

Die Lumineszenz von Gold macht Optische Nahfelder sichtbar

Sebastian Jäger^{1*}, Andreas M. Kern¹, Mario Hentschel², Regina Jäger¹, Kai Braun¹, Dai Zhang¹, Harald Giessen², Alfred J. Meixner^{1*}

¹ Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen

² 4. Physikalisches Institut und Stuttgart Research Center of Photonic Engineering SCoPE, Universität Stuttgart

Forscher aus Tübingen und Stuttgart haben eine neue Möglichkeit gefunden um die optischen Nahfelder von plasmonischen Strukturen sichtbar zu machen. Hierzu verwenden sie ein einfaches, inverses Mikroskop und koppeln dieses mit einer goldenen Nahfeldspitze. [1]

Optische Nahfelder

Optische Nahfelder entstehen, wenn ein Lichtstrahl bzw. eine elektromagnetische Welle auf eine Oberfläche trifft und von dieser reflektiert wird. Dabei bildet sich an dieser Oberfläche ein evaneszentes Feld aus, das dadurch charakterisiert ist, dass es in seiner Intensität exponentiell in etwa dem Bereich einer Wellenlänge abfällt und somit der Wellenvektor \vec{k} komplex wird. Diese Nahfelder haben bei metallischen Nanopartikeln sehr starken Einfluss auf deren optische Eigenschaften. Das optische Verhalten von metallischen Nanopartikeln wird durch die kollektive und kohärente Schwingung der Leitungselektronen, den Plasmonen bestimmt. Nähern sich mehrere solcher metallischer Nanopartikel auf einen Abstand kleiner als die Ausdehnung ihrer Nahfelder, kommt es zur Kopplung der Plasmonen der einzelnen Partikel miteinander. Solche Kopplungen bzw. Nahfelder im Allgemeinen vermessen zu können ist eine der Herausforderungen in der heutigen Wissenschaft, um die Interaktionen solcher optisch aktiven metallischen Nanopartikel besser zu verstehen.

Verschiedene Methoden zur Vermessung von Nahfeldern werden bereits angewandt. Diese sind jedoch häufig aufwändig bzw. die Interpretation der Daten ist schwierig. Eine Möglichkeit bietet beispielsweise die Nahfeld-induzierte Polymerisation um die Nahfelder zu visualisieren. Allerdings muss hierzu dasselbe Probengebiet mittels Raster Kraft Mikroskopie (atomic force microscopy, AFM) vor und nach der Polymerisation vermessen werden, um diese beiden Messungen anschließend voneinander abzuziehen. Andere Verfahren setzen auf punktförmige Emittoren

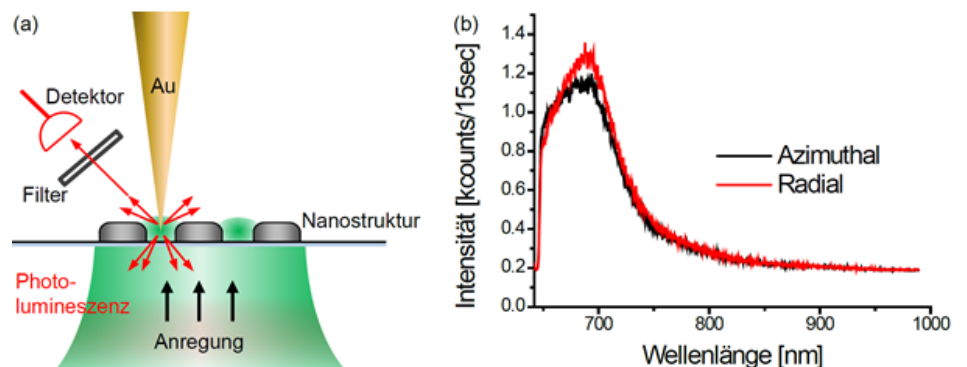


Abb. 1: a) Skizze des Messprinzips: Eine scharfe Goldspitze wird über die im Fokus des anregenden Lasers fixierte Struktur gerastert. An jedem einzelnen Rasterpunkt wird die rot verschobene Lumineszenz der Goldspitze detektiert. b) Lumineszenzspektrum einer Goldspitze angeregt mit radial (rot) und azimuthal (schwarz) polarisierter Laserstrahlung. Beide Spektren weichen nur minimal voneinander ab.

am Ende einer sehr scharfen AFM Spitze, wie z.B. die Fluoreszenz einzelner Moleküle bzw. die Streuung eines 10 Nanometer großen Goldpartikels. Allerdings ist die Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls nicht sehr stabil was zu sehr verrauschten, artefaktreichen Bildern führt. Goldpartikel selbst sind auch plasmonische Teilchen und wechselwirken stark mit dem zu vermessenden Nahfeld.

