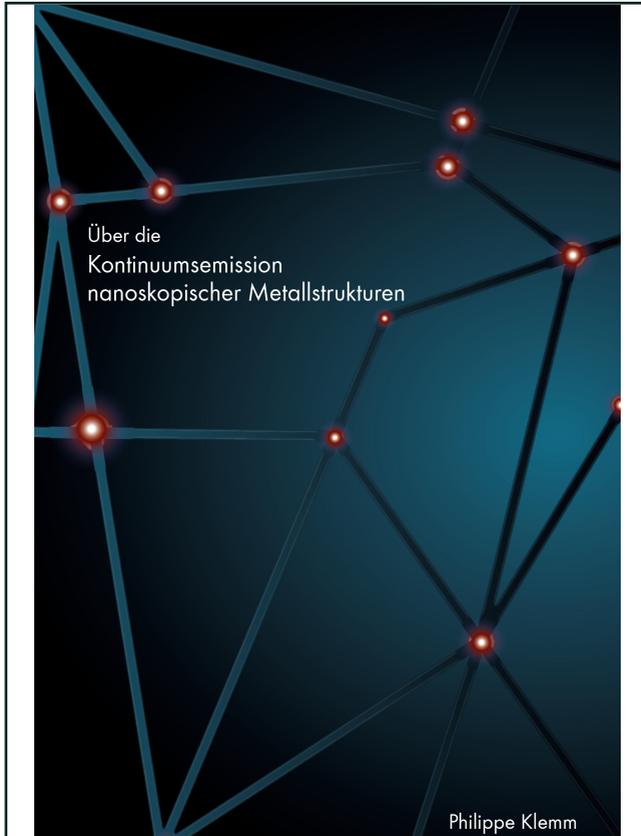




Philippe Klemm (Autor)
**Über die Kontinuumsemission nanoskopischer
Metallstrukturen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7523>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1

EINLEITUNG

Photolumineszenz beschreibt die Emission von Licht, welche auf die Absorption von Licht in einem Material folgt. Die Photolumineszenz von ausgedehnten Metallen, deren Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind, bei Anregung mit Strahlung im sichtbaren bis ultravioletten Bereich ist so schwach, dass im Mittel pro 10^{10} absorbierten Photonen lediglich ein Photon emittiert wird, wie A. Mooradian bereits im Jahr 1968 zeigte [1]. Metalle besitzen wie alle kristallinen oder polykristallinen Festkörper eine Bandstruktur, welche die erlaubten Energiezustände der Elektronen des Festkörpers beschreibt. Die Photolumineszenz von Edelmetallen wird auf radiative Interband-Übergänge eines besetzten Zustandes des sp-Bandes in einen energetisch niedrigeren unbesetzten Zustandes des d-Bandes zurückgeführt [2]. Dieses Verhalten bleibt bei einer Reduktion der Ausdehnung des Edelmetalls lange erhalten, so verlieren etwa Goldnanopartikel erst ab einer Größe von unter 2,2 nm ihre metallische Bandstruktur, was weniger als 1000 Goldatomen entspricht [3, 4]. Diese Ansammlungen von wenigen Atomen eines Edelmetalls werden als sogenannte „Cluster“ bezeichnet und durch diskrete Energiezustände beschrieben [5]. Der molekulare Charakter der Energiezustände eines Edelmetallclusters führt zu Singulett- und Triplettzuständen, deren kurzlebige Fluoreszenz und langlebige Phosphoreszenz beobachtet werden kann [6, 7]. Bei der Untersuchung einzelner Cluster kann eine zeitliche Unstetigkeit der Lumineszenz, das sogenannte „Blinking“, beobachtet werden [8]. Dieses Verhalten ist von der Beobachtung einzelner Moleküle bekannt, und wird auf die Fluoreszenzlöschung aufgrund eines langlebigen Zustandes zurückgeführt [9].

Die Interaktion von Licht mit mesoskopischen Metallstrukturen, deren Ausdehnung oder Rauigkeit sich zwischen jenen von Clustern und ausgedehnten Metallen befindet, wird durch die Wechselwirkung mit den frei beweglichen Elektronen im Leitungsband des Metalls dominiert. Diese können eine Elektronendichteschwingung an einer Grenzfläche ausführen, was erstmals von R. H. Ritchie im Jahr 1957 vorausgesagt wurde [10]. Drei Jahre später zeigten E. A. Stern und R. A. Ferrell, dass diese Elektronendichteschwingungen, welche entlang der Grenzfläche eines Metalls und eines Dielektrikums propagiert, von einer elektromagnetischen Welle im angrenzenden dielektrischen Halbraum begleitet werden [11]. Diese gekoppelten elektromagnetischen Anregungen wurden erstmals von S. L. Cunningham *et al.* im Jahr 1974 als *Oberflächen-Plasmon-Polaritonen* bezeichnet [12]. In rauen oder periodisch strukturierten Metall-



filmen kann die aus den unterschiedlichen Dispersionsrelationen eines Photons und eines Oberflächen-Plasmon-Polaritons resultierende Fehlanpassung des Impulses ausgeglichen werden und die im Allgemeinen nicht-radiativen Oberflächen-Plasmon-Polaritonen können radiativ zerfallen [13–15]. Das wissenschaftliche Interesse an der Erzeugung und Manipulation propagierender Oberflächen-Plasmon-Polaritonen basiert in den letzten Jahren auf ihrer Anwendung für neuartige photonische Bauelemente. [16–21].

Nanoskopische Metallstrukturen stellen die untere Grenze der mesoskopischen Skala dar und besitzen eine Ausdehnung oder Rauigkeit zwischen wenigen Nanometern und mehreren Hundert Nanometern. In diesen Strukturen können sich, abhängig von der exakten Form und Größe, unter optischer Anregung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich sogenannte *lokalisierte Oberflächen-Plasmonen* ausbilden. Diese bestehen aus nicht propagierenden Elektronendichtewellen, die ebenfalls an das elektromagnetische Feld im angrenzenden Dielektrikum koppeln. Das elektrische Nahfeld eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons kann durch mehrere Effekte stark erhöht sein. Die resonante Anregung eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons führt zu einer lokalen Feldverstärkung, da das externe Feld mit dem Dipol, der aufgrund einer gleichphasigen Verschiebung der Elektronen entsteht, überlagert wird [22]. Der Blitzableitereffekt erhöht in stark gekrümmten Strukturen die Dichte an Polarisationsladungen, was zu einer weiteren lokalen Feldverstärkung an den Orten höchster Oberflächenkrümmung führt [23–25]. In aneinander angrenzenden und fraktalen Strukturen können sich gekoppelte Oberflächen-Plasmon-Moden ausbilden, die zu einer weiteren Feldverstärkung führen können [22, 26, 27]. Aufgrund der hohen Lokalisierung werden die Orte erhöhter Feldstärke als *hot spots* bezeichnet [28].

Neben der stark erhöhten Photolumineszenz eines rauen Metallfilmes, welche von G. T. Boyd *et al.* zuerst dokumentiert wurde [2], ist die bekannteste Lumineszenzerscheinung auf Basis der Feldverstärkung die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS; engl.: surface enhanced Raman scattering). Sie geht zurück auf M. Fleischmann *et al.*, welche 1974 über unerwartet hohe Raman-Streuung – ein inelastischer Streuprozess, bei dem ein Photon Energie in Form einer Schwingungsmoden eines Kristalls oder Moleküls gewinnt oder verliert – von Pyridin-Molekülen auf einer rauen Silberoberfläche berichteten [29]. Die oberflächenverstärkte Raman-Streuung erlaubt sogar die Untersuchung der Schwingungsmoden einzelner Moleküle, deren Wechselwirkungsquerschnitte zu klein für unverstärkte Ramanspektroskopie sind [30, 31].

Nichtlineare optische Effekte profitieren ebenfalls von den überhöhten lokalen Feldern in nanoskopischen Metallstrukturen [32]. Dies wurde bei der Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht auf einem rauen Goldfilm mit Kurzzeit-Laserimpulsen im Infraroten von



Chen *et al.* ausgenutzt [33]. Sie beobachteten dabei ebenfalls eine breitbandige Hintergrund-Emission auf der *Anti-Stokes-Seite*, das heißt zu kürzeren Wellenlängen [33]. Beversluis *et al.* zeigten, dass dieser Hintergrund ebenfalls von Lumineszenz auf der *Stokes-Seite*, das heißt zu längeren Wellenlängen, begleitet wird [34]. Unabhängig von Chen *et al.* beobachteten Agranat *et al.* zur gleichen Zeit breitbandige Emission von rauen Goldfilmen nach Bestrahlung mit Kurzzeit-Laserimpulsen im Infraroten [35].

Stokes- und Anti-Stokes-Seite der Lumineszenz werden als *Weißlicht-Kontinuumsemission* bezeichnet und finden sich sowohl in rauen Metallfilmen als auch in isolierten metallischen Nanostrukturen [33, 36, 37]. Der Ursprung dieser Kontinuumsemission wird seit ihrer Entdeckung im Jahr 1980 diskutiert [33, 38, 39].

Die Kontinuumsemission auf der Stokes-Seite wurde bislang nicht intensiv untersucht. Beversluis *et al.* führten sie auf radiative Intra-band-Übergänge zurück [34]. Der Ursprung der Kontinuumsemission auf der Anti-Stokes-Seite wurde von Agranat *et al.* auf die thermische Emission eines heißen Elektronengases zurückgeführt [35]. In aktueller Literatur wird sie meist radiativen Interband-Übergängen des Metalls nach Zwei-Photonen-Absorption zugeordnet [34, 40, 41]. Diese Erklärung besitzt allerdings zwei bislang ungeklärte Schwachpunkte. Zum einen besitzen Gold und Silberfilme trotz stark unterschiedlicher Interband-Energien eine sehr ähnliche Kontinuumsemission [34, 42]. Zum anderen haben P. Biagioni *et al.* gezeigt, dass für Laserpulsbreiten unterhalb einer Pikosekunde die Intensität der Kontinuumsemission konstant bleibt [43]. Dies würde bedeuten, dass ein intermediärer Zustand mit einer Lebenszeit im Bereich von einer Pikosekunde angeregt wird. In Metallen sind jedoch keine unbesetzten Zustände in dem Energiebereich vorhanden, in welchem dieser intermediäre Zustand liegen müsste.

Um diese Widersprüche aufzulösen, haben vor kurzem Huang *et al.* resonante *elektronische* Raman-Streuung als möglichen Ursprung der Kontinuumsemission diskutiert [39]. Eine eindeutige Zuordnung war jedoch nicht möglich.

Obwohl der Ursprung der Kontinuumsemission ungeklärt ist, ermöglicht sie die Weiterentwicklung von Untersuchungsmethoden. Die Kontinuumsemission von Metallnanopartikeln gilt als eine Alternative für Fluorophore in bildgebenden Verfahren [44–46]. So zeigten H. Wang *et al.*, dass die Kontinuumsemission von Goldnanopartikeln zur *in vivo* Abbildung von Prozessen in Mäuseohren eingesetzt werden kann [44]. Die Notwendigkeit einer Anregung im Nahinfraroten stellt hierbei einen besonderen Vorteil aufgrund der geringen Absorption von Gewebeproben in diesem Spektralbereich dar. D. Chaudhuri *et al.* zeigten, dass raue Silberfilme eingesetzt werden können um ortsaufgelöste Weißlicht-Transmissionsspektroskopie an biologischen photonischen Kristallen durchzuführen [47]. Das untersuchte Proben-



volumen unterschreitet dabei die Beugungsgrenze, da die Kontinuumsmission innerhalb einzelner „hot spots“ lokalisiert ist [48].

Erste Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Datenspeicherung wurden ebenfalls demonstriert. P. Zijlstra *et al.* zeigten, dass die Kontinuumsmission genutzt werden kann, um optisch beschreibbare und auslesbare Speichermedien zu schaffen [49]. Nach eigener Aussage könnten Objekte mit den Abmessungen einer DVD dabei eine Speichergröße von 7,2 TByte aufweisen.

