



universität  
wien

# DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Oberflächenverstärkte Raman Streuung von chemisch und lithographisch  
hergestellten Oberflächen

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer.nat.)

Verfasser: Christian Hölzl

Matrikel-Nummer: 9700616

Studienrichtung (lt. Studien-  
blatt): A 411 Physik

Betreuer: Hans Kuzmany

Wien, am 25.11.2008



# Zusammenfassung

Der Effekt der oberflächenverstärkten Raman Streuung wurde an chemisch und lithographisch hergestellten Oberflächen studiert. Mittels chemischen Verfahren hergestellte Oberflächen sind zwar kostengünstig und mit geringem Aufwand verbunden, haben aber einen wesentlichen Nachteil: Der Verstärkungseffekt an verschiedenen Positionen der Oberfläche ist stark unterschiedlich da keine regelmässige Struktur der Oberfläche vorliegt. Aus diesem Grund werden mittels lithographischen Verfahren regelmässige Oberflächen hergestellt um damit für verschiedene Probematerialien eine definierte Verstärkung zu erhalten. Die Oberflächen werden mit verschiedenen Reinigungsmethoden gereinigt um die Möglichkeit einer Mehrfachverwendung zu untersuchen. Die Meßergebnisse dienen als Grundlage für das Projekt *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering*. Verwendete Proben sind der Farbstoff Rhodamin 6G und das polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff Hexaperihexabenzocarbonat. Die chemisch hergestellten Oberflächen bestehen aus Ag, bei den lithographischen Oberflächen wurde Al verwendet. Die lithographischen Oberflächen wurden zusätzlich noch mit Ag bedampft um die Verstärkung zu erhöhen. Ermittelte Verstärkungen sind von der Größenordnung  $10^6$  für Rhodamin 6G und  $10^3$  für HBC auf den chemischen Oberflächen. Bei den mit Ag bedampften lithographischen Oberflächen wurden Faktoren der Größenordnung  $10^2$  gemessen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Stand der Forschung</b>	<b>3</b>
1.1. Zielsetzung der Diplomarbeit . . . . .	5
<b>2. Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Raman Streuung . . . . .	7
2.2. Oberflächenverstärkte Raman Streuung - SERS . . . . .	11
2.2.1. Die elektromagnetische Verstärkung . . . . .	16
2.2.2. Die chemische Verstärkung . . . . .	22
2.2.3. Berechnung des Verstärkungsfaktors einer Oberfläche . . . . .	23
2.3. Beschreibung verwendeter Probenmaterialien . . . . .	25
2.3.1. Rhodamin 6G . . . . .	25
2.3.2. Hexaperihexabenzocoronene HBC . . . . .	25
<b>3. Experimentelles</b>	<b>29</b>
3.1. Übersicht verwendeter Laborgeräte . . . . .	29
3.1.1. Raman-Spektrometer . . . . .	29
3.1.2. Bedampfungsanlage und Spinner . . . . .	30
3.2. SERS-Substrate . . . . .	33
3.2.1. Herstellung mittels chemischen Prozess . . . . .	33
3.2.2. Herstellung mittels Litographie . . . . .	34
3.3. Probenpräparation, Messung und Auswertung . . . . .	36
3.3.1. Probenpräparation . . . . .	36
3.3.2. Ramanmessungen . . . . .	39
3.3.3. Durchführung der Messungen . . . . .	40
3.3.4. Spektrenbearbeitung . . . . .	41
<b>4. Meßergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
4.1. Messungen mit den chemischen Oberflächen . . . . .	43
4.1.1. Rhodamin 6G . . . . .	43
4.1.2. HBC . . . . .	47
4.2. Messungen mit den lithographischen Oberflächen . . . . .	51
4.3. Reinigung und Wiederverwendung der Oberflächen . . . . .	52
<b>5. Schlußfolgerungen</b>	<b>59</b>
<b>Anhang</b>	<b>61</b>

<b>A. Publikationen und Präsentationen</b>	<b>61</b>
<b>B. Spannungs-Temperaturkennlinie der Verdampfungszellen</b>	<b>63</b>
<b>C. Tabellen der durchgeführten Messungen</b>	<b>65</b>
<b>D. abstract</b>	<b>69</b>
<b>Danksagung</b>	<b>70</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>72</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>74</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung raman- und infraroter Schwingungen . . . .	10
2.2. Anregung eines Plasmons in einer dünnen Metallschicht . . . . .	12
2.3. Vergleich der Dispersionsrelationen für Oberflächenplasmonen und Licht . . . . .	15
2.4. Dielektrische Funktionen für Au und Ag . . . . .	22
2.5. Verstärkungsfaktoren für prolate und oblate Au-Teilchen . . . . .	23
2.6. Energieniveaus eines Metall-Molekül-Komplexes . . . . .	24
2.7. Raman Spektrum von R6G . . . . .	26
2.8. Ramanspektrum von HBC . . . . .	27
3.1. Schematischer Aufbau und Strahlengang des Spektrometers . . . . .	30
3.2. Ramansystem an der Universität Wien . . . . .	31
3.3. Schematischer Aufbau der Bedampfungsanlage . . . . .	32
3.4. Effusionszelle zur Bedampfung und Spinner . . . . .	33
3.5. AFM-Bild einer verwendeten Ag-Oberfläche . . . . .	34
3.6. Herstellung von metallischen Nano-Punkten . . . . .	35
3.7. SEM Aufnahme der Metallstrukturen . . . . .	36
3.8. 2D-AFM-Bild einer rechteckigen mit 20nm Ag bedampften Struktur.	37
3.9. 3D-AFM-Bild der Struktur . . . . .	37
4.1. Ramanspektrum von R6G-B auf Ag-Substrat . . . . .	45
4.2. Ramanspektrum von R6G-C auf Ag-Substrat . . . . .	45
4.3. Ramanspektrum von R6G-D auf Ag-Substrat . . . . .	46
4.4. Ramanspektrum einer 100nm dicken HBC Schicht auf Quarzglas . . .	48
4.5. Ramanspektrum einer 121nm dicken HBC Schicht auf Ag-Oberfläche	48
4.6. Ramanspektrum einer 11nm dicken HBC Schicht auf Ag-Oberfläche .	49
4.7. Ramanspektrum einer 2,8nm dicken HBC Schicht auf Ag-Oberfläche .	50
4.8. SERS von DNA-Proben . . . . .	52
4.9. Ramanspektrum von R6G-D vor der einfachen Reinigung . . . . .	53
4.10. Ramanspektrum nach Reinigung . . . . .	54
4.11. Ramanspektrum von R6G, das nach Reinigung wieder aufgebracht wurde . . . . .	54
4.12. Raman Spektrum von R6G-D vor der Reinigung im Rückfluß . . . .	55
4.13. Raman Spektrum von R6G nach der Reinigung im Rückfluß . . . .	56
4.14. Raman Spektrum von R6G-D, daß nach der Reinigung im Rückfluß erneut aufgebracht wurde . . . . .	56

B.1. Spannungs - Temperaturkennlinie der Effusionszelle. . . . .	63
--	----





# Kapitel 1.

## Einleitung und Stand der Forschung

Ramanspektroskopie ist heute eine weit verbreitete Analysemethode. Durch die Entwicklung leistungstarker Lichtquellen und Detektoren in den letzten Jahrzehnten kommt sie auch ausserhalb physikalischer Grundlagenforschung immer mehr zum Einsatz.

Da jedes Molekül über ein eindeutiges Ramanspektrum verfügt wird die Ramanspektroskopie auch als Detektionsmethode benutzt. Dies kommt vor allem in Bereichen der Biologie, Chemie und Medizin zum Einsatz, wobei die Anwendungen vom einfachen Nachweis bestimmter Moleküle bis hin zur Überwachung einer strukturellen Veränderung der Moleküle reichen können. Obwohl die Empfindlichkeit der Detektoren und die Leistungsfähigkeit der Strahlungsquellen fortlaufend weiterentwickelt und verbessert werden, bleibt ein wesentlicher Nachteil der Raman Streuung bestehen: der sehr geringe Streuquerschnitt von  $10^{-29} \text{ cm}^2$  pro Molekül.

Damit muß die untersuchte Substanz in ausreichend hoher Konzentration vorhanden sein, was in den erwähnten Bereichen nicht immer möglich ist.

Die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (engl. Surface Enhanced Raman Scattering - SERS) ist eine hervorragende Methode, den soeben beschriebenen Nachteil entgegenzuwirken. Der Effekt wurde erstmals 1974 von Fleischman *et. al* nachgewiesen [5]. Dabei wurden Messungen mit Pyridin auf einer mechanisch aufgerauten Silberoberfläche durchgeführt. Die Verstärkung der Ramanstreuung wurde auf die vergrößerte Oberfläche zurückgeführt. Erst R. Van Duyne *et. al* [19] und Albrecht

*et. al* [13] zeigten unabhängig voneinander daß die beträchtliche Verstärkung nicht von der vergrößerten Oberfläche alleine verursacht werden kann [22]. Dabei blieben die genauen Ursachen für die erreichten Verstärkungsfaktoren von  $10^3 - 10^5$  noch einige Zeit im Unklaren. Im Laufe der nächsten 8-10 Jahre wurden Verstärkungen der Größenordnung  $10^6$  erreicht und der Effekt durch elektromagnetische und chemische Verstärkung beschrieben. Dennoch kam SERS außerhalb der physikalischen Grundlagenforschung kaum zur Anwendung und wurde bis Ende der 1990er Jahre nicht sonderlich weiterentwickelt. Erst das steigende Interesse an Nanophysik und Nanotechnologie führte zu einer Weiterentwicklung von SERS, für dessen Verstärkung ja Metallkolloide von der Größenordnung von 20 nm-500 nm verantwortlich sind.

Vor allem Berichte über erfolgreiche Einzelmolekülmessungen mit SERS [9] [15] und damit einer Verstärkung von  $10^{14}$  haben das Interesse an SERS wieder geweckt.

Während zu Beginn hauptsächlich mechanisch aufgeraute Metalloberflächen verwendet wurden, gibt es heute eine Vielzahl an Möglichkeiten SERS-Experimente durchzuführen. Weit verbreitet sind Messungen in Lösungen, bei denen die Probenmoleküle direkt an die Metallkolloide anbinden. Dabei muß die Lösung sorgfältig präpariert werden, um zu große Clusterbildungen zu verhindern.

Oberflächen können über chemische Prozesse hergestellt werden oder mittels Elektronenstrahl Lithographie. Weitere neuere Methoden sind *Nanosphere-Lithographie* oder *Atomic Layer Deposition* [3].

Während Verstärkungsfaktoren der Größenordnung  $10^3 - 10^8$  für eine Vielzahl an Oberflächen erreicht wurden, gehören Verstärkungen von  $10^{10} - 10^{14}$  zu Ausnahmefällen, die nur durch einen komplizierten Meßaufbau und zeitaufwendige Probenpräparation zu erreichen sind.

Damit ist SERS für physikalische Labors zwar eine hervorragende Methode um verbesserte Ramanspektroskopie zu betreiben, eine breite Anwendung in weniger spezialisierten Bereichen wie eingangs erwähnt ist bisher aber nur eingeschränkt möglich.

## 1.1. Zielsetzung der Diplomarbeit

Die Ergebnisse dieser Diplomarbeit bildeten die Grundlage für das Projekt *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering*. Ziel ist die Entwicklung einer SERS-aktiven Oberfläche mit definierter Verstärkung. Dabei steht nicht das Erreichen von besonders hohen Verstärkungsfaktoren im Mittelpunkt, sondern eine einfache und zuverlässige Anwendung. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Prüfung einer möglichen Wiederverwendung der Oberflächen. Dabei kommen chemisch und lithographisch hergestellte Oberflächen zum Einsatz. Als Probenmoleküle dienen der Farbstoff Rhodamin 6G und eine Kohlenstoffverbindung HBC, im weiteren Verlauf werden auch biologische Strukturen wie DNA-Moleküle eingesetzt. Als Meßmethode wird ausschließlich die Ramanspektroskopie verwendet.



# Kapitel 2.

## Grundlagen

### 2.1. Raman Streuung

Mit Raman Streuung bezeichnet man die inelastische Streuung von Licht an Molekülen. Im Vergleich zur Rayleigh Streuung - der quasielastischen Lichtstreuung - sind die Intensitäten um etwa einen Faktor  $10^5$  geringer. Da der Streuquerschnitt von etwa  $10^{-29} \text{ cm}^2$  pro Molekül sehr gering ausfällt, ist eine große Zahl von Molekülen notwendig um ein meßbares Signal zu erhalten. Entscheidend für die Raman Streuung ist dabei die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. der Suszeptibilität im Falle eines Kristalls, hervorgerufen durch angeregte Quasiteilchen. Optische Phononen spielen dabei eine zentrale Rolle, sind jedoch nicht die einzigen Quasiteilchen die auftreten können. Im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie ist dabei die Veränderung der Polarisierbarkeit - verursacht durch die Schwingungszustände - entscheidend, anstatt eines direkten Beitrages der Schwingungszustände.

Im Wellenbild betrachtet passiert folgendes:

Betrachtet man ein einfaches zwei-atomiges Molekül, so bewirkt eine einfallende elektromagnetische Welle mit einem elektrischen Feldvektor  $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \cos \omega t$  ein Dipolmoment

$$\vec{P}_D(\omega) = \alpha \vec{E}(\omega) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit des Moleküls, dessen Größenordnung durch die La-

ungsverteilung im Molekül bestimmt ist. Der Einfachheit halber sei  $\alpha$  ein Skalar. Treten keine Molekülschwingungen auf, so ist  $\alpha = \alpha_0$  und das induzierte Dipolmoment  $\vec{P}_D$  führt zur Emission von Licht mit der ursprünglichen Wellenlänge  $\omega$  (Rayleigh-Anteil).

Schwingt das Molekül nun zusätzlich mit der Frequenz  $\Omega$ , führt dies zu einer Modulation der Polarisierbarkeit, für die gilt:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \Omega t \quad (2.2)$$

Unter Anwendung trigonometrischer Summensätze wird damit Gl. 2.1 zu:

$$\vec{P}_D(\omega) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega t + \left( \frac{\alpha_1 \vec{E}_0}{2} \right) [\cos(\omega + \Omega) + \cos(\omega - \Omega)] \quad (2.3)$$

Zusätzlich zur Dipolschwingung bei der Frequenz  $\omega$  treten nun Seitenbänder mit der Frequenz  $\omega + \Omega$  und  $\omega - \Omega$  auf und somit hat auch die auslaufende elektromagnetische Welle diese zusätzlichen Schwingungsmoden. Die Intensität der Seitenbänder ist dabei, wie schon erwähnt, um etliche Größenordnungen geringer, aber von  $E_0$  und damit von der Intensität des einfallenden Lichtstrahls abhängig. Dabei bezeichnet man die Schwingung mit erhöhter Frequenz  $\omega + \Omega$  als *antiStokes*-Streuung und die Schwingung mit niedrigerer Frequenz  $\omega - \Omega$  als *Stokes*-Streuung. Die auftretende Phononenenergie kann dabei nur wenige Wellenzahlen  $\text{cm}^{-1}$  betragen. Für sichtbares Licht liegt  $\omega$  im Bereich von  $10000\text{-}20000 \text{ cm}^{-1}$  und somit können die auftretenden Linienverschiebungen sehr klein sein.

Die klassische Formulierung des Streuprozesses reicht allerdings nicht ganz aus, um alle Phänomene erfolgreich zu beschreiben. Zum Beispiel ist der *antiStokes*-Anteil der Streuung wesentlich geringer als der *Stokes*-Anteil, und dafür gibt es klassisch keine Erklärung.

Im Teilchenbild stellt sich der Streuprozess über die Energie- und Impulserhaltung dar:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega \quad (2.4)$$

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q} \quad (2.5)$$

wobei die Indizes  $i, s$  das einfallende und gestreute Licht bezeichnen,  $\vec{k}, \omega$  den Wellenvektor und die Frequenz der beteiligten Photonen und  $\vec{q}, \Omega$  den Wellenvektor und die Frequenz des Phonons. Dabei bedeutet das  $+$  eine Phononenerzeugung und das  $-$  eine Phononenabsorption. Die besetzten Zustände folgen einer Boltzmannverteilung. Da die angeregten Zustände weniger stark besetzt sind tritt *antiStokes*-Streuung weniger oft auf als *Stokes*-Streuung.

Durch die Vektorbeziehung von Gl. 2.5 ist die Richtung der beteiligten Phononen eingeschränkt. Zusätzlich kann die Streuung nur für sehr kleine Werte von  $q$  - im Vergleich zur Größe der Brillouinzone - auftreten. Dabei wird bei  $180^\circ$  Rückstreuung der größtmögliche Wert von  $q$  erreicht.

Ob ein Phonon auch tatsächlich zur Ramanstreuung beitragen kann, hängt davon ab ob es eine Änderung der Polarisierbarkeit bewirkt, was nicht für alle auftretenden Schwingungen der Fall sein muss. Ist das doch der Fall, bezeichnet man eine solche Schwingung als *Raman-aktiv*, ansonsten *Raman-inaktiv*.

In Abb. 2.1 sind einige Schwingungszustände dargestellt. Wie man sieht, sind die ersten drei dargestellten Schwingungen *Raman-aktiv*, denn die Schwingungen der Atome bewirken eine Änderung der Polarisierbarkeit. Dagegen sind die beiden letzten Schwingungen *Raman-inaktiv*. Beim vierten Molekül wird die Annäherung des mittleren Atoms an das äußere Atom genau durch die gegenläufige Bewegung des linken Atoms kompensiert, die Polarisierbarkeit ändert sich also nicht. Zusätzlich ist in Abb. 2.1 noch angegeben, ob die Schwingungen *Infrarot-aktiv* sind. Entscheidend hierfür ist, ob sich durch die Schwingung das Dipolmoment  $\vec{P}_D$  ändert. Wie man der Tabelle entnehmen kann, kann eine Schwingung sowohl *Raman-aktiv* als auch *Infrarot-aktiv* sein, bzw. nur *Raman-aktiv* oder nur *Infrarot-aktiv*. Natürlich gibt es auch Schwingungen, die weder *Raman-* noch *Infrarot-aktiv* sind.



molecule					
vibration					
change of $\alpha$ with Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman active	yes	yes	yes	no	no
change of $\vec{P}_D$ with Q					
$\frac{d\vec{P}_D}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
infrared active	no	yes	no	yes	yes

Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einiger raman- und infrarotaktiven Schwingungen in Molekülen. Dabei bezeichnet Q die normalisierte Koordinate der Schwingungen.[10].

Betrachtet man statt einzelner Moleküle eine Kristallstruktur, muß die Polarisierbarkeit  $\alpha$  durch die Suzeptibilität  $\chi_{jl}$  ersetzt werden. Dabei handelt es sich um einen Tensor, die Auslenkung der Atome wird durch die Normalkoordinaten  $Q_k$  beschrieben. Eine Entwicklung bezüglich der Normalkoordinaten  $Q_k$  liefert

$$\chi_{jl} = (\chi_{jl})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum_{k,m} \left( \frac{\partial^2 \chi_{jl}}{\partial Q_k \partial Q_m} \right)_0 Q_k Q_m + \dots \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet man die Komponente des abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors  $\frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q_k}$  als Ramantensor, geschrieben als  $(\chi_{jl})_k$  oder auch  $\chi_{jlk}$  bzw.  $\chi_{jl,k}$ . Dabei ist die Intensität des gestreuten Lichts proportional zum Quadrat des Ramantensors. Die drei Indizes des Tensors stehen dabei für:  $j$  und  $l$  laufen von 1 bis 3 und bezeichnen die Koordinaten und  $k$  läuft über alle  $3N - 3$  Normalkoordinaten der möglichen optischen Schwingungsmoden, wobei N die Zahl der Atome pro Einheitszelle angibt.  $k$  läuft also über alle optischen Moden für die der Wellenvektor  $q=0$  ist. Für eine einzelne Schwingungsmode ist der Ramantensor also eine 3x3 Matrix mit den abgeleiteten Suzeptibilitäten.

Für die meßbare Raman Intensität gilt somit:

$$I = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 \cdot \sum_{\rho\sigma} |(\chi_{\rho\sigma})|^2 \cdot \Omega' N Q T \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet  $I_0$  die Leistungsdichte und  $\nu_0$  die Frequenz des anregenden Lichtstrahls,  $\chi_{\rho\sigma}$  ist die Komponente des Ramantensors,  $N$  die Anzahl der Probemoleküle im Raumwinkel  $\Omega'$  der Sammellinse und  $QT$  das Produkt der Detektorempfindlichkeit  $Q$  und dem Transmissionskoeffizienten  $T$  des Ramansystems.

## 2.2. Oberflächenverstärkte Raman Streuung - SERS

Die Verstärkung wird von der Struktur der Oberfläche bestimmt, wobei Metallkolloide in der Größenordnung von 20 nm bis einige 100 nm die besten Resultate liefern [14]. Vor allem die Metalle Ag, Au und Cu sind für SERS geeignet, da bei diesen die Anregung der lokalisierten Oberflächenplasmonen mit elektromagnetischen Wellen im sichtbaren Spektralbereich möglich ist und sie einfach unter Laborbedingungen handzuhaben sind. Weitere Metalle an denen SERS nachgewiesen wurde sind Al, Li, Na, K, In, Pt und Rh [14]. Die teilweise sehr hohe Verstärkung besteht aus zwei unterschiedlichen Prozessen:

der elektromagnetischen und chemischen Verstärkung

Beide Effekte müssen jedoch nicht gleichzeitig auftreten. Die elektromagnetische Verstärkung ist von der erfolgreichen Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen abhängig. Chemische Verstärkung tritt allerdings nur auf, wenn das Probenmolekül eine chemische Bindung mit der Metalloberfläche eingeht, anstatt nur über Van-der-Waals-Kräfte an die Metalloberfläche gebunden zu werden. Hauptsächlich wird chemische Bindung an die Metalloberfläche für Moleküle mit nur einem Valenzelektronenpaar beobachtet [12]. Darüberhinaus werden nicht alle Probemoleküle eine chemische Bindung mit der Metalloberfläche eingehen, die meisten sind Van-der-Waals gebunden. Bei einem typischen Verstärkungsfaktor von  $10^6$  ist der Anteil der

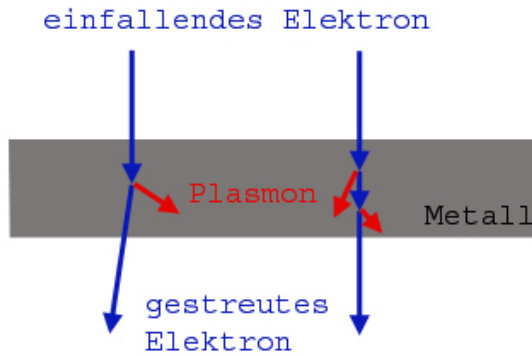


Abbildung 2.2.: Anregung eines Plasmons in einer dünnen Metallschicht durch inelastische Streuung eines Elektrons. Eine mehrfache Anregung ist ebenfalls möglich.

elektromagnetischen Verstärkung etwa  $10^4$  und ein Faktor von  $10^2$  entsteht durch die chemische Verstärkung.

Im Anschluß werden beide Effekte detaillierter besprochen, zunächst jedoch noch eine genauere Erklärung des Begriffs der *lokalen Oberflächenplasmonen*:

Unter einem Plasmon versteht man eine quantisierte Plasmaschwingung [7]. Eine Plasmaschwingung in einem Metall ist eine kollektive, longitudinale Anregung des Leitungselektronengases. Es kommt also zu einer Versetzung des gesamten Elektronengases gegenüber den Ionenrümpfen innerhalb eines bestimmten Raumgebietes. Eine Anregung ist zb. durch inelastische Streuung mit einem einfallenden Elektron möglich, das eine Energie von 1 bis 10 keV hat. Die Energie des erzeugten Plasmons ist näherungsweise

$$E_p = \hbar \cdot \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (2.8)$$

mit der Plasmonfrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}. \quad (2.9)$$

Dabei ist  $n$  die Elektronendichte,  $e$  die Elementarladung,  $m$  die Elektronenmasse und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante.  $E_p$  ist von der Größenordnung 10 eV.

Zur genaueren Unterscheidung betreffend der möglichen Anregung und auch der Ausbreitung der Plasmaschwingung sollte das soeben beschriebene Plasmon als Volumplasmon bezeichnet werden. In der Literatur meint man im allgemeinen eben das Volumplasmon wenn man von Plasmonen in Metallen spricht und schreibt (der Kürze halber) einfach nur Plasmon. Das Volumenplasmon, also die longitudinale Plasmaschwingung kann sich im ganzen Raumgebiet ausbreiten. Eine Anregung ist aufgrund der unterschiedlichen Dispersionsrelation von elektromagnetischen Wellen und Volumenplasmonen nicht möglich. Es kann keine Impulsübertragung zwischen dem einfallenden Photon und dem Volumenplasmon stattfinden.

Oberflächenplasmonen - die exakte Bezeichnung ist eigentlich *plasmonische Oberflächen-Polaritonen* - sind gekoppelte Anregungszustände zwischen einer elektromagnetischen Welle und den plasmonischen Elementaranregungen des freien Elektronengases an einer (Edel-)Metalloberfläche [20]. Dabei handelt es sich um evaneszente Schwingungen an der Oberfläche, dh. sie fallen exponentiell ab und sind für Au und Ag im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Dieser Effekt wird in der Oberflächenplasmonresonanz-Spektroskopie verwendet, eine Möglichkeit zur Anregung wird kurz beschrieben:

Für die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen gilt nach [10],[20]:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega)\epsilon_v(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_v(\omega)}} \quad (2.10)$$

mit  $k(\omega)$  dem Betrag des frequenzabhängigen Wellenvektors  $\vec{k}(\omega)$  des Oberflächenplasmons.  $\epsilon_m(\omega)$  und  $\epsilon_v(\omega)$  sind die komplexen dielektrischen Funktionen des Metalls und des Vakuums. Dabei gilt

$$\epsilon_x(\omega) = \epsilon'_x(\omega) + \mathbf{i} \cdot \epsilon''_x(\omega) \quad (2.11)$$

$x = m, v$

wobei  $\epsilon'_x(\omega)$  den Realteil und  $\epsilon''_x(\omega)$  den Imaginärteil der jeweiligen dielektrischen Funktion darstellt. Für das Vakuum gilt  $\epsilon_v(\omega) = 1$ . Damit vereinfacht sich Gl.2.10 zu

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + 1}} \quad (2.12)$$

Nach dem Drude Modell für freie Ladungsträger gilt für die dielektrische Funktion des Metalls [10]

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \mathbf{i}\omega/\tau} \quad (2.13)$$

$\omega_p$  bezeichnet die Plasmonfrequenz des Metalls und für Metalle ist  $\epsilon_\infty \approx 1$ . Weiters gilt für einfache Metalle  $\text{Im}\{\epsilon_m(\omega)\} \ll \text{Re}\{\epsilon_m(\omega)\}$  im sichtbaren Spektralbereich und wird daher vernachlässigt. Damit vereinfacht sich Gl.2.13 zu

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.14)$$

und somit Gl.2.12 zu

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}} \quad (2.15)$$

In Abb.2.3 ist der Graph der Funktion 2.15 als Linie(1) dargestellt. Für große Wellenzahlen geht  $\omega(k)$  gegen die Oberflächenplasmonfrequenz

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (2.16)$$

Linie(2) zeigt die Dispersion einer elektromagnetischen Welle im Vakuum und Linie(3) in einem Dielektrikum.

Die Kurve (1) und die Gerade (2) schneiden einander nicht, eine Anregung durch eine elektromagnetische Welle ist also grundsätzlich nur im langwelligen Grenzfall  $\omega \rightarrow \infty$  möglich. Kommt es jedoch an der Oberfläche zusätzlich zur Beugung an einem periodischen Gitter, wird dem Impulsvektor  $\vec{k}$  des einfallenden Photons noch

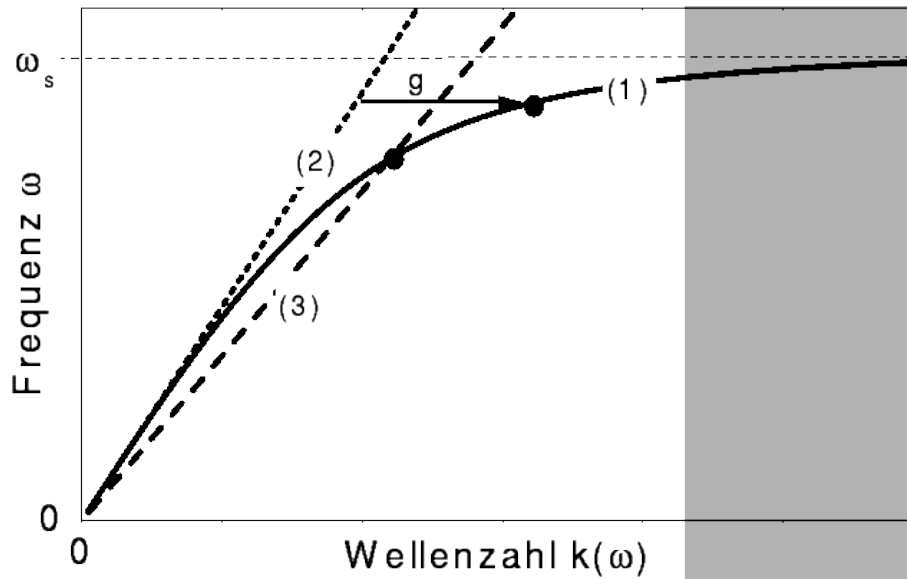


Abbildung 2.3.: Vergleich der Dispersionsrelationen für Oberflächenplasmonen und Licht (schematisch). (1) Dispersionsrelation für das Oberflächenplasmon in einem einfachen Metall. (2) Dispersion des Lichts im Vakuum. (3) Dispersion des Lichts in einem Dielektrikum [24].

der Vektor  $\vec{g}$  des reziproken Gitters hinzuaddiert. Somit gilt

$$\vec{k}' = \vec{k} + m\vec{g} \quad (2.17)$$

mit  $m = \text{Ordnung der Beugung}$ . Für bestimmte Einfallswinkel des Lichts kann dann ein Oberflächenplasmon angeregt werden. Der Impulsübertrag ist in Abb.2.3 eingezeichnet. Eine weitere Methode zur Anregung besteht in der Veränderung der Dispersionsrelation der einfallenden elektromagnetischen Welle durch ein Dielektrikum, in Abb.2.3 durch Linie(3) dargestellt. Die Gerade verläuft flacher als für das Vakuum und schneidet somit die Dispersionskurve des Oberflächenplasmons. Gängige Methoden hierfür sind die sog. Kretschmann- und Otto-Konfigurationen [17].

Bei der oberflächenverstärkten Raman Streuung spricht man von *lokalisierten Oberflächenplasmonen* oder von lokalisierten Dipol bzw. Multipolschwingungen. Eine Anregung durch eine elektromagnetische Welle beruht dabei auf den selben Prinzipien wie für die Oberflächenplasmonresonanz Spektroskopie. Anstelle des periodischen Gitters tritt die aufgeraute oder kolloidartige Oberfläche und statt eines variierten Einfallswinkels bestimmt die Krümmung der Kolloide, ob eine Anregung möglich ist. Die dielektrische Funktion von Metallkolloiden ist von Form und Größe des Kol-

loids abhängig. Dadurch kann sowohl die Oberflächenplasmonfrequenz als auch die Linienbreite variiert werden. Dabei wird auch das durch die Plasmonschwingungen erzeugte elektrische Feld von der Form des Kolloids beeinflusst, wobei ein reines Dipolfeld die beste Verstärkung bewirkt, Schwingungen höherer Ordnung wirken der Verstärkung entgegen. Da durch das elektrische Feld sowohl die einfallende als auch die gestreute elektromagnetische Welle verstärkt wird können sehr hohe Verstärkungsfaktoren auftreten.

Sowohl bei elektromagnetischer als auch bei chemischer Verstärkung können einzelne Moden unterschiedlich stark verstärkt werden. Dadurch kann ein SERS Spektrum leichte Abweichungen gegenüber einem Raman Spektrum aufweisen. Dabei können die einzelnen Moden an Intensität zunehmen oder abnehmen. Eine Verbreiterung der Linienbreite ist ebenso möglich wie eine leichte Frequenzverschiebung. Ursache dafür ist eine unterschiedliche elektromagnetische Verstärkung einzelner Moden (abhängig von der Schwingungsrichtung zum Dipolfeld) bzw. kann es aufgrund der Metall-Molekül Wechselwirkung (auch ohne chemische Verstärkung) zur Frequenzverschiebung und Änderung der Linienbreite kommen. Die Unterschiede sind aber im allgemeinen gering genug um das Spektrum noch eindeutig einem normalen Raman-Spektrum des Probenmoleküls zuzuordnen.

### 2.2.1. Die elektromagnetische Verstärkung

#### Einfacher Fall - kugelförmiges Metallkolloid

Zunächst soll die Funktionsweise der elektromagnetischen Verstärkung an einem möglichst einfachen Modell erklärt werden. Dazu wird das Metallkolloid als einfache Metallkugel betrachtet [22]. Es wird davon ausgegangen, daß eine Anregung der Oberflächenplasmonen erfolgreich möglich ist. Das dadurch entstehende Dipolfeld wird näher betrachtet. Dabei ist der Radius  $a$  der Metallkugel klein gegenüber der Lichtwellenlänge  $\lambda$ . Dies bedeutet, daß die Feldstärke über der Ausdehnung der Teilchen konstant ist und darum kann der Vorgang mittels Elektrostatik beschrieben werden:

Ein Probenmolekül befindet sich direkt an der Oberfläche. Das elektrische Feld der

einfallenden elektromagnetischen Welle - mit der Kreisfrequenz  $\omega$  - längs der z-Achse sei  $\vec{E}_0$ . Damit gilt für das durch das Oberflächenplasmon induzierte Dipolfeld ausserhalb der Kugel:

$$\vec{E}_{aus} = E_0 \cdot \vec{z} + \alpha_{met} \cdot E_0 \left[ \frac{3\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{z})}{r^5} - \frac{\vec{z}}{r^3} \right] \quad (2.18)$$

wobei der erste Term das angelegte Feld beschreibt und der zweite das durch die Polarisierung der Elektronendichte erzeugte Dipolfeld. Dabei ist  $\alpha_{met}$  die Polarisierbarkeit und  $r$  der Kreisabstand zum Probenmolekül.

Im Probenmolekül selbst wird wie im Kapitel über Ramanstreuung beschrieben ebenfalls ein Dipolfeld induziert. Das in Gl. 2.3, Seite 8 angegebene Dipolfeld erzeugt also zusätzliche elektrische Felder  $E_{mol}(\omega)$  und  $E'_{mol}(\omega - \Omega)$ ,  $E'_{mol}(\omega + \Omega)$ , wobei für die weitere Behandlung nurmehr die Stokes-Streuung betrachtet wird. Die Ergebnisse gelten natürlich auch für die antiStokes-Streuung.

Die einzelnen Felder überlagern sich und führen zur lokalen Feldüberhöhung. Für das elektrische Feld mit der Frequenz der einfallenden Welle  $\omega$  gilt also:

$$\vec{E}_{total}(\omega) = \vec{E}_{aus}(\omega) + \vec{E}_{mol}(\omega) \quad (2.19)$$

Damit ersetzt  $E_{total}$  in Gl. 2.3, Seite 8 den Betrag von  $E_0$ . Somit werden alle angeregten Seitenbänder um den Betrag von  $E_{aus}$  erhöht. Weiters führt die angeregte Schwingung des Probenmoleküls bei der Frequenz  $\omega - \Omega$  zu einer zusätzlichen Plasmenschwingung. Damit tritt ein zusätzliches Feld  $E'_{aus}(\omega - \Omega)$  auf, daß eine weitere Feldstärkenerhöhung des Seitenbandes (bei  $\omega - \Omega$ ) bewirkt. Somit wird einerseits durch die Feldüberhöhung bei  $\omega$  das gesamte Ramansignal verstärkt und zusätzlich dazu tritt noch bei jeder angeregten Schwingungsmode eine weitere Verstärkung auf. Da  $\vec{E}_{aus}(\omega)$  frequenzabhängig ist, wird jede raman-aktive Schwingungsmode des Moleküls unterschiedlich stark verstärkt. Eine genauere Behandlung liefert [6].

Für die Intensität des Ramansignals gilt:



$$I_R \propto |E|^2 \quad (2.20)$$

Das elektrische Feld  $E_{mol}(\omega)$ , verursacht vom Dipolmoment von Gl. 2.3 wird, wie soeben beschrieben, um das Feld  $E_{aus}(\omega)$  verstärkt. Das selbe gilt für das Feld  $E'_{mol}(\omega - \Omega)$ , es wird um  $E'_{aus}(\omega - \Omega)$  verstärkt. Daraus folgt für den Verstärkungsfaktor

$$\langle V_{SERS} \rangle = \frac{E_{aus}^2 \cdot E_{aus}'^2}{E_0^4} = 16 \cdot |g| \cdot |g'| \quad (2.21)$$

mit

$$g = \frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{\epsilon_m + 2\epsilon_0} \quad (2.22)$$

wobei sich die gestrichelten Symbole auf die Streufrequenz  $\omega - \Omega$  beziehen. Dabei ist  $\epsilon_m$  die dielektrische Funktion der Metallkugel und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante der Umgebung. Um für diesen vereinfachten Fall die Verstärkung zu bestimmen, wird weiters von einer größenunabhängigen dielektrischen Funktion  $\epsilon_m$  der Metallkugel ausgegangen. Dann ist die Polarisierbarkeit

$$\alpha_{met} = g \cdot a^3 \quad (2.23)$$

Damit gilt für die *Plasmon-Resonanzbedingung*, daß der Realteil von  $\epsilon_m = -2\epsilon_0$  werden soll und der Imaginärteil von  $\epsilon_m$  gegen Null gehen muss. Für Metalle ist diese Bedingung bei den betrachteten Wellenlängen erfüllt. Weiters ändert sich die Plasmonresonanz-Wellenlänge falls die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  verändert wird, dh. bei einer Vergrößerung von  $\epsilon_0$  kommt es zu einer Rotverschiebung der Resonanzfrequenz. Die Ramanintensität ist abhängig von  $E_{aus}^2$ , das ausgehend von Gl. 2.18 an der Oberfläche der Kugel ( $r = a$ ) zu

$$E_{aus}^2 = E_0^2 \cdot [|1 - g^2| + 3 \cos^2 \varphi \cdot (2\text{Re}(g) + |g|^2)] \quad (2.24)$$

wird. Dabei ist  $\varphi$  der Winkel zwischen dem angelegten Feld (z-Achse) und dem Ortsvektor  $\vec{r}$ . Für große Werte von  $|g|$  kann folgende Näherung verwendet werden:

$$E_{aus}^2 = E_0^2 \cdot |g^2| \cdot (1 + 3 \cos^2 \varphi) \quad (2.25)$$

Die größte Verstärkung tritt somit für Winkel  $\varphi$  von  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  auf, also entlang der Polarisationsrichtung auf. Befindet sich ein Probemolekül bei  $0^\circ$ , so gilt für den Verstärkungsfaktor  $V_{SERS}$  der Ramanintensität Gl. 2.21. Wie schon erwähnt wird sowohl das einfallende als auch das gestreute Feld verstärkt, wobei durch die Frequenzverschiebung des Streufeldes der Wert von  $E'_{aus}$  unterschiedlich von  $E_{aus}$  sein kann. Für kleine Stokes-Verschiebungen ist  $|g| \approx |g'|$  bei etwa der gleichen Wellenlänge. Mit dem Drude Modell für freie Elektronen

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \cdot (\omega + i\gamma)} \quad (2.26)$$

ist  $|g| \approx 10$  für mehrere Metalle, für Ag gilt  $|g| \cong 10$ . Damit ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von

$$V_{SERS} \approx 10^5 \quad (2.27)$$

### Praktische Näherung - Metallkolloid als Ellipsoid

Die ermittelte Verstärkung ist aufgrund der gewählten Näherungen gegenüber Experimenten zu hoch, eine bessere Näherung liefert die Behandlung eines Ellipsoids anstelle einer Kugel [22],[6],[11]:

Aus Gl. 2.21 und Gl. 2.23 folgt zunächst, daß

$$\langle V_{SERS} \rangle \approx 16 \cdot |\alpha_{met}| \cdot |\alpha'_{met}| \quad (2.28)$$

mit der Polarisierbarkeit der Metallkugel  $\alpha_{met}$  bei der Frequenz  $\omega$  und  $\alpha'_{met}$  bei der Streufrequenz  $\omega - \Omega$ . Ausgehend von 2.28 kann die Verstärkung für allgemeine Ellipsoide, also prolate und oblate Formen, berechnet werden [6]. Dabei müssen allerdings für die Polarisierbarkeit  $\alpha_{met}$  Depolarisationsfaktoren berücksichtigt werden:

$$\alpha_{met} = \frac{V(n^2 - 1)}{4\pi + p(n^2 + 1)} \quad (2.29)$$

Dabei ist  $V$  das Volumen des Ellipsoids,  $n$  der komplexe Brechungsindex und  $p$  der Depolarisationsfaktor. Für prolate bz. oblate Ellipsoide ist  $p$  unterschiedlich. Weiters ist  $p$  noch abhängig von der Orientierung des Feldes zur Symmetrieachse der Ellipsoide. Für die verwendeten oblaten Strukturen gilt somit für den parallelen und senkrechten Depolarisationsfaktor:

$$p_{\parallel,o} = \frac{4\pi}{e^2} \left\{ 1 - \sqrt{1 - e^2} \frac{\arcsin e}{e} \right\} \quad (2.30)$$

$$p_{\perp,o} = \frac{4\pi - P_{\parallel,o}}{2} \quad (2.31)$$

mit der Exzentrizität  $e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$ , der Hauptachse der Ellipse  $a$  und der Nebenachse  $b$ . Bei oblaten Ellipsoiden ist  $b$  die Rotations- und Symmetrieachse. Damit lässt sich Gl. 2.29 nach parallelen und normalen Komponenten aufspalten:

$$\alpha_{met,\parallel,o} = \frac{V}{4\pi} \frac{(1 + \chi_{\parallel})(\epsilon_0 - \epsilon_m)}{\epsilon_0 + \chi_{\parallel}\epsilon_m} \quad (2.32)$$

$$\alpha_{met,\perp,o} = \frac{V}{4\pi} \frac{(1 + \chi_{\perp})(\epsilon_0 - \epsilon_m)}{\epsilon_0 + \chi_{\perp}\epsilon_m} \quad (2.33)$$

Wobei der Geometriefaktor  $\chi_{\parallel}$  für Polarisation entlang der Symmetrieachse und  $\chi_{\perp}$  für Polarisation normal auf die Symmetrieachse verwendet wurde

$$\chi_{\parallel} = -1 + \frac{1}{p_{\parallel,o}} \quad (2.34)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{1 + p_{\parallel,o}}{1 - p_{\parallel,o}} \quad (2.35)$$

Weiters sind  $\epsilon_0$  und  $\epsilon_m$  die dielektrischen Funktionen des umgebenden Mediums und des metallischen Teilchens. Für die metallischen Teilchen gilt die Maxwell Relation  $n = \sqrt{\epsilon_m(\omega)}$ . Dabei tritt mit Gl. 2.33 Resonanzverhalten auf, wenn  $\text{Re}\{\epsilon_0(\omega)\} = -\chi\epsilon_m$  ist und  $\text{Im}\{\epsilon_0\}$  klein ist. Dabei ist  $\epsilon_m$  wie schon bei der Kugel als reell angenommen. Die Resonanz ist also offensichtlich durch die dielektrische Funktion  $\epsilon_m$  und der Exzentrizität der Teilchen bestimmbar. Die senkrechte Polarisation dominiert also für oblate Teilchen.

## Komplexe dielektrische Funktionen

Bisher wurde die dielektrische Funktion  $\epsilon_m$  als reell angenommen. Tatsächlich ist  $\epsilon_m$  komplex, für viele Metalle sind die Funktionen für weite Frequenzbereiche aus der Literatur aber gut bekannt. Aufgrund von Interbandübergängen können oft beträchtliche Abweichungen vom Drudeverhalten auftreten. Ein Beispiel sind die Interbandübergänge von Au, die im sichtbaren Spektralbereich liegen und die typisch goldene Farbe bewirken.

Damit gilt für die Oberflächenplasmonresonanz folgendes:

- Je größer die Exzentrizität der Teilchen, desto weiter rotverschoben ist die Resonanzfrequenz
- bei gleicher Exzentrizität wird die Resonanzfrequenz blauverschoben für oblate Teilchen gegenüber prolaten Teilchen

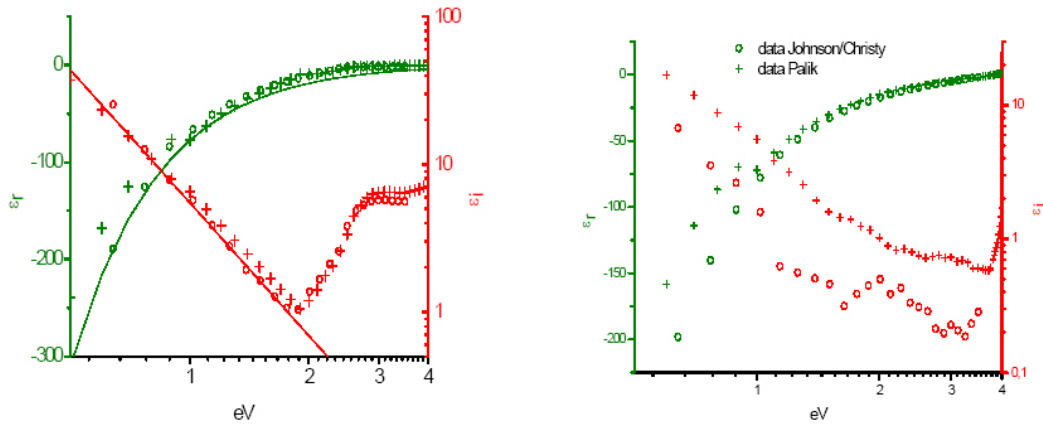


Abbildung 2.4.: Dielektrische Funktionen  $\epsilon_r$  und  $\epsilon_i$  für Au (links) und Ag(rechts) im erweiterten sichtbaren Spektralbereich [11].

## Verstärkung der Ellipsoide

Ausgehend von Gl. 2.28 kann der Verstärkungsfaktor mit den Polarisierbarkeiten von Gl. 2.33 berechnet werden, wobei  $\alpha_{met,\parallel,o}$  und  $\alpha_{met,\perp,o}$  nun ebenfalls komplexe Größen sind. In Abb. 2.5 sind berechnete Faktoren dargestellt.

### 2.2.2. Die chemische Verstärkung

Die chemische Verstärkung kann durch eine Reihe von unterschiedlichen Effekten erzeugt werden, die jedoch alle den selben Ursprung haben [8],[18],[1]. Durch die chemische Bindung des Probenmoleküls an die Metalloberfläche können neue Energieniveaus gebildet werden und vorhandene können verschoben und verbreitert werden. Dadurch ist eine zusätzliche Anregung möglich, die ohne der Metall-Probenmolekül Verbindung nicht möglich wäre. Dabei kann es auch zu einer resonanten Anregung kommen - dh. wie beim Resonanz-Raman-Effekt ist die Anregungsenergie in Resonanz mit einem Elektronenübergang. Weiters kann der Metall-Molekül-Komplex über einen größeren Raman-Streuquerschnitt verfügen.

Abb. 2.6 zeigt schematisch die Energieniveaus des Metall-Molekül-Komplexes. Da-

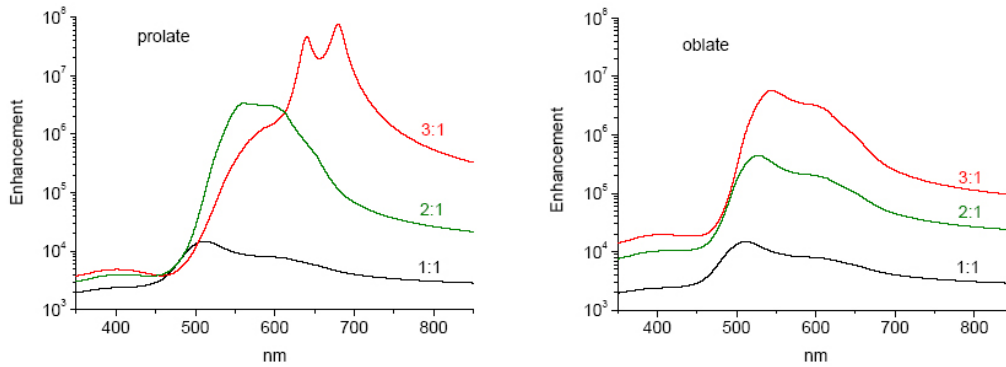


Abbildung 2.5.: Verstärkungsfaktoren für prolate (links) und oblate (rechts) Au-Teilchen. Dabei ist die Ramanfrequenz  $\Omega=1000\text{ cm}^{-1}$  [11].

bei sind die Energien des höchsten besetzten Molekülorbitals (Highest Occupied Molecule Orbital HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (Lowest Unoccupied Molecule Orbital LUMO) in etwa symmetrisch um die Fermienergie des Metalls verteilt. Dabei ist eine direkte Anregung längs Pfeil (1) möglich. Durch die symmetrische Verteilung kann auch eine Anregung vom HOMO an die Fermikante des Metalls - Pfeil (2) erfolgen, bzw. von Elektronen an der Fermikante in das LUMO - Pfeil (3). Dieser Vorgang wird vorübergehender Ladungstransfer bezeichnet.

Eine genaue Analyse der chemischen Verstärkung gestaltet sich als äußerst schwierig, da zwar SERS ohne chemische Verstärkung auftreten kann, die Umkehrung, also nur chemische ohne elektromagnetischer Verstärkung aber nicht oder nur sehr schwierig umzusetzen ist.

### 2.2.3. Berechnung des Verstärkungsfaktors einer Oberfläche

Der Verstärkungsfaktor einer Oberfläche lässt sich angeben als Verhältniss der Ramanintensitäten (Gl. 2.7) pro Probenmolekül:

$$V_{SERS} = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{RA}/N_{RA}} = \frac{I_{SERS} \cdot N_{RA}}{I_{RA} \cdot N_{SERS}} \quad (2.36)$$

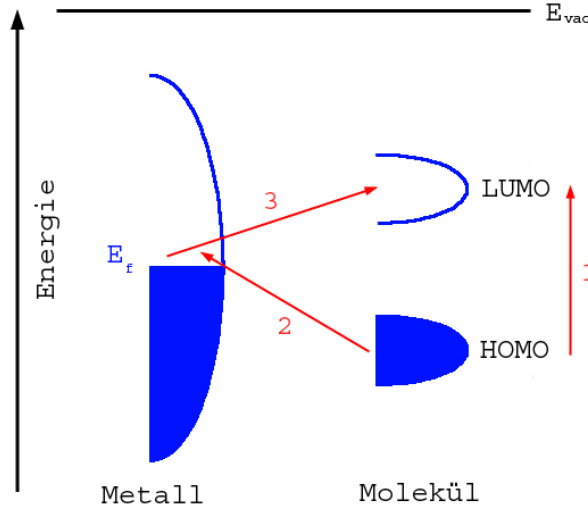


Abbildung 2.6.: Energieniveaus eines Metall-Molekül-Komplexes. (1) direkte Anregung des Moleküls. (2),(3) Anregung durch Ladungstransfer vom Molekül in das Metall.

dabei bezeichnet  $I_{RA}$ ,  $I_{SERS}$  die gemessenen Ramanintensitäten einer herkömmlichen Ramanstreuung  $I_{RA}$  und der SERS-Messung  $I_{SERS}$  sowie  $N_{RA}$ ,  $N_{SERS}$  die Anzahl der Probemoleküle. Werden die Probenmoleküle mittels Auftropfen einer Lösung aufgebracht, gilt für die Anzahl  $N$  der Probemoleküle:

$$N = \frac{\kappa l}{A} \Phi \quad (2.37)$$

wobei  $\kappa$  die Konzentration der Probemoleküle angibt,  $l$  ist die aufgetropfte Menge,  $A$  die Gesamtfläche des Substrates und  $\Phi$  die Fläche des Laserfokuses. Da für die verschiedenen Messungen alle Faktoren bis auf die Konzentration  $\kappa$  konstant gehalten werden, reduziert sich Gl.2.36 auf

$$V_{SERS} = \frac{I_{SERS} \cdot \kappa_{RA}}{I_{RA} \cdot \kappa_{SERS}} \quad (2.38)$$

Dabei wird allerdings von einer idealisierten Gleichverteilung der Probemoleküle über der Oberfläche ausgegangen. Darum handelt es sich bei  $V_{SERS}$  tatsächlich um einen Mittelwert  $\langle V_{SERS} \rangle$ . Bei den Bedampfungsexperimenten tritt Anstelle der Kon-

zentration  $\kappa$  die Schichtdicke  $\delta$ , also

$$V_{SERS} = \frac{I_{SERS} \cdot \delta_{RA}}{I_{RA} \cdot \delta_{SERS}} \quad (2.39)$$

## 2.3. Beschreibung verwendeter Probenmaterialien

### 2.3.1. Rhodamin 6G

Der Farbstoff Rhodamin 6G kommt vor allem bei Farbstofflasern zum Einsatz, dient aber auch in der Biophysik als Marker. Da auch das vorhandene Ramansystem über einen Farbstofflaser mit Rhodamin verfügt, musste es nicht extra bezogen werden und war ausreichend vorhanden. Rhodamin ist gut in organischen Lösungsmitteln lösbar, die vorhandene Lösung für den Farbstofflaser diente somit als Grundlage für weitere verdünnte Lösungen. In Abb. 2.7 ist das Ramanspektrum von Rhodamin 6G dargestellt.

Aufgrund der starken Lumineszenz von Rhodamin beträgt die Meßzeit nur  $t = 10s$ , daraus erklärt sich auch der schlechte Signal-Rausch-Abstand. Die optimale Anregung von Rhodamin 6G erfolgt mit der Laserlinie bei  $\lambda = 514,532nm$ , die auch für alle Messungen verwendet wurde.

### 2.3.2. Hexaperihexabenzocoronene HBC

Hexaperihexabenzocarbonat - kurz HBC - zählt zu der Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs polycyclic aromatic hydrocarbons). Die Kohlenstoffatome bilden dabei eine Graphen-Struktur unterschiedlicher Größe. Abgeschlossen wird die planare Struktur dabei durch verschiedene Randgruppen. Ein HBC-Molekül besteht dabei aus 42 Kohlenstoffatomen, die eine ähnliche Struktur wie Coronene bilden. Coronene besteht aus sieben ringförmig angeordneten Benzolringen. Im einfachsten Fall werden die Kohlenstoffatome durch H-Atome abgeschlossen, es können aber auch komplexere Randgruppen auftreten.



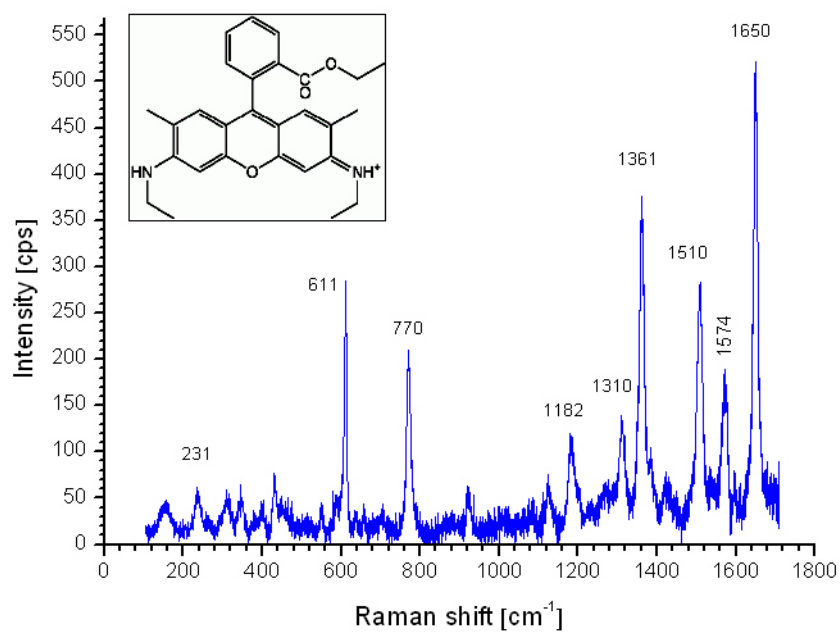


Abbildung 2.7.: Raman Spektrum von R6G.

Kleines Bild: Molekulare Struktur von R6G:  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ .

Spektrum:  $\lambda=514,532$  nm,  $P=3.6$  mW,  $t=10$  s.

Meßdaten: R6G\_Si01.txt,R6G\_Si02.txt,R6G\_Si03.txt

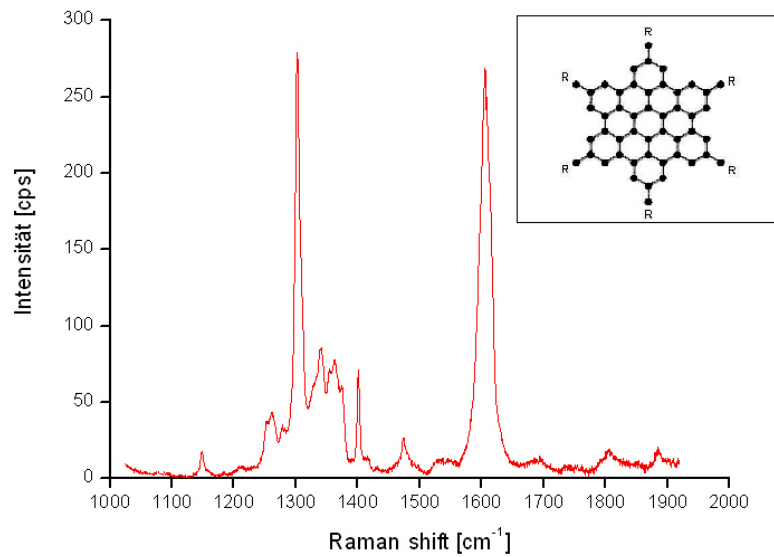


Abbildung 2.8.: Ramanspektrum von HBC.

Kleines Bild: Molekulare Struktur von HBC:  $C_{42}H_{18}$  + Randgruppen, im einfachsten Fall ist  $R=H$ .

Spektrum:  $\lambda=457,953\text{ nm}$ ,  $P=2.34\text{ mW}$ ,  $t=15\text{ min}$ .

Meßdaten: HBC45706.txt

Die verwendeten HBC-Proben wurden von K. Müllen, Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz, zur Verfügung gestellt.

Das Ramanspektrum von HBC-Molekülen in Pulverform ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die zwei prominentesten Moden sind die G-Mode bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Der Name bezieht sich auf die Mode von hochgeordneten Graphit, einer reinen C-C Streckschwingung. Die zweite starke Mode bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  wird allgemein als D-Mode bezeichnet. In Graphit wird sie durch Defekte hervorgerufen, bei PAHs hat ihr Auftreten einen komplexeren Hintergrund [4][2].

Das verwendete, mit H-Atomen abgeschlossene, HBC lässt sich nicht in Flüssigkeiten lösen. Um die Moleküle regelmässig auf einer Oberfläche aufzubringen muss diese mit HBCs bedampft werden. Damit steht eine zweite Methode zur Probenaufbringung zur Verfügung, denn Rhodamin wird ja in Lösungsform auf die Oberflächen aufgebracht.

Das beste Signal konnte mit einer Laserlinie bei  $\lambda = 457,935\text{ nm}$  gemessen werden,

diese kam in Folge auch bei allen HBC-Messungen zur Anwendung.

# Kapitel 3.

## Experimentelles

### 3.1. Übersicht verwendeter Laborgeräte

#### 3.1.1. Raman-Spektrometer

Bei dem vorhandenen Ramansystem handelt es sich um ein Dilor-XY-Triplemonochromator Spektrometer. Dabei wird im normalen Modus eine Auflösung von  $2\text{cm}^{-1}$  erreicht und im hochauflösenden Modus  $0,5\text{cm}^{-1}$ . Über die Steuerungssoftware kann das Spektrometer im direkten Einlesemodus oder im Rastermodus betrieben werden. Als Lichtquelle wurde der Argon-Krypton Laser verwendet. In Abb. 3.1 ist der Strahlengang ab dem Einkopplungsprisma schematisch dargestellt. Vom Lasergehäus aus wird der Strahl nach passieren des Vormonochromators sowohl vertikal als auch horizontal abgelenkt, bevor er auf das Einkopplungsprