda = 458$  nm nicht mehr zu beobachten.

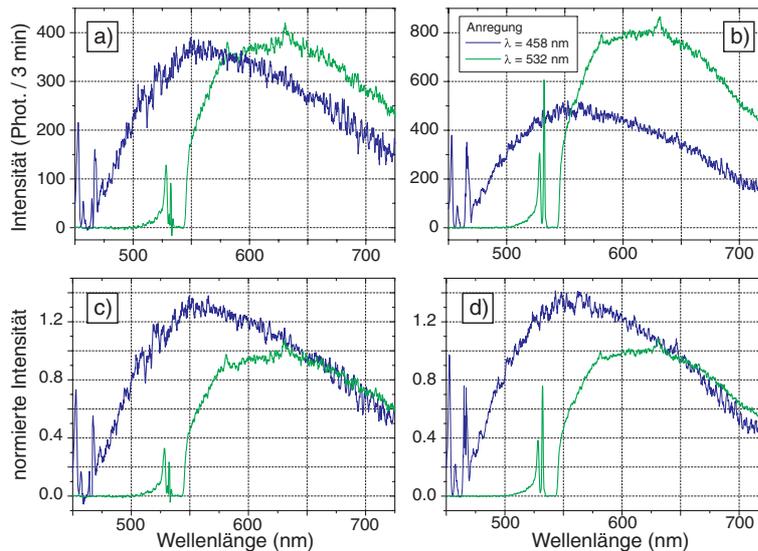


Abb. 4.26 Lumineszenzspektren derselben Goldpartikel-Aggregate bei Anregung mit  $\lambda = 458$  nm (—) und  $\lambda = 532$  nm (—): (a) und (b) Lumineszenzintensitäten bei gleicher Anregungsleistung  $P = 3.4 \mu\text{W}$ , (c) und (d) normiert auf gleiche Lumineszenzintensität bei  $\lambda = 650$  nm.

#### 4.1.2.2 Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Plasmonenresonanz der Goldpartikel-Aggregate

In Kapitel 2.3.1 wurde erläutert, dass die Lumineszenzintensität von Edelmetall-Nanopartikeln oder Proben mit rauen Oberflächen durch die Anregung von Oberflächenplasmonen gegenüber der Lumineszenz des Kontinuums deutlich verstärkt wird, wenn die Anregungswellenlänge und/oder der Spektralbereich der Emission im Bereich der Plasmonenresonanz liegt. Für Goldproben mit rauen Oberflächen, die durch Hemisphäroide unterschiedlicher Größen und Aspektverhältnisse auf glattem Untergrund simuliert wurden, ergab sich, dass der Lumineszenzbeitrag der Oberflächenatome, die zur Plasmonenresonanz angeregt werden, nur etwa 20 % beträgt [15]. Damit lassen sich Abweichungen der Lumineszenzintensität wie in Abb. 4.25 (c) noch nicht erklären. Berechnungen der Lumineszenzleistung einzelner sphäroider Nanopartikel in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge und vom Aspektverhältnis ergeben jedoch für Gold [109] und Kupfer [15] Verstärkungsfaktoren von bis zu  $10^6$ . Dabei steigt die Lumineszenzintensität bei Aspektverhältnissen  $A \geq 2$  und Emissionswellenlängen  $\lambda \geq 650$  nm stark an (vgl. Abb. 2.16), da die Emission im Spektralbereich der

longitudinalen Plasmonenresonanz liegt und diese nicht wie bei  $\lambda \leq 650$  nm durch Interbandabsorption gedämpft wird. Ein Vergleich der Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm und der elastischen Weißlichtstreuungsspektren derselben ellipsoidförmigen Goldpartikel-Aggregate soll nun zeigen, inwieweit sich das Resonanzverhalten der Aggregate in den Lumineszenzspektren widerspiegelt. Dies ist in der folgenden Abbildung für die drei Partikel-Aggregate aus Abb. 4.25 dargestellt.

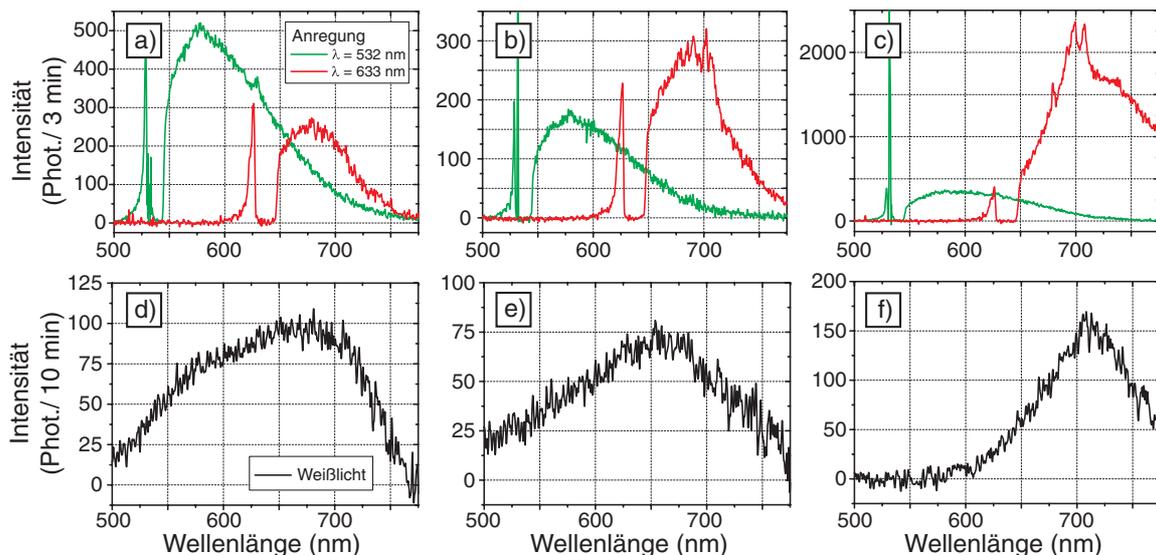


Abb. 4.27 Vergleich der Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm (—) und  $\lambda = 633$  nm (—) und der elastischen Weißlicht-Streuungsspektren (—) derselben Goldpartikel-Aggregate.

Ebenso wie die Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm zeigen die elastischen Streuspektren der drei Goldaggregate deutliche Unterschiede. Im Fall von (a) und (d) erkennt man, dass sich die Plasmonenresonanz fast über den kompletten Spektralbereich der beiden Lumineszenzbanden erstreckt, wobei die Resonanzintensität im Längerwelligen ( $\lambda \geq 650$  nm) nur geringfügig höher ist. Die Plasmonenresonanz in Spektrum (e) liegt bei 660 nm mit einer Halbwertsbreite von etwa 150 nm, so dass im Spektralbereich der längerwelligen Lumineszenzbande eine höhere Resonanzverstärkung zu erwarten ist. Die Resonanzbande in (f) ist mit  $\lambda_{max} \approx 710$  nm gegenüber (d) und (e) bathochrom verschoben und zeigt keinerlei Resonanz bei der Anregungswellenlänge  $\lambda = 532$  nm und nur sehr geringe Resonanz im Spektralbereich der kürzerwelligen Lumineszenzbande in (c). Die längerwellige Lumineszenzbande fällt genau mit der Lage der Plasmonenresonanz zusammen und weist sogar eine sehr ähnliche Bandenform auf. Die Auswertung der elastischen Weißlicht-Streuungsspektren im vorhergehenden Kapitel ergab für die untersuchten Aggregate, dass die Maxima der Plasmonenresonanzen bei  $\lambda_{max,1} = (660 \pm 30)$  nm und  $\lambda_{max,2} = (710 \pm 20)$  nm liegen (vgl. Abb. 4.13). Somit ist eine Verstärkung der Lumineszenzintensität durch

Plasmonenanregung hauptsächlich bei der längerwelligen Anregung zu erwarten, da sowohl die Anregungswellenlänge  $\lambda = 633$  nm als auch der Spektralbereich der Lumineszenzbande mit der Resonanz der Aggregate zusammenfallen. Bei der Anregungswellenlänge  $\lambda = 532$  nm ist die Streulichtintensität meistens nahezu Null wie in Spektrum (f). Resonante Streuung bei  $\lambda = 532$  nm wie in Spektrum (d) und (e) tritt bei den untersuchten Aggregatgrößen und -formen nur selten auf. Auch im Spektralbereich der Lumineszenzbande zwischen 550 und 650 nm ist die Plasmonenresonanz der Goldpartikel-Aggregate meist schwach, so dass unterschiedliche Lumineszenzintensitäten im Wesentlichen auf unterschiedliche Aggregat-Volumina hindeuten und nur zu einem geringen Teil auf Resonanzverstärkung. Dies bestätigt die folgende Auftragung der Lumineszenzintensitäten gegen die Aggregat-Querschnittsflächen, die aufgrund der nahezu konstanten Aggregathöhe ein geeignetes Maß für die Volumina darstellen.

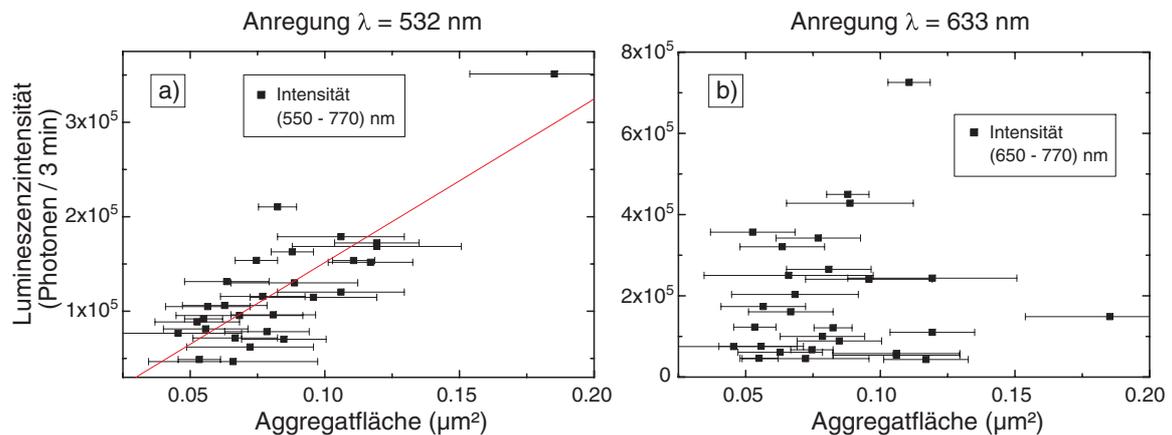


Abb. 4.28 Auftragung der Lumineszenzintensitäten gegen die Aggregatflächen bei gleicher Anregungsleistung: (a) Intensität im Wellenlängenbereich 550 – 770 nm bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und (b) Intensität im Wellenlängenbereich 650 – 770 nm bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm.

Die Lumineszenzintensitäten bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm in Abb. (a) zeigen eine Abhängigkeit von der Aggregatfläche, die sich gut mit einem linearen Anstieg beschreiben lässt. Die maximal auftretende Lumineszenzintensität ist um den Faktor 7 größer als die minimale Lumineszenzintensität. Die zugehörigen Aggregatvolumina unterscheiden sich unter Annahme eines geringfügigen Höhenzuwachses bei dem größeren Aggregat etwa um einen Faktor 5. Daraus lässt sich ableiten, dass die Lumineszenzintensität zum größten Teil vom Volumen des Partikel-Aggregates bestimmt wird. In Abb. (b) ist bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm kein Zusammenhang zwischen der Aggregatgröße und der Lumineszenzintensität zu verzeichnen. Höhere Lumineszenzintensitäten treten sogar vorwiegend bei den kleineren Aggregaten auf, was auf zunehmende Dämpfung der Plasmonenresonanz bei steigender Partikelgröße zurück zu führen ist. Die maximal auftretende Lumineszenzintensität ist um den

Faktor 17 größer als die minimale Lumineszenzintensität, wobei sich die zugehörigen Partikelvolumina nur um den Faktor 2 unterscheiden. Es liegen also Differenzen in der Lumineszenzintensität von etwa einer Größenordnung bei vergleichbaren Partikelvolumina vor, die durch unterschiedlich starke Anregung von Plasmonenresonanzen erklärt werden können. Die Lumineszenzintensität ist bei der längerwelligen Anregung trotz des geringeren Absorptionsquerschnitts (vgl. Abb. 4.21) und des kleineren Spektralbereichs, in dem Lumineszenz auftritt, teilweise höher als bei der kürzerwelligen Anregung. Vergleicht man die Lumineszenzintensitäten bei den beiden unterschiedlichen Anregungswellenlängen im gleichen Spektralbereich bei Normierung auf gleiche Anzahl eingestrahelter oder absorbiertes Photonen, erhält man die in der folgenden Abbildung dargestellten Resultate. Die Normierung auf gleiche Anzahl absorbiertes Photonen erfolgte mittels der unterschiedlichen  $\epsilon_2$ -Werte aus Abb. 4.21, die ein direktes Maß für die Absorptionsrate bei den beiden Anregungswellenlängen darstellen.

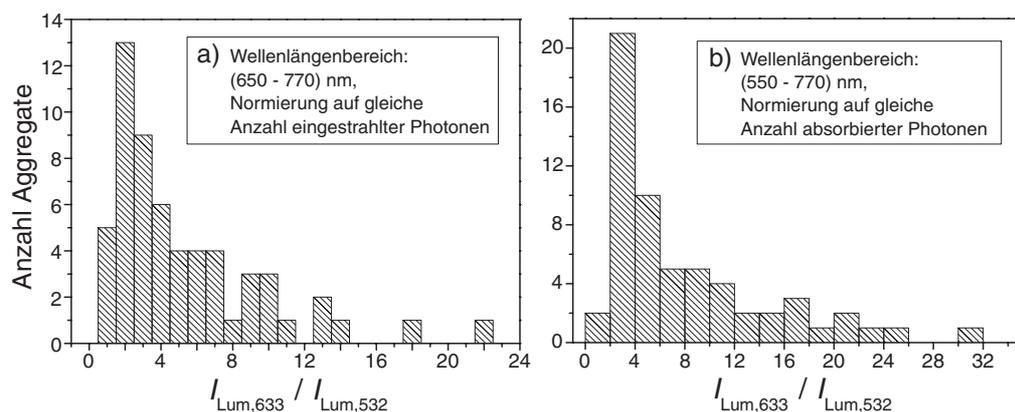


Abb. 4.29 Histogramme der Lumineszenzintensitäts-Verhältnisse von Goldpartikel-Aggregaten bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm und  $\lambda = 532$  nm (a) im Wellenlängenbereich von 650 – 770 nm bei gleicher Anzahl eingestrahlte Photonen und (b) im Wellenlängenbereich von 550 – 770 nm bei gleicher Anzahl absorbiertes Photonen.

Abb. (a) zeigt die Intensitätsverhältnisse der Lumineszenz bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm und  $\lambda = 532$  nm im Spektralbereich  $\geq 650$  nm, also dem Bereich, in dem bei beiden Anregungswellenlängen Lumineszenz auftritt, bei gleicher Anzahl eingestrahelter Anregungsphotonen. Die Lumineszenzquantenausbeute bei der längerwelligen Anregung ist in diesem Spektralbereich für etwa 90 % der untersuchten Goldpartikel-Aggregate um Faktoren zwischen 2 und 10 größer als bei der kürzerwelligen Anregung. Nur 5 der untersuchten 60 Aggregate zeigen vergleichbare Quantenausbeuten ( $I_{\text{Lum},633} \approx I_{\text{Lum},532}$ ) für  $\lambda \geq 650$  nm. Ein Vergleich der Lumineszenzquantenausbeuten, die mit Hilfe der Detektionseffizienz des verwendeten optischen Aufbaus aus der Anzahl detektierter Photonen abgeschätzt wurden, bei Betrachtung der vollständigen Lumineszenzbanden (nicht graphisch dargestellt) führt im

Mittel zu ähnlichen Quantenausbeuten ( $I_{\text{Lum},633} / I_{\text{Lum},532} \approx 1.1$ ), die in der Größenordnung von  $10^{-9}$  liegen. Allerdings existiert aufgrund der sehr unterschiedlichen Resonanzverstärkung der Lumineszenz vor allem im roten Spektralbereich eine gewisse Streuung um diesen Mittelwert. Für die Lumineszenz bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm ergeben sich Quantenausbeuten zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-8}$ . Diese experimentell gefundenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur, die für das Kontinuum eine Quantenausbeute von  $10^{-10}$  bei Anregung mit  $\lambda = 488$  nm angibt [110]. Es tritt also auch bei Anregung der Goldpartikel-Aggregate mit  $\lambda = 532$  nm eine Resonanzverstärkung der Lumineszenzquantenausbeute um etwa eine Größenordnung auf. Berücksichtigt man, dass bei längerwelliger Anregung mit  $\lambda = 633$  nm nur ein Ausschnitt von höchstens 10 % der gesamten Kontinuums-Lumineszenzbande angeregt wird (vgl. z. B. [6]), ergibt sich für die Lumineszenzintensität der untersuchten Aggregate im roten Spektralbereich eine Resonanzverstärkung von bis zu drei Größenordnungen trotz der deutlich geringeren Absorptionsrate. Da sich die Wirkungsquerschnitte für die Absorption bei  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm um einen Faktor von etwa 8 unterscheiden (vgl. Abb. 4.21), ist in Abb. (b) das Lumineszenzintensitätsverhältnis  $I_{\text{Lum},633} / I_{\text{Lum},532}$  nochmals nach Normierung auf gleiche Anzahl absorbierter Photonen im gesamten Spektralbereich der Lumineszenz (550 – 770 nm) dargestellt. In etwa 95 % der Fälle ist der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung der Lumineszenzphotonen bei der Anregung mit  $\lambda = 633$  nm um Faktoren zwischen 2 und 25 größer als bei der Anregung mit  $\lambda = 532$  nm. Dies ist auf eine bessere Kopplung zwischen Interbandabsorption und Plasmonenresonanz im längerwelligen Spektralbereich zurückzuführen.

Dass die experimentell bestimmte Resonanzverstärkung der Lumineszenz von bis zu drei Größenordnungen im langwelligen Spektralbereich von der in der Literatur berechneten Lumineszenzverstärkung von etwa  $10^6$  abweicht, kann anhand einiger wesentlicher Unterschiede zwischen den durchgeführten Experimenten und den in [109] präsentierten Rechnungen begründet werden. Die Berechnungen wurden für Nanostäbchen mit einer kurzen Achse von  $a = b = 20$  nm und Aspektverhältnissen  $c/a$  zwischen 1 und 6 ausgeführt. Aufgrund der deutlich größeren Volumina der untersuchten Partikel-Aggregate kommt es zu Plasmonendämpfung durch Retardierungseffekte. Zudem steigt das Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis stark an, so dass der Lumineszenzanteil, der durch Plasmonenresonanz verstärkt wird, insgesamt abnimmt. Eine weitere Ursache für die höhere berechnete Lumineszenzverstärkung ist die unterschiedliche Partikelform, da die Feldverstärkung für die longitudinale

Plasmonenresonanz bei stäbchenförmigen Sphäroiden aufgrund des Blitzableiter-Effekts erheblich größer ist als bei abgeflachten Sphäroiden.

Direkte Korrelationen zwischen der Lumineszenzintensität und der Maximallage und Intensität der Plasmonenresonanz eines Partikel-Aggregates lassen sich anhand der vorliegenden Daten nicht ermitteln. Da die Lumineszenz nicht nur vom Resonanzverhalten der Partikel, sondern auch durch ihr Volumen und die Anregungswellenlänge beeinflusst wird, sind einfache Abhängigkeiten zwischen elastischer und inelastischer Streuung der Aggregate auch nicht zu erwarten. Um quantitativ festzustellen, in welcher Weise die Lumineszenzintensität mit der Plasmonenresonanz korreliert, müssten Experimente mit volumengleichen, aber unterschiedlich geformten Nanopartikeln durchgeführt werden. Da ein größeres Partikelvolumen zwar zu höherer Lumineszenzintensität führt, aber gleichzeitig auch zu stärkerer Plasmonendämpfung, ergänzen sich die Abhängigkeiten vom Volumen und vom Resonanzverhalten nicht, sondern verhalten sich gegenläufig. Somit muss eine optimale Kombination aus möglichst großem Volumen, möglichst hoher Resonanzverstärkung und geeigneter Anregungswellenlänge gefunden werden, um die maximale Lumineszenzquantenausbeute zu erhalten. Qualitativ ist jedoch festzuhalten, dass die Lumineszenz der Goldpartikel-Aggregate durch Plasmonenresonanz verstärkt wird und die Verstärkung vor allem im roten Spektralbereich ( $\lambda \geq 600$  nm) mit Faktoren bis  $10^3$  auftritt, da dann sowohl die Anregungswellenlänge  $\lambda = 633$  nm als auch die Emissionswellenlängen innerhalb der longitudinalen Plasmonenresonanzbande der meisten Partikel-Aggregate liegen wie in Abb. 4.27 (c) und (f).

#### **4.1.2.3 Vergleich der Goldpartikel-Lumineszenz mit dem inelastischen Streuverhalten von Kupfer- und Silberpartikel-Aggregaten**

Zur Beurteilung der Ergebnisse für das Lumineszenzverhalten von Goldnanopartikel-Aggregaten wurden zum Vergleich Experimente mit Kupfer- und Silberpartikel-Aggregaten durchgeführt. Die Kupferkolloid-Aggregate, die sich beim Trocknen der kolloidalen Lösung bildeten, weisen eine relativ große laterale Ausdehnung von mehreren Mikrometern auf, wie die folgende Abbildung zeigt.

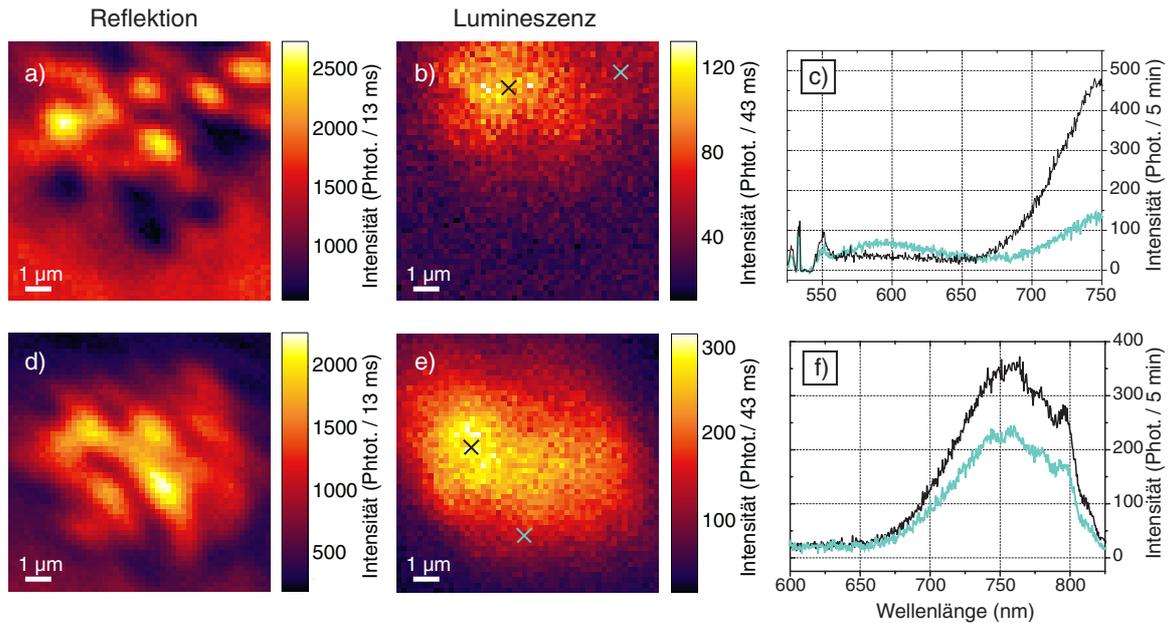


Abb. 4.30 Reflektions- und Lumineszenzbilder von Kupferkolloid-Aggregaten auf Glas mit den zugehörigen Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm, aufgenommen mit dem konfokalen Parabolspiegelmikroskop. In einer Zeile ist jeweils das Reflektions- und Lumineszenzbild derselben Probenstelle dargestellt zusammen mit den Lumineszenzspektren an den mit Kreuzen markierten Stellen. Für die Aufnahme der Lumineszenzspektren in (f) wurde die Monochromatoreinstellung des Spektrometers gegenüber (c) so verändert, dass der detektierte Spektralbereich ins Längerwellige verschoben wurde und die Anregungswellenlänge nicht mehr in diesem Spektralbereich lag.

Die Reflektionsbilder (a) und (d) zeigen im Gegensatz zu den Lumineszenzbildern der gleichen Probenstellen (b) und (e), dass die großen Aggregate aus mehr oder weniger dicht gepackten kleineren Aggregaten der Größenordnung  $1 \mu\text{m}$  bestehen. Die Lumineszenzspektren des Probenausschnitts (b) weisen bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm einen starken Intensitätsanstieg für Wellenlängen  $\lambda \geq 650$  nm auf. Deshalb wurde die Monochromatoreinstellung für die folgenden spektralen Untersuchungen an Kupferpartikeln so verändert, dass Emissionswellenlängen bis  $850$  nm detektiert werden konnten und die komplette Lumineszenzbande sichtbar wurde. Die Diskontinuitäten der Spektren im Wellenlängenbereich von  $750$  bis  $800$  nm sind laut Herstellerangaben auf ein Etalon-artiges Verhalten der CCD-Kamera im nahen Infrarotbereich zurückzuführen, das konstruktive und destruktive Interferenz verursacht. Das am Kontinuum gemessene Lumineszenzmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 600$  nm [110] kann nur im Spektrum der grün markierten Stelle in (b) als Nebenmaximum geringer Intensität identifiziert werden. An dieser Probenstelle sind die kleineren Aggregate deutlich sichtbar voneinander getrennt, wie Abb. (a) zeigt. Die Lumineszenzmaxima der größeren zusammenhängenden Aggregate liegen etwa bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 750$  nm und sind somit gegenüber dem Kontinuum um  $150$  nm bathochrom verschoben. Die Lumineszenzanregung der Kupferpartikel-Aggregate mit  $\lambda = 633$  nm ergibt

übereinstimmende Resultate, wie anhand der folgenden Spektren zu sehen ist, die am selben Probenausschnitt der Abb. 4.30 (d) und (e) gemessen wurden.

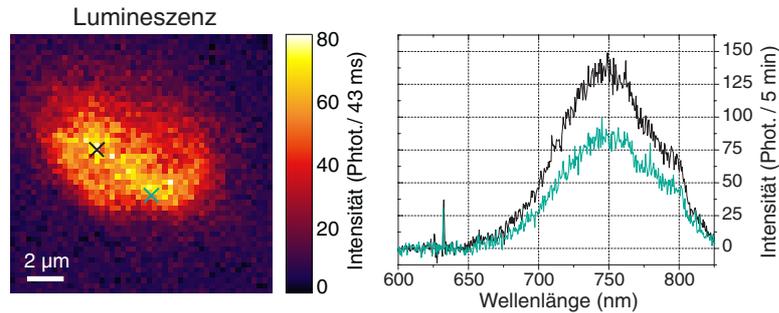


Abb. 4.31 Konfokales Lumineszenzbild desselben Kupferkolloid-Aggregats wie in Abb. 4.30 (d) und (e) bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm und Lumineszenzspektren an den markierten Stellen.

Die stark bathochrome Verschiebung der Lumineszenzbande von Kupferkolloid-Aggregaten im Vergleich zum Kontinuum deutet darauf hin, dass die Lumineszenz ebenso wie bei den Goldaggregaten durch Plasmonenresonanz verstärkt wird. Die longitudinalen Plasmonenbanden abgeflachter Kupfersphäroide oder -ellipsoide liegen je nach Partikelgeometrie ebenso wie bei Gold im roten bzw. nahen infraroten Spektralbereich und sind gegenüber Goldpartikeln der gleichen Abmessungen noch um einige 10 nm bathochrom verschoben. Dies erklärt die starke Verschiebung der Lumineszenzbande durch Kopplung an die Plasmonenresonanz der Kupferpartikel-Aggregate. Die Lumineszenzquantenausbeute beträgt etwa  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  und weist somit eine ähnlich große Verstärkung gegenüber der Kontinuums-Lumineszenz von  $10^{-10}$  auf wie die Goldpartikel-Aggregate. Die Auswirkungen der Lumineszenzverstärkung auf die Lage und Form der gesamten Lumineszenzbande unterscheiden sich im Fall von Gold und Kupfer jedoch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten. Dies zeigt ein Vergleich der Kontinuums-Lumineszenzbanden aus der Literatur [110] mit den gemessenen Lumineszenzbanden der Partikel-Aggregate.

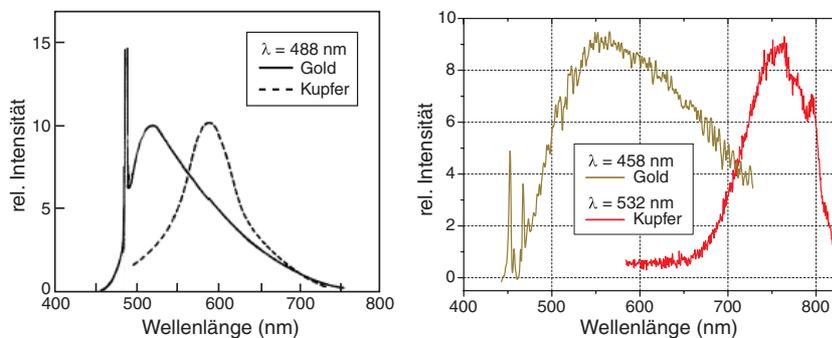


Abb. 4.32 Vergleich der Kontinuums-Lumineszenzbanden von Gold und Kupfer [110] mit an Gold- und Kupfer-Kolloid-Aggregaten gemessenen Lumineszenzbanden.

Bei den gemessenen Aggregat-Lumineszenzspektren tritt für beide Edelmetalle eine bathochrome Verschiebung des Lumineszenzmaximums gegenüber dem Kontinuum auf. Im

Fall von Kupfer ist diese Verschiebung von etwa 150 nm deutlich größer als die Verschiebung von etwa 30 nm bei Gold. Die unterschiedliche Bandenform in Abb. (a) lässt sich in den gemessenen Spektren wiederfinden. Während die Kupferbanden nahezu symmetrisch zum Bandenmaximum sind, steigen die Goldbanden auf der kurzwelligen Seite viel steiler an, als sie auf der langwelligen Seite abklingen. Sowohl bei den Gold- als auch bei den Kupferpartikel-Aggregaten wurde eine Lumineszenzverstärkung im roten Spektralbereich durch Plasmonenresonanz nachgewiesen. Diese Verstärkung wirkt sich jedoch für beide Edelmetalle unterschiedlich auf die detektierten Lumineszenzbanden aus. Bei den vermessenen Goldaggregaten äußert sich die Verstärkung außer in einer leichten Verschiebung des Lumineszenzmaximums in einem flacheren Intensitätsabfall zu längeren Wellenlängen hin. Bei der Emissionswellenlänge  $\lambda = 700$  nm beträgt die Lumineszenzintensität der Aggregate noch etwa 50 % des Maximalwertes, wohingegen die Emission des Kontinuums bereits auf 10 % des Maximalwertes abgeklungen ist. Bei den Kupferaggregaten wird die komplette Lumineszenzbande aufgrund der Plasmonenkopplung ins nahe Infrarot verschoben, so dass die Lumineszenz bei  $\lambda \approx 600$  nm nicht mehr oder nur sehr schwach wie in Abb. 4.30 (c) zu erkennen ist. Eine vergleichbare Verschiebung der Lumineszenzbande wurde für Goldpartikel-Aggregate nur bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm beobachtet (vgl. Abb. 4.27 (c)), wenn das Maximum der Plasmonenresonanz deutlich im roten Spektralbereich lag. Die starke Lumineszenzverschiebung von Kupfer lässt somit auf eine sehr effiziente Kopplung zwischen Lumineszenz und Plasmonenanregung schließen.

Die Anregung von Silbernanopartikel-Aggregaten mit Wellenlängen von  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm führt nicht zur Beobachtung von Edelmetall-Lumineszenz. Dies ist aufgrund der sehr viel größeren Bandlücke zwischen oberstem besetztem *d*-Band und *sp*-Leitungsband von etwa 3.9 eV (entspr. 320 nm) auch nicht zu erwarten. Allerdings sind vor allem bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm deutliche SERS-Signale bei spektraler Detektion des inelastisch gestreuten Lichts zu erkennen. Die Herkunft der SERS-Signale und ihre Abhängigkeit von den Eigenschaften der Edelmetall-Nanopartikel soll Untersuchungsgegenstand des folgenden Kapitels sein.

### **4.1.3 Abhängigkeit der oberflächenverstärkten Raman-Streuung von den Streueigenschaften der Edelmetallpartikel-Aggregate**

Im vorhergehenden Kapitel wurde bereits gezeigt, dass bei den Experimenten zur inelastischen Streuung der Edelmetallpartikel-Aggregate häufig auch oberflächenverstärkte

Raman-Signale (SERS) zu beobachten sind. Die Ursache dafür sind Citrationen und deren Reaktionsprodukte, die bei der Präparation entstehen und an der Oberfläche der Kolloide adsorbieren. Ein Vergleich der häufigsten beobachteten SERS-Signale mit Daten aus der Literatur soll dies belegen. Aber nicht die Zuordnung der Raman-Banden, sondern der Vergleich mit den elastischen und inelastischen Streueigenschaften der Edelmetallpartikel-Aggregate steht im Rahmen dieses Kapitels im Vordergrund.

Aufgrund der spektralen Breite der Lumineszenz- und Plasmonenresonanzbanden wurde bei der spektral aufgelösten Detektion ein Gitter mit 300 Linien/mm im Monochromator verwendet, um einen möglichst großen Spektralbereich zu erfassen. Für Raman-Streuexperimente ist das verwendete Gitter jedoch nicht besonders gut geeignet, da die Kombination mit den 1340 Bildpunkten der CCD-Kamera zu einer spektralen Auflösung von etwa  $20 \text{ cm}^{-1}$  führt. Diese Auflösung ist für eine exakte Identifizierung von Raman-Banden zu gering, so dass der folgende Vergleich der gemessenen Bandenlagen mit den Literaturdaten nur Anhaltspunkte über die adsorbierten Spezies liefern kann. Von 97 an Goldpartikel-Aggregaten gemessenen Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 633 \text{ nm}$  weisen 77 detektierbare SERS-Signale auf. Bei nahezu allen SERS-aktiven Gold-Aggregaten treten Banden bei  $1075 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  auf. Relativ häufig sind weitere Banden bei  $670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $760 \text{ cm}^{-1}$ ,  $975 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1210 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1320 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1530 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2250 \text{ cm}^{-1}$  und  $2310 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Vier exemplarische Lumineszenzspektren, in denen diese SERS-Banden bei Anregung mit  $\lambda = 633 \text{ nm}$  auftreten, sind in der folgenden Abbildung zusammengestellt.

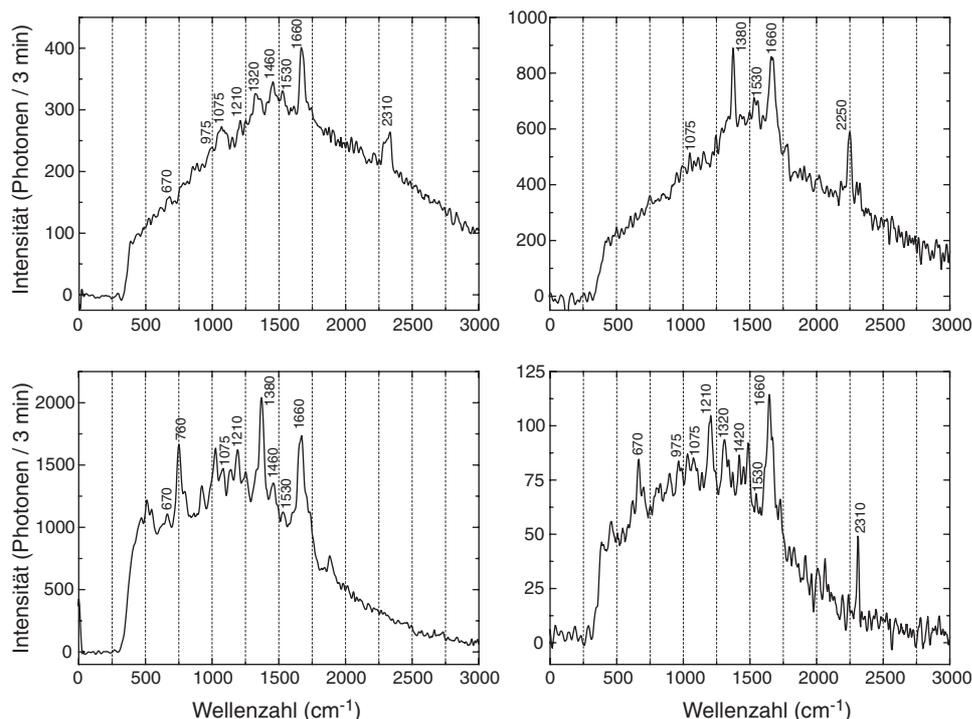


Abb. 4.33 Lumineszenzspektren von vier verschiedenen Goldkolloid-Aggregaten mit deutlich sichtbaren SERS-Signalen bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm.

Bei Anregung der Lumineszenz von Goldpartikel-Aggregaten mit  $\lambda = 532$  nm treten höchstens drei detektierbare SERS-Signale bei  $1530$  cm<sup>-1</sup>,  $2140$  cm<sup>-1</sup> und  $2900$  cm<sup>-1</sup> auf, die in ihrer Intensität deutlich schwächer sind als bei längerwelliger Anregung. Dies zeigt das folgende Spektrum, das die intensivsten beobachteten SERS-Banden bei  $\lambda = 532$  nm aufweist.

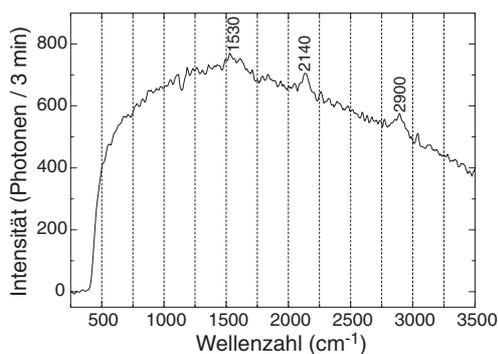


Abb. 4.34 Lumineszenzspektrum eines Goldkolloid-Aggregats mit schwachen SERS-Signalen bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm.

Ein Teil der beobachteten Banden kann Citrationen oder deren Reaktionsprodukten Acetondicarbonsäure und Acetoessigsäure [115] zugeordnet werden. SERS-Spektren von Citrationen an Goldkolloiden zeigen Banden bei  $800$  cm<sup>-1</sup>,  $975$  cm<sup>-1</sup>,  $1295$  cm<sup>-1</sup>,  $1380$  cm<sup>-1</sup>,  $1535$  cm<sup>-1</sup>,  $1640$  cm<sup>-1</sup> und  $2135$  cm<sup>-1</sup> [98], von denen die meisten auch im Rahmen der Lumineszenz-Experimente an Goldpartikel-Aggregaten detektiert wurden. Die Bande bei  $800$  cm<sup>-1</sup> wird einer symmetrischen C<sub>4</sub>O-Streckschwingung zugeordnet. Die Banden bei  $1535$  cm<sup>-1</sup> und

$1380\text{ cm}^{-1}$  werden den antisymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylatgruppen zugewiesen, wobei die Bandenlagen gegenüber freien Citrationen in wässriger Lösung aufgrund der Metall-Carboxylat-Bindungen um etwa  $40\text{ cm}^{-1}$  zu geringeren Frequenzen hin verschoben sind. Da die drei Carboxylatgruppen bei der Adsorption nicht äquivalent sind, findet eine Aufspaltung der zugehörigen SERS-Bande zwischen  $1370\text{ cm}^{-1}$  und  $1415\text{ cm}^{-1}$  statt [115]. Ausführlichere Untersuchungen der oberflächenverstärkten Ramanstreuung von Citrat und dessen Reaktionsprodukten wurden an Silberkolloiden durchgeführt [65, 115, 146]. Darin wird deutlich, dass im Bereich zwischen  $300\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  aufgrund der verschiedenen adsorbierten Spezies so viele SERS-Banden auftreten können, dass die Zuordnung aller in Abb. 4.33 und Abb. 4.34 gezeigten Banden bei der geringen spektralen Auflösung nahezu unmöglich ist. Die beiden am häufigsten beobachteten Banden bei etwa  $1075\text{ cm}^{-1}$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$  stammen jedoch mit großer Sicherheit von adsorbierten Acetoessigsäure-Molekülen. Darüber hinaus ist es sehr wahrscheinlich, dass einige gemessene Signale, z. B. die bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  und  $2310\text{ cm}^{-1}$ , von Verunreinigungen aus der Umgebung resultieren, da sie an denselben Kolloid-Aggregaten erst nach mehrtägiger Beobachtung auftauchten.

Bei Anregung der Silberkolloid-Aggregate mit  $\lambda = 532\text{ nm}$  sind ebenfalls SERS-Signale der antisymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylatgruppen bei etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Bande bei  $1025\text{ cm}^{-1}$  kann einer CO-Streckschwingung zugeordnet werden [115].

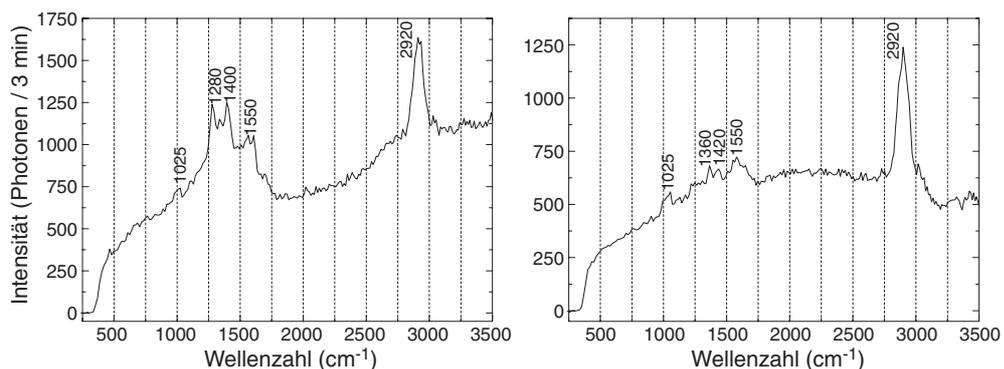


Abb. 4.35 SERS-Spektren zweier Silberkolloid-Aggregate bei Anregung mit  $\lambda = 532\text{ nm}$ .

Die intensive Bande bei  $2920\text{ cm}^{-1}$ , die auch bei der Anregung der Goldkolloide mit  $\lambda = 532\text{ nm}$  beobachtet wurde (s. Abb. 4.34), stammt nicht von Citrationen oder deren Reaktionsprodukten, da sie auch bei Silberkolloiden detektiert wurde, die auf andere Weise (ohne Citrat) dargestellt worden waren. Der breite Untergrund ist nicht wie im Fall der Goldkolloide auf Edelmetall-Lumineszenz zurückzuführen, da er nur dann auftritt, wenn

SERS-Signale zu beobachten sind. Die Herkunft des kontinuierlichen Untergrunds bei SERS-Experimenten wird in der Literatur schon seit einiger Zeit diskutiert [3, 4, 11], ist aber noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Intensität der an den Silberkolloid-Aggregaten gemessenen SERS-Banden ist bei vergleichbarer Anregungsleistung viel höher als bei den Gold-Aggregaten. Den Unterschied im inelastischen Streuverhalten zwischen Gold- und Silberpartikel-Aggregaten verdeutlicht auch die folgende Abbildung.

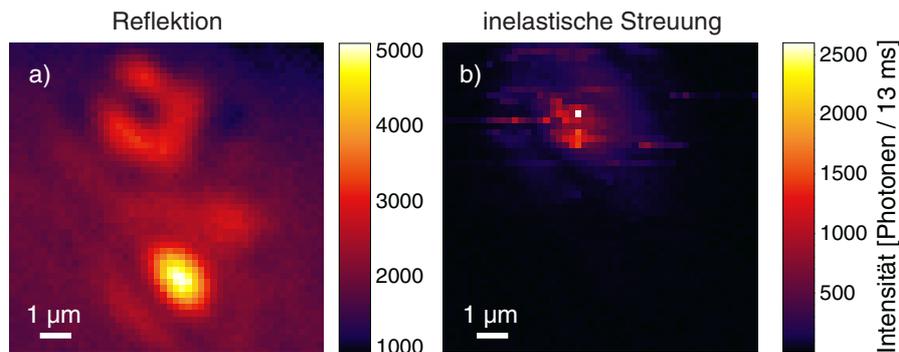


Abb. 4.36 Vergleich der Reflexion und inelastischen Streuung an Silberkolloid-Aggregaten bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm, aufgenommen mit dem konfokalen Parabolspiegelmikroskop.

Die räumlich aufgelösten Reflektions- und Lumineszenzbilder der Goldpartikel-Aggregate zeigten, dass alle im Reflektionsbild detektierten Aggregate auch im Lumineszenzbild deutlich zu erkennen sind (vgl. Abb. 4.19). Bei den Silberpartikel-Aggregaten hingegen zeigen nur einige der Aggregate inelastisches Streuverhalten. Von den beiden in Abb. 4.36 (a) erkennbaren Aggregaten zeigt nur das obere auch ein Signal in (b). Die deutlichen Intensitätsschwankungen („blinking“) innerhalb der Integrationszeit für die räumliche Abbildung sind typisch für oberflächenverstärkte Raman-Signale hoher Intensität und wurden bei den Goldpartikel-Aggregaten nicht beobachtet.

In Kapitel 2.4.1 wurde dargelegt, dass die elektromagnetische Verstärkung der Raman-Streuung bei geeigneter Kombination aus Edelmetallpartikelform und -größe, Anregungswellenlänge und Adsorptionslage des streuenden Moleküls den größten Anteil der Oberflächenverstärkung darstellt. Sowohl die Anregungswellenlänge als auch die Emissionswellenlängen der Raman-Streuung erfahren eine Feldverstärkung, wenn sie im Spektralbereich der Plasmonenresonanz des Edelmetallpartikels oder Partikelaggregates liegen. Zahlreiche Ensemble-Experimente an wässrigen kolloidalen Gold- [98] und Silberlösungen [24, 139, 146] ergaben, dass eine effiziente Oberflächenverstärkung der Raman-Streuung nur bei Anregung im Spektralbereich der Plasmonenresonanz von Partikelaggregaten und nicht von einzelnen Nanopartikeln stattfindet. Auch Experimente zur oberflächenverstärkten Raman-Streuung von einzelnen Farbstoffmolekülen auf einzelnen Silber-Nanopartikeln und

Aggregaten bestätigen dieses Ergebnis [106]. Alle Raman-aktiven Partikel-Aggregate zeigten elastische Streuung bei der Anregungswellenlänge, allerdings war keine Korrelation zwischen der Intensität der SERS-Signale und der Intensität der resonanten Partikelstreuung bei der Anregungswellenlänge zu verzeichnen. Die Raman-Verstärkung wird jedoch zusätzlich von der Adsorptionsstelle des einzelnen Moleküls sowie dessen Orientierung zur Partikeloberfläche und zur einfallenden Polarisationsrichtung beeinflusst, so dass eine einfache Abhängigkeit der SERS-Intensität einzelner Moleküle von der Plasmonenresonanz nicht zu erwarten ist. Die SERS-Signale, die in dieser Arbeit an den Gold- und Silberpartikel-Aggregaten gemessen wurden, stammen jedoch von sehr vielen Molekülen. Somit wird über unterschiedliche Adsorptionsstellen und Molekülorientierungen innerhalb der fokalen Region gemittelt. Ob bei den vorliegenden experimentellen Daten ein Zusammenhang zwischen der SERS-Aktivität und den Streueigenschaften der Partikel-Aggregate vorhanden ist, soll nun überprüft werden.

Bei den Lumineszenzuntersuchungen an den Goldpartikel-Aggregaten stellte sich heraus, dass die Lumineszenzintensität der meisten Aggregate mit zunehmender Anregungswellenlänge trotz deutlich geringerer Absorptionsraten ansteigt. Dieser Anstieg wurde auf eine Verstärkung der Lumineszenz durch Plasmonenresonanz der Partikel-Aggregate im roten Spektralbereich zurückgeführt. Zusätzlich zu den verschiedenen Lumineszenzintensitäten sind auch unterschiedlich starke SERS-Signale auf den Lumineszenzspektren zu sehen, wie die folgende Abbildung veranschaulicht.

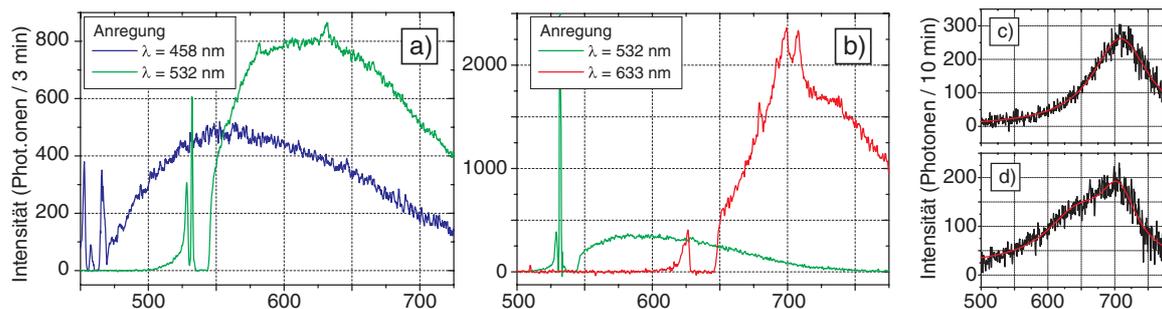


Abb. 4.37 (a) Lumineszenzspektren eines Goldpartikel-Aggregats bei Anregung mit  $\lambda = 458$  nm und  $\lambda = 532$  nm, (b) Lumineszenzspektren eines Goldpartikel-Aggregats bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm, (c) und (d) elastische Weißlicht-Streuspektren zweier typischer Goldpartikel-Aggregate.

Bei Anregung mit  $\lambda = 458$  nm sind sehr breite, kontinuierlich verlaufende Lumineszenzspektren ohne SERS-Signale zu beobachten. Die Anregung im grünen Spektralbereich mit  $\lambda = 532$  nm führt zu Lumineszenzspektren, auf denen maximal drei schwache SERS-Signale identifiziert werden können. Diese SERS-Signale sind bei etwa 2/3 der untersuchten Partikel-Aggregate vorhanden. Die Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm zeigen in

80 % der untersuchten Fälle SERS-Signale, deren Anzahl und Intensität teilweise deutlich höher ist als bei der kürzerwelligen Anregung. Bei den untersuchten Goldpartikel-Aggregaten nimmt also die SERS-Aktivität ebenso wie die Lumineszenzintensität im grünen und vor allem im roten Spektralbereich erheblich zu. Die Auswertung der Weißlicht-Streuspektren, von denen zwei typische in Abb. 4.37 (c) und (d) dargestellt sind, ergab, dass die Plasmonenresonanzen der meisten Aggregate bei  $\lambda \approx 700$  nm mit einer Halbwertsbreite von etwa 100 nm liegen (vgl. Kap. 4.1.1). Somit sollte die Verstärkung der Raman-Streuung um so größer sein, je näher die Anregungswellenlänge an  $\lambda \approx 700$  nm herankommt. Dies wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt, da bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm sowohl die Anregungswellenlänge als auch die Emissionswellenlängen der SERS-Signale am besten mit dem Spektralbereich der Plasmonenresonanzen zusammenfallen. Die Anregungswellenlänge  $\lambda = 458$  nm befindet sich deutlich außerhalb der Plasmonenresonanzen, so dass keine SERS-Aktivität zu erwarten ist. Bei  $\lambda = 532$  nm tritt ebenfalls kaum Feldverstärkung auf, allerdings liegen die Emissionswellenlängen der SERS-Signale meist im Anstiegsbereich der Resonanzbanden, was die geringe SERS-Aktivität erklärt.

Obwohl die Goldpartikel-Aggregate in ihrer Form und Größe sehr ähnlich sind und vor allem im roten und nahen infraroten Spektralbereich Plasmonenresonanz aufweisen, treten erhebliche Unterschiede in ihrer SERS-Aktivität bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm auf. Eine genauere Betrachtung der Weißlicht-Streuspektren und der SERS-Spektren derselben Partikel-Aggregate soll deshalb zeigen, ob das Resonanzverhalten des jeweiligen Aggregats Rückschlüsse auf dessen SERS-Aktivität zulässt. In der folgenden Abbildung sind den Lumineszenz- und SERS-Spektren von sechs verschiedenen Goldkolloid-Aggregaten die Weißlicht-Streuspektren derselben Aggregate gegenüber gestellt. Zur besseren Orientierung sind die Anregungswellenlänge  $\lambda = 633$  nm und die Wellenzahl  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , in deren Umgebung die meisten SERS-Signale zu beobachten sind, in die Resonanzspektren eingezeichnet.

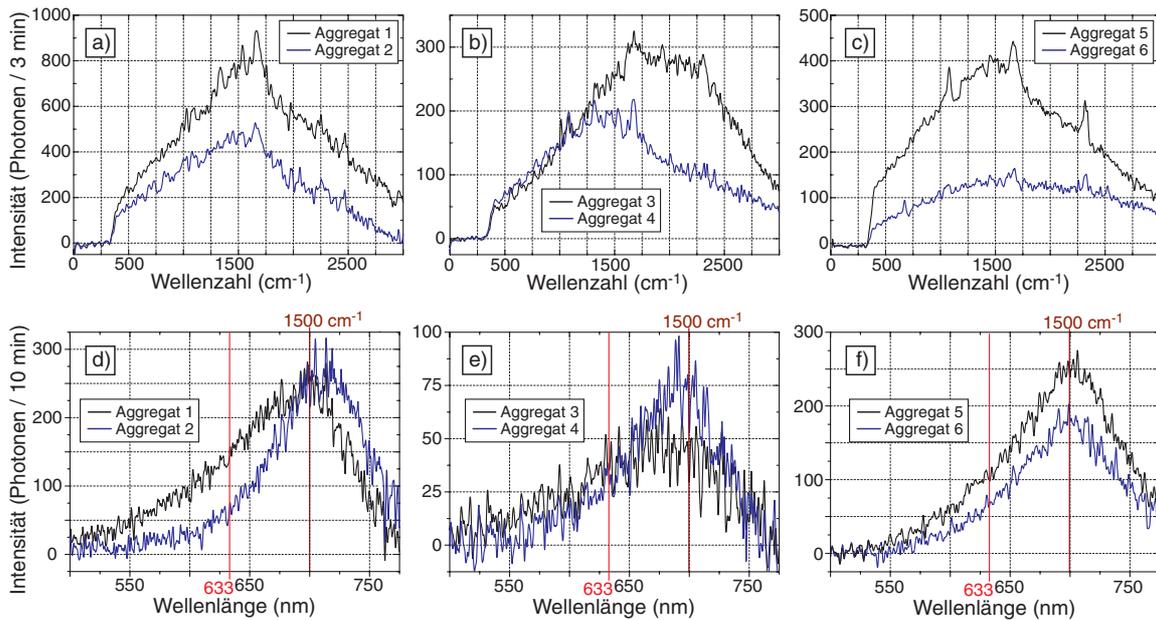


Abb. 4.38 Vergleich der SERS-Aktivität mit den Plasmonenresonanzspektren derselben Goldpartikel-Aggregate. (a) bis (c) Lumineszenzspektren von sechs verschiedenen Goldkolloid-Aggregaten mit SERS-Signalen bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm, (d) bis (f) Weißlicht-Streuspektren derselben sechs Aggregate wie in (a) bis (c).

Der Vergleich der Aggregate 1 und 2 zeigt nicht nur einen höheren Lumineszenz-Untergrund von Aggregat 1, sondern auch etwas intensivere SERS-Signale. Die zugehörigen Resonanzspektren unterscheiden sich kaum in der Lage und Intensität der Maxima, jedoch deutlich im Spektralbereich der Anregungswellenlänge, wodurch wahrscheinlich die höhere SERS-Intensität von Aggregat 1 verursacht wird. Aggregat 4 weist trotz des geringeren Lumineszenz-Untergrunds besser erkennbare Raman-Signale als Aggregat 3 im Bereich von  $1000$  bis  $1700$   $\text{cm}^{-1}$  auf. In diesem Spektralbereich ist die Plasmonenresonanz von Aggregat 4 ebenfalls stärker, wohingegen die Resonanz bei der Anregungswellenlänge vergleichbar ist. Die Aggregate 5 und 6 zeigen sehr ähnliches Resonanzverhalten, allerdings ist die Resonanzintensität des Aggregats 5 sowohl bei der Anregungswellenlänge als auch bei den Emissionswellenlängen größer, was sich in deutlich höheren SERS-Banden widerspiegelt. Vergleicht man jedoch die Resonanz- und SERS-Intensitäten der Aggregate 4 und 6, lässt sich die höhere SERS-Aktivität von Aggregat 4 nicht begründen. Die Gegenüberstellung der Plasmonenresonanzspektren der beiden Aggregate in Abb. 4.39 (b) und (c) zeigt außer der unterschiedlichen Resonanzintensität auch Differenzen in der Lage der Maxima und den Halbwertsbreiten. Die kleinere Halbwertsbreite der Resonanzbande von Aggregat 4 deutet auf eine geringere Plasmonendämpfung hin, die sich möglicherweise in einer höheren SERS-Aktivität äußert.

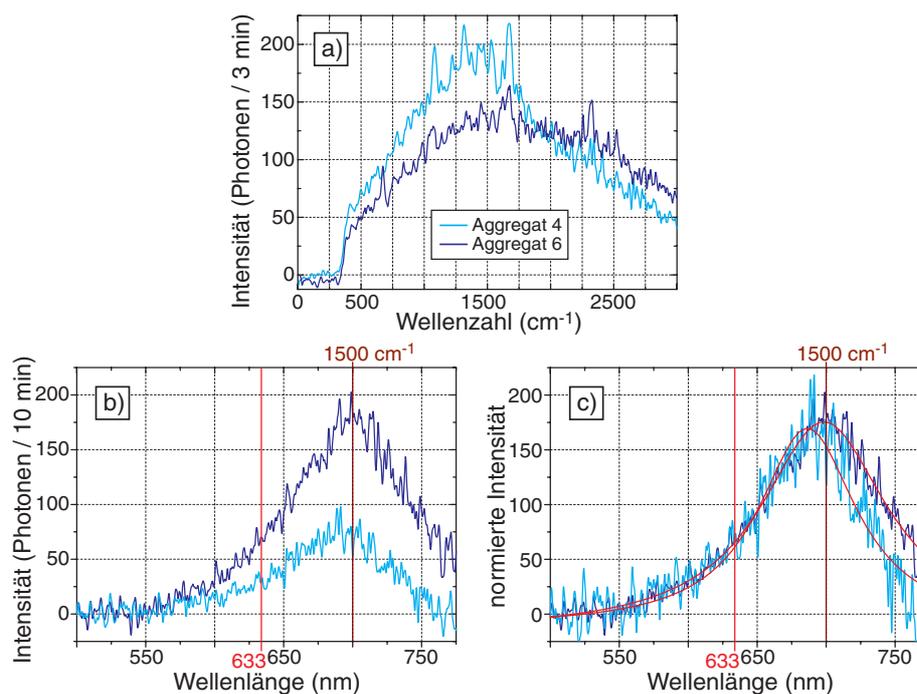


Abb. 4.39 Vergleich der (a) SERS-Spektren und der (b) absoluten und (c) normierten Weißlicht-Streuspektren der Goldpartikel-Aggregate 4 und 6. In (c) sind zusätzlich die angepassten Lorentzfunktionen dargestellt.

Goldpartikel-Aggregate, die nur eine sehr schwache SERS-Aktivität aufweisen, zeigen eine im Vergleich zu den SERS-aktiven Aggregaten bathochrom verschobene Resonanzbande, so dass bei der Anregungswellenlänge  $\lambda = 633$  nm kaum Resonanz vorhanden ist und auch die Emissionswellenlängen außerhalb des Resonanzmaximums liegen, wie die folgende Abbildung verdeutlicht.

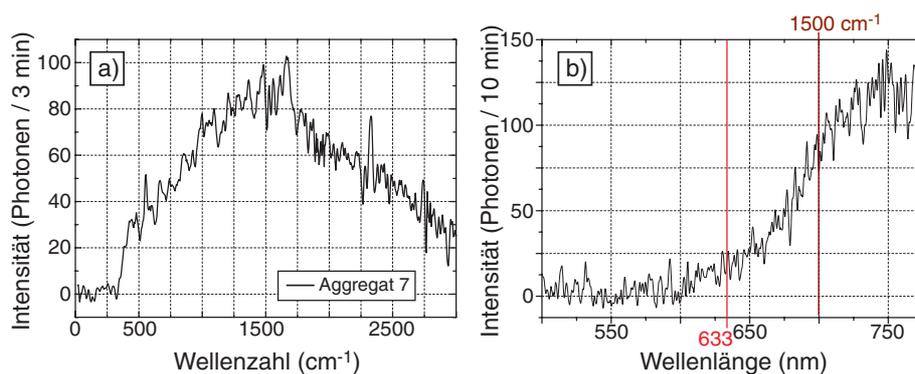


Abb. 4.40 Vergleich des (a) Lumineszenzspektrums bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm und (b) des Weißlicht-Streuspektrums eines Goldpartikel-Aggregats, das kaum SERS-Aktivität aufweist.

Bei der Identifizierung und Zuordnung der SERS-Signale wurde bereits erwähnt, dass bei Citrationen und deren Reaktionsprodukten Raman-Banden im Spektralbereich von 300 bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Bei der Anregung der Goldkolloid-Aggregate mit  $\lambda = 633$  nm sind in den meisten Fällen nur SERS-Signale oberhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Bei einigen Aggregaten können jedoch auch deutliche Banden zwischen 300 und  $1000\text{ cm}^{-1}$  identifiziert

werden, wie schon in Abb. 4.33 gezeigt wurde. Zwei SERS-Spektren, die sich in dieser Hinsicht unterscheiden, sind zusammen mit den Weißlicht-Streuspektren derselben Aggregate in der folgenden Abbildung dargestellt, um zu überprüfen, ob die unterschiedlichen Spektralbereiche, in denen Verstärkung der Raman-Signale stattfindet, auf das Resonanzverhalten der Aggregate zurückzuführen ist.

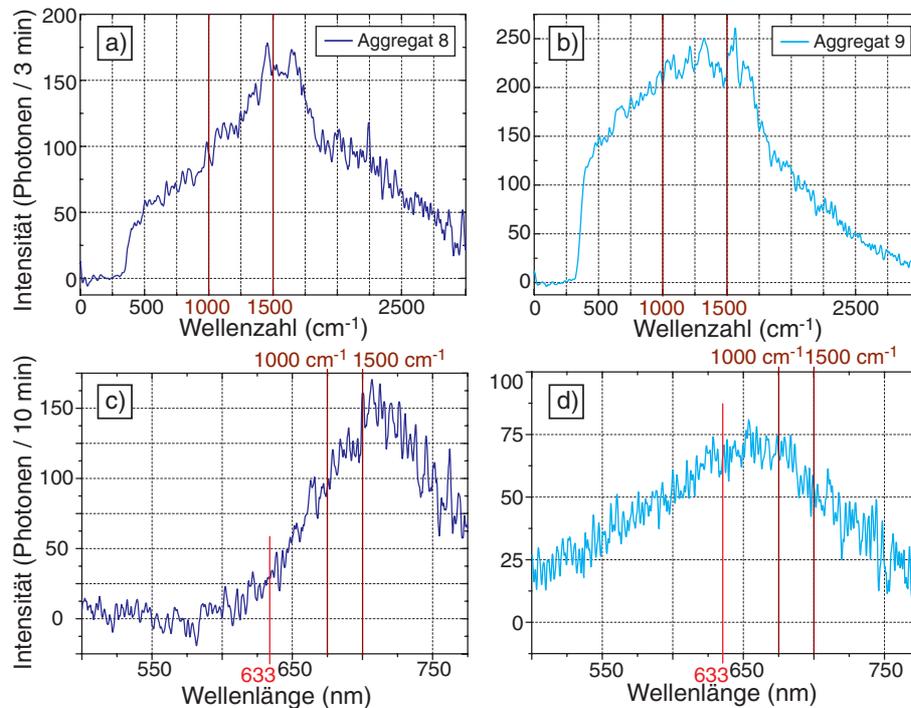


Abb. 4.41 Vergleich der (a) und (b) SERS-Spektren zweier Goldpartikel-Aggregate mit SERS-Aktivität in unterschiedlichen Spektralbereichen bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm mit den (c) und (d) zugehörigen Weißlicht-Streuspektren.

Bei Aggregat 8 sind vor allem im Bereich von  $1250$  bis  $1750$   $\text{cm}^{-1}$  SERS-Signale zu beobachten. Dieser Spektralbereich stimmt sehr gut mit dem Resonanzmaximum des Partikel-Aggregats überein. Bei der Anregungswellenlänge ist die Resonanz sehr gering. Das Resonanzmaximum von Aggregat 9 ist gegenüber Aggregat 8 hypsochrom verschoben und liegt nur wenig oberhalb der Anregungswellenlänge, so dass der Spektralbereich bis  $1500$   $\text{cm}^{-1}$  genau mit dem Resonanzmaximum übereinstimmt. Somit wird verständlich, warum sowohl der Lumineszenz-Untergrund als auch die SERS-Signale im Bereich bis  $1250$   $\text{cm}^{-1}$  intensiver sind als bei Aggregat 8. Es wurden jedoch auch Goldpartikel-Aggregate vermessen, deren unterschiedliches Resonanzverhalten sich nicht in ihrer SERS-Aktivität widerspiegelt, wie Abb. 4.42 zeigt. Trotz deutlich höherer Resonanz sowohl bei der Anregungswellenlänge als auch im Spektralbereich der Raman-Banden wurden bei Aggregat 11 keine stärkeren SERS-Signale detektiert als bei Aggregat 10.

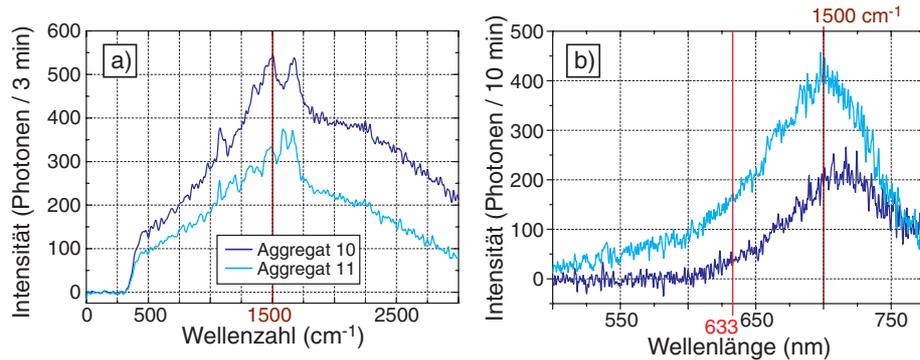


Abb. 4.42 (a) SERS-Spektren zweier Goldpartikel-Aggregate mit vergleichbarer SERS-Aktivität trotz (b) deutlich unterschiedlicher Plasmonenresonanz-Spektren.

Anhand der Abb. 4.37 bis Abb. 4.42 konnte gezeigt werden, dass SERS-Aktivität bei Goldpartikel-Aggregaten immer mit einer deutlich erkennbaren Plasmonenresonanz des jeweiligen Aggregats im Spektralbereich der Anregungs- und Emissionswellenlängen verbunden ist. Zudem existieren Hinweise darauf, dass die spektrale Lage, die Intensität und die Dämpfung der Plasmonenresonanz Einfluss auf die Intensität der SERS-Banden und den Spektralbereich, in dem Raman-Signale verstärkt werden, ausüben. Darüberhinaus gibt es Einflussfaktoren auf die SERS-Intensität, die in den durchgeführten Messungen nicht quantifiziert werden können, wie z. B. die genaue Anzahl und Art der adsorbierten Moleküle und Ionen und die Oberfläche des Aggregats. Ein größeres Aggregat führt zwar mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer größeren Anzahl adsorbierter Moleküle, die die SERS-Intensität erhöhen, weist aber auch eine größere Plasmonendämpfung auf, was sich nachteilig auf die Raman-Verstärkung auswirkt. Somit reichen die vorhandenen Daten nicht aus, um zu klären, ob ein funktionaler Zusammenhang zwischen der SERS-Intensität und der Resonanzintensität bei bestimmten Wellenlängen besteht.

Da die Plasmonenresonanz der Goldpartikel-Aggregate sowohl die SERS-Aktivität als auch die Lumineszenz beeinflusst, soll abschließend geprüft werden, ob sich die Feldverstärkung bei den untersuchten Aggregaten in ähnlicher Weise auf die Raman-Signale und die Lumineszenz auswirkt. Dazu werden die Lumineszenz-Spektren der Goldkolloid-Aggregate bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm in drei Kategorien unterteilt: Spektren ohne erkennbare SERS-Signale, Spektren mit schwachen SERS-Signalen und Spektren mit starken SERS-Signalen. Ein Beispiel zu jeder Kategorie ist in Abb. 4.43 (d) - (f) dargestellt. Als Maß für die Verstärkung der Lumineszenz im roten Spektralbereich wird das Intensitätsverhältnis der Lumineszenz bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm und  $\lambda = 532$  nm  $I_{\text{Lum},633}/I_{\text{Lum},532}$  im Spektralbereich  $\lambda \geq 650$  nm zugrunde gelegt (vgl. Kap. 4.1.2.2).

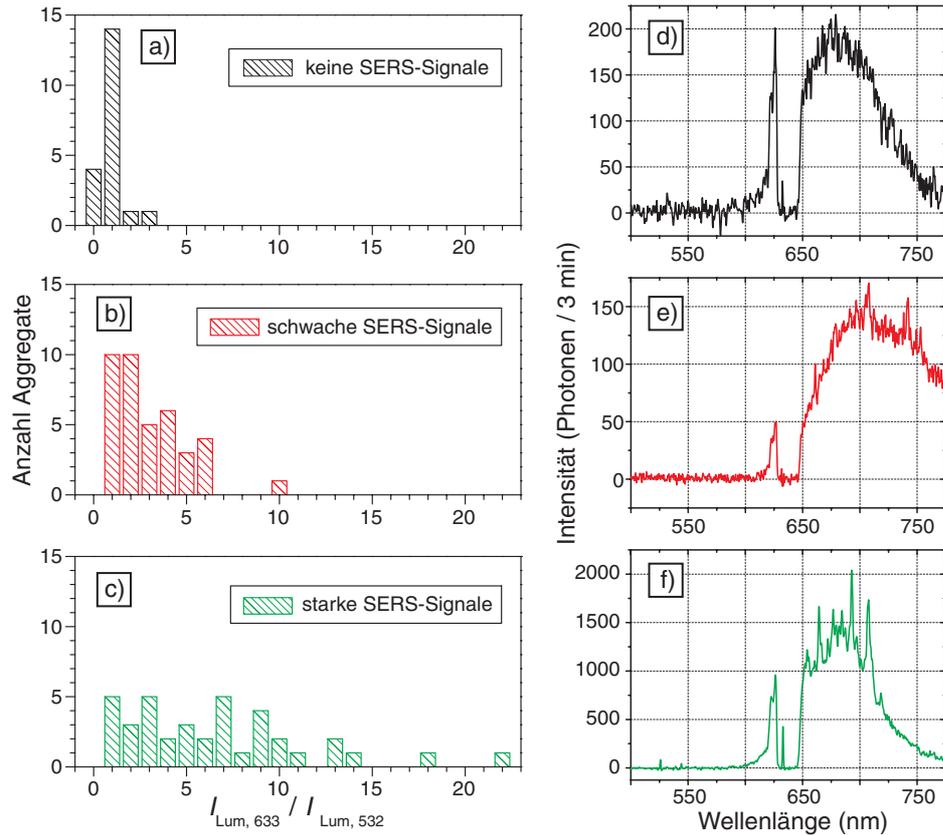


Abb. 4.43 Histogramme der Lumineszenz-Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{Lum},633}/I_{\text{Lum},532}$  bei Anregung mit  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda = 532 \text{ nm}$  im Spektralbereich  $\lambda \geq 650 \text{ nm}$  für Goldkolloid-Aggregate, die (a) keine, (b) schwache und (c) starke SERS-Aktivität zeigen, und Beispiele für Lumineszenzspektren bei Anregung mit  $\lambda = 633 \text{ nm}$  (d) ohne SERS-Signale, (e) mit schwachen SERS-Signalen und (f) mit starken SERS-Signalen.

Histogramm (a) zeigt, dass nahezu alle Aggregate ohne SERS-Aktivität ein Lumineszenz-Intensitätsverhältnis  $I_{\text{Lum},633}/I_{\text{Lum},532} \leq 1$  aufweisen und somit auch keine Verstärkung der Lumineszenz im roten Spektralbereich. Für Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{Lum},633}/I_{\text{Lum},532} > 1$  sind bei fast allen Aggregaten erkennbare SERS-Signale vorhanden, wobei die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten intensiver SERS-Banden mit steigendem  $I_{\text{Lum},633}/I_{\text{Lum},532}$  ebenfalls ansteigt, wie die Histogramme (b) und (c) zeigen. Der Vergleich der SERS-Aktivität mit der Lumineszenzverstärkung derselben Goldpartikel-Aggregate liefert also deutliche Hinweise darauf, dass sich die Plasmonenresonanz der Partikel-Aggregate in ähnlicher Weise verstärkend auf beide Prozesse auswirkt.

## 4.2 Inelastische Lichtstreuung an Goldspitzen

Sehr scharfe Goldspitzen, die, wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, durch elektrochemisches Ätzen eines Golddrahtes oder durch Bedampfen kommerziell erhältlicher Silizium-AFM-Spitzen erhalten wurden, weisen bei Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge ebenfalls Lumineszenz auf. Die Spitzen stellen aufgrund ihrer Abmessungen von wenigen 10 nm im

vordersten Teil ebenfalls Nanopartikel dar, die sich jedoch in ihrer Form und durch unterschiedliche Herstellungsmethoden deutlich von den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Edelmetall-Kolloiden unterscheiden. Lumineszenzuntersuchungen an den Goldspitzen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen sollen zeigen, inwieweit die Lumineszenz der Spitzen mit der Lumineszenz der Partikel-Aggregate vergleichbar ist. Dazu wurden Experimente mit Ein-Photonen-Anregung und Zwei-Photonen-Anregung durchgeführt.

### 4.2.1 Lumineszenz von Goldspitzen bei Ein-Photonen-Anregung

Die Lumineszenzuntersuchungen an scharfen Goldspitzen mit Ein-Photonen-Anregung erfolgten mit dem konfokalen Parabolspiegel-Mikroskop (vgl. Kap. 3.2.2) und sind in der experimentellen Durchführung vergleichbar mit den Messungen an den Kolloid-Aggregaten. Die zu untersuchende Goldspitze wurde mittels eines Probenhalters so auf dem Rastertisch des Mikroskops befestigt, dass sie in Richtung der optischen Achse auf den Parabolspiegel zeigt (s. Abb. 4.44). Anschließend wurde durch Rastern der Spitze in der fokalen Region des Parabolspiegels ein räumliches Abbild des von der Spitze zurückgestreuten Lichts erstellt, die Spitze in den Fokus positioniert und ein Lumineszenzspektrum aufgenommen. Zur Anregung der Lumineszenz stand Laserlicht der Wellenlängen  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$  und  $\lambda = 633 \text{ nm}$  zur Verfügung. Im Gegensatz zu den Kolloid-Proben weisen die Spitzen eine vertikale Ausdehnung von vielen Mikro- oder Millimetern entlang der optischen Achse ( $z$ -Richtung) auf, so dass nicht nur eine Probenebene existiert, sondern die Spitze in verschiedenen Ebenen senkrecht zur optischen Achse untersucht werden kann. Die Positionierung des äußersten Spitzenendes im Fokus ist nicht ganz einfach zu realisieren, da das von der Spitze zurückgestreute Licht kein Maximum durchläuft wie bei der Fokussierung auf eine ebene Probe. Statt dessen wird das detektierte Streulicht intensiver, wenn der Schaft der Spitze beleuchtet wird, da das Volumen an Gold im Fokus zunimmt. Aus diesem Grund wurden die Lumineszenzmessungen an den Goldspitzen wie folgt durchgeführt. Der Parabolspiegel wurde zu Beginn des Experiments so positioniert, dass der Fokus oberhalb der Goldspitze lag. Anschließend wurde der Parabolspiegel der Spitze in  $z$ -Schritten von etwa 200 nm angenähert und nach jedem Schritt ein konfokales Bild des elastisch gestreuten Anregungslichts und ein Spektrum der inelastischen Lumineszenz aufgenommen. Die Position des Parabolspiegels, bei der der Fokus das oberste Ende der Spitze beleuchtet, wird dadurch bestimmt, dass im konfokalen Streubild eine Intensitätsverteilung mit maximalem Kontrast zwischen dem Hauptmaximum der Intensität und den Nebenmaxima zu erkennen ist und im inelastischen

Streuspektrum eine detektierbare Lumineszenzintensität auftritt. Auf die Intensitätsverteilungen in den konfokalen Streubildern soll hier nicht weiter eingegangen werden, diese sind Gegenstand des Kapitels 4.3. Drei Beispiele für unterschiedliche Positionierungen des Parabolspiegels relativ zur Goldspitze und die zugehörigen konfokalen Abbildungen und Lumineszenzspektren sind in der folgenden Darstellung gezeigt.

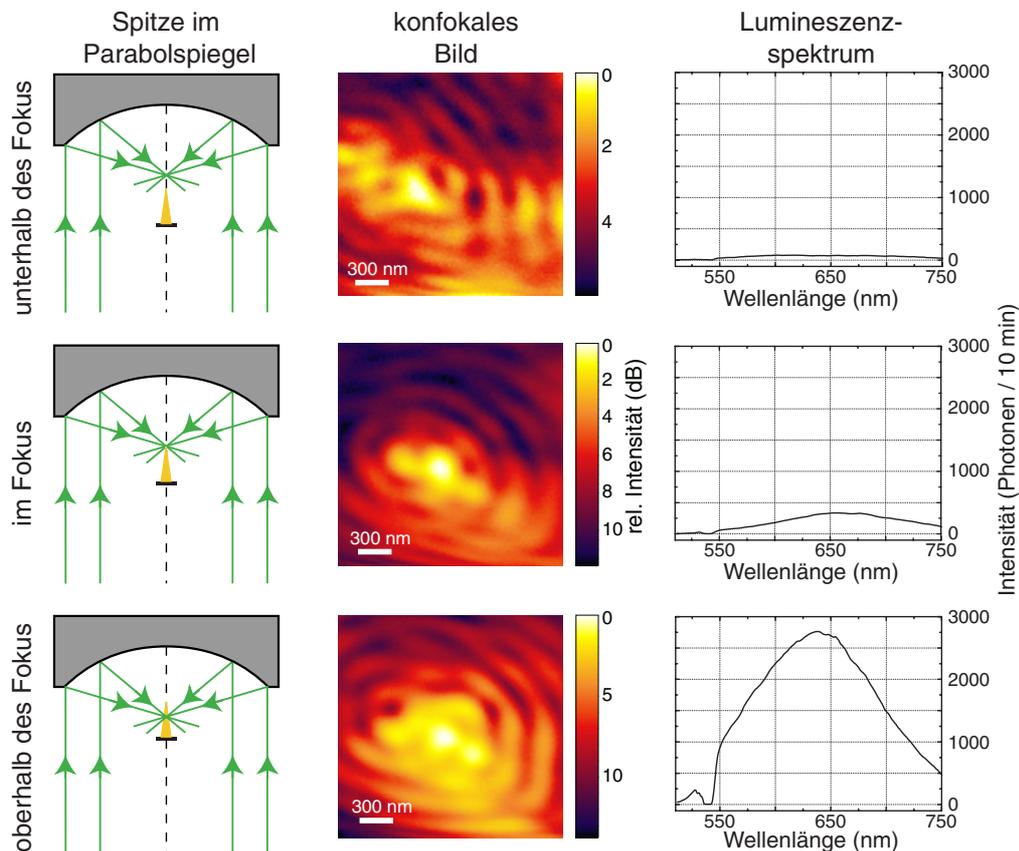


Abb. 4.44 Vergleich der konfokalen Bilder und Lumineszenzspektren einer Goldspitze bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und  $P = 4.6 \mu\text{W}$  für unterschiedliche Positionen der Spitze auf der optischen Achse des Parabolspiegels. Die konfokalen Abbildungen der elastisch gestreuten Anregungswellenlänge sind relativ zum Intensitätsmaximum logarithmisch skaliert.

Derartige Messreihen, bei denen der Parabolspiegel und somit der Fokus in kleinen Schritten von oben über das äußerste Ende der Spitze bis zum Schaft hinunter bewegt wird, wurden an einer geätzten Goldspitze und einer mit Gold bedampften Silizium-AFM-Spitze (vgl. Kap. 3.1.2) mit den Wellenlängen  $\lambda = 488$  nm,  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm durchgeführt. Da die Messreihen mit unterschiedlichen Wellenlängen nur nacheinander ausgeführt werden konnten, können die Spektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen erst im Nachhinein anhand der konfokalen Abbildungen annähernd derselben Position des Fokus auf der Spitze zugeordnet werden. Abb. 4.45 zeigt die Lumineszenzspektren einer elektrochemisch geätzten Goldspitze bei Anregung mit den drei verschiedenen Wellenlängen bei gleicher Anregungsleistung für unterschiedliche  $z$ -Positionen der Spitze im Fokus des Parabolspiegels.

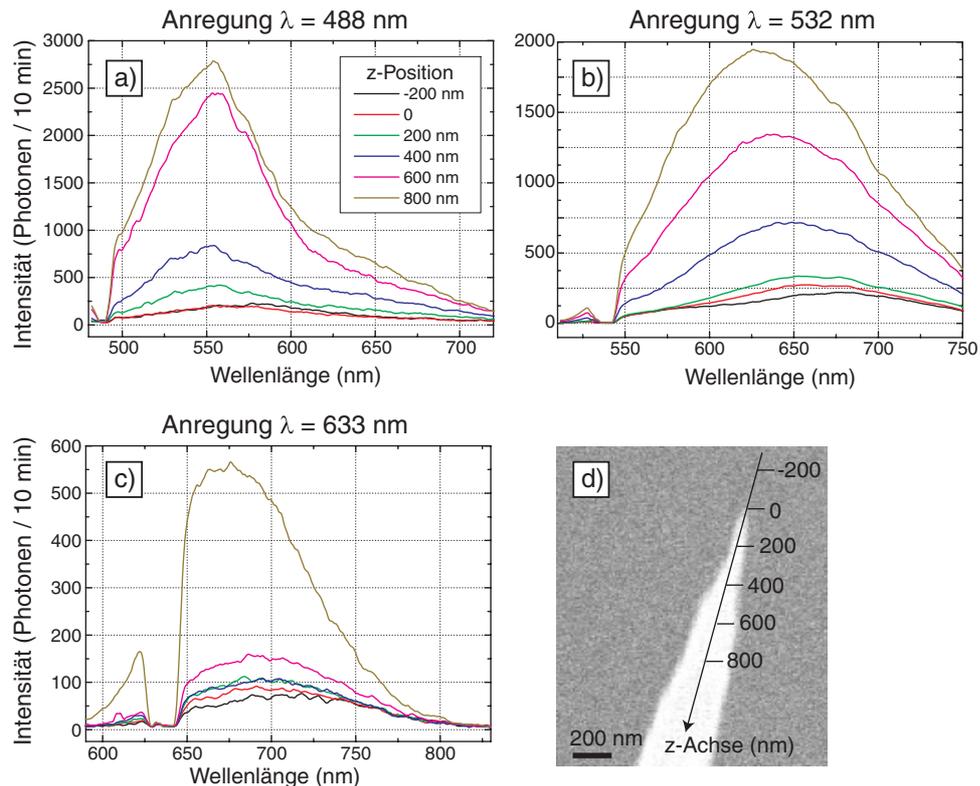


Abb. 4.45 Lumineszenzspektren einer elektrochemisch geätzten Goldspitze an unterschiedlichen  $z$ -Positionen bei Anregung mit (a)  $\lambda = 488$  nm, (b)  $\lambda = 532$  nm und (c)  $\lambda = 633$  nm und gleicher Anregungsleistung von  $P = 4.6 \mu\text{W}$ . (d) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Goldspitze mit den ungefähren Positionen auf der  $z$ -Achse, an denen die Spektren für die drei verschiedenen Wellenlängen gemessen wurden.

Bei allen Anregungswellenlängen nimmt die Lumineszenzintensität vom Spitzenende zum Schaft hin zu. Bei  $\lambda = 488$  nm und  $\lambda = 532$  nm ist diese Intensitätszunahme besonders deutlich ab  $z > 400$  nm zu sehen, da die Spitze an dieser Stelle breiter wird, wie die REM-Aufnahme in Abb. (d) zeigt, und somit das beleuchtete Volumen ansteigt. Die Ausdehnung des beleuchteten Volumens in  $z$ -Richtung ist mit etwa 500 nm [88] größer als die Schrittweite zwischen den einzelnen Spektren, so dass sich die Detektionsvolumina überlappen und auch schon bei  $z = -200$  nm der vorderste Teil der Spitze beleuchtet wird. Ähnlich wie bei den Lumineszenzspektren der Goldkolloide stellen die Spektren der Goldspitze bei längerwelliger Anregung weder bezüglich ihrer Intensität noch bezüglich ihrer Form einen Ausschnitt aus den Spektren bei kürzerwelliger Anregung dar. Diese Unterschiede sind besonders deutlich zwischen den Anregungen mit  $\lambda = 488$  nm und  $\lambda = 532$  nm zu erkennen. Bereits die Lumineszenzmaxima bei Anregung mit  $\lambda = 488$  nm sind gegenüber dem Kontinuum (vgl. Abb. 4.32) um etwa 30 - 40 nm bathochrom verschoben. Obwohl die Anregungswellenlänge  $\lambda = 532$  nm unterhalb des Lumineszenzmaximums bei blauer Anregung  $\lambda_{\text{max},488} \approx 555$  nm liegt, sind die Maxima der Spektren bei grüner Anregung sehr weit bathochrom um etwa 80 nm verschoben. Dies verdeutlicht die folgende Abbildung, in der die Spektren derselben

$z$ -Position der Spitze für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen zusammengestellt sind. Dabei werden auch die Intensitätsunterschiede der Lumineszenz zwischen blauer, grüner und roter Anregung offensichtlich.

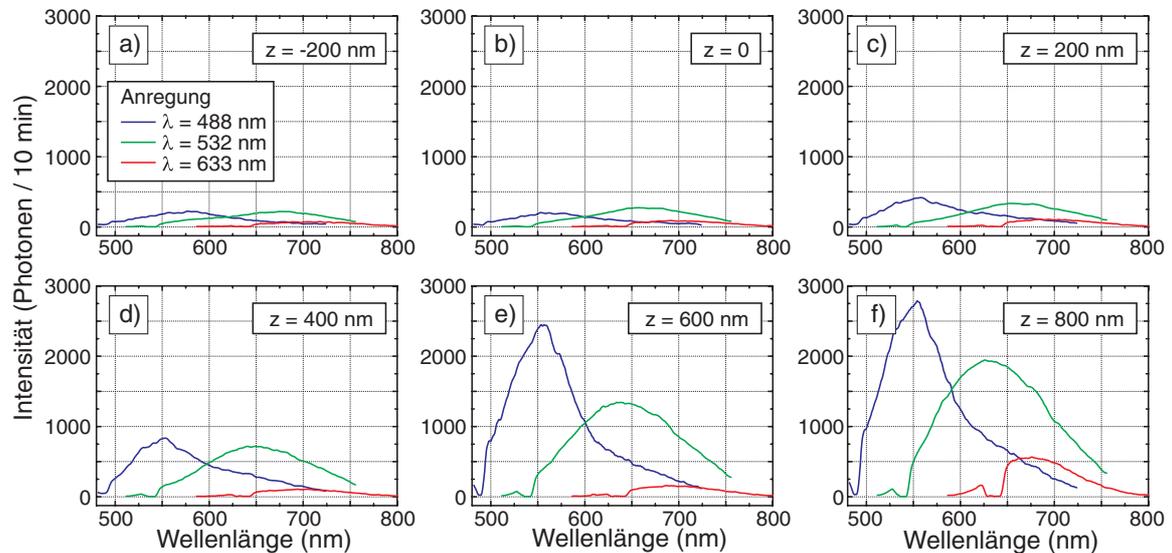


Abb. 4.46 Vergleich der Lumineszenzspektren bei annähernd derselben  $z$ -Position der Spitze für die drei Anregungswellenlängen  $\lambda = 488$  nm,  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm bei gleicher Anregungsleistung  $P = 4.6 \mu\text{W}$  für (a) – (f) unterschiedliche  $z$ -Werte.

Bei allen dargestellten  $z$ -Positionen zwischen  $z = -200$  nm und  $z = 800$  nm ist die Lumineszenzintensität bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm trotz der geringeren Absorptionsrate als bei Anregung mit  $\lambda = 488$  nm (vgl. Abb. 4.21) im Spektralbereich  $\lambda \geq 600$  nm für die grüne Anregung deutlich höher. Dieser Effekt ist am äußersten Ende der Spitze bei  $z \approx 0$  am stärksten. Die Spektren bei roter Anregung stellen sowohl in ihrer Form als auch in ihrer Intensität im Wesentlichen eine Verlängerung der Spektren bei blauer Anregung dar und sind erheblich schwächer als die Spektren bei grüner Anregung. Eine Abschätzung der Lumineszenzquantenausbeuten mit Hilfe der Detektionseffizienz des verwendeten optischen Aufbaus aus der Anzahl detektierter Photonen ergibt für die Anregung mit  $\lambda = 488$  nm und  $\lambda = 532$  nm Werte, die mit  $10^{-8}$  etwa zwei Größenordnungen über der Quantenausbeute für das Kontinuum [110] liegen. Diese Erhöhung der Quantenausbeute sowie die Form der Lumineszenzspektren, die gegenüber dem Kontinuum bathochrom verschoben sind, weisen darauf hin, dass auch bei den Goldspitzen Lumineszenzverstärkung durch Anregung von Plasmonenresonanzen stattfindet. Allerdings ist im Vergleich zu den untersuchten Goldpartikel-Aggregaten die Verstärkung im kürzerwelligen Spektralbereich zwischen 550 und 650 nm am größten, wohingegen die Goldkolloid-Aggregate die höchste Lumineszenzverstärkung zwischen 650 und 750 nm entsprechend der Lage der longitudinalen Plasmonenresonanzbande aufweisen (vgl. Kap. 4.1.2.2). Eine genauere Betrachtung der Lumineszenz-

spektren der Goldspitze in Abb. 4.45 und Abb. 4.46 zeigt jedoch, dass sich in Abhängigkeit von der  $z$ -Position des Anregungsfokus auf der Spitze nicht nur die Intensität ändert, sondern auch die Lage der Lumineszenzmaxima. Diese wandern für alle drei Anregungswellenlängen mit zunehmendem Abstand vom äußersten Spitzenende zu kürzeren Wellenlängen, um dann einen konstanten Wert anzunehmen, wie die folgende Abbildung verdeutlicht.

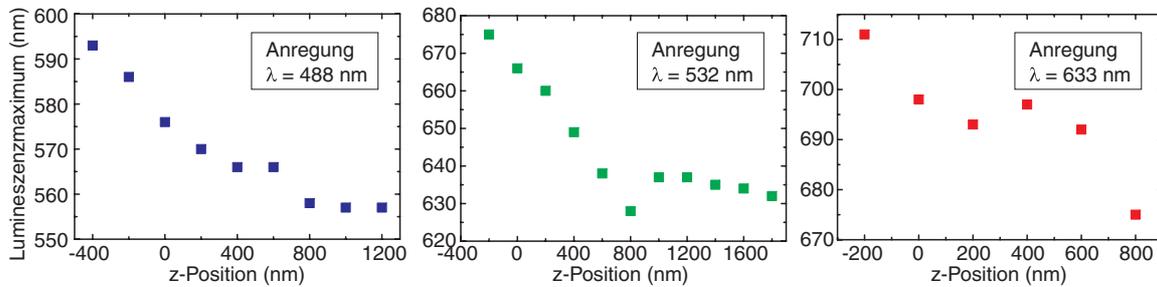


Abb. 4.47 Verschiebung der Lumineszenzmaxima einer Goldspitze in Abhängigkeit von der  $z$ -Position der Spitze für die Anregungswellenlängen  $\lambda = 488$  nm,  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm.

Von der  $z$ -Position ausgehend, an der der Fokus dicht oberhalb der Spitze liegt, bis zu einer  $z$ -Position von etwa 800 nm unterhalb des Spitzenendes verschiebt sich das Lumineszenzmaximum für alle drei Anregungswellenlängen um etwa 40 nm hypsochrom und bleibt für  $z > 800$  nm nahezu konstant, wie die Messreihen bei Anregung mit  $\lambda = 488$  nm und  $\lambda = 532$  nm zeigen. Die REM-Aufnahme der untersuchten Goldspitze in Abb. 4.45 (d) zeigt, dass sich die Form der Spitze für  $z > 800$  nm und somit das beleuchtete Volumen nicht mehr wesentlich verändert. Im obersten Bereich der Spitze zwischen  $z = 0$  und  $z = 800$  nm ändert sich die Spitzengeometrie dagegen sehr stark, da der Durchmesser senkrecht zur Spitzenachse von etwa 50 nm auf 250 nm zunimmt. Da die Form und Größe der Edelmetall-Nanopartikel die Lage und Intensität der Plasmonenresonanz stark beeinflussen, wie in Kap. 2.2 beschrieben wurde, verändert sich das Resonanzverhalten der Goldspitze entlang der  $z$ -Achse, was sich ebenso wie bei den Kolloid-Aggregaten in einer Veränderung der Lumineszenzspektren widerspiegelt. Bei den Partikel-Aggregaten konnte die verstärkende Resonanz den longitudinalen Plasmonenmoden der Aggregate zugeordnet werden. Bei den Goldspitzen ist diese Zuordnung der Resonanz zu einer Raumrichtung – entlang der Spitzenachse in  $z$ -Richtung oder senkrecht zur Spitzenachse in  $x$ - und  $y$ -Richtung – mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig möglich. Einerseits ist für längliche Goldnanopartikel wie Ellipsoide [13] und Nanostäbchen [109] bekannt, dass die Intensität der longitudinalen Plasmonenresonanz sowie die Feldverstärkung an den Partikelenden aufgrund des Blitzableiter-Effekts mit zunehmendem Aspektverhältnis stark ansteigt und die spektrale Lage der Resonanz bathochrom bis ins nahe Infrarot verschoben wird (vgl. Abb. 4.7). Andererseits kann eine scharfe Goldspitze nur bis zu einem gewissen Grad als länglicher Nanopartikel betrachtet

werden, da die Ausdehnung entlang der  $z$ -Achse unendlich ist, was aufgrund von Retardierungseffekten zu einer starken Dämpfung der longitudinalen Plasmonenresonanz und somit zu einer geringen Feldverstärkung führt [101]. Aus diesem Grund ist nicht zu erwarten, dass die Lumineszenzverstärkung hauptsächlich durch Plasmonenresonanz entlang der Partikelachse hervorgerufen wird. Diese Annahme wird gestützt durch das in der folgenden Abbildung dargestellte Lumineszenz-Experiment an einem sehr großen Goldkolloid-Aggregat.

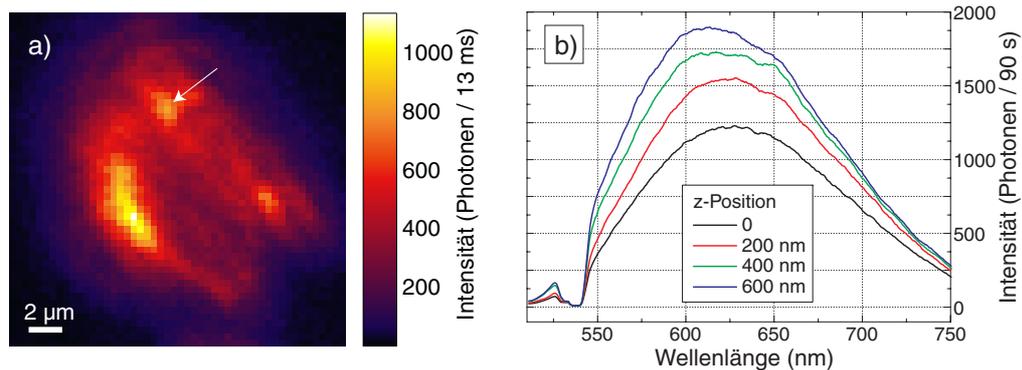


Abb. 4.48 a) Konfokales Lumineszenzbild eines sehr großen Goldkolloid-Aggregates mit mehreren „Spitzen“ bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und  $P = 17.5$   $\mu$ W. b) Lumineszenzspektren an der in (a) mit einem Pfeil gekennzeichneten Probenstelle für unterschiedliche Fokus-Positionen in  $z$ -Richtung (senkrecht zur Zeichenebene).

Anhand der konfokalen Lumineszenzbilder des großen Aggregats bei unterschiedlichen Fokuspositionen in  $z$ -Richtung (senkrecht zur Probenebene) wurde deutlich, dass das Aggregat keine gleichmäßige Höhe aufweist, sondern mehrere Erhebungen, die bei geringer Ausdehnung in  $x$ - und  $y$ -Richtung mit einer konusförmigen Spitze vergleichbar sind, allerdings mit einem wesentlich größeren Konuswinkel als bei der geätzten Goldspitze. An der in Abb. (a) mit einem Pfeil markierten „Spitze“ wurde das gleiche Experiment wie an der Goldspitze durchgeführt, indem der Fokus des Parabolspiegels in einzelnen  $z$ -Schritten von  $\Delta z \approx 200$  nm von oben nach unten über die Kolloid-„Spitze“ geführt wurde und in jeder  $z$ -Position ein Lumineszenzspektrum bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm aufgenommen wurde, wie in (b) dargestellt. Diese Lumineszenzspektren sind den Spektren der Goldspitze in Abb. 4.45 (b) bezüglich ihrer Lage, Form und Intensität sehr ähnlich. Auch die hypsochrome Verschiebung des Maximums mit zunehmendem  $z$ -Wert ist in beiden Fällen vorhanden. Da die Erhebung des Kolloid-Aggregats nicht als länglicher Nanopartikel angesehen werden kann, deutet das Lumineszenzverhalten darauf hin, dass die verstärkenden Plasmonenresonanzen nicht oder nur zu einem kleineren Teil der longitudinalen Mode in Richtung der  $z$ -Achse der Spitze zugewiesen werden kann. Dies ist jedoch noch kein eindeutiger Hinweis darauf, dass transversale Plasmonenmoden in  $x$ - und  $y$ -Richtung für die Lumineszenz-

verstärkung verantwortlich sind, da auch Rauigkeiten auf der Spitzenoberfläche, die durch den elektrochemischen Ätzprozess entstehen, zum Resonanzverhalten beitragen können. Dass der Einfluss der Goldoberfläche nicht unerheblich ist, belegen die Lumineszenzspektren einer pyramidalen Siliziumspitze, die mit einer etwa 30 nm dünnen Goldschicht bedampft ist.

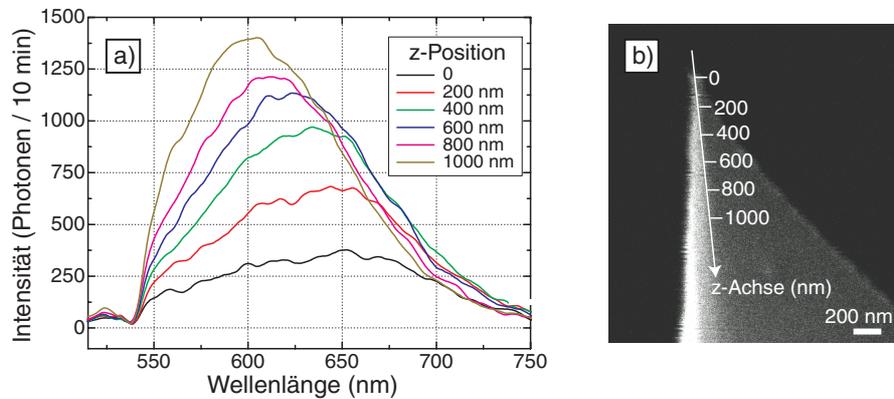


Abb. 4.49 (a) Lumineszenzspektren einer goldbedampften Siliziumspitze bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm und  $P = 4.6 \mu\text{W}$  an unterschiedlichen  $z$ -Positionen, (b) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Spitze mit den ungefähren Positionen auf der  $z$ -Achse, an denen die Spektren gemessen wurden.

Die Lumineszenzspektren der goldbedampften Siliziumspitze in Abb. (a) bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm zeigen einige Gemeinsamkeiten mit den Spektren der geätzten Goldspitzen, aber auch Unterschiede (vgl. Abb. 4.45 (b)). Bei  $z \approx 0$  sind die Spektren beider Spitzen bezüglich Form und Intensität sehr ähnlich. Auch die hypsochrome Verschiebung der Spektrenmaxima um etwa 50 nm bei Verschiebung der Fokusposition vom obersten Spitzenende um  $1 \mu\text{m}$  entlang der  $z$ -Achse ist bei beiden Spitzen zu beobachten. Allerdings klingt die Lumineszenzintensität der goldbeschichteten Siliziumspitze für  $z$ -Positionen  $z \geq 400$  nm im längerwelligen Spektralbereich ( $\lambda \geq 650$  nm) deutlich schneller ab als bei der geätzten Goldspitze, was sich in unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Spektren von etwa 100 nm für die bedampfte Spitze und 150 nm für die geätzte Spitze widerspiegelt. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Lumineszenzverhalten der geätzten Goldspitze sowohl aus Oberflächenbeiträgen besteht, die durch die Resonanzen der Oberflächenrauigkeiten verstärkt werden, als auch aus Volumenbeiträgen, die durch longitudinale und/oder transversale Plasmonenmoden verstärkt werden.

## 4.2.2 Lumineszenz von Goldspitzen bei Zwei-Photonen-Anregung

Die Lumineszenzuntersuchungen an einer goldbedampften scharfen Siliziumspitze mit Zwei-Photonen-Anregung wurden mit einem konfokalen Mikroskop mit Objektiv durchgeführt, das mit einem Kurzpuls-Lasersystem zur Anregung ausgestattet ist. Die Spitze wurde nach der

Positionierung im Fokus mit Laserpulsen der zeitlichen Halbwertsbreite von  $\Delta t \approx 200$  fs bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 780$  nm, einer Pulsrate von 250 kHz und einer mittleren Leistung von 650 mW bestrahlt. In diesem Fall wird die optimale Positionierung des Spitzenendes im Fokus dadurch bestimmt, dass ein maximales Signal der zweiten Harmonischen (SHG) auftritt. Da aufgrund des Blitzableiter-Effekts am Ende einer länglichen Nanostruktur die größte Feldverstärkung auftritt (vgl. Kap. 2.2.3), wirkt sich diese bei der Erzeugung der ersten Oberwelle in Folge der quadratischen Abhängigkeit von der anregenden elektrischen Feldstärke auch quadratisch auf die Intensität des SHG-Signals aus (s. Gl. (2.93)). Somit ist am äußersten Ende der goldbedampften Spitze ein deutlich stärkeres SHG-Signal zu erwarten als am Schaft der Spitze. Die Lumineszenzspektren der untersuchten Spitze bei Zwei-Photonen-Anregung sind für unterschiedliche mittlere Anregungsleistungen in der folgenden Abbildung dargestellt. Alle Spektren sind mit der Transmission des Kurzpassfilters BG38 korrigiert, das zur Unterdrückung der Anregungsstrahlung im Detektionsstrahlengang verwendet wurde.

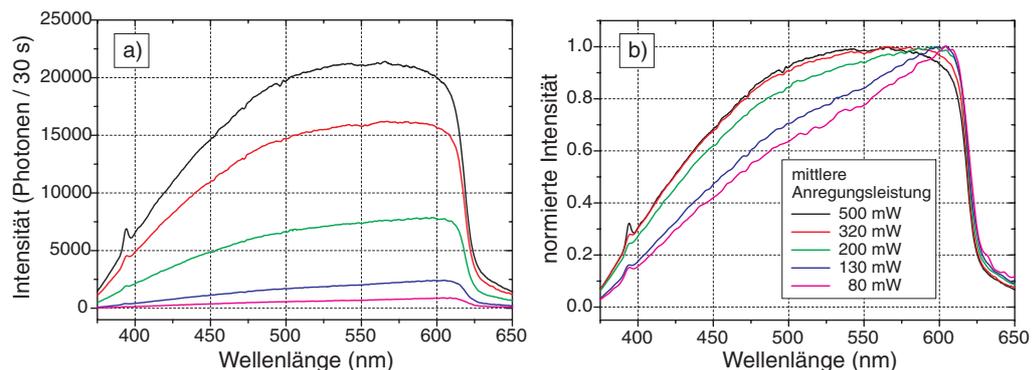


Abb. 4.50 (a) Absolute und (b) normierte Lumineszenzspektren einer goldbedampften Siliziumspitze bei Zwei-Photonen-Anregung mit der Wellenlänge  $\lambda = 780$  nm, einer Pulsdauer von  $\Delta t \approx 200$  fs, einer Pulsrate von 250 kHz und verschiedenen mittleren Anregungsleistungen.

Außer einem SHG-Signal bei  $\lambda \approx 390$  nm werden durch die Zwei-Photonen-Anregung Lumineszenzspektren erzeugt, die sich in Übereinstimmung mit der Theorie (s. Kap. 2.3.2) deutlich von den Spektren der Goldspitzen bei Ein-Photonen-Anregung unterscheiden. Aber auch in Abhängigkeit von der Anregungsleistung treten Unterschiede in der Form der Lumineszenzspektren auf, wie vor allem bei einem Vergleich der auf die Maximalintensitäten normierten Spektren (s. Abb. (b)) ersichtlich wird. Für die geringeren Anregungsleistungen bis  $P \leq 200$  mW steigt die Lumineszenzintensität im gesamten detektierten Spektralbereich von 350 nm bis etwa 610 nm kontinuierlich an. Die steile Intensitätsabnahme bei höheren Wellenlängen wird durch die Filterkante des verwendeten Kurzpassfilters verursacht. Über die Zunahme der Lumineszenzintensität mit der Wellenlänge bis hin zur Anregungswellenlänge

bei Mehr-Photonen-Anregung wurde in der Literatur bereits für raue Edelmetalloberflächen [15] und geätzte Goldspitzen [9] berichtet. Da die Lumineszenz bei Mehr-Photonen-Anregung beinahe ausschließlich durch die Beiträge der Oberflächenatome und nur unwesentlich durch die Beiträge der Volumenatome bestimmt wird (s. Gl. (2.94)), ist der Einfluss der Oberflächenplasmonen deutlich höher als bei der Ein-Photonen-Anregung. Deshalb wurde an glatten Edelmetalloberflächen bei Zwei-Photonen-Anregung auch keine nennenswerte Lumineszenz detektiert [15]. Das Resonanzverhalten einer rauen Edelmetalloberfläche kann, wie in Kap. 2.3.2 beschrieben wurde, durch eine Mittelung über die Plasmonenresonanzen vieler Hemisphäroide unterschiedlicher Größen und Aspektverhältnisse auf einer glatten Oberfläche sehr gut angenähert werden. Da die longitudinale Resonanz der Hemisphäroide mit steigendem Aspektverhältnis nicht nur bathochrom wandert, sondern auch eine deutliche Intensitätszunahme aufweist, ergibt sich mit steigender Wellenlänge eine kontinuierliche Zunahme der Resonanzintensität, die sich unmittelbar im Verlauf der Lumineszenzspektren widerspiegelt (vgl. Abb. 2.16). Für die höheren Anregungsleistungen mit  $P > 200$  mW verändert sich die Form der Lumineszenzspektren dahin gehend, dass die Intensität nicht mehr bis zur Filterkante ansteigt, sondern im Spektralbereich zwischen 550 und 600 nm ein Maximum aufweist, das sich mit zunehmender Anregungsleistung hypsochrom verschiebt. Zusätzlich ist ein steilerer Intensitätsanstieg im kurzwelligen Spektralbereich von 350 bis 550 nm zu beobachten, wodurch die Lumineszenzbande insgesamt verbreitert wird. Auch die Lumineszenzintensität zeigt bei den hohen Anregungsleistungen ( $P \geq 300$  mW) nicht mehr die erwartete quadratische Abhängigkeit von der Anregungsleistung, wie anhand der folgenden Auftragung ersichtlich wird.

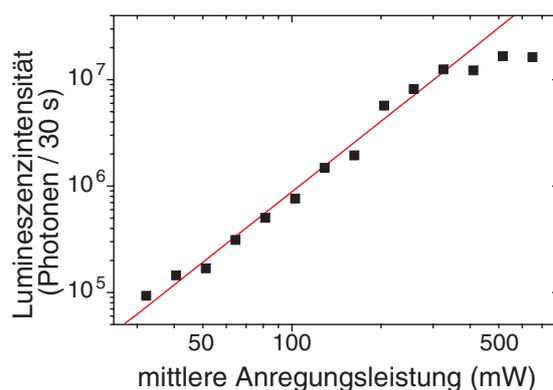


Abb. 4.51 Abhängigkeit der Lumineszenzintensität der goldbedampften Siliziumspitze bei Zwei-Photonen-Anregung von der Anregungsleistung. Bei doppelt-logarithmischer Darstellung können die Messdaten (■) mit einer Geraden der Steigung  $m = 2$  (—) angepasst werden, was die quadratische Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsleistung belegt.

Sowohl die Verbreiterung der Lumineszenzspektren als auch die verringerte Intensitätszunahme resultieren aus einer zunehmenden Störung des thermischen Gleichgewichts der angeregten Elektronen mit steigender Anregungsleistung. Durch die Aufheizung des Elektronengases wird der Verlauf der Fermikante unschärfer, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Elektron-Elektron-Streuung und Elektron-Phonon-Streuung erhöht wird [127, 128], wie die folgende schematische Darstellung veranschaulicht.

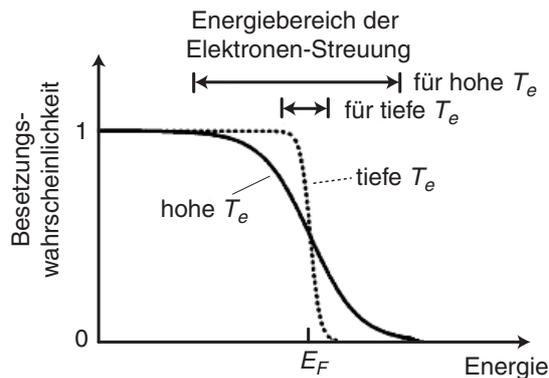


Abb. 4.52 Schematische Darstellung der Besetzungswahrscheinlichkeit in der Nähe der Fermikante für hohe und tiefe Temperaturen  $T_e$  des Elektronengases [127]. Dabei bedeuten tiefe  $T_e$ , dass sich die angeregten Elektronen im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden.

Die erhöhte Streurrate der angeregten Elektronen in der Nähe der Fermikante führt zu einer größeren Dämpfung der Oberflächenplasmonen, die nicht nur die Resonanzintensität im Maximum der Resonanzbande verringert, sondern auch die Intensität in den Flanken der Resonanzbande leicht erhöht, so dass die Linienbreite der Plasmonenresonanz um bis zu 30 % ansteigt [127]. Bei den Lumineszenzspektren der untersuchten goldbedampften Spitze (s. Abb. 4.50) bewirkt die mit der Anregungsleistung zunehmende Plasmonendämpfung eine Verbreiterung der Spektren und zusätzlich eine Verschiebung der Spektrenmaxima in den kürzerwelligen Spektralbereich. Diese Verschiebung deutet darauf hin, dass die zunehmende Dämpfung einen stärkeren Intensitätsverlust im langwelligen Spektralbereich, in dem die Plasmonenresonanz am höchsten ist, verursacht als bei kürzeren Wellenlängen.

Somit wird deutlich, dass die Messung der Lumineszenzspektren von Edelmetall-Nanostrukturen mit Zwei-Photonen-Anregung eine geeignete Methode zur Ermittlung der Resonanzeigenschaften der untersuchten Strukturen darstellt, wohingegen bei Ein-Photonen-Anregung aufgrund der Volumenbeiträge auch Lumineszenz erzeugt wird, wenn keine Plasmonenresonanz angeregt wird.

### 4.3 Abtastung der elektrischen Feldstärkeverteilung im fokalen Bereich des Parabolspiegels durch elastische Lichtstreuung an einer Goldspitze

Die elastische Lichtstreuung an einer Goldspitze soll nun zur Abtastung der elektrischen Feldstärkeverteilung in der fokalen Region des Parabolspiegelmikroskops benutzt werden. Aufgrund der hohen numerischen Apertur des verwendeten Parabolspiegels von  $NA = 0.998$  werden bei der Fokussierung eines parallelen Lichtbündels mit einer räumlich homogenen Polarisation, wie z. B. linearer oder zirkularer Polarisation, im fokalen Bereich des Spiegels sowohl transversale als auch longitudinale elektrische Feldkomponenten erzeugt [88]. Die transversalen Komponenten sind senkrecht zur optischen Achse des Parabolspiegels in  $x$ - und  $y$ -Richtung orientiert, die longitudinalen Komponenten liegen in Richtung der optischen Achse ( $z$ -Richtung). Sollen ausschließlich longitudinale elektrische Feldkomponenten wie im Fall der aperturlosen optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie [100, 101] oder ausschließlich transversale Komponenten für Dunkelfeld-Beleuchtungsmethoden [175] erzeugt werden, sind Lichtbündel mit den räumlich inhomogenen radialen und azimuthalen Polarisationen, auf die in Kap. 4.3.3 im Detail eingegangen wird, sehr gut geeignet [117, 119]. Um zu überprüfen, wie sich die Intensitäts- und Polarisationsverteilungen in der fokalen Region des Parabolspiegels für die unterschiedlichen Polarisationen des in den Spiegel eingestrahlt Lichtbündels verhalten, wird das an einer scharfen Goldspitze elastisch gestreute Licht im fokalen Bereich des Spiegels räumlich aufgelöst detektiert und mit Berechnungen der Feldstärkeverteilung (s. Kap. 3.3) verglichen.

Die experimentelle Durchführung erfolgte mit der in Abb. 3.5 (c) dargestellten elektrochemisch geätzten Goldspitze, die, wie in Abb. 4.44 skizziert, so auf dem Rastertisch des konfokalen Mikroskops befestigt ist, dass sie entlang der optischen Achse auf den Parabolspiegel hin zeigt. Aufgrund des geringeren Konuswinkels sind die geätzten Goldspitzen für dieses Experiment besser geeignet als die goldbedampften Siliziumspitzen, da die Streuung am Schaft der Spitze, die in Folge der Ausdehnung des Fokus entlang der optischen Achse in der Größenordnung der eingestrahlt Lichtwellenlänge [88] nicht nur am äußersten Ende beleuchtet wird, das Untergrundsignal in den konfokalen Abbildungen erheblich anhebt. Außerdem wirkt sich die Streuung an den Kanten der bedampften pyramidalen Siliziumspitzen (vgl. Abb. 3.6) zusätzlich störend auf die gemessenen Intensitätsverteilungen aus. Zur Aufnahme der Intensitätsverteilung des an der Goldspitze gestreuten Lichts wurde die Spitze im Fokus des Parabolspiegels positioniert, ein in den Parabolspiegel einfallendes paralleles Lichtbündel der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm und der gewählten Polarisation auf die Spitze

fokussiert, und die Spitze in der  $x$ - $y$ -Ebene in einem Bereich von  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  in Schritten von etwa 40 nm durch die fokale Region gerastert. An jedem Punkt wurde das Streulicht der Spitze ohne Filterung auf die Avalanche-Photodiode abgebildet und dessen Intensität detektiert. Zur Untersuchung der Polarisations-eigenschaften der gemessenen Streulichtverteilung wurde ein drehbarer Analysator in den parallelen Detektionsstrahlengang eingesetzt (vgl. Abb. 3.8). Um das äußerste Spitzenende in  $z$ -Richtung exakt in der fokalen Ebene zu platzieren, wurden ebenso wie bei der spektralen Charakterisierung der Spitze Messreihen entlang der optischen Achse durchgeführt. Zu Beginn der Messreihe wurde der Parabolspiegel so positioniert, dass die fokale Ebene oberhalb der Spitze lag, anschließend wurde der Parabolspiegel der Spitze in  $z$ -Schritten von etwa 150 nm angenähert und nach jedem Schritt ein konfokales Bild der gestreuten Intensitätsverteilung aufgenommen (vgl. Abb. 4.44). Da die Intensität des detektierten Streulichts am äußersten Ende der Goldspitze kein Maximum durchläuft, sondern am Schaft der Spitze weiter zunimmt, wird die  $z$ -Position als fokale Ebene festgelegt, in der der Kontrast zwischen dem Hauptmaximum und den Nebenmaxima in der gemessenen Intensitätsverteilung am größten ist.

Um die gemessenen Streulichtverteilungen bei den unterschiedlichen Eingangspolarisationen richtig bewerten und mit den berechneten Feldstärkeverteilungen vergleichen zu können, muss bekannt sein, ob die verwendete Goldspitze elektrische Feldkomponenten senkrecht zur optischen Achse (in  $x$ - und  $y$ -Richtung) und parallel zur optischen Achse (in  $z$ -Richtung) in gleichem Maße streut. Die Ergebnisse der spektralen Untersuchungen an den Goldspitzen im vorhergehenden Kapitel weisen darauf hin, dass in der verwendeten Spitze weder transversale noch longitudinale Plasmonenresonanzen bevorzugt angeregt werden und somit weder transversale noch longitudinale elektrische Feldkomponenten besonders verstärkt werden. Darüber hinaus liegt die Anregungswellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  nicht in dem Spektralbereich, in dem deutliche Verstärkung der Lumineszenz durch Plasmonenresonanz beobachtet wurde (vgl. Abb. 4.46). Messungen der Streulichtintensität bei Beleuchtung der Spitze mit elektrischen Feldkomponenten, die ausschließlich in der  $x$ - $y$ -Ebene lagen (bei azimuthaler Polarisation), und mit Feldkomponenten, die nur entlang der  $z$ -Achse orientiert waren (bei radialer Polarisation), ergaben eine Streueffizienz für elektrische Feldkomponenten entlang der Spitzenachse ( $z$ -Richtung), die etwa um den Faktor 2 höher ist als die Streueffizienz für Feldkomponenten in der  $x$ - $y$ -Ebene. Dieser geringfügige Unterschied sollte sich jedoch nur dann in den experimentellen Daten bemerkbar machen, wenn die elektrischen Feldkomponenten entlang der optischen Achse und senkrecht zur optischen Achse in der fokalen Region von vergleichbarer Intensität sind. Dies trifft nur auf die in Kap. 4.3.2 vorgestellten

Hermite-Gauß-Moden (1,0) und (0,1) zu und wird deshalb im Rahmen dieses Kapitels noch mal diskutiert.

Experimentelle Untersuchungen zu den elektrischen Feldstärkeverteilungen in der fokalen Region des Parabolspiegels wurden mit einfallenden parallelen Lichtbündeln linearer, radialer und azimuthaler Polarisation und mit den Hermite-Gauß-Moden (0,1) und (1,0) durchgeführt. Die Ergebnisse der gemessenen Intensitäts- und Polarisationsverteilungen sollen in den folgenden Kapiteln zusammen mit berechneten Feldstärkeverteilungen vorgestellt werden und sind in [25] publiziert.

### 4.3.1 Elektrische Feldstärkeverteilung bei linearer Polarisation

Bei der Einstrahlung eines linear polarisierten parallelen Lichtbündels in den Parabolspiegel ist die Intensitätsverteilung, die durch Fokussierung der ebenen Welle in der fokalen Region des Spiegels entsteht, nicht nur abhängig von der Orientierung der linearen Polarisation, sondern auch vom Intensitätsprofil des einfallenden Lichtbündels. Dessen Strahldurchmesser, der durch eine Aperturblende im parallelen Beleuchtungsstrahl bestimmt wird, beträgt bei den im Folgenden vorgestellten Experimenten  $d = 16$  mm, was einer numerischen Apertur von  $NA = 0.993$  entspricht, so dass die maximale Apertur des Parabolspiegels von  $NA = 0.998$  beinahe vollständig ausgeleuchtet wird. Das Intensitätsprofil des Lichtbündels ist gaußförmig mit einem Strahltaillenradius  $w_0 = 6.6$  mm. Dieser Wert ist abhängig von der verwendeten Strahlaufweitungslinse (vgl. Abb. 3.8) und gibt an, in welchem Abstand von der optischen Achse die Maximalintensität um den Faktor  $1/e$  abgeklungen ist. Aufgrund eines Lochs im Zentrum des Parabolspiegels mit einem Durchmesser von 3 mm (vgl. Abb. 4.65 (e)) und der Spitzenhalterung auf dem Rastertisch, die ebenfalls einen Durchmesser von 3 mm aufweist, wird der innerste Teil des Gaußstrahls abgeschattet. Mit diesen Parametern wurden auch die Berechnungen der elektrischen Feldstärkeverteilung im fokalen Bereich durchgeführt. Den gemessenen Intensitätsverteilungen werden berechnete Intensitätsverteilungen gegenübergestellt, die proportional zum Quadrat des Betrags der elektrischen Feldstärke  $|E|^2$  sind. Alle im Rahmen des Kapitels 4.3 vorgestellten gemessenen und berechneten Intensitätsverteilungen sind auf das Maximum der Intensität normiert und logarithmisch in der relativen Maßeinheit Dezibel (dB) skaliert. Dabei entspricht eine Differenz von -3 dB einer Intensitätsabnahme um den Faktor 2. Die Skalierung der Falschfarbendarstellung ist so gewählt, dass benachbarte Farbwerte eine Intensitätszunahme bzw. -abnahme um den Faktor  $\sqrt{2}$

wiedergeben. In allen dargestellten Intensitätsverteilungen wurde ein  $x$ - $y$ -Bereich der Größe  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  untersucht.

Die folgende Abbildung zeigt die gemessenen Intensitätsverteilungen des von der Goldspitze gestreuten Lichts in der fokalen Region des Parabolspiegels bei linearer Polarisation der eingestrahlten ebenen Welle in  $x$ - und  $y$ -Richtung zusammen mit den korrespondierenden berechneten Feldstärkeverteilungen.

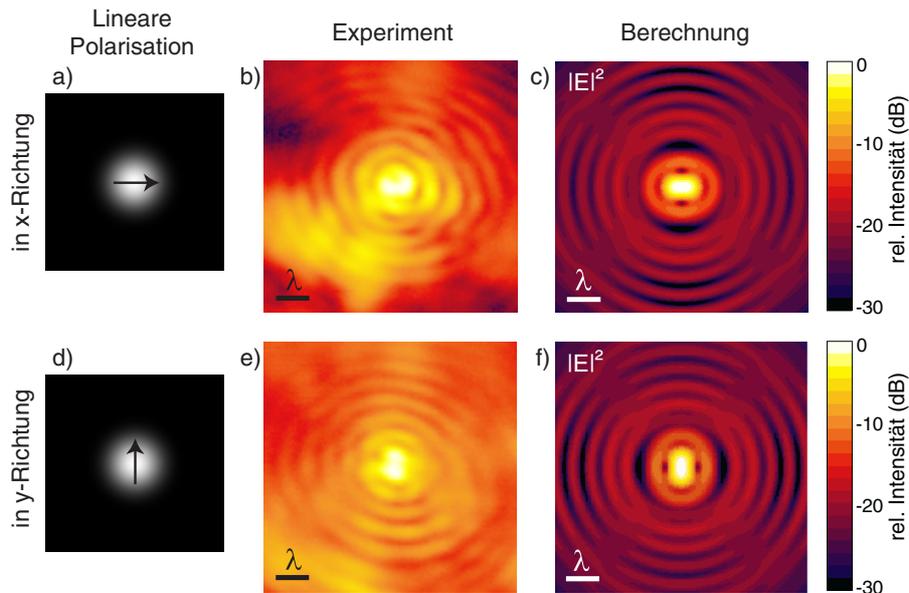


Abb. 4.53 Gemessene und berechnete Intensitätsverteilungen in der fokalen Ebene des Parabolspiegels bei linearer Polarisation des einfallenden Lichtbündels in  $x$ - und  $y$ -Richtung. (a) und (d) Schematische Darstellung der Polarisation und des gaußförmigen Intensitätsprofils der einfallenden Lichtwelle, (b) und (e) gemessene Intensitätsverteilungen für die beiden aufeinander senkrecht stehenden Polarisationsrichtungen, (c) und (f) berechnete Intensitätsverteilungen. Die Länge des Skalierungsbalkens in (b), (c), (e) und (f) entspricht der eingestrahlten Wellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Der Vergleich der gemessenen und berechneten Resultate zeigt, dass der Kontrast zwischen Maxima und Minima in den experimentell bestimmten Intensitätsverteilungen wesentlich geringer ist als in den theoretischen. Die Intensitätsdifferenzen zwischen dem Hauptmaximum und den Nebenmaxima sind in den gemessenen Daten ebenfalls geringer ausgeprägt als in den berechneten Daten. Beim Vergleich der gemessenen Streulichtverteilungen mit den theoretischen Verteilungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Berechnungen die Intensitätsverteilungen genau in der fokalen Ebene darstellen, wohingegen das gemessene Streulicht nicht nur in einer Ebene senkrecht zur optischen Achse am äußersten Spitzenende erzeugt wird, sondern aufgrund der Ausdehnung des Fokus in  $z$ -Richtung [88] auch am Schaft der Spitze Lichtstreuung stattfindet. Trotzdem erhält man eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Intensitätsverteilungen, was auf die Lichtsammelcharakteristik des konfokalen Aufbaus zurückzuführen ist. Dies bedeutet, dass

die Sammeleffizienz für das Streulicht in der fokalen Ebene des Parabolspiegels deutlich größer ist als außerhalb dieser Ebene, allerdings erhöht die Streuung am Schaft der Goldspitze das Untergrundsignal erheblich. Weitere Ursachen für den erhöhten Untergrund in den experimentellen Daten sind die Abmessungen der Goldspitze (vgl. Abb. 3.5 (d)) in  $x$ - und  $y$ -Richtung, die gegenüber der Lichtwellenlänge nicht vernachlässigbar sind und somit das Auflösungsvermögen begrenzen, und Abweichungen in der Form des Parabolspiegels von einer idealen Parabel, die nicht rotationssymmetrisch sind und deshalb in den berechneten Verteilungen nicht berücksichtigt werden (vgl. Kap. 3.3).

Die Berechnungen der Intensitätsverteilungen für linear polarisiertes Licht in  $x$ - und  $y$ -Richtung (s. Abb. 4.53 (c) und (f)) verdeutlichen, dass der Durchmesser der Airy-Scheibe in Richtung der eingestrahltten Polarisation erheblich größer ist als senkrecht zur Polarisationsrichtung. Diese längliche Form des Hauptmaximums findet sich in den beiden gemessenen Intensitätsverteilungen (s. Abb. 4.53 (b) und (e)) wieder, allerdings ist die Ausdehnung entlang der Polarisationsrichtung in (e) geringer als in (b). Insgesamt erscheinen die beiden gemessenen Intensitätsverteilungen bei einem qualitativen Vergleich mit den berechneten Verteilungen in  $y$ -Richtung etwas gestaucht. Quantitative Auswertungen der experimentellen und theoretischen Daten ergeben übereinstimmend für alle in Kap. 4.3 untersuchten Polarisierungen, dass die horizontalen Querschnitte (in  $x$ -Richtung) durch die gemessenen und die berechneten Intensitätsverteilungen gut in der räumlichen Abfolge der Maxima und Minima übereinstimmen, wohingegen in den vertikalen Querschnitten der Abstand der gemessenen Maxima und Minima etwa um den Faktor 1.2 größer ist als in den berechneten Verteilungen. Diese Abweichung wird durch die Bewegung des Rastertisches, der aus piezoelektrischen Röhren aufgebaut ist [89], verursacht, da die Rastergeschwindigkeit in  $y$ -Richtung deutlich langsamer ist als in  $x$ -Richtung. Aufgrund von Kriech-Effekten der piezoelektrischen Röhren in Richtung der langsamen Rastergeschwindigkeit ist die zurückgelegte Strecke in  $y$ -Richtung größer als in  $x$ -Richtung. Dieser Effekt ist offensichtlich durch die Kalibrierung des Rastertisches nur unvollständig korrigiert. Aus diesem Grund sind alle im Folgenden präsentierten *vertikalen* Querschnitte durch die gemessenen Intensitätsverteilungen um den Faktor 1.2 gestreckt.

Horizontale und vertikale Querschnitte durch die Maxima der gemessenen Streulichtverteilungen bei linearer Polarisation (s. Abb. 4.53 (b) und (e)) sind den korrespondierenden berechneten Intensitätsprofilen in Abb. 4.54 gegenüber gestellt. Da die berechneten Verteilungen bei Polarisation in  $x$ -Richtung und in  $y$ -Richtung (s. Abb. 4.53 (c) und (f)) durch Spiegelung an der Bilddiagonalen ineinander überführt werden können, sollten der horizontale

Querschnitt bei Polarisation in  $x$ -Richtung und der vertikale Querschnitt bei Polarisation in  $y$ -Richtung gleich sein, ebenso wie die beiden dazu senkrechten Querschnitte. Inwieweit diese Übereinstimmungen in den experimentellen Daten vorhanden sind, zeigt die folgende Abbildung.

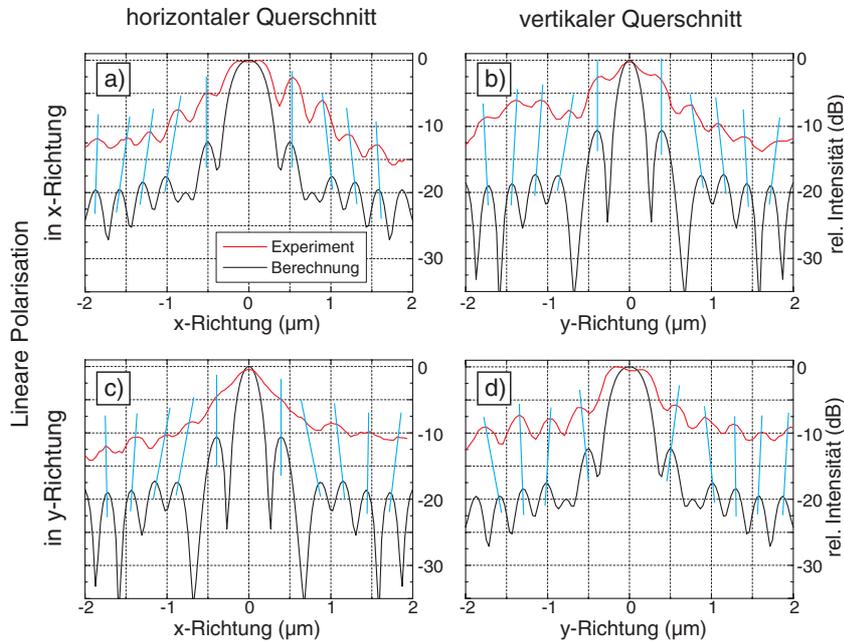


Abb. 4.54 Horizontale und vertikale Querschnitte durch die Maxima der gemessenen (—) und berechneten (—) Intensitätsverteilungen bei linearer Polarisation der eingestrahlten Lichtwelle. (a) Horizontale und (b) vertikale Querschnitte durch die Maxima der Abb. 4.53 (b) und (c) bei linearer Polarisation in  $x$ -Richtung, (c) Horizontale und (d) vertikale Querschnitte durch die Maxima der Abb. 4.53 (e) und (f) bei linearer Polarisation in  $y$ -Richtung. Die vertikalen Hilfsstriche (—) dienen der einfacheren Zuordnung zwischen gemessenen und berechneten Nebenmaxima.

Ein Vergleich der gemessenen Intensitätsprofile in Richtung der eingestrahlten Polarisation (Abb. (a) und (d)) zeigt, dass in beiden Fällen die Lage des Hauptmaximums und der ersten Nebenmaxima bei  $x,y \approx \pm 0.5 \mu\text{m}$  gut mit dem berechneten Profil übereinstimmt. Das berechnete zweite Nebenmaximum bei  $x,y \approx \pm 0.77 \mu\text{m}$  kann in den Messungen aufgrund der begrenzten Auflösung nicht nachgewiesen werden. Die weiteren berechneten Nebenmaxima sind jedoch wieder in den experimentellen Daten erkennbar, wenn auch teilweise geringe Verschiebungen bis etwa 200 nm zwischen gemessenen und theoretischen Positionen der Nebenmaxima vorliegen. Auch in den Querschnitten senkrecht zur eingestrahlten Polarisation (b) und (c) findet man die berechnete Abfolge von Maxima und Minima in den experimentellen Daten wieder, allerdings ist der gemessene Kontrast zwischen Maxima und Minima vor allem in Abb. (c) sehr gering. Die Abmessungen der Airy-Scheibe in horizontaler und vertikaler Richtung, die durch Anpassung von Gaußfunktionen an die Hauptmaxima der gemessenen Intensitätsprofile (a), (b) und (d) ermittelt wurden, liegen mit  $FWHM =$

( $0.49 \pm 0.02$ )  $\mu\text{m}$  in Richtung der Anregungspolarisation (Abb. (a) und (d)) etwa 30 % über dem theoretischen Wert von  $0.36 \mu\text{m}$  und mit  $FWHM = (0.25 \pm 0.01) \mu\text{m}$  senkrecht zur Anregungspolarisation (Abb. (b)) etwa 14 % über dem berechneten Wert von  $0.22 \mu\text{m}$ .

Des Weiteren wurden die von der Goldspitze gestreuten Intensitätsverteilungen mit einem Analysator im parallelen Strahlengang vor der Photodiode detektiert, um zu überprüfen, inwieweit die Polarisationsverteilung im fokalen Bereich des Parabolspiegels bei den durchgeführten Streuexperimenten erhalten bleibt. Wie bereits erwähnt, treten aufgrund der hohen numerischen Apertur des Parabolspiegels bei der Fokussierung eines parallelen linear polarisierten Lichtbündels nicht nur transversale elektrische Feldkomponenten in der  $x$ - $y$ -Ebene auf, sondern auch longitudinale Komponenten entlang der optischen Achse in  $z$ -Richtung. Eine Zerlegung der berechneten Intensitätsverteilung bei linearer Polarisation in  $x$ -Richtung (vgl. Abb. 4.53 (c)) in die drei Komponenten  $|E_x|^2$ ,  $|E_y|^2$  und  $|E_z|^2$  ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

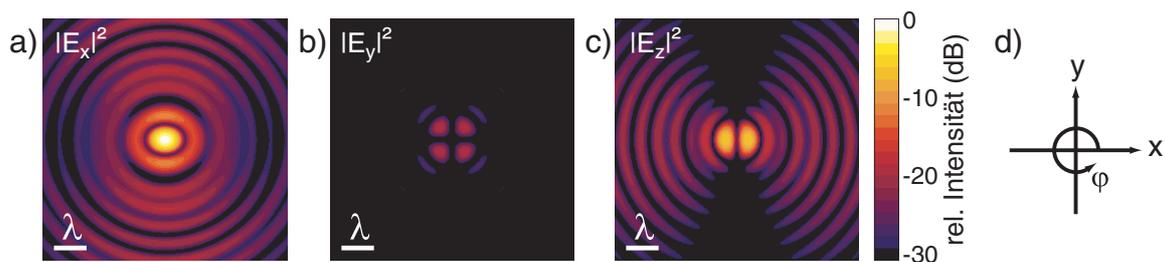


Abb. 4.55 Berechnete Intensitätsverteilungen in der fokalen Ebene des Parabolspiegels bei Zerlegung in die drei Komponenten  $|E_x|^2$ ,  $|E_y|^2$  und  $|E_z|^2$  für lineare Anregungspolarisation in  $x$ -Richtung. Die Intensitäten in (a), (b) und (c) sind auf die Maximalintensität von (a) normiert, um die unterschiedlichen Intensitäten der in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung polarisierten elektrischen Feldkomponenten herauszustellen. (d) zeigt das Koordinatensystem, das zur Zerlegung der  $z$ -Komponente, die senkrecht zur Zeichenebene orientiert ist, benutzt wird.

Den berechneten Verteilungen (a) - (c) zufolge ist der größte Anteil des optischen Feldes erwartungsgemäß in  $x$ -Richtung polarisiert. Die  $y$ -Komponenten sind vernachlässigbar klein, in  $z$ -Richtung treten jedoch elektrische Feldkomponenten auf, deren Intensität im Vergleich zu den  $x$ -Komponenten nicht unerheblich ist. Bei der polarisationsabhängigen Detektion der Intensitätsverteilungen mit einem Analysator ist es aber nicht möglich, die drei in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung polarisierten Komponenten getrennt voneinander zu untersuchen, da die  $z$ -Komponente während der Abbildung auf den Detektor durch die Kollimierung des Parabolspiegels auf die  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung projiziert wird. Die Fokussierung des kollimierten Strahls auf die Photodiode erfolgt mit einer Linse geringer numerischer Apertur, so dass nur ein sehr kleiner Teil der ursprünglichen  $z$ -Komponente wieder in ein entlang der optischen Achse polarisiertes Feld zurück verwandelt wird. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die

$z$ -Komponente in zwei Anteile zu separieren, die durch Projektion auf die  $x$ - und  $y$ -Achse entstehen. Der Anteil, der in die  $x$ -Richtung projiziert wird, ergibt sich durch Multiplikation der  $z$ -Komponenten mit dem Faktor  $\cos^2\varphi$ , der Anteil in  $y$ -Richtung durch Multiplikation mit  $\sin^2\varphi$ . Durch Addition dieser Anteile zu den  $x$ - bzw.  $y$ -Komponenten erhält man die Intensitätsverteilungen, die sich bei Detektion mit einem Analysator in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung ergeben sollten, wenn die Polarisation während des Streuprozesses vollständig erhalten bleibt. Inwieweit die verwendete Goldspitze dieser Anforderung gerecht wird, verdeutlicht die folgende Abbildung.

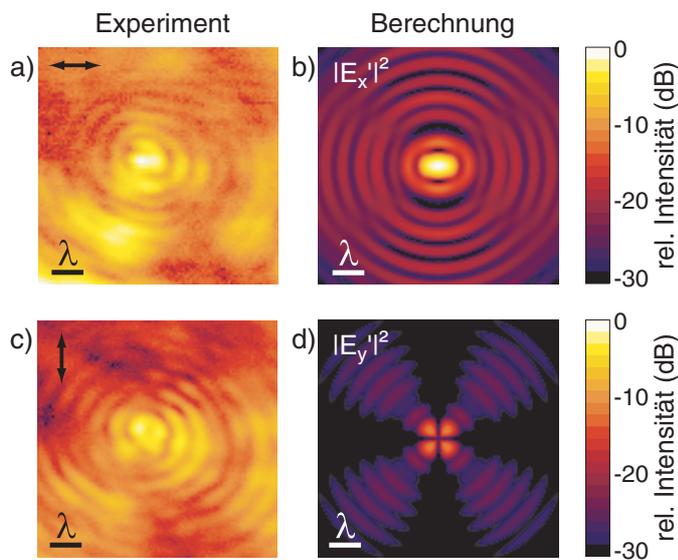


Abb. 4.56 (a) und (c) Gemessene Intensitätsverteilungen bei linearer Polarisation der eingestrahlten Lichtwelle in  $x$ -Richtung mit einem Analysator im Detektionsstrahlengang. Die Pfeile markieren die Durchlassrichtung des Analysators. Die Intensitäten sind auf das Maximum von (a) normiert. (b) und (d) Berechnete Intensitätsverteilungen  $|E'_x|^2$  und  $|E'_y|^2$  nach der Projektion der  $z$ -Komponente auf die  $x$ - und  $y$ -Richtung. Die Intensitäten sind auf das Maximum von (b) normiert.

Die berechneten Verteilungen (b) und (d) zeigen, dass der größere Anteil der  $z$ -Komponente während des Abbildungsprozesses in die  $x$ -Richtung projiziert wird. Dadurch unterscheidet sich die berechnete Verteilung für  $|E'_x|^2$  nur unwesentlich von der gesamten Intensitätsverteilung  $|E|^2$  (s. Abb. 4.53 (c)). Dies spiegelt sich auch in der gemessenen Streulichtverteilung mit Analysator in  $x$ -Richtung (Abb. (a)) wider, die der gemessenen Verteilung ohne Analysator sehr ähnlich ist (vgl. Abb. 4.53 (b)). Die gemessene Maximalintensität bei paralleler Analysatorstellung (in  $x$ -Richtung) ist um den Faktor 1.3 größer als die Maximalintensität bei senkrechter Analysatorstellung. Dieser Wert ist erheblich kleiner als der theoretisch berechnete Faktor, der ein Intensitätsverhältnis von etwa 13 zwischen den Maxima von  $|E'_x|^2$  und  $|E'_y|^2$  angibt. Auch die bei senkrechter Analysatorstellung erwartete Intensitätsverteilung hauptsächlich entlang der Bilddiagonalen (s. Abb. 4.56 (d)) wird in der

gemessenen Streulichtverteilung (c) nur teilweise sichtbar. Die berechnete Aufspaltung des Hauptmaximums in horizontaler und vertikaler Richtung in vier Teile ist im gemessenen Hauptmaximum nur in horizontaler Richtung erkennbar. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Polarisation der optischen Felder nur zum Teil während des Streuprozesses erhalten bleibt, aber die deutlichen Unterschiede zwischen den gemessenen Intensitätsverteilungen bei paralleler und senkrechter Analysatorstellung nicht zufällig sind.

Darüber hinaus wurden Experimente mit verändertem Strahldurchmesser des einfallenden parallelen Lichtbündels durchgeführt und mit korrespondierenden Berechnungen verglichen. Der Durchmesser des Lichtbündels, dessen gaußförmiges Intensitätsprofil unverändert blieb, wurde durch eine Aperturblende im parallelen Beleuchtungsstrahlengang so eingeschränkt, dass die numerische Apertur des Parabolspiegels nicht vollständig ausgeleuchtet wurde. Drei Beispiele für gemessene Intensitätsverteilungen bei Einschränkung des Strahldurchmessers auf 10 mm (entspr.  $NA = 0.85$ ) und 8 mm (entspr.  $NA = 0.74$ ) sowie bei Verwendung einer Ringblende mit einem äußeren Durchmesser von 16 mm und einem inneren Durchmesser von 11 mm sind in der folgenden Abbildung zusammen mit den theoretischen Verteilungen dargestellt.

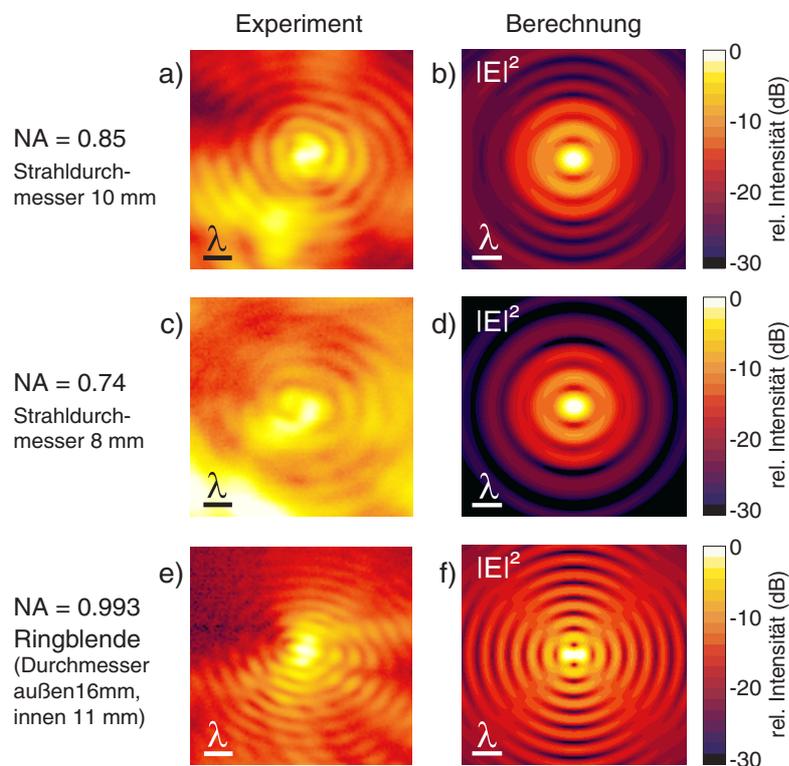


Abb. 4.57 Gemessene und berechnete Intensitätsverteilungen bei linearer Polarisation der eingestrahlten Lichtwelle in  $x$ -Richtung für unterschiedliche Durchmesser der Aperturblende im parallelen Beleuchtungsstrahlengang bei gleichbleibendem Intensitätsprofil des beleuchtenden Lichtbündels vor der Aperturblende.

Die experimentellen Daten (a) und (c) zeigen in Übereinstimmung mit der Theorie eine deutliche Vergrößerung der Airy-Scheibe mit zunehmender Verringerung der numerischen Apertur im Vergleich zur vollständig ausgeleuchteten Apertur von  $NA = 0.993$  (vgl. Abb. 4.53 (b) und (c)). Ebenso ist in den Abb. (a) bis (d) erkennbar, dass die Anzahl der Nebenmaxima im untersuchten Bereich der Größe  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  bei Verkleinerung der Apertur abnimmt. Die Abb. (e) und (f) verdeutlichen hingegen die Verkleinerung der Airy-Scheibe und die Zunahme der beobachtbaren Nebenmaxima, wenn die Apertur des Parabolspiegels bis zum Rand ausgeleuchtet wird, im Zentrum aber eine kreisförmige Fläche ausgeblendet wird. Diese Zunahme des Auflösungsvermögens durch Verwenden einer Ringblende statt einer Irisblende wurde auch bei Fokussierung paralleler Lichtbündel mit einem Mikroskopobjektiv hoher numerischer Apertur beobachtet [26, 27].

Anhand der verschiedenen Experimente zur Abtastung der Intensitätsverteilung im fokalen Bereich des Parabolspiegels bei linearer Polarisation des einfallenden Lichtbündels konnte somit gezeigt werden, dass die berechneten Feldstärkeverteilungen durch die Messungen der von der Goldspitze gestreuten Intensitätsverteilungen gut reproduziert werden. Dabei wurde jedoch offensichtlich, dass die Polarisationsverteilung des optischen Feldes während des Streuprozesses nur teilweise erhalten bleibt. Inwiefern diese Ergebnisse bei Beleuchtung des Parabolspiegels mit räumlich inhomogenen Polarisationen bestätigt werden, soll im Folgenden überprüft werden.

### 4.3.2 Elektrische Feldstärkeverteilung bei Hermite-Gauß(0,1)- und -(1,0)-Moden

Bei der Betrachtung der Polarisationsverteilung im Fokus des Parabolspiegels bei linear polarisierter Einstrahlung wurde ersichtlich, dass der Anteil der longitudinalen  $z$ -Komponente im Vergleich zu den transversalen Komponenten zwar nicht unerheblich ist, die Intensität der transversalen Komponenten aber trotzdem überwiegt (vgl. Abb. 4.55). Sollen im Fokus eines Mikroskops mit hoher numerischer Apertur optische Felder erzeugt werden, deren longitudinale elektrische Feldkomponenten vergleichbar mit der Intensität der transversalen Komponenten oder sogar höher sind, werden einfallende Lichtbündel mit räumlich inhomogener Polarisation benötigt. Eine Möglichkeit zur Erzeugung der gewünschten Polarisationsverteilung, die mit geringem experimentellem Aufwand zu realisieren ist, sind die Hermite-Gauß-Moden (0,1) und (1,0), die im Folgenden als  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$  bezeichnet werden. Bei den Hermite-Gauß-Moden der Ordnung  $(n, m)$  handelt es sich um Lösungen der skalaren Helmholtz-Gleichung, die in [119] und [145] ausführlich dargestellt sind. Die

Ordnung  $(n, m)$  bestimmt, wie viele Nulldurchgänge das Amplitudenprofil der elektrischen Feldstärke in  $x$ -Richtung ( $n$ ) und in  $y$ -Richtung ( $m$ ) aufweist. Die Mode  $HG_{00}$  beschreibt somit ein Strahlprofil mit gaußförmiger Amplitudenverteilung, wie es bei den Experimenten und Rechnungen mit linearer Polarisation verwendet wurde (vgl. Abb. 4.53 (a) und (d)). Die Intensitäts- und Polarisationsverteilungen der Moden  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$  sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

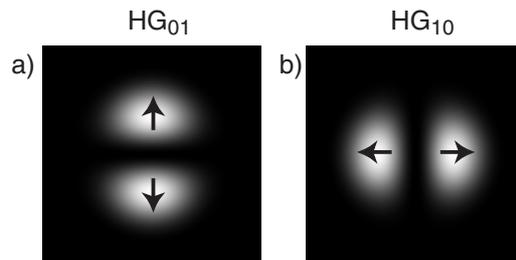


Abb. 4.58 Schematische Darstellung der Intensitäts- und Polarisationsverteilung der Hermite-Gauß-Moden  $HG_{10}$  (a) und  $HG_{01}$  (b) im parallelen Lichtbündel.

Experimentell wurden diese Moden durch Reflexion eines linear polarisierten Lichtbündels an einem Stufenspiegel erzeugt, dessen Stufenhöhe so gewählt ist, dass die durch Reflexion unter  $45^\circ$  entstehenden Strahlhälften eine Phasendifferenz von  $\pi$  aufweisen (vgl. [28]). Die Intensitätsverteilungen, die bei Verwendung der Moden  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$  in der fokalen Region des Parabolspiegels entstehen, wurden ebenfalls durch Abtasten mit der Goldspitze und Messen des gestreuten Lichts experimentell untersucht und mit berechneten Verteilungen verglichen. Die numerische Apertur beträgt  $NA = 0.993$  und der Strahltaillenradius  $w_0 = 8.2$  mm. Die Ergebnisse der experimentell und theoretisch bestimmten Intensitätsverteilungen sowie die Querschnitte durch die Hauptmaxima der Verteilungen sind in der folgenden Abbildung zusammengestellt.

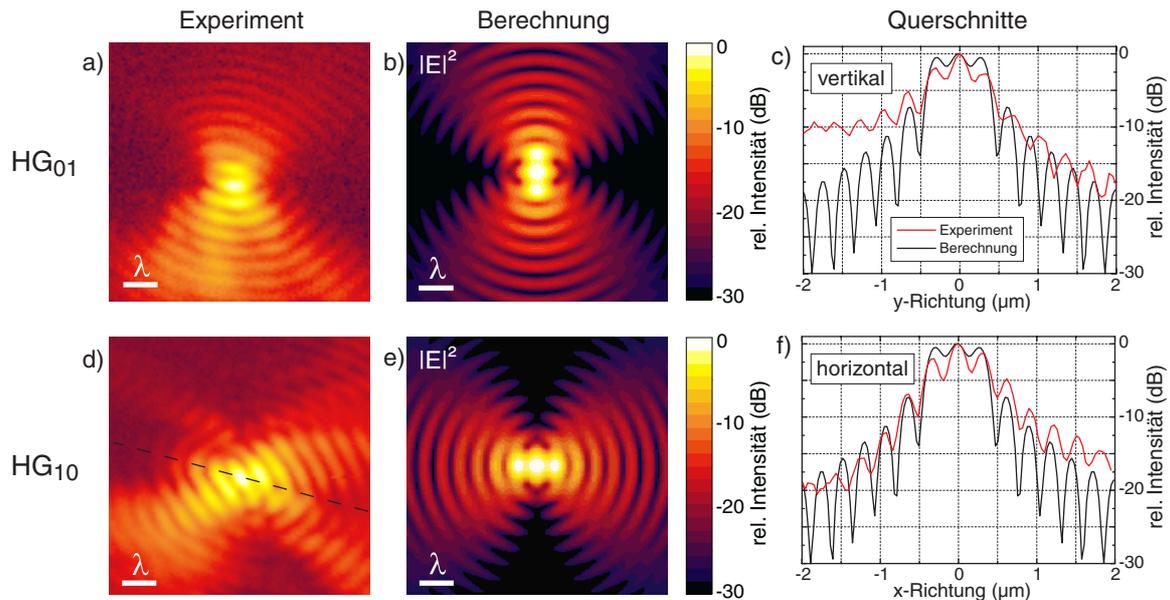


Abb. 4.59 Gemessene und berechnete Intensitätsverteilungen in der fokalen Ebene des Parabolspiegels bei Einstrahlung der Moden  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$ . (a) und (d) gemessene Intensitätsverteilungen, (b) und (e) berechnete Intensitätsverteilungen, (c) und (f) Vergleich der Querschnitte durch die Intensitätsmaxima der gemessenen und berechneten Verteilungen. Die gestrichelte Linie (---) in (d) markiert die Ausrichtung der Parabolspiegelkerben, die eine Störung der gemessenen Intensitätsverteilung hervorrufen.

Der Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitätsverteilungen für die Mode  $HG_{01}$  (Abb. (a) und (b)) zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung. Bei Verwendung der dazu senkrecht polarisierten Mode  $HG_{10}$  (d) ist jedoch außer der erwarteten Drehung der in (a) dargestellten Verteilung um  $90^\circ$  eine erhebliche Störung entlang einer beinahe horizontalen Linie (---) durch den Fokus zu beobachten, die sich in einer diagonalen Verzerrung des Hauptmaximums und in Diskontinuitäten der weiter außen liegenden Interferenzringe äußert. Diese Störung wird durch zwei Kerben im verwendeten Parabolspiegel [29] verursacht, die während der Experimente entlang der gestrichelten Linie ausgerichtet waren. Der Einfluss der Kerben (s. Abb. 4.65 (e)) wird im folgenden Kapitel bei der Verwendung von radial polarisiertem Licht ausführlich untersucht. Der Vergleich der gemessenen und berechneten Querschnitte in (c) und (f) zeigt ebenso wie bei Verwendung linearer Polarisation (s. Abb. 4.54) eine gute Übereinstimmung im Verlauf der Maxima und Minima. Nur in Abb. (c) ist im Bereich  $0.5 \mu\text{m} \leq y \leq 2 \mu\text{m}$  eine sichtbare Verschiebung zwischen den experimentellen und theoretischen Daten festzustellen. Auffällig in diesem Zusammenhang ist, dass der gemessene Kontrast zwischen Maxima und Minima im Bereich des Hauptmaximums und der ersten Nebenmaxima ( $-0.5 \mu\text{m} \leq x, y \leq +0.5 \mu\text{m}$ ) größer ist als der theoretisch vorhergesagte Kontrast, obwohl der Untergrund durch Streuung am Schaft der Goldspitze und durch das limitierte Auflösungsvermögen der Spitze angehoben wird. Diese Beobachtung lässt sich jedoch erklären, wenn man die berechnete Aufspaltung der

elektrischen Feldstärkeverteilung in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung für die Mode  $HG_{01}$  genauer betrachtet.

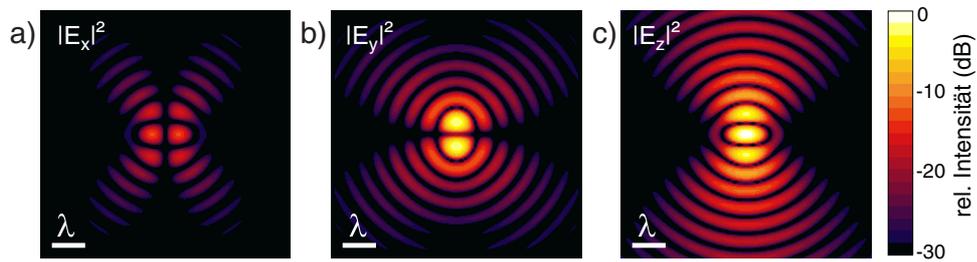


Abb. 4.60 Berechnete Intensitätsverteilungen in der fokalen Ebene des Parabolspiegels bei Zerlegung in die drei Komponenten  $|E_x|^2$ ,  $|E_y|^2$  und  $|E_z|^2$  bei Einstrahlung der Mode  $HG_{01}$ . Die Intensitäten in (a), (b) und (c) sind auf die Maximalintensität von (c) normiert, um die unterschiedlichen Intensitäten der in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung polarisierten elektrischen Feldkomponenten herauszustellen.

Im Gegensatz zur Polarisationsverteilung in der fokalen Region des Parabolspiegels bei linearer Polarisation (vgl. Abb. 4.55) überwiegt bei Einstrahlung der Mode  $HG_{01}$  die  $z$ -Komponente, liegt aber im Bereich des Hauptmaximums in der gleichen Größenordnung wie die  $y$ -Komponente. Wie zu Beginn des Kap. 4.3 erläutert wurde, ist die Streueffizienz der verwendeten Goldspitze für elektrische Feldkomponenten entlang der Spitzenachse in  $z$ -Richtung etwa doppelt so hoch wie für Komponenten senkrecht zur Spitzenachse. Dieser Unterschied macht sich nun bei der Streuung der Moden  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$  bemerkbar, da die longitudinalen und transversalen elektrischen Feldkomponenten im Fokus annähernd gleiche Intensitäten aufweisen. Eine erneute Berechnung der gesamten Intensitätsverteilung im fokalen Bereich für die Moden  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$  bei zweifacher Gewichtung der  $z$ -Komponente ergibt das folgende Resultat.

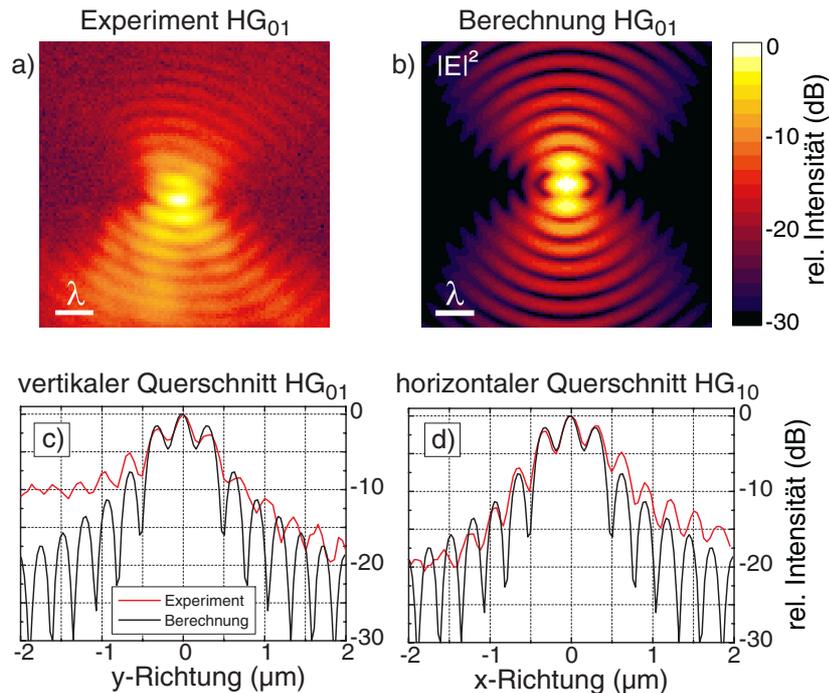


Abb. 4.61 Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung (a) im fokalen Bereich des Parabolspiegels bei Einstrahlung der Mode  $HG_{01}$  mit der berechneten Intensitätsverteilung (b) bei zweifacher Gewichtung der  $z$ -Komponente im Verhältnis zu den  $x$ - und  $y$ -Komponenten. (c) zeigt den gemessenen vertikalen Querschnitt durch das Hauptmaximum für die Mode  $HG_{01}$  zusammen mit dem berechneten Querschnitt bei zweifacher Gewichtung der  $z$ -Komponente, (d) zeigt die entsprechenden horizontalen Querschnitte für die Mode  $HG_{10}$ .

Die berechnete Intensitätsverteilung (b) bei zweifacher Gewichtung der  $z$ -Komponente zeigt im Vergleich zu Abb. 4.59 (b) eine deutlichere Aufspaltung zwischen dem Hauptmaximum und den beiden ersten Nebenmaxima, wie sie auch im Experiment (a) zu erkennen ist. Dies wird durch den quantitativen Vergleich der Querschnitte durch die gemessenen und berechneten Intensitätsprofile für die Moden  $HG_{01}$  (c) und  $HG_{10}$  (d) bestätigt, da der experimentell und theoretisch bestimmte Kontrast zwischen Maxima und Minima im Bereich  $-0.5 \mu\text{m} \leq x, y \leq +0.5 \mu\text{m}$  sehr gut übereinstimmt. Die aus den gemessenen Intensitätsprofilen ermittelten Halbwertsbreiten des Fokus liegen mit  $FWHM = (0.16 \pm 0.01) \mu\text{m}$  in Polarisationsrichtung ( $y$ -Richtung bei  $HG_{01}$ ) nur 7 % über dem berechneten Wert von  $0.15 \mu\text{m}$  und mit  $FWHM = (0.36 \pm 0.02) \mu\text{m}$  senkrecht zur Polarisationsrichtung etwa 13 % über dem berechneten Wert von  $0.32 \mu\text{m}$ .

Die polarisationsabhängigen Untersuchungen der Streulichtverteilung mit einem Analysator im Detektionsstrahlengang ergeben ebenso wie bei linearer Polarisation (vgl. Abb. 4.56 (a) und (c)) unterschiedliche Verteilungen in Abhängigkeit von der Analysatorstellung. Diese sind den berechneten Daten bei zweifacher Gewichtung der  $z$ -Komponente und Projektion der  $z$ -Komponente auf die  $x$ - und  $y$ -Achse in der folgenden Abbildung gegenüber gestellt.

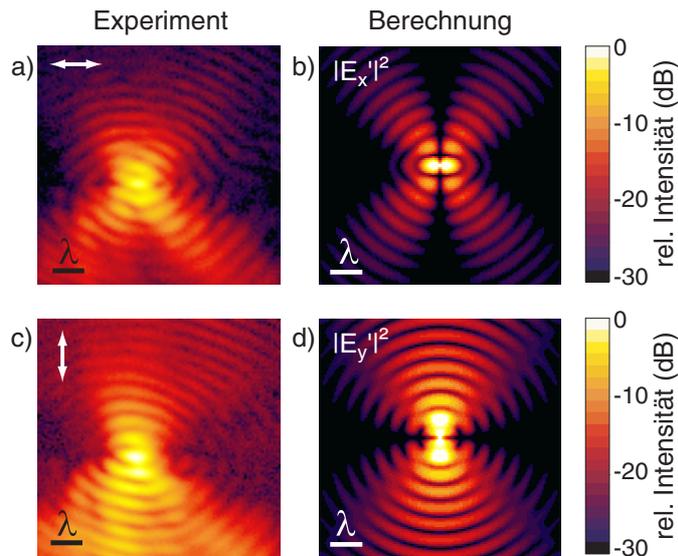


Abb. 4.62 (a) und (c) Gemessene Intensitätsverteilungen bei Einstrahlung der Mode  $HG_{01}$  mit einem Analysator im Detektionsstrahlengang. Die Pfeile markieren die Durchlassrichtung des Analysators. Die Intensitäten sind auf das Maximum von (c) normiert. (b) und (d) Berechnete Intensitätsverteilungen  $|E'_x|^2$  und  $|E'_y|^2$  nach der Projektion der zweifach gewichteten  $z$ -Komponente auf die  $x$ - und  $y$ -Richtung. Die Intensitäten sind auf das Maximum von (d) normiert.

In Abb. (a) ist die erwartete Intensitätsverteilung überwiegend entlang der Bilddiagonalen für eine parallele Analysatorstellung gut erkennbar. In Abb. (c) dagegen ist der größte Teil der Streulichtintensität entlang der  $y$ -Achse orientiert, wie die zugehörige Berechnung (d) bestätigt. Die in den berechneten Verteilungen vorliegende Einschnürung des Hauptmaximums in  $y$ -Richtung (b) und in  $x$ -Richtung (d) kann jedoch in den Messdaten nicht aufgelöst werden. Die Hauptmaxima in den experimentell bestimmten Daten sind sowohl für parallele und als auch für senkrechte Analysatorstellung in  $x$ -Richtung verlängert, wohingegen die Berechnung (d) eine Verlängerung in  $y$ -Richtung vorhersagt. Die polarisationsabhängigen Experimente mit der  $HG_{01}$ -Mode bestätigen somit die partielle Depolarisation des optischen Feldes während des Streuprozesses an der Goldspitze.

Untersuchungen der Intensitätsverteilung im fokalen Bereich des Parabolspiegels mit verringertem Durchmesser des einfallenden parallelen Lichtbündels und damit einer verkleinerten numerischen Apertur ergaben, wie erwartet, eine Vergrößerung des Hauptmaximums und eine Abnahme der Anzahl an Nebenmaxima im untersuchten Bereich der Größe  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  bei Verkleinerung der Apertur. Das theoretisch vorhergesagte Zusammenwachsen des Hauptmaximums mit den ersten Nebenmaxima bei abnehmendem Strahldurchmesser ist jedoch in den experimentellen Daten nur ansatzweise zu erkennen, wie die folgende Darstellung verdeutlicht. Diese Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen sind möglicherweise damit zu erklären, dass die Berechnungen

für die Moden  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$  aus Gründen des Rechenaufwands für einen idealen Parabolspiegel ausgeführt wurden. Somit sind die Abweichungen des verwendeten Parabolspiegels von einer idealen Parabelform, die durch Gl. (3.4) angenähert werden, in den theoretischen Resultaten nicht enthalten.

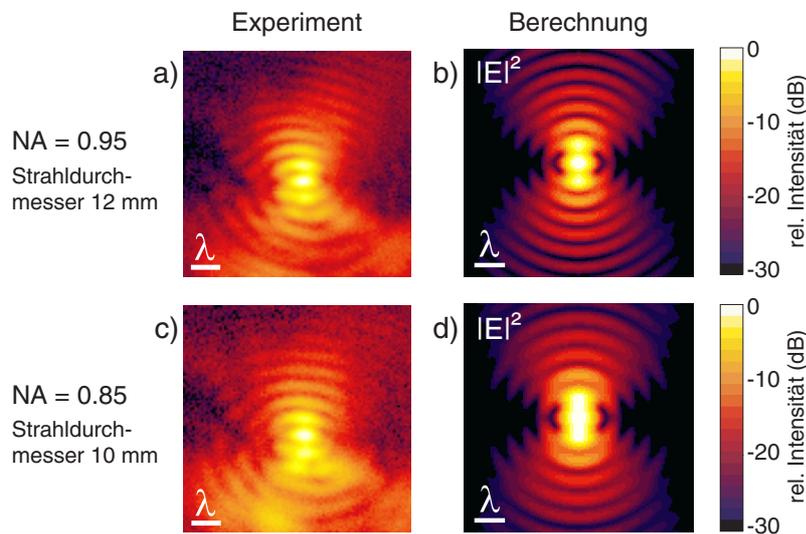


Abb. 4.63 Gemessene und berechnete Intensitätsverteilungen bei Einstrahlung der Mode  $HG_{01}$  für unterschiedliche Durchmesser der Aperturblende im parallelen Beleuchtungsstrahlengang bei gleichbleibendem Intensitätsprofil des beleuchtenden Lichtbündels vor der Aperturblende.

### 4.3.3 Elektrische Feldstärkeverteilung bei radialer und azimuthaler Polarisation

Die Betrachtung der Polarisations-eigenschaften in der fokalen Region des Parabolspiegels bei Fokussierung der Hermite-Gauß-Moden  $HG_{01}$  und  $HG_{10}$  oder paralleler Lichtbündel mit linearer Polarisation ergab, dass die optischen Felder in der Nähe des Fokus sowohl aus transversalen als auch aus longitudinalen Komponenten aufgebaut sind, wobei die Intensitätsverhältnisse zwischen  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponenten von der Polarisationsrichtung und der Größe der numerischen Apertur bestimmt werden. Sollen in der fokalen Region eines Objektivs oder eines Parabolspiegels mit hoher numerischer Apertur optische Felder erzeugt werden, die beinahe ausschließlich aus longitudinalen oder nur aus transversalen Komponenten bestehen, können parallele Lichtbündel mit radialer oder azimuthaler Polarisation verwendet werden, die zur Klasse der axialsymmetrischen Bessel-Gauß-Strahlen gehören [46]. Da die Intensitätsverteilungen in den Strahlprofilen für beide Polarisierungen ringförmig und bei Erzeugung mit dem gleichen experimentellen Aufbau vergleichbar sind (s. Abb. 4.64), die Polarisations-eigenschaften sich aber essentiell unterscheiden, werden die Ergebnisse der gemessenen und berechneten Feldstärkeverteilungen für radiale und azimuthale Polarisation im Rahmen dieses Kapitels einander gegenüber gestellt. Die radiale Polarisation ist dadurch gekennzeichnet, dass der elektrische Feldvektor parallel zum Radius des

Lichtbündels schwingt, wohingegen bei der azimuthalen Polarisation der elektrische Feldvektor senkrecht zum Radius des Lichtbündels orientiert ist. Die Intensitäts- und Polarisationsverteilung dieser beiden Bessel-Gauß-Moden sowie das Prinzip ihrer Erzeugung durch Überlagerung zweier senkrecht zueinander polarisierter  $TEM_{01}$ -Lasermoden oder  $TEM_{10}$ -Lasermoden [156] ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

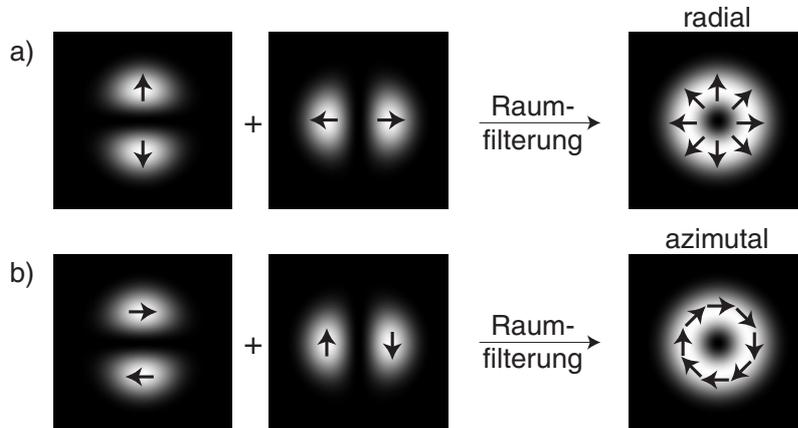


Abb. 4.64 Prinzip der Erzeugung von radial und azimuthal polarisierten Bessel-Gauß-Moden. (a) Durch interferometrische Superposition zweier  $TEM_{01}$ -Moden ( $HG_{01}$  und  $HG_{10}$ ) und anschließende Raumfilterung mit einer sehr kleinen Lochblende („Pinhole“) erhält man eine radial polarisierte Bessel-Gauß-Mode. (b) Durch interferometrische Superposition zweier  $TEM_{10}$ -Moden und anschließende Raumfilterung erhält man eine azimuthal polarisierte Bessel-Gauß-Mode.

Die praktische Realisierung dieser beiden axialsymmetrischen Moden erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Mach-Zehnder-Interferometers und einer anschließenden Raumfilterung durch eine sehr kleine Lochblende. Die Veränderung des Mach-Zehnder-Interferometers besteht in der Verwendung von polarisierenden Strahlteilerwürfeln und Stufenspiegeln, die eine Phasenverschiebung um  $\pi$  zwischen den Strahlhälften verursachen. Der genaue Aufbau des Interferometers, eine umfassende Charakterisierung und alternative Konzepte zur Erzeugung der axialsymmetrischen Moden werden ausführlich in [28] diskutiert.

Die Intensitätsverteilungen, die in der fokalen Region des verwendeten Parabolspiegels bei Einstrahlung der radial und azimuthal polarisierten Bessel-Gauß-Moden entstehen, wurden ebenso wie in den vorhergehenden Kapiteln durch Abtasten mit derselben Goldspitze und Detektion des von der Spitze gestreuten Lichts untersucht. Die numerische Apertur beträgt  $NA = 0.993$  und der Strahltaillradius  $w_0 = 8.2$  mm. Die gemessenen Streulichtverteilungen für radiale und azimuthale Polarisation sind den korrespondierenden berechneten Intensitätsverteilungen in der folgenden Abbildung gegenüber gestellt.

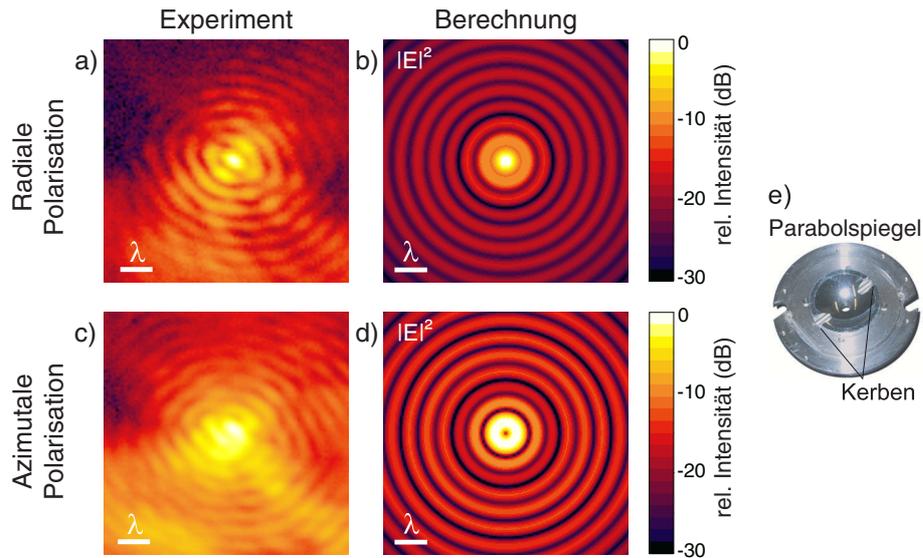


Abb. 4.65 Gemessene und berechnete Intensitätsverteilungen in der fokalen Ebene des Parabolspiegels bei radialer und azimutaler Polarisation des einfallenden parallelen Lichtbündels. (a) und (c) gemessene Intensitätsverteilungen für die beiden unterschiedlichen Polarisationen, (b) und (d) berechnete Intensitätsverteilungen. (e) zeigt eine Fotografie des montierten Parabolspiegels mit dem zentralen Loch (Durchmesser = 3 mm) und den beiden Kerben im Randbereich des Spiegels.

Der qualitative Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitätsverteilungen ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die berechneten Intensitätsverteilungen (b) und (d) zeigen bei radialer Polarisation einen deutlich größeren Intensitätsabfall vom Hauptmaximum zu den Nebenmaxima als bei azimutaler Polarisation. Dieser Unterschied wurde auch in den experimentellen Verteilungen (a) und (c) beobachtet, wie der quantitative Vergleich der Querschnitte in Abb. 4.67 bestätigt. Das in Abb. 4.65 (d) erkennbare ringförmige Hauptmaximum bei azimutaler Polarisation wird in der zugehörigen Messung (c) nur teilweise reproduziert. Dies ist einerseits auf die begrenzte räumliche Auflösung aufgrund der Abmessungen der Goldspitze zurückzuführen. Andererseits tritt wiederum die bereits bei der  $HG_{10}$ -Mode (s. Abb. 4.59 (d)) beobachtete Störung der Intensitätsverteilung entlang einer nahezu horizontalen Linie durch die Hauptmaxima auf, die den ringförmigen Verlauf der äußeren Nebenmaxima unterbricht und die Form der Hauptmaxima und inneren Nebenmaxima länglich verzerrt. Diese Störungen der gemessenen Verteilungen können auf die beiden Kerben im verwendeten Parabolspiegel zurückgeführt werden (vgl. Abb. 4.65 (e)), die während der Messung in Richtung der beobachteten Diskontinuitäten orientiert waren und die das Intensitätsprofil des in den Spiegel einfallenden Lichtbündels im Randbereich unterbrechen. Dies wurde überprüft, indem der Parabolspiegel so weit um die optische Achse gedreht wurde, dass die Kerben entlang einer Bild diagonalen

orientiert waren, und durch Einschränkung der numerischen Apertur, so dass der äußere Bereich des Parabolspiegels nicht mehr beleuchtet wurde.

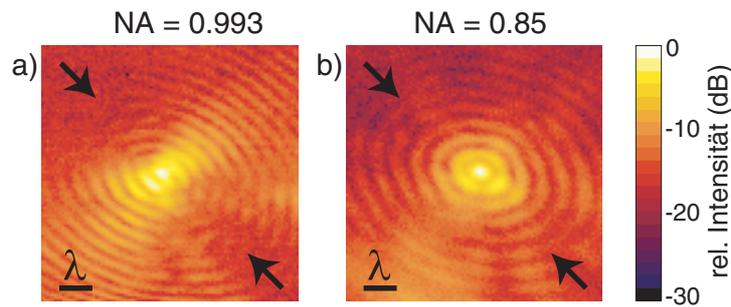


Abb. 4.66 Gemessene Intensitätsverteilungen in der fokalen Region des Parabolspiegels bei radialer Polarisation und bei Orientierung der Spiegelkerben entlang der mit Pfeilen gekennzeichneten Bilddiagonalen. Die in (a) vorhandenen Störungen der Intensitätsverteilung entlang der Bilddiagonalen bei Beleuchtung der vollständigen numerischen Apertur von  $NA = 0.993$  sind nach Einschränkung der Apertur auf  $NA = 0.85$  (b) nicht mehr zu erkennen.

Nach der Drehung des Parabolspiegels ist die Störung in der gemessenen Streulichtverteilung (s. Abb. (a)) ebenfalls in Richtung der gekennzeichneten Bilddiagonale gedreht worden. Wird der Durchmesser des einfallenden Lichtbündels so weit verkleinert, dass die Spiegelkerben die einfallende Lichtwelle nicht mehr stören können, verschwinden die Diskontinuitäten in den äußeren Nebenmaxima, wie Abb. (b) verdeutlicht. Auch die längliche Verzerrung im Bereich des Hauptmaximums und der inneren Nebenmaxima wird erheblich schwächer. Die trotzdem noch erkennbare leichte Verzerrung der gemessenen Verteilung kann auf die unvollkommene Kalibrierung des verwendeten Rastertisches oder auf Abweichungen der Spiegeloberfläche von der parabolischen Form, die nicht rotationssymmetrisch sind, zurückgeführt werden.

Für eine quantitative Beurteilung der gemessenen und berechneten Intensitätsverteilungen bei radialer und azimuthaler Polarisation wurden horizontale und vertikale Querschnitte durch die in Abb. 4.65 gezeigten Verteilungen angefertigt. Der Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten Intensitätsprofile ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

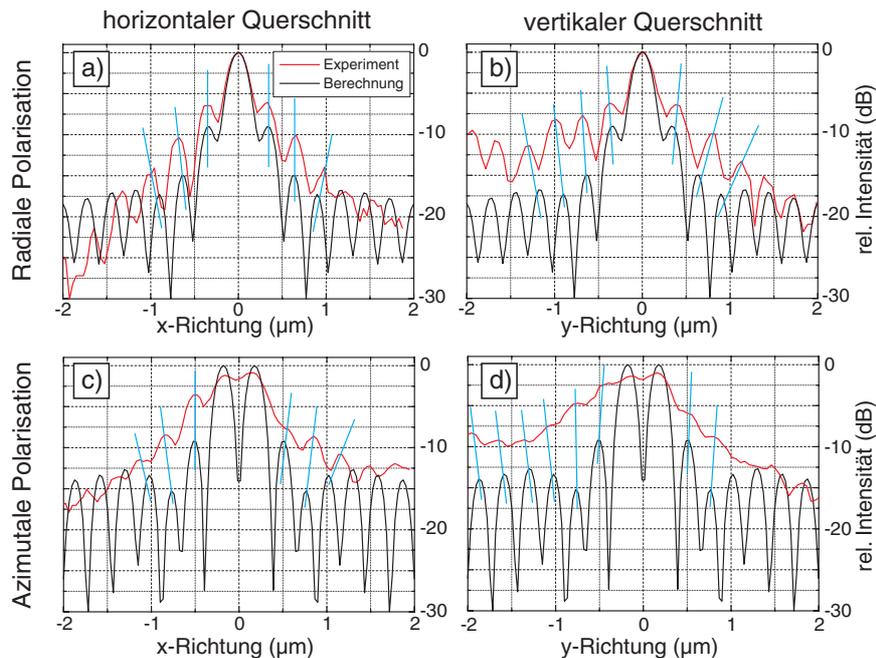


Abb. 4.67 Horizontale und vertikale Querschnitte durch die Maxima der gemessenen (—) und berechneten (—) Intensitätsverteilungen bei radialer und azimuthaler Polarisation der eingestrahlten Lichtwelle. (a) Horizontale und (b) vertikale Querschnitte durch die Maxima der Abb. 4.65 (a) und (b) bei radialer Polarisation, (c) Horizontale und (d) vertikale Querschnitte durch die Maxima der Abb. 4.65 (c) und (d) bei azimuthaler Polarisation. Die vertikalen Hilfsstriche (—) dienen der einfacheren Zuordnung zwischen gemessenen und berechneten Nebenmaxima.

Für beide Polarisationen ist sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung eine sehr gute Übereinstimmung im Intensitätsverlauf des Hauptmaximums und der ersten Nebenmaxima zu erkennen. Im Bereich  $-1 \mu\text{m} \leq x,y \leq +1 \mu\text{m}$  werden die berechneten Intensitätsprofile von den experimentellen Daten noch gut reproduziert, außerhalb dieses Bereichs treten jedoch deutliche Abweichungen auf, vor allem bei radialer Polarisation (s. Abb. (a) und (b)). Diese Unterschiede beruhen wahrscheinlich auf Abweichungen im Intensitätsprofil der experimentell erzeugten axialsymmetrischen Moden von idealen Bessel-Gauß-Moden und nicht auf Eigenschaften des Rastertisches oder des Parabolspiegels, da die in Abb. 4.67 beobachteten Differenzen für  $x,y > +1 \mu\text{m}$  und  $x,y < -1 \mu\text{m}$  bei linearer Polarisation und bei den  $HG_{01}$ - und  $HG_{10}$ -Moden wesentlich schwächer sind (vgl. Abb. 4.54 und Abb. 4.61). Die Halbwertsbreiten der Airy-Scheibe bei radialer Polarisation betragen in horizontaler Richtung  $FWHM = (0.22 \pm 0.01) \mu\text{m}$  und in vertikaler Richtung  $FWHM = (0.23 \pm 0.01) \mu\text{m}$  und liegen somit um 5 % bzw. 9 % über dem berechneten Wert von  $0.21 \mu\text{m}$ . Die experimentell bestimmte Fokusgröße senkrecht zur optischen Achse ist mit  $(0.040 \pm 0.005) \mu\text{m}^2$  bei radialer Polarisation geringfügig kleiner als die Fokusgröße bei den  $HG_{01}$ - und  $HG_{10}$ -Moden von  $(0.045 \pm 0.008) \mu\text{m}^2$  und erheblich kleiner als die Fokusgröße bei linearer Polarisation von  $(0.10 \pm 0.01) \mu\text{m}^2$ . Die experimentell ermittelten Werte liegen bei linearer Polarisation um den

Faktor 1.6 über der theoretischen Fokusgröße und bei radialer Polarisation und den  $HG_{01}$ - und  $HG_{10}$ -Moden um den Faktor 1.2 über den berechneten Fokusgrößen.

Der Vergleich der Intensitätsverteilungen bei radialer und azimuthaler Polarisation ergab bisher, dass sich die Verteilungen im Wesentlichen in der Form des Hauptmaximums unterscheiden. Der essentielle Unterschied besteht bei der Fokussierung paralleler Lichtbündel mit radialer und azimuthaler Polarisation jedoch in der Polarisationsverteilung in der fokalen Region des Parabolspiegels. Die Zerlegung des optischen Feldes in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponenten ist für die beiden Polarisationen in der folgenden Abbildung veranschaulicht.

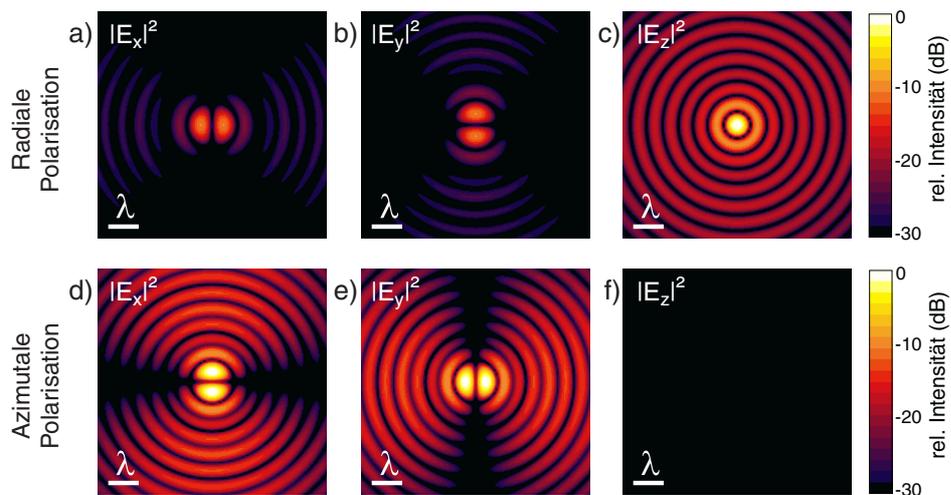


Abb. 4.68 Berechnete Intensitätsverteilungen in der fokalen Ebene des Parabolspiegels bei Zerlegung in die drei Komponenten  $|E_x|^2$ ,  $|E_y|^2$  und  $|E_z|^2$  für radiale (a – c) und azimuthale (d – f) Polarisation. Die Intensitäten in (a), (b) und (c) sind auf die Maximalintensität von (c) normiert, um die unterschiedlichen Intensitäten der in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung polarisierten elektrischen Feldkomponenten herauszustellen. Die Maximalintensitäten in (d) und (e) sind gleich, die Intensität in (f) beträgt Null, so dass keine Normierung für (d – f) notwendig ist.

Aufgrund der Axialsymmetrie der radialen und azimuthalen Mode sind die Intensitätsverteilungen  $|E_x|^2$  und  $|E_y|^2$  bis auf eine Drehung um  $90^\circ$  in der Zeichenebene identisch. Bei radialer Polarisation ist der Anteil der  $x$ - und  $y$ -Komponenten an der Gesamtintensität jedoch vernachlässigbar klein. Das optische Feld in der fokalen Region des Parabolspiegels besteht deshalb größtenteils aus Feldkomponenten, die entlang der optischen Achse polarisiert sind (vgl. Abb. (a) – (c)). Bei azimuthaler Polarisation hingegen beträgt der Anteil der  $z$ -Komponente Null, so dass das optische Feld ausschließlich aus  $x$ - und  $y$ -Komponenten aufgebaut ist (vgl. Abb. (d) – (f)). Um die polarisationsabhängigen Messungen der Streulichtverteilung mit einem Analysator im Detektionsstrahlengang mit den berechneten Daten vergleichen zu können, muss die berechnete  $z$ -Komponente bei radialer Polarisation wie in Kap. 4.3.1 beschrieben auf die  $x$ - und  $y$ -Achse projiziert werden, um die Verteilungen  $|E'_x|^2$  und  $|E'_y|^2$  zu bestimmen, die bei vollständiger Erhaltung der Polarisation während des

Streuprozesses bei paralleler und senkrechter Analysatorstellung detektiert werden sollten. Bei azimuthaler Polarisation stimmen die Verteilungen für  $|E_x|^2$  und  $|E'_x|^2$  sowie für  $|E_y|^2$  und  $|E'_y|^2$  aufgrund der fehlenden  $z$ -Komponente überein. Die polarisationsabhängigen Messungen bei radialer und azimuthaler Polarisation des eingestrahnten Lichtbündels sind den berechneten Verteilungen  $|E'_x|^2$  und  $|E'_y|^2$  in der folgenden Abbildung gegenüber gestellt.

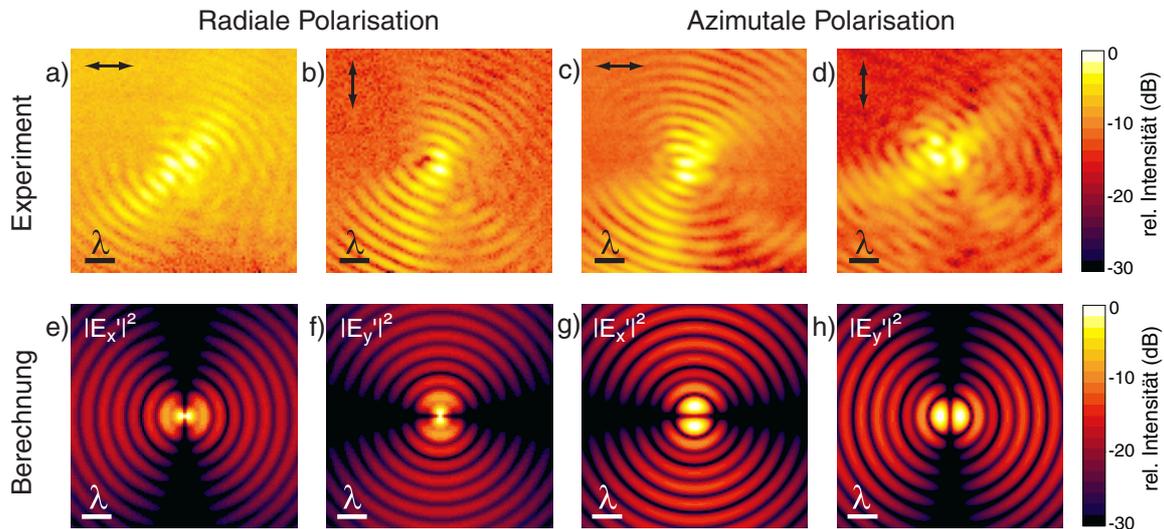


Abb. 4.69 (a) – (d) Gemessene Intensitätsverteilungen in der fokalen Region des Parabolspiegels bei radialer (a,b) und azimuthaler (c,d) Polarisation des einfallenden parallelen Lichtbündels mit Analysator im Detektionsstrahlengang. Die Pfeile markieren die Durchlassrichtung des Analysators. (e) – (h) Berechnete Intensitätsverteilungen der  $x$ - und  $y$ -Komponente nach Projektion der  $z$ -Komponente auf die  $x$ - und  $y$ -Achse für radiale (e,f) und azimuthale (g,h) Polarisation.

Der Vergleich der polarisationsabhängigen Messungen in der oberen Zeile der Abb. 4.69 mit den korrespondierenden Berechnungen in der unteren Zeile der Abb. 4.69 zeigt für die Fälle, bei denen die Intensitätsverteilung im Wesentlichen entlang der  $y$ -Richtung orientiert ist, eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell und theoretisch ermittelten Daten (vgl. Abb. (b) und (f) sowie (c) und (g)). In den Messungen (a) und (d), bei denen eine Intensitätsverteilung überwiegend in  $x$ -Richtung zu erwarten ist, werden die berechneten Verteilungen nur zum Teil reproduziert, da in diesen Fällen wiederum die Störung durch die Spiegelkerben entlang einer nahezu horizontalen Linie durch die Hauptmaxima auftritt. Die gute Übereinstimmung der Messungen (b) und (c) mit den berechneten Verteilungen (f) und (g) weist jedoch darauf hin, dass in der fokalen Region des verwendeten Parabolspiegels die erwarteten Polarisationsverteilungen für radiale und azimuthale Polarisation tatsächlich vorliegen und für unterschiedliche experimentelle Anforderungen eingesetzt werden können.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elastische und inelastische Lichtstreuexperimente an Edelmetall-Nanopartikel-Aggregaten, die als Substrat für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie dienen, und an scharfen Goldspitzen, die für die aperturlose optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie verwendet werden, durchgeführt. Die Nanopartikel-Aggregate wurden aus kolloidalen Lösungen von Gold-, Silber- und Kupferpartikeln erhalten, indem man sehr kleine Tropfen der Lösungen auf einer Glasoberfläche eintrocknen ließ, so dass die Präparation der Proben bis auf die Zugabe der Zielmoleküle vergleichbar mit der Herstellung von SERS-Proben war. Die Verdünnung der kolloidalen Lösungen wurde dabei so gewählt, dass Partikelaggregate mit einer mittleren lateralen Ausdehnung von etwa 300 nm entstanden, die auf der Glasoberfläche räumlich genügend weit voneinander getrennt vorlagen, um mit einem konfokalen Raster-Laser-Mikroskop räumlich und spektral charakterisiert werden zu können. Die Gold- und Silberpartikel-Aggregate wurden mit einer Weißlicht-Dunkelfeld-Beleuchtung auf ihre elastischen Streueigenschaften hin untersucht, um die spektrale Lage und Intensität der Plasmonenresonanzen der einzelnen Aggregate im sichtbaren Spektralbereich ( $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) zu ermitteln. Alle untersuchten Goldpartikel-Aggregate zeigten sehr ähnliche elastische Streuspektren mit einer breiten Resonanzbande im langwelligen Spektralbereich, die entweder symmetrisch verlief oder eine Schulter in der kürzerwelligen Flanke aufwies. Die symmetrischen Resonanzbanden konnten sehr gut mit einer Lorentzfunktion angepasst werden. Dabei ergab sich ein mittleres Resonanzmaximum von  $\lambda_{max} = (706 \pm 6) \text{ nm}$  und eine Halbwertsbreite von  $FWHM = (110 \pm 20) \text{ nm}$ . Die asymmetrischen Resonanzspektren konnten mit einer Summe aus zwei Lorentzfunktionen angepasst werden, die zwei Maxima bei  $\lambda_{max,1} = (660 \pm 30) \text{ nm}$  und  $\lambda_{max,2} = (710 \pm 20) \text{ nm}$  mit Halbwertsbreiten von  $FWHM_1 = (110 \pm 30) \text{ nm}$  und  $FWHM_2 = (80 \pm 20) \text{ nm}$  aufwiesen, wobei das längerwellige Maximum immer eine höhere Intensität zeigte. Die Silberpartikel-Aggregate lieferten sehr unterschiedliche elastische Streuspektren mit ein bis drei Resonanzmaxima im untersuchten Spektralbereich, deren Lage, Form und Intensität zwischen den einzelnen Aggregaten stark differierte, so dass eine mittlere Resonanzlage und -form nicht angegeben werden konnte. Diese deutlichen Unterschiede im Resonanzverhalten der Gold- und Silberpartikel-Aggregate konnten mit Hilfe von rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen den verschiedenen Größen- und Formverteilungen der Gold- und Silberkolloide zugeordnet werden, aus denen die Aggregate aufgebaut waren. Aufgrund der homogenen Verteilung der Goldsphären mit einem nahezu konstanten

Durchmesser von 20 nm bildeten sich kompakte Aggregate, deren Form sehr gut als Sphäroid oder Ellipsoid beschrieben werden konnte. Die inhomogene Verteilung von kugel- und stäbchenförmigen Silberkolloiden mit Durchmessern von 50 bis 120 nm und Längen von 150 bis 250 nm führte zu Aggregaten, die zwar in der Größe mit den Goldpartikel-Aggregaten vergleichbar waren, die aber nicht mehr als Sphäroide oder Ellipsoide beschrieben werden konnten.

Da die Nanopartikel innerhalb der Aggregate leitend miteinander verbunden sind, können die Aggregate wie einzelne Partikel gleicher Form und Größe behandelt werden. Darum wurden zum Vergleich Berechnungen der Extinktionsquerschnitte für ellipsoidförmige Gold- und Silberpartikel angefertigt, deren Abmessungen an die Form und Größe der untersuchten Aggregate angepasst waren. Das Resonanzverhalten ellipsoidförmiger Partikel mit unterschiedlichen Achsenlängen  $a$ ,  $b$  und  $c$  ist durch drei Resonanzbanden gekennzeichnet, die auf kohärenten Elektronenoszillationen in Richtung der drei Partikelachsen basieren und deren spektrale Lage vom Achsenverhältnis  $a : b : c$  abhängt. Da die untersuchten Aggregate in der Höhe nur aus wenigen Partikellagen bestehen, ist die vertikale Ausdehnung  $a$  deutlich kleiner als die laterale Ausdehnung  $b$  und  $c$ . Dies führt dazu, dass in den Streuspektren nur die longitudinalen Resonanzen parallel zu  $b$  und  $c$  sichtbar werden. Bei den Goldaggregaten konnte eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Resonanzbanden nachgewiesen werden, da Aggregate mit annähernd gleich langen  $b$ - und  $c$ -Achsen nur eine Plasmonenresonanzbande zeigten und Aggregate mit unterschiedlich langen  $b$ - und  $c$ -Achsen zwei Resonanzmaxima aufwiesen, wobei die Resonanzaufspaltung  $\lambda_{max,2}/\lambda_{max,1}$  nahezu proportional zum Achsenverhältnis  $c/b$  verlief. Dass die Lage der berechneten Plasmonenresonanzen kurzwelliger und die Bandenbreite geringer ist als in den experimentellen Daten, konnte auf die mit zunehmender Aggregatgröße steigende Plasmonendämpfung durch Retardierungseffekte zurückgeführt werden, die in der quasistatischen Approximation nicht enthalten ist. Bei den Silberpartikel-Aggregaten bestätigte der Vergleich der theoretischen und experimentellen Resonanzspektren, dass die Beschreibung der Aggregate als Ellipsoide nicht zutreffend ist, da die Anzahl und Lage der beobachteten Resonanzbanden nicht mit einer ellipsoidförmigen Geometrie erklärt werden konnten. Somit wurde anhand von elastischen Streulichtmessungen an einzelnen Edelmetallpartikel-Aggregaten experimentell nachgewiesen, dass die Lage der Plasmonenresonanzen mit der Geometrie der Aggregate korreliert und das Resonanzverhalten von der Aggregat-Geometrie wesentlich stärker beeinflusst wird als durch die unterschiedlichen Dielektrizitätsfunktionen von Gold und Silber.

Des Weiteren wurden an den Edelmetall-Nanopartikel-Aggregaten Experimente zur inelastischen Lichtstreuung durchgeführt, die durch Anregung von Interbandübergängen zwischen *d*-Valenzbändern und dem *sp*-Leitungsband und strahlende Rekombination der erzeugten Elektron-Loch-Paare in der Nähe der Fermikante hervorgerufen wird. Die Messung der Lumineszenzspektren erfolgte mit drei verschiedenen Anregungswellenlängen im blauen, grünen und roten Spektralbereich an denselben Partikel-Aggregaten. Die Silberpartikel-Aggregate zeigten erwartungsgemäß keine Lumineszenz, da die Energie des Anregungslichts im sichtbaren Spektralbereich nicht ausreicht, um den Bandabstand von 3.9 eV zwischen dem obersten besetzten *d*-Band und dem *sp*-Leitungsband zu überwinden. Die Goldpartikel-Aggregate konnten mit allen drei Wellenlängen  $\lambda = 458$  nm,  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm zur Lumineszenz angeregt werden, wobei die Lumineszenzintensität nicht wie erwartet mit zunehmender Absorptionsrate bei kürzeren Anregungswellenlängen anstieg. Es wurde sogar zum größeren Teil eine deutlich höhere Lumineszenzintensität bei Anregung der Aggregate mit  $\lambda = 633$  nm detektiert. Außerdem wurden im Vergleich zum Kontinuum bei den Partikel-Aggregaten signifikante Unterschiede in der Spektrenform und der Lumineszenzquantenausbeute beobachtet. Die Quantenausbeute lag bei den Partikelaggregaten um bis zu drei Größenordnungen höher als beim Kontinuum. Durch Messung der elastischen Weißlicht-Streuspektren und der inelastischen Lumineszenzspektren an denselben Partikelaggregaten konnte nachgewiesen werden, dass die Verstärkung der Lumineszenz durch Plasmonenresonanz verursacht wird und die Verstärkung dann am größten ist, wenn sowohl die Anregungswellenlänge als auch die Emissionswellenlängen im Spektralbereich der Plasmonenresonanzbande liegt. Dies ist bei den untersuchten Goldpartikel-Aggregaten, die eine abgeflachte ellipsoide Geometrie aufweisen, vor allem im roten und nahen infraroten Spektralbereich der Fall. Die Verstärkung der Lumineszenz durch Plasmonenresonanz wurde auch an Aggregaten aus Kupfer-Nanopartikeln nachgewiesen. Dabei war der Unterschied in der Form der Lumineszenzspektren zwischen dem Kontinuum und den Partikel-Aggregaten sogar noch größer.

In Folge der Präparation der Nanopartikel-Aggregate aus kolloidalen Lösungen waren an der Oberfläche der Edelmetallpartikel Ionen und Moleküle adsorbiert, die die Kolloide innerhalb der Lösung durch Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht stabilisieren. Die adsorbierten Spezies führten dazu, dass außer der Lumineszenz auch oberflächenverstärkte Raman-Signale auftraten. Diese wurden bei den vermessenen Goldpartikel-Aggregaten genauer analysiert und mit den elastischen und inelastischen Lichtstreuungseigenschaften der Partikel verglichen. Die detektierten SERS-Signale konnten zum größeren Teil den

Citrationen, die bei der Präparation der Kolloide verwendet werden, und deren Reaktionsprodukten Acetondicarbonsäure und Acetoessigsäure zugeordnet werden. Allerdings traten die SERS-Banden nicht bei allen Anregungswellenlängen auf. Die Anregung mit  $\lambda = 458$  nm ergab keinerlei Raman-Signale und bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm traten nur wenige, sehr schwache Raman-Signale auf. Bei Anregung mit  $\lambda = 633$  nm konnten jedoch bei etwa 80 % der vermessenen Aggregate deutliche und zahlreiche SERS-Banden beobachtet werden. Dies wurde dadurch verständlich, dass die Anregungswellenlänge  $\lambda = 633$  nm in der kürzerwelligen Flanke der Plasmonenresonanzbanden liegt und die Emissionswellenlängen der SERS-Signale im Bereich des Resonanzmaximums zu finden sind, wodurch sich eine hohe elektromagnetische Verstärkung ergibt. Bei den kürzeren Anregungswellenlängen ist diese Resonanzverstärkung kaum oder gar nicht vorhanden. Ein genauer Vergleich der SERS-Aktivität mit den Plasmonenresonanzbanden der Goldpartikel-Aggregate ergab deutliche Hinweise darauf, dass außer der spektralen Lage der Plasmonenresonanz auch die Intensität und die Dämpfung eine wesentliche Rolle bei der Verstärkung der Raman-Signale spielt. Um jedoch quantitative Zusammenhänge zwischen der SERS-Aktivität und dem Resonanzverhalten von Edelmetallpartikel-Aggregaten experimentell zu bestimmen, sind weitere Untersuchungen, bei denen außer der genauen Aggregatgeometrie auch die Anzahl und Art der adsorbierten Moleküle gezielt gesteuert werden können, notwendig und sicherlich lohnend. Da sowohl die SERS-Aktivität als auch die Lumineszenz der Partikel-Aggregate durch Plasmonenresonanz beeinflusst wird, wurde die Lumineszenzverstärkung mit der Intensität der Raman-Banden verglichen. Dabei zeigte sich, dass die meisten Aggregate ohne Lumineszenzverstärkung keine SERS-Aktivität aufweisen und dass die Wahrscheinlichkeit für hohe SERS-Aktivität mit der Lumineszenzverstärkung ansteigt. Ob die Lumineszenz von Goldpartikel-Aggregaten ein geeignetes Maß für die SERS-Aktivität darstellt, kann damit noch nicht eindeutig geklärt werden, ist aber nicht unwahrscheinlich, so dass auch an dieser Stelle weitere Forschungsarbeit sinnvoll erscheint.

Die Edelmetall-Lumineszenz wurde darüber hinaus an einer elektrochemisch geätzten Goldspitze und einer goldbedampften Siliziumspitze, wie sie für die optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie verwendet werden, untersucht. Ebenso wie bei den Goldkolloid-Aggregaten konnte bei allen verwendeten Anregungswellenlängen von  $\lambda = 488$  nm,  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 633$  nm Lumineszenz beobachtet werden. Die Lumineszenzspektren wichen auch bei der Goldspitze und der goldbedampften Siliziumspitze in Form und Intensität deutlich von der Lumineszenz des Kontinuums ab. Zusätzlich änderte sich die spektrale Lage des Lumineszenzmaximums in Abhängigkeit von der Position des Fokus auf den Spitzen. Am

äußersten Ende der Spitze wurden bei allen drei Anregungswellenlängen Lumineszenzmaxima detektiert, die etwa 40 nm bathochrom gegenüber den Lumineszenzmaxima bei Anregung des Spitzenschafts verschoben waren. Die Lumineszenzintensität war bei Anregung mit  $\lambda = 532$  nm für alle Fokuspositionen auf der Spitze am größten und ergab Lumineszenzquantenausbeuten, die mit etwa  $10^{-8}$  zwei Größenordnungen über der Quantenausbeute des Kontinuums lagen. Sowohl die erhöhte Quantenausbeute als auch die Veränderung der Spektrenform und -intensität in Abhängigkeit von der Fokusposition auf der Spitze weisen deutlich darauf hin, dass auch bei den Goldspitzen und goldbedampften Siliziumspitzen Lumineszenzverstärkung durch Plasmonenresonanzen statt findet. Da die Plasmonenresonanzen sehr empfindlich von der Geometrie der Nanostrukturen abhängen, wie anhand der Partikel-Aggregate gezeigt wurde, wird verständlich, dass sich die Form der Lumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Spitzengeometrie verändert. Die Lumineszenzverstärkung der goldbedampften Siliziumspitze konnte mit der Anregung von Plasmonenresonanzen der Oberflächenrauigkeiten erklärt werden. Die Lumineszenzspektren der geätzten Goldspitze unterschieden sich von den Spektren der bedampften Spitze in einer breiteren Lumineszenzbande mit höheren Intensitäten im langwelligen Spektralbereich. Daraus konnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Resonanzverstärkung bei der geätzten Spitze teilweise auf Plasmonenresonanzen der Oberflächenrauigkeiten und teilweise auf longitudinalen und transversalen Plasmonenmoden beruht. Ein vergleichendes Experiment mit Zwei-Photonen-Anregung der goldbedampften Siliziumspitze ergab erwartungsgemäß außer einem SHG-Signal eine mit der Detektionswellenlänge kontinuierlich ansteigende Lumineszenzintensität aufgrund des erhöhten Beitrags der Oberflächenatome bei Mehr-Photonen-Prozessen. Die Intensität der Plasmonenresonanzen der rauen Oberfläche, die durch viele Hemisphäroide unterschiedlicher Größe und Aspektverhältnisse gut beschrieben werden kann, nimmt mit steigender Wellenlänge deutlich zu, was sich in der Form der Lumineszenzspektren bei Zwei-Photonen-Anregung widerspiegelt. Zusätzlich wurde bei sehr hohen Anregungsleistungen eine Abweichung von der quadratischen Abhängigkeit zwischen Lumineszenzintensität und Anregungsleistung und eine Verbreiterung der Lumineszenzspektren beobachtet. Sowohl die geringere Intensitätszunahme als auch die Spektrenverbreiterung konnten durch eine Störung des thermischen Gleichgewichts aufgrund der zunehmenden Erwärmung der angeregten Elektronen und somit durch eine erhöhte Plasmonendämpfung durch Anstieg der Elektronenstöße in der Nähe der Fermikante erklärt werden. Die Lumineszenzuntersuchungen der Goldspitzen ergaben also, dass bei Anregung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich, vor allem im grünen Spektralbereich,

Plasmonenresonanzen der Oberflächenrauigkeiten sowie longitudinale und transversale Plasmonenmoden angeregt werden. Eine hervorstechende longitudinale Resonanz in Richtung der Spitzenachse, wie sie für die optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie erwünscht ist, wurde nicht beobachtet und war aufgrund der Plasmonendämpfung durch Kopplung ans Kontinuum auch nicht zu erwarten. Um dies zu erreichen, müssten ellipsoidale oder stäbchenförmige Nanopartikel mit hoher longitudinaler Resonanz am Ende einer isolierenden Tastspitze befestigt werden.

Um Spitzen für die optische Nahfeldmikroskopie mit hoher longitudinaler Plasmonenresonanz effizient anzuregen und somit eine hohe Feldverstärkung am Ende der Nahfeldspitze zu erreichen, muss das optische Feld im Fokus eines Nahfeldmikroskops eine möglichst hohe elektrische Feldkomponente in Richtung der Spitzenachse aufweisen. Dies kann durch eine Kombination von fokussierenden optischen Elementen mit hoher numerischer Apertur und einfallenden parallelen Lichtbündeln geeigneter räumlich inhomogener Polarisierungen wie Hermite-Gauß- und Bessel-Gauß-Moden erreicht werden. Um zu überprüfen, inwieweit die gewünschten Intensitäts- und Polarisationsverteilungen im fokalen Bereich eines Parabolspiegels mit hoher numerischer Apertur erzeugt werden, wurden für eingestrahlte Lichtbündel mit linearer, radialer und azimuthaler Polarisation sowie für die Hermite-Gauß-Moden (0,1) und (1,0) die entstehenden Feldverteilungen im Fokus durch Abtasten mit einer scharfen Goldspitze und Detektion des elastisch gestreuten Lichts untersucht und mit korrespondierenden Vektorfeldberechnungen verglichen. Dies ergab gute Übereinstimmungen zwischen den berechneten und gemessenen Intensitätsverteilungen und verdeutlichte die Unterschiede der optischen Felder in der fokalen Region bei verschiedenen eingestrahnten Polarisierungen. Die beobachteten Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Daten konnten auf die begrenzte räumliche Auflösung durch die Abmessungen der Goldspitze, auf die Erhöhung des Untergrundsignals durch Streuung am Schaft der Spitze und auf kleine Abweichungen des Parabolspiegels von der Form einer idealen Parabel zurückgeführt werden. Eine genaue Auswertung der Intensitätsprofile ergab, dass die Fokusgröße, die Fläche der Airy-Scheibe, bei den Polarisierungen mit hoher longitudinaler elektrischer Feldkomponente deutlich kleiner ist als bei Polarisierungen mit dominierenden transversalen Feldkomponenten. Bei radialer Polarisation war die Fokusgröße mit  $(0.040 \pm 0.005) \mu\text{m}^2$  und bei den Hermite-Gauß-Moden  $\text{HG}_{01}$  und  $\text{HG}_{10}$  mit  $(0.045 \pm 0.008) \mu\text{m}^2$  um mehr als den Faktor 2 kleiner als bei linearer Polarisation mit  $(0.10 \pm 0.01) \mu\text{m}^2$ . Die experimentell ermittelten Werte lagen bei linearer Polarisation um den Faktor 1.6 über der theoretischen Fokusgröße und bei radialer Polarisation und den  $\text{HG}_{01}$ - und  $\text{HG}_{10}$ -Moden um den Faktor 1.2 über den berechneten

Fokusgrößen. Diese Verkleinerung des Fokus bietet auch Vorteile für die konfokale Mikroskopie, da das räumliche Auflösungsvermögen verbessert wird. Insgesamt konnte die effiziente Erzeugung von longitudinalen elektrischen Feldkomponenten im fokalen Bereich des verwendeten Parabolspiegels bei radialer Polarisation und die ausschließliche Erzeugung von transversalen Feldkomponenten bei azimuthaler Polarisation, sowie eine Mischung transversaler und longitudinaler Komponenten bei linearer Polarisation und den  $HG_{01}$ - und  $HG_{10}$ -Moden eindeutig nachgewiesen werden. Somit wurde offensichtlich, dass die Lichtstreuung an einer scharfen Goldspitze gut zur Abtastung der elektrischen Feldverteilung in der fokalen Region eines optischen Elements eingesetzt werden kann, wenn die Streueigenschaften der Spitze bekannt sind.

## 6 Literatur

- [1] Abelès F. (Ed.), *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972
- [2] Albrecht, M. G., Creighton, J. A., *Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5125 (1977)
- [3] Akemann, W., Otto, A., *Continuous Secondary Light Emission from Silver Films: On the Origin of the Inelastic Background in SERS*, Surf. Sci. **307-309**, 1071 (1994)
- [4] Akemann, W., Otto, A., *Electronic Raman Scattering at Disordered Noble- and Alkali-Metal Surfaces*, Phil. Mag. B **70**(3), 747 (1994)
- [5] Anderson, P. C., Rowlen, K. L., *Brilliant Optical Properties of Nanometric Noble Metal Spheres, Rods, and Aperture Arrays*, Appl. Spectrosc. **56**(5) 124A (2002)
- [6] Apell, P., Monreal, R., Lundqvist, S., *Photoluminescence of Noble Metals*, Phys. Scr. **38**, 174 (1988)
- [7] Ashcroft, N., Mermin, N., *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1992
- [8] Ausloos, M., Clippe, P., *Infrared Active Modes in Large Clusters of Spheres*, Phys. Rev. B **18**(12), 7176 (1978)
- [9] Beversluis, M. R., Bouhelier, A., Novotny, L., *Continuum Generation from Single Nanostructures through Near-Field Mediated Intraband Transitions*, Phys. Rev. B **68**, 115433 (2003)
- [10] Bigoni, T. P., Whetten, R. L., Dag, Ö., *Near-Infrared Luminescence from Small Gold Nanocrystals*, J. Phys. Chem. B **104**, 6983 (2000)
- [11] Birke, R. L., Lombardi, J. R., Gersten, J. I., *Observation of a Continuum in Enhanced Raman Scattering from a Metal-Solution Interface*, Phys. Rev. Lett. **43**(1), 71 (1979)
- [12] Bohren, C. F., Huffman, D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [13] Blatchford, C. G., Campbell, J. R., Creighton, J. A., *Plasma Resonance – Enhanced Raman Scattering by Adsorbates on Gold Colloids: The Effect of Aggregation*, Surf. Sci. **120**, 435 (1982)
- [14] Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics*, University Press, Cambridge, 1999
- [15] Boyd, G. T., Yu, Z. H., Shen, Y. R., *Photoinduced Luminescence from the Noble Metals and its Enhancement on Roughened Surfaces*, Phys. Rev. B. **33**(12), 7923 (1986)
- [16] Brown, K. R., Walter, D. G., Natan, M. J., *Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape*, Chem. Mater. **12**, 306 (2000)
- [17] Brown, F., Parks, R. E., Sleeper, A. M., *Nonlinear Optical Reflection from a Metallic Boundary*, Phys. Rev. Lett. **14**(25), 1029 (1965)
- [18] Campion, A., Kambhampati, P., *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Chem. Soc. Rev. **27**, 241 (1998)
- [19] Charlé, K. P., Frank, F., Schulze W., *The Optical Properties of Silver Microcrystallites in Dependence on Size and the Influence of the Matrix Environment*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**(4), 350 (1984)
- [20] Chen, C. K., de Castro, A. R. B., Shen, Y. R., *Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. Lett. **46**(2), 145 (1981)
- [21] Christensen, N. E., Seraphin B. O., *Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold*, Phys. Rev. B **4**(10), 3321 (1971)

- [22] Christoph, R., Siegenthaler, H., Rohrer, H., Wiese, H., *In Situ Scanning Tunneling Microscopy at Potential Controlled Ag(100) Substrates*, *Electrochim. Acta* **34**(8), 1011 (1989)
- [23] Clippe, P., Evrard, R., Lucas, A. A., *Aggregation Effect on the Infrared Absorption Spectrum of Small Ionic Crystals*, *Phys. Rev. B* **14**(4), 1715 (1976)
- [24] Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht, M. G., *Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Wavelength*, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*, **75**, 790 (1979)
- [25] Debus, C., Lieb, M. A., Drechsler, A., Meixner, A. J., *Probing highly confined optical fields in the focal region of a high NA parabolic mirror with subwavelength spatial resolution*, *J. Microscopy* **210**, 203 (2003)
- [26] Dorn, R., Quabis, S., Leuchs, G., *Sharper Focus for a Radially Polarized Light Beam*, *Phys. Rev. Lett.* **91**(23), 233901-1 (2003)
- [27] Dorn, R., Quabis, S., Leuchs, G., *The Focus of Light – Linear Polarization Breaks the Rotational Symmetry of the Focal Spot*, *J. Mod. Optics* **50**(12), 1917 (2003)
- [28] Drechsler, A., *Hochaufgelöste optische Spektroskopie einzelner Terrylen-Moleküle bei kryogenen Temperaturen mit einem Parabolspiegelmikroskop*, Dissertation, Universität Siegen, 2002
- [29] Drechsler, A., Lieb, M. A., Debus, C., Meixner, A. J., *Confocal Microscopy with a High Numerical Aperture Parabolic Mirror*, *Optics Express* **9**, 637 (2001)
- [30] Ehrenreich, H., Philipp, H. R., *Optical Properties of Ag and Cu*, *Phys. Rev.* **128**(4), 1622 (1962)
- [31] Fang, Y., *Optical Absorption of Nanoscale Colloidal Silver: Aggregate Band and Adsorbate-Silver Surface Band*, *J. Chem. Phys.* **108**(10), 4315 (1998)
- [32] Faraday, M., *Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light*, *Phil. Trans. Royal Soc.* **147**, 145 (1857)
- [33] Fleischmann, M., Hendra, P. J., McQuillan, A. J., *Raman Spectra of Pyridin Adsorbed at a Silver Electrode*, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 123 (1974)
- [34] Fritzsche, W., Taton, T. A., *Metal Nanoparticles for Heterogeneous, Chip-Based DNA Detection*, *Nanotechnology* **14**(12) R63 (2003)
- [35] Fuchs, R., *Theorie of the Optical Properties of Ionic Crystal Cubes*, *Phys. Rev. B* **11**(4), 1732 (1975)
- [36] Futamata, M., Maryama, Y., Ishikawa, M., *Microscopic Morphology and SERS Activity of Ag Colloidal Particles*, *Vibr. Spectrosc.* **30**, 17 (2002)
- [37] Gans, R., *Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen*, *Ann. Physik* **37**, 881 (1912)
- [38] Geddes, C. D., Parfenov, A., Gryczynski, I., Lakowicz, J. R., *Luminescent Blinking of Gold Nanoparticles*, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 269 (2003)
- [39] Geddes, C. D., Parfenov, A., Lakowicz, J. R., *Luminescent Blinking from Noble-Metal Nanostructures: New Probes for Localization and Imaging*, *J. Fluorescence* **13**(4), 297 (2003)
- [40] Gerardy, J. M., Ausloos, M., *Absorption-Spectrum of Clusters of Spheres from the General-Solution of Maxwells Equations – The Long-Wavelength Limit*, *Phys. Rev. B* **25**(6), 4204 (1982)
- [41] Gerardy, J. M., Ausloos, M., *Absorption-Spectrum of Clusters of Spheres from the General-Solution of Maxwells Equations. 2. Optical Properties of Aggregated Metal Spheres*, *Phys. Rev. B* **22**(10), 4950 (1980)
- [42] Gerardy, J. M., Ausloos, M., *Absorption-Spectrum of Clusters of Spheres from the General-Solution of Maxwells Equations. 3. Heterogeneous Spheres*, *Phys. Rev. B* **30**(4), 2167 (1984)

- [43] Gerardy, J. M., Ausloos, M., *Absorption-Spectrum of Clusters of Spheres from the General-Solution of Maxwells Equations. 4. Proximity, Bulk, Surface, and Shadow Effects (in Binary Clusters)*, Phys. Rev. B **27**(10), 6446 (1983)
- [44] Gersten, J., Nitzan, A., *Electromagnetic Theory of Enhanced Raman Scattering by Molecules Adsorbed on Rough Surfaces*, J. Chem. Phys. **73**(7), 3023 (1980)
- [45] Guerrisi, M., Rosei, R., *Splitting of the Interband Absorption Edge in Au*, Phys. Rev. B **12**(2), 557 (1975)
- [46] Hall, D. G., *Vector-Beam Solutions of Maxwell's Equation*, Opt. Lett. **21**, 9 (1996)
- [47] Hamann, H. F., Gallagher, A., Nesbitt, D. J., *Near-Field Fluorescence Imaging by Localized Field Enhancement Near a Sharp Tip*, Appl. Phys. Lett. **76**(14), 1953 (2000)
- [48] Hartschuh, A., Beversluis, M. R. Bouhelier, A., Novotny, L., *Tip-Enhanced Optical Spectroscopy*, Phil. Trans. Roy. Soc. London (2004), im Druck
- [49] Haynes, C. L., van Duyne, R. P., *Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics*, J. Phys. Chem. B **105**, 5599 (2001)
- [50] Hecht, E., Zajac, A., *Optics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1974
- [51] Hellwege, K.-H., Olsen, J. L. [Ed.], *Landold Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. 15B: *Electrical Resistivity, Thermoelectrical Power and Optical Properties*, Springer Verlag, Heidelberg, 1985
- [52] Hövel, H., Fritz, S., Hilger, A., Kreibig, U., *Width of Cluster Plasmon Resonances: Bulk Dielectric Functions and Chemical Interface Damping*, Phys. Rev. B **48**(24), 18178 (1993)
- [53] Hüttmann, G., Radt, B., Serbin, J., Lange, B. I., Birmgruber, R., *High Precision Cell Surgery with Nanoparticles*, Med. Laser Appl. **17**, 9 (2002)
- [54] Jackson, J. D., *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter, Berlin, 1983
- [55] James, T. H. [Ed.], *The Theory of the Photographic Process*, MacMillan Press, New York, 1977
- [56] Jeanmaire, D. L., van Duyne, R. P., *Surface Raman Spectroelectrochemistry. 1. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic-Amines Adsorbed on Anodized Silver Electrode*, J. Electroanal. Chem. **84**, 1 (1977)
- [57] Jensen, T. R., Malinsky, M. D., Haynes, C. L., van Duyne, R. P., *Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B **104**, 10549 (2000)
- [58] Johnson, P. B., Christy, R. W., *Optical Constants of the Noble Metals*, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972)
- [59] Khriachtchev, L., Heikkilä, L., Kuusela T., *Red Photoluminescence of Gold Island Films*, Appl. Phys. Lett. **78**(14), 1994 (2001)
- [60] Kahlau, T., Quinten, M., Kreibig, U., *Extinction and Angle-Resolved Light Scattering from Aggregated Metal Clusters*, Appl. Phys. A **62**, 19 (1996)
- [61] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, J. Phys. Chem. B **107**, 668 (2003)
- [62] Kerker, M., *The Optics of Colloidal Silver: Something Old and Something New*, J. Coll. Interf. Sci. **105**(2), 297 (1985)
- [63] Kerker, M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York 1970

- [64] Kerker, M., Wang, D.-S., Chew, H., *Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) by Molecules Adsorbed at Spherical Particles*, Appl. Opt. **19**(19), 3373 (1980)
- [65] Kerker, M., Siiman, O., Bumm, L. A., Wang, D.-S., *Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) of Citrate Ion Adsorbed on Colloidal Silver*, Appl. Optics **19**(19), 3253 (1980)
- [66] Khlebtsov, N. G., Dykman, L. A., Krasnov, Y. M., Mel'nikov, A. G., *Light Absorption by the Clusters of Colloidal Gold and Silver Particles Formed During Slow and Fast Aggregation*, Coll. J. **62**(6), 765 (2000)
- [67] Klar, T., Perner, M., Grosse, S., von Plessen, G., Spirkl, W., Feldmann, J., *Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **80**(19), 4249 (1998)
- [68] Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R. R., Feld, M. S., *Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) – A Tool for Single Molecule Detection in Solution*, in Zander, C. [Ed.], *Single Molecule Detection in Solution*, Wiley-VCH, Berlin, 2002
- [69] Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R. R., Feld, M. S., *Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy*, Chem. Rev. **99**, 2957 (1999)
- [70] Kneipp, K., Kneipp, H., Manoharan, R., Hanlon, E. B., Itzkan, I., Dasari, R. R., Feld, M. S., *Extremely Large Enhancement Factors in Surface-Enhanced Raman Scattering for Molecules on Colloidal Gold Clusters*, Appl. Spectrosc. **52**(12), 1493 (1998)
- [71] Kneipp, K., Wang, Y., Kneipp, H., Perelman, L. T., Itzkan, I., Dasari, R. R., Feld, M. S., *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*, Phys. Rev. Lett. **78**(9), 1667 (1997)
- [72] Kottmann, J. P., Martin, O. J. F., Smith, D. R., Schultz, S., *Dramatic Localized Electromagnetic Enhancement in Plasmon Resonant Nanowires*, Chem. Phys. Lett. **341**, 1 (2001)
- [73] Kreibig, U., Althoff, A., Pressmann, H., *Veiling of Optical Single Particle Properties in Many Particle Systems by Effective Medium and Clustering Effects*, Surf. Sci. **106**, 308 (1981)
- [74] Kreibig, U., Gartz, M., Hilger, A., *Mie Resonances: Sensors for Physical and Chemical Cluster Interface Properties*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101**(11), 1593 (1997)
- [75] Kreibig, U., Genzel, L., *Optical Absorption of Small Metallic Particles*, Surf. Sci. **156**, 678 (1985)
- [76] Kreibig, U., Quinten, M., Schoenauer, D., *Optical Properties of Many-Particle Systems*, Phys. Scr. **T13**, 84 (1986)
- [77] Kreibig, U., Quinten, M., Schoenauer, D., *Many-Particle Systems: Models of Inhomogeneous Matter*, Physica A **157**, 244 (1989)
- [78] Kreibig, U., Schmitz, B., Breuer, H. D., *Separation of Plasmon-Polariton Modes of Small Metal Particles*, Phys. Rev. B **36**, 5027 (1987)
- [79] Kreibig, U., Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [80] Kreibig, U., Zacharias, *Surface Plasma Resonances in Small Spherical Silver and Gold Particles*, Z. Physik **231**, 128 (1970)
- [81] Lazarides, A. A., Schatz, G. C., *DNA-Linked Metal Nanosphere Materials: Structural Basis for the Optical Properties*, J. Phys. Chem. B. **104**, 460 (2000)
- [82] Lässer, R., Smith, N. V., Benbow, R. L., *Empirical Band Calculations of the Optical Properties of d-Band Metals. I. Cu, Ag, and Au*, Phys. Rev. B **24**, 1895 (1981)
- [83] Lecomte, S., Matejka, P., Baron, M. H., *Correlation between Surface Enhanced Raman Scattering and Absorbance Changes in Silver Colloids. Evidence for the Chemical Enhancement Mechanism*, Langmuir **14**, 4373 (1998)

- [84] Lee, P. C., Meisel, D., *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols*, J. Phys. Chem. **86**, 3391 (1982)
- [85] Leopold, N., Lendl, B., *A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride*, J. Phys. Chem. B **107**(24), 5723 (2003)
- [86] Liao, P. F., Bergman, J. G., Chemla, D. S., Wokaun, A., Melngailis, J., Hawryluk, A. M., Economou, N. P., *Surface-Enhanced Raman Scattering from Microlithographic Silver Particle Surfaces*, Chem. Phys. Lett. **82**(2), 355 (1981)
- [87] Liao, P. F., Wokaun, A., *Lightning Rod Effect in Surface Enhanced Raman Scattering*, J. Chem. Phys. **76**(1), 751 (1982)
- [88] Lieb, M. A., Meixner, A. J., *A High Numerical Aperture Parabolic Mirror as Imaging Device for Confocal Microscopy*, Optics Express **8**(7), 458 (2001)
- [89] Lieb, M. A., *Mikroskopie mit Parabolspiegeloptik*, Dissertation, Universität Siegen, 2001
- [90] Link, S., El-Sayed, M. A., *Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B **103**, 4212 (1999)
- [91] Link, S., El-Sayed, M. A., *Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods*, J. Phys. Chem. B **103**, 8410 (1999)
- [92] Link, S., El-Sayed, M. A., *Shape and Size Dependence of Radiative, non-Radiative and Photothermal Properties of Gold Nanocrystals*, Int. Rev. Phys. Chem. **19**(3), 409 (2000)
- [93] Link, S., Mohamed, M. B., El-Sayed, M. A., *Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant*, J. Phys. Chem. B **103**, 3073 (1999)
- [94] Link, S., Wang, Z. L., El-Sayed, M. A., *Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition*, J. Phys. Chem. B **103**, 3529 (1999)
- [95] Linnert, T., Mulvaney, P., Henglein, A., *Surface Chemistry of Colloidal Silver: Surface Plasmon Damping by Chemisorbed I<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>*, J. Phys. Chem. **97**, 679 (1993)
- [96] Long, D. A., *The Raman Effect*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2001
- [97] Lorenz, L., *Über die Refraktionskonstante*, Ann. Phys. **11**, 70 (1880)
- [98] Mabuchi, M., Takenakan, T., Fujiyoshi, Y., Uyeda, N., *Surface Enhanced Raman Scattering of Citrate Ions Adsorbed on Gold Sol Particles*, Surf. Sci. **119**, 150 (1982)
- [99] Mahan, G. D., *Emission Spectra and Phonon Relaxation*, Phys. Rev. B **15**(10) 4587 (1977)
- [100] Martin, O. J. F., Girard, C., *Controlling and Tuning Strong Optical Field Gradients at a Local Probe Microscope Tip Apex*, Appl. Phys. Lett. **70**, 705 (1997)
- [101] Martin, Y. C., Hamann, H. F., Wickramasinghe, H. K., *Strength of the Electric Field in Apertureless Near-Field Optical Microscopy*, J. Appl. Phys. **89**(10), 5774 (2001)
- [102] Maxwell-Garnett, J. C., *Colours in Metal Glasses and in Metallic Films*, Phil. Trans. Royal Soc. London **203**, 385 (1904)
- [103] Meier, M., Wokaun, A., *Enhanced Fields on Large Metal Particles: Dynamic Depolarization*, Opt. Lett. **8**(11), 581 (1983)
- [104] Messinger, B. J., von Raben, K. U., Chang, R. K., Barber, P. W., *Local Fields at the Surface of Noble-Metal Microspheres*, Phys. Rev. B **24**(2), 649 (1981)

- [105] Michaels, A. M., Jiang, J., Brus, L., *Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules*, J. Phys. Chem. B **104**, 11965 (2000)
- [106] Michaels, A. M., Nirmal, M., Brus, L. E., *Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 9932 (1999)
- [107] Mie, G., *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. **25**, 377 (1908)
- [108] Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A., Schultz, S., *Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles*, J. Chem. Phys. **116**(15), 6755 (2002)
- [109] Mohamed. M. B., Volkov, V., Link, S., El-Sayed, M. A., *The "Lightning" Gold Nanorods: Fluorescence Enhancement of Over a Million Compared to the Gold Metal*, Chem. Phys. Lett. **317**, 517 (2000)
- [110] Mooradian, A., *Photoluminescence of Metals*, Phys. Rev. Lett. **22**(5), 185 (1969)
- [111] Moskovits, M., *Surface-Enhanced Spectroscopy*, Rev. Mod. Phys. **57**(3), 783 (1985)
- [112] Mott, N. F., Guernsey, R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 1948
- [113] Mulvaney, P., *Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles*, Langmuir **12**, 788 (1996)
- [114] Mulvaney, P., Giersig, M., Henglein, A., *Electrochemistry of Multilayer Colloids: Preparation and Absorption Spectrum of Gold-Coated Silver Particles*, J. Phys. Chem. **97**, 7061 (1993)
- [115] Munro, C. H., Smith, W. E., Garner, M., Clarkson, J., White, P. C., *Characterization of the Surface of a Citrate-Reduced Colloid Optimized for Use as a Substrate for Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering*, Langmuir **11**, 3712 (1995)
- [116] Nie, S., Emory, S. R., *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*, Science **275**, 1102 (1997)
- [117] Novotny, L., Beversluis, M.R., Youngsworth, K. S., Brown, T. G., *Longitudinal Field Modes Probed by Single Molecules*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5251 (2001)
- [118] Novotny, L., Pohl, D. W., Hecht, B., *Light Confinement in Scanning Near-Field Optical Microscopy*, Ultramicroscopy **61**, 1 (1995)
- [119] Novotny, L., Sánchez, E. J., Xie, S., *Near-Field Optical Imaging Using Metal Tips Illuminated by Higher-Order Hermite-Gaussian Beams*, Ultramicroscopy **71**, 21 (1998)
- [120] Osborn, J. A., *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid*, Phys. Rev. **67**(11-12), 351 (1945)
- [121] Otto, A., *Surface-Enhanced Raman Scattering: 'Classical' and 'Chemical' Origins*, in Cardona, M., Güntherodt, G., *Light Scattering in Solids*, Vol. IV, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [122] Otto, A., Mrozek, I., Grabhorn, H., Akemann, W., *Surface-Enhanced Raman Scattering*, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 1143 (1992)
- [123] Papavasiliou, G. C., *Surface-Plasmons in Small Au-Ag Alloy Particles*, J. Phys. F Metal Phys. **6**(4), L103 (1976)
- [124] Park, H. G., *Nanoparticle-Based Detection Technology for DNA Analysis*, Biotechn. Bioproc. Engin. **8**(4), 221 (2003)
- [125] Park, J. H., Lim, Y. T., Park, O. O., Kim, J. K., Yu, J. W., Kim, Y. C., *Polymer/Gold Nanoparticle Nanocomposite Light-Emitting Diodes: Enhancement of Electroluminescence Stability and Quantum Efficiency of Blue-Light-Emitting Polymers*, Chem. Mater. **16**(4), 688 (2004)

- [126] Perner, M., *Optische Untersuchung der Elektronen- und Gitterdynamik in Edelmetall-Nanopartikeln*, Dissertation, LMU München, 1999
- [127] Perner, M., Bost, P., Lemmer, U., von Plessen, G., Feldmann, J., Becker, U., Mennig, M., Schmitt, M., Schmidt, H., *Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids*, Phys. Rev. Lett. **78**(11), 2192 (1997)
- [128] Perner, M., Klar, T., Grosse, S., Lemmer, U., von Plessen, G., Spirkl, W., Feldmann, J., *Homogeneous Line Widths of Surface Plasmons in Gold Nanoparticles Measured by Femtosecond Pump-and-Probe and Near-Field Optical Spectroscopy*, J. Lumin. **76 & 77**, 181 (1998)
- [129] Persson, B. N. J., *Polarizability of Small Spherical Metal Particles: Influence of the Matrix Environment*, Surf. Sci. **281**, 153 (1993)
- [130] Quinten, M., *Evanescence Wave Scattering by Aggregates of Clusters – Application to Optical Near-Field Microscopy*, Appl. Phys. B **70**, 579 (2000)
- [131] Quinten, M., *Optical Effects Associated with Aggregates of Clusters*, J. Cluster Sci. **10**(2), 319 (1999)
- [132] Quinten, M., Kreibig, U., *Absorption and Elastic Scattering of Light by Particle Aggregates*, Appl. Opt. **32**(30), 6173 (1993)
- [133] Quinten, M., Kreibig, U., *Optical Properties of Small Metal Particles*, Surf. Sci. **172**, 557 (1986)
- [134] Quinten, M., Pack, A., Wannemacher, R., *Scattering and Extinction of Evanescent Waves by Small Particles*, Appl. Phys. B **68**, 87 (1999)
- [135] Raether H., *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer-Verlag, Berlin, 1988
- [136] Rayleigh, Lord, *On the Light from the Sky, its Polarization and Colour*, Philos. Mag. **41**, 107 + 274 (1871)
- [137] Roaf, D. J., *The Fermi Surfaces of Copper, Silver and Gold, II. Calculation of the Fermi Surfaces*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **255**, 135 (1962)
- [138] Sambles, J. R., Bradbery, G. W., Yang, F., *Optical Excitation of Surface Plasmons: an Introduction*, Cont. Phys. **32**(3), 173 (1991)
- [139] Sánchez-Cortés, S., García-Ramos, J. V., *Influence of Coverage in the Surface-Enhanced Raman Scattering of Cytosine and its Methyl Derivatives on Metal Colloids: Chloride and pH Effects*, Surf. Sci. **473**, 133 (2001)
- [140] Schmid, G., *Large Clusters and Colloids. Metals in the Embryonic State*, Chem. Rev. **92**, 1709 (1992)
- [141] Schultz, S., Smith, D. R., Mock, J. J., Schultz, D. A., *Single-Target Molecule Detection with Nonbleaching Multicolor Optical Immunolabels*, Proc. Nat. Acad. Sci. **97**(3), 996 (2000)
- [142] Seki, H., *Raman-Spectra of Molecules Considered to be Surface Enhanced*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **39**(1-4), 289 (1986)
- [143] Shalaev, V. M., *Electromagnetic Properties of Small-Particle Composites*, Phys. Rep. **272**, 61 (1996)
- [144] Shipway, A. N., Lahay, M., Gabai, R., Willner, I., *Investigations into the Electrostatically Induced Aggregation of Au Nanoparticles*, Langmuir **16**, 8789 (2000)
- [145] Siegman, A. E., *Lasers*, University Science Books, Sausalito, 1986
- [146] Siiman, O., Bumm, L. A., Callaghan, R., Blatchford, C. G., Kerker, M., *Surface-Enhanced Raman Scattering by Citrate on Colloidal Silver*, J. Phys. Chem. **87**, 1014 (1983)

- [147] Sinzig, J., Radtke, U., Quinten, M., Kreibitz, U., *Binary Clusters – Homogeneous Alloys and Nucleus-Shell Structures*, Z. Phys. D **26**, 242 (1993)
- [148] Smith, D. D., Snow, L. A., Sibille, L., Ignont, E., *Tunable Optical Properties of Metal Nanoparticle Sol-Gel Composites*, J. Non-Cryst. Sol. **285**, 256 (2001)
- [149] Sönnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., von Plessen, G., Feldmann, J., Wilson, O., Mulvaney, P., *Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods*, Phys. Rev. Lett. **88**(7), 077402 (2002)
- [150] Sönnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., von Plessen, G., Feldmann, J., *Plasmon Resonances in Large Noble-Metal Clusters*, New J. Phys. **4**, 93.1 (2002)
- [151] Sönnichsen, C., Geier, S., Hecker, N. E., von Plessen, G., Feldmann, J., Ditzlacher, H., Lamprecht, B., Krenn, J. R., Aussenegg, F. R., Chan, V. Z.-H., Spatz, J. P., Möller, M., *Spectroscopy of Single Metallic Nanoparticles Using Total Internal Reflection Microscopy*, Appl. Phys. Lett. **77**(19), 2949 (2000)
- [152] Sokolov, K., Aaron, J., Hsu, B., Nida, D., Gillenwater, A., Follen, M., MacAulay, C., Adler-Storthz, K., Korgel, B., Descour, M., Pasqualini, R., Arap, W., Lam, W., Richard-Kortum, R., *Optical Systems for In Vivo Molecular Imaging of Cancer*, Techn. Cancer Res. Treatm. **2**(6), 491 (2003)
- [153] Teiten, B., Burneau, A., *Aggregation of Silver Hydrosols Prepared in Air*, J. Coll. Interf. Sci. **206**, 267 (1998)
- [154] The British Museum, London  
<http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/text/lycurgus/sr-lycurgus-p1-t.html>
- [155] Thiessen, P. A., *Zusammenhänge von Gestalt und Eigenschaften kolloidaler Gemenge*, Kolloid Z. **101**, 241 (1942)
- [156] Tidwell, S. C., Ford, D. H., Kimura, W. D., *Generating Radially Polarized Beams Interferometrically*, Appl. Opt. **29**(15), 2234 (1990)
- [157] Turkevich, J., Garton, G., Stevenson, P. C., *The Color of Colloidal Gold*, J. Coll. Sci. **9**(6), 26 (1954)
- [158] van de Hulst, H. C., *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, Inc., New York, 1981
- [159] Vlčková, B., Douketis, C., Moskovits, M., Shalaev, V. M., Markel, V. A., *Toward a Universal Extinction Spectrum of Self-Affine Silver Colloid Clusters: Experiment and Simulation*, J. Chem. Phys. **110**(16), 8080 (1999)
- [160] Vosgröne, T., *Untersuchungen zum oberflächenverstärkten Raman-Effekt auf Einzelmolekülebene*, Dissertation, Universität Siegen, 2004
- [161] Wagner, F. E., Haslbeck, S., Stievano, L., Calogero, S., Pankhurst, Q. A., Martinek, K.-P., *Before Striking Gold in Gold-Ruby Glass*, Nature **407**, 691 (2000)
- [162] Wang, D.-S., Chew, H., Kerker, M., *Enhanced Raman Scattering at the Surface (SERS) of a Spherical Particle*, Appl. Opt. **19**(14), 2256 (1980)
- [163] Wang, D.-S., Kerker, M., *Enhanced Raman Scattering by Molecules Adsorbed at the Surface of Colloidal Spheroids*, Phys. Rev. B **24**(4), 1777 (1981)
- [164] Wannemacher, R., Pack, A., Quinten, *Resonant Absorption and Scattering in Evanescent Fields*, Appl. Phys. B **68**, 225 (1999)
- [165] Weaver, J. H., *Optical Properties of Rh, Pd, Ir and Pt*, Phys. Rev. B **11**(4), 1416 (1975)
- [166] Webb, R. H., *Confocal Optical Microscopy*, Rep. Prog. Phys. **59**, 427 (1996)
- [167] Weber, M. A., *Hochauflösende Lasermikroskopie an einzelnen Molekülen*, Dissertation, Universität Siegen, 1999

- [168] Weitz, D. A., Oliveria, M., *Fractal Structures Formed by Kinetic Aggregation of Aqueous Gold Colloids*, Phys. Rev. Lett. **52**(16), 1433 (1984)
- [169] Whittle, D. J., Burstein, E., *Single and Multi-Photon Excitation of Secondary Light Emission by Metals*, Bull. Am. Phys. Soc. **29**, 480 (1984)
- [170] Wilcoxon, J. P., Martin, Parsapour, F., Wiedenman, B., Kelley, D. F., *Photoluminescence from Nanosize Gold Clusters*, J. Chem. Phys. **108**(21), 9137 (1998)
- [171] Wilcoxon, J. P., Martin, J. E., Schaefer, D. W., *Aggregation in Colloidal Gold*, Phys. Rev. A **39**(5), 2675 (1989)
- [172] Wokaun, A., Gordon, J. P., Liao, P. F., *Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering*, Phys. Rev. Lett. **48**(14), 957 (1982)
- [173] Wolf, E., *Electromagnetic Diffraction in Optical Systems, I. An Integral Representation of the Image Field*, Proc. Roy. Soc. A **253**, 349 (1959)
- [174] Xu, H., Bjerneld, E. J., Käll, M., Börjesson, L., *Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering*, Phys. Rev. Lett. **83**(21), 4357 (1999)
- [175] Youngsworth, K. S., Brown, T. G., *Inhomogeneous Polarization in Scanning Optical Microscopy*, Proc. SPIE **3919**, 75 (2000)
- [176] Yu, Y.-Y., Chang, S.-S., Lee, C.-L., Wang, C. R. C., *Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties*, J. Phys. Chem. B **101**(34), 6661 (1997)
- [177] Zayats, A. V., *Electromagnetic Field Enhancement in the Context of Apertureless Near-Field Microscopy*, Opt. Comm. **161**, 156 (1999)
- [178] Zayats, A. V., Sandoghdar, V., *Apertureless Scanning Near-Field Second-Harmonic Microscopy*, Opt. Comm. **178**, 245 (2000)
- [179] Zayats, A. V., Smolyaninov, I. I., *Near-Field Photonics: Surface Plasmon Polaritons and Localized Surface Plasmons*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **5**, 16 (2003)
- [180] Zeman, E. J., Schatz, G. C., *An Accurate Electromagnetic Theory Study of Surface Enhancement Factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd*, J. Phys. Chem. **91**, 634 (1987)
- [181] Zhang, P. X., Fang, Y., Wang, W. N., Ni, D.H., Fu, S. Y., *Influence of Addition of Potassium Chloride to Silver Colloids*, J. Raman Spectr. **21**, 127 (1990)
- [182] Zsigmondy, R., *Colloids and the Ultramicroscope: A Manual of Colloid Chemistry and Ultramicroscopy*, Wiley, New York, 1909

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

- ▶ Prof. Dr. A. J. Meixner für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit,
- ▶ Dr. Andreas Lieb und Dr. Andreas Drechsler für die gute und sorgfältige Einarbeitung in den Umgang mit dem Parabolspiegel-Mikroskop sowie die freundschaftliche Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima während der ersten Hälfte meiner Arbeit, Dr. Andreas Lieb danke ich zusätzlich für die Überlassung des Programms für die Feldberechnungen;
- ▶ Dipl.-Phys. Mathias Steiner für die hervorragende Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten in der zweiten Hälfte meiner Arbeit,
- ▶ Dipl.-Chem. Tim Vosgröne für die Herstellung der Edelmetall-Kolloide und zahlreiche Gespräche über SERS,
- ▶ Dr. Jörn Bonse für die Durchführung der Experimente zu den nichtlinearen optischen Eigenschaften der Goldspitzen, viele hilfreiche Diskussionen und Literaturhinweise,
- ▶ Dr. Clemens Stupperich für seine Unterstützung bei der Berechnung der Extinktionsspektren der ellipsoidförmigen Partikel-Aggregate,
- ▶ Dr. Christof Reiner für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Goldspitzen und Ellen Kern (TU Dresden) für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Gold- und Silberkolloide,
- ▶ Brigitte Niesenhaus und Huihong Qian für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen der Gold- und Silberpartikel-Aggregate,
- ▶ Dipl.-Ing. Gregor Schulte für seine große Hilfsbereitschaft bei kleinen und größeren praktischen Problemen,
- ▶ Dr. Pascal Anger für zahlreiche und ausführliche Diskussionen über Parabolspiegel-mikroskopie und SERS,
- ▶ J. Prof. Dr. Achim Hartschuh, Dipl.-Chem. Christian Blum und Dr. Herbert Knepe für viele Diskussionen, hilfreiche Hinweise und ihr Interesse an dieser Arbeit,
- ▶ der gesamten Arbeitsgruppe PC I für das angenehme Arbeitsklima
- ▶ und meinen Eltern Ulrike und Werner Debus sowie meinem Freund Björn Thümler für ihre Unterstützung und ihr Interesse.