Der bisher eher unbeachtete Stokes-Teil der Kontinuumsmission gewinnt ebenfalls an Bedeutung. Der Einsatz des infraroten Teils der elektromagnetischen Strahlung eines Synchrotrons in der Anreg-Abtast-Spektroskopie (engl.: Pump-Probe-Spectroscopy) mit Pulslängen unterhalb von Nanosekunden zeigt den Bedarf an neuartigen Quellen für gepulste, breitbandige Infrarotstrahlung [50, 51]. N.J. Borys *et al.* konnten die zeitliche Struktur der Kontinuumsmission nach der Anregung auf weniger als vier Pikosekunden eingrenzen [42], was die Zeitauflösung der Anreg-Abtast-Spektroskopie weiter verbessern könnte. Es wurde zudem gezeigt, dass Metallstrukturen so gefertigt werden können, dass das thermische Spektrum eines heißen Metalles durch die vorhandenen Oberflächen-Plasmon-Resonanzfrequenzen nach Belieben modifiziert werden kann [52]. Diese Technik ist ebenso auf die Kontinuumsmission anwendbar.

In dieser Arbeit wird die Anregung und der Ursprung der Kontinuumsmission in Metallnanostrukturen untersucht. Unterschiedliche Metallnanostrukturen werden in einem *Weitfeld*-Aufbau in der Energie- und der Zeitdomäne untersucht.

AUFBAU DER ARBEIT Die ersten drei Kapitel führen die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit ein. Das Konzept eines freien Elektronengases nach der Drude-Sommerfeld-Theorie ist in Kapitel 2 beschrieben. Die aus einem realen Elektronengas resultierende Bandstruktur wird vorgestellt. Das Kapitel schließt mit den optischen Eigenschaften eines Volumenmetalls.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Grundlagen der Plasmonik. Dazu zählt die Beschreibung der elektrischen Felder eines lokalisierten Oberflächen-Plasmons sowie eine qualitative Beschreibung der Feldüberhöhung zwischen angrenzenden lokalisierten Oberflächen-Plasmonen. Propagierende Oberflächen-Plasmon-Polaritonen werden ebenfalls vorgestellt.

Die Beziehungen des Frequenzraumes und der Zeitdomäne werden in Kapitel 4 beschrieben. Die Beschreibung ist auf die für diese Arbeit relevanten Teile beschränkt. Dies ist zum einen die Beziehung der Dephasierungszeit eines Oberflächen-Plasmons und seiner lorentzartigen Resonanz im Frequenzraum. Zum anderen wird die interferometrische Autokorrelation vorgestellt. Diese verknüpft die



Zeitdomäne über das Autokorrelationstheorem mit dem Spektrum im Frequenzraum.

Kapitel 5 beschreibt die verwendeten Methoden im Detail. Die Messaufbauten zur Detektion räumlich aufgelöster Spektren, zur Messung interferometrischer Autokorrelationsspuren und zur Widerstandsmessung nach der Vierpunkt-Methode sind gezeigt.

Die zur Untersuchung der Kontinuumsemission genutzten, naschemisch hergestellten Silberstrukturen werden in Kapitel 6 vorgestellt. Abhängig von der Reaktionsdauer können mit dieser Methode isolierte Inseln mit wenigen Metallnanopartikeln, Perkulationsfilme oder geschlossene Metallfilme erzeugt werden. Alle in dieser Weise hergestellten Proben zeigen Kontinuumsemission. Bereits bekannte Eigenschaften dieser Silberspiegel werden anhand von Vorarbeiten mit einem Fokus auf die Ursache der Kontinuumsemission diskutiert.

In Kapitel 7 wird der Anregungsmechanismus der Kontinuumsemission aufgedeckt. Dazu werden Messungen in der Zeitdomäne vorgestellt. Diese wurden mit der interferometrischen Autokorrelation durchgeführt. Mit Hilfe der in Kapitel 4 vorgestellten Verknüpfung der Zeitdomäne mit dem Frequenzraum wird gezeigt, dass sich die Anregung als Funktion der Oberflächenbeschaffenheit verändert. Insbesondere kann an dünnen Metallfilmen eine Veränderung des anregenden Spektrums beobachtet werden, die als *Plasmontreppe* bezeichnet werden kann. Die Messungen werden mit einem einfachen Modell verknüpft, dessen Vorhersagen durch die Daten erfüllt werden.

Kapitel 8 beleuchtet den Ursprung der Kontinuumsemission. Hier wird eine Fehlinterpretation bisher publizierter Daten erläutert. Mit einer kleinen Variation bisher durchgeführter Messungen entsteht ein neues Bild der Kontinuumsemission. Mit Hilfe der neuen Datenlage wird ein Modell für die Entstehung von Kontinuumsemission eingeführt. Im Anschluss wird die Universalität des Modells an einem weiteren System bestätigt.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der Kapitel 7 und 8 aufgegriffen und diskutiert. Dies betrifft sowohl den Bezug zu aktueller Forschung als auch die Diskussion von alternativen Erklärungen der Ergebnisse aus Kapitel 7. Des Weiteren werden die bisher vorgeschlagenen Mechanismen für die Entstehung der Kontinuumsemission mit den Ergebnissen aus Kapitel 8 verglichen.



PHYSIK DER METALLE

2.1 DIE SOMMERFELD-THEORIE DER METALLE

Die Interaktion von metallischen Nanostrukturen mit elektromagnetischen Wellen hat seit dem Anfang des 21. Jahrhunderts ein erneutes Interesse erfahren [53, 54]. Als photoangeregter Prozess ist die Erzeugung von Kontinuumsemission in metallischen Nanostrukturen eine dieser Interaktionen. Dieses Kapitel gibt eine oberflächliche Einführung in die theoretischen Grundlagen der Physik der Metalle. Eine umfangreiche Beschreibung der umfangreichen Theorie der Festkörper findet sich in [55–57].

Eines der wichtigsten Konzepte der Theorie der Metalle ist das *freie Elektronengas* [55, 56, 58]. Es basiert auf zwei grundlegenden Annahmen:

- Elektronen wechselwirken nicht miteinander.
- Elektronen wechselwirken nicht mit den Atomrümpfen.

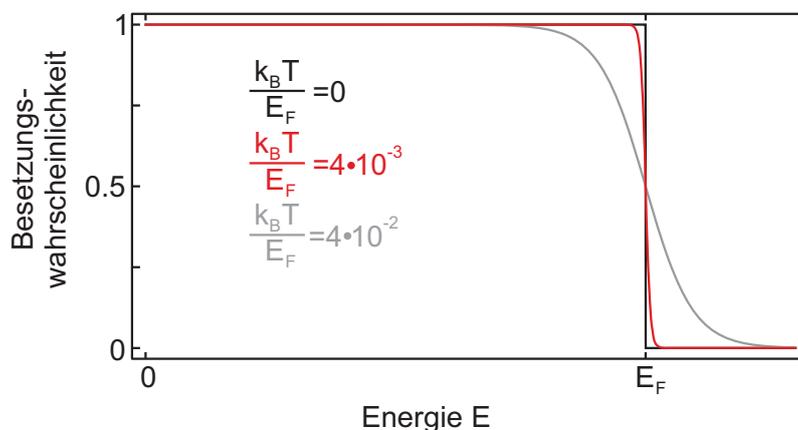


Abbildung 2.1: Fermi-Dirac-Verteilung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Für eine Fermi-Energie von $E_F = 5,5$ eV (Gold: $E_F = 5,53$ eV, Silber: $E_F = 5,49$ eV) entspricht die schwarze Linie einer Temperatur von $T = 0$ K, die rote Kurve einer Temperatur von $T = 300$ K und die graue Kurve einer Temperatur von $T = 3000$ K.

Diese Annahmen wurden bereits 1900 von Paul Drude getroffen, welcher die Elektronen in einem metallischen Festkörper als ein klassisches Gas nicht wechselwirkender Teilchen beschrieb [55]. Als ein Vierteljahrhundert später das Pauli'sche Ausschlussprinzip aufgestellt wurde, erweiterte Arnold Sommerfeld 1928 die Drude'sche Elektronengastheorie.