Lumineszierende Goldspitze

Die hier vorgestellte Methode bedient sich der äußerst stabilen Lumineszenz einer sehr scharfen Goldspitze (Spitzenradius < 10 nm). Bekannt ist die Goldlumineszenz seit 1969.[2] Sie ist bei makroskopischem Gold sehr schwach (Quanteneffizienz ca. 10^{-10}), verstärkt sich aber bis zu einer Quanteneffizienz 10^{-4} bei der Verwendung von Goldstrukturen mit wenigen Nanometern Größe. Zusätzlich erforderlich für einen guten Sensor ist die Linearität des Signals zur Anregung. Dies ist bei der Goldlumineszenz ebenfalls gegeben, da ihre Intensität linear von der Intensität der eingestrahelten Energie abhängt. Anders als

die Fluoreszenz von Molekülen, wird die Goldlumineszenz zudem nicht von Bleich- oder Blinkprozessen beeinflusst. Die scharfe Goldspitze agiert aufgrund ihrer Form als eine optische Breitbandantenne, welche keine scharfen Resonanzfrequenzen aufweist. Diese Eigenschaft erlaubt es der Spitze, im Vergleich zur bloßen Goldkugel, kaum Störungen der Nahfelder in die sie eintaucht zu verursachen während sie einen Teil der Energie des Nahfeldes „empfängt“. Wie in Abbildung 1 gezeigt, wird zur Vermessung der Nahfelder einer plasmonischen Struktur, die Struktur im Fokus eines Helium Neon Lasers (Wellenlänge 633 nm) mit radialer bzw. azimuthaler Polarisation fixiert. Die scharfe Goldspitze wird über die Struktur gerastert und die von der Goldspitze ausgehende Lumineszenz mit einem Langpassfilter vom Laserlicht getrennt. Die Intensität der Goldlumineszenz wird für den jeweiligen Ort der Spitze detektiert. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen Goldspitze ist in Abbildung 2a zu sehen.

Vermessung von Nahfeldern

Als Modellstruktur für die Darstellung der Nahfelder wurde eine hexagonale Anordnung von sieben Aluminiumscheiben mit 140 nm Durchmesser für die äußeren bzw. 150 nm Durchmesser für die innere Scheibe gewählt (siehe Abbildung 2b). Diese Struktur ist insgesamt genau so groß wie der Fokus des Lasers und kann somit optimal angeregt werden. Ein weiterer Vorteil von Aluminium ist, dass es bei der Anregung mit sichtbarem Licht selbst keine Lumineszenz aussendet. Zudem ist die plasmonische Frequenz von Aluminium sehr hoch. Dies hat zur Folge, dass die Struktur nur resonant mit dem verwendeten Laser ist, wenn die Partikel miteinander koppeln. Um diese Nahfeld-Kopplung der Aluminiumstruktur gezielt anzuregen, werden azimutale bzw. radial polarisierte Laserstrahlen[3] verwendet. So werden durch den Fokus des azimutal polarisierten Lasers Kopplungen zwischen den äußeren Scheiben der Struktur hergestellt. Das Nahfeld bei azimutaler Anregung ist folglich zwischen den Scheiben lokalisiert. Der Fokus des radial polarisierten Strahls hingegen weist einen sehr starken Feldanteil auf, der senkrecht auf der Probenebene steht. Hiermit werden die Kopplungen der einzelnen Scheiben untereinander nicht angeregt, sondern nur die einzelnen Scheiben. Somit findet man das Nahfeld bei radialer Anregung primär auf den jeweiligen Scheiben.

Abbildung 2c und d zeigen Vermessungen der Nahfelder dieser Struktur. Über das topographische Bild der Struktur wurde die entsprechende Lumineszenz-Intensität der Goldspitze als Farbtextur gelegt, wobei gelb viel und schwarz wenig Intensität bedeutet. Die gemessenen Nahfelder für azimutale Beleuchtung sind in Abbildung 2c gezeigt. Die höchste Intensität der Nahfelder ist, analog zur Vorhersage, in den Lücken zwischen den äußeren Scheiben zu finden. Das Fehlen eines Lumineszenzsignals in manchen der äußeren Lücken ist darauf zurückzuführen, dass die Spitze nicht tief genug zwischen die Scheiben eintauchen konnte um das Nahfeld zu erreichen. In Abbildung 2d wurde die Struktur mit radial polarisiertem Laserlicht angeregt. Die Goldlumineszenz der Spitze ist, wie vorhergesagt, direkt auf den einzelnen Scheiben zu finden. Das hauptsächlich Vorliegen der Lumineszenz in dem Teil der Struktur, der in Abbildung 2d oben ist, resultiert aus der Verschiebung der Struktur aus dem Zentrum des radialen Fokus. Unterschiede in der Topographie zwischen Abbildung 2c und d werden durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Spitzen und unterschiedlicher Rasterrichtung verursacht.

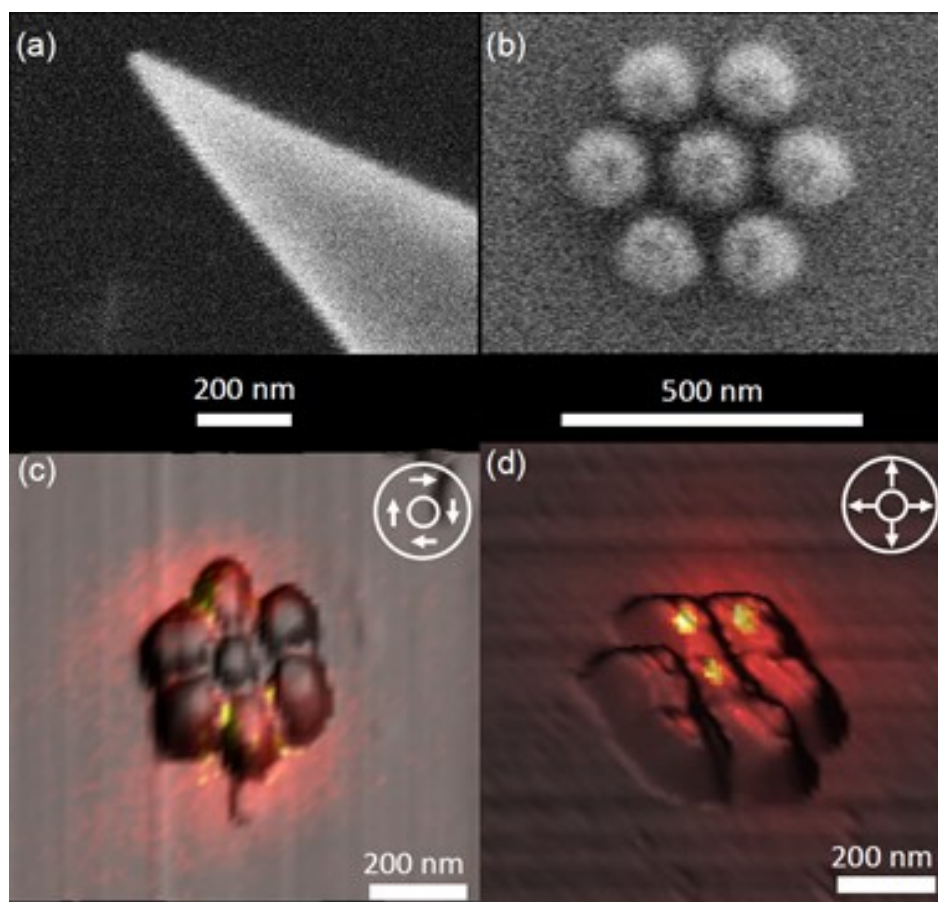


Abb. 2: (a) und (b) zeigen beispielhafte Elektronenmikroskop-Aufnahmen einer Goldspitze und der verwendeten Struktur. Messungen von Nahfeldern mit der Goldlumineszenz einer scharfen Spitze bei azimutal (c) und radial polarisierter Anregung (d) zeigen die Gebiete hoher Nahfeldintensität (gelb).

Weitere Anwendungsbereiche

Mit dieser Methode können die Nahfelder unterschiedlicher plasmonischer Strukturen vermessen werden, wobei sie nicht beschränkt ist auf die hier vorgestellte Struktur bzw. die Verwendung von radial und azimutal polarisierten Laserstrahlen. Die Vorteile der hier verwendeten Struktur sind das Fehlen von Lumineszenz des Aluminiums, was den Messungen ein sehr niedriges Hintergrundsignal verleiht, und die gleiche Größe von Struktur und Fokus. Das eigentliche Prinzip der Messung ist aber auch auf plasmonische Strukturen aus lumineszierenden Materialien, wie z.B. Gold, anwendbar. Hierbei wird allerdings das Hintergrundsignal bei den Messungen erhöht. Ebenso kann die Anregung auch eine unterschiedliche Polarisierung sowie Wellenlänge aufweisen, abhängig von der Struktur und deren Nahfeldern die untersucht werden sollen.

Literatur

- [1] Jäger, S.; Kern, A. M.; Hentschel, M.; Jäger, R.; Braun, K.; Zhang, D.; Giessen, H.; Meixner, A. J., Au Nanotip as Luminescent Near-Field Probe. *Nano Lett.* 2013, 13, 3566–3570.
- [2] Mooradian, A., Photoluminescence of Metals. *Physical Review Letters* 1969, 22, 185–187.
- [3] Züchner, T.; Failla, A. V.; Meixner, A. J., Lichtmikroskopie mit Doughnut-Moden: ein Konzept zur Detektion, Charakterisierung und Manipulation einzelner Nanoobjekte. *Angew. Chem.* 2011, 123, 5384–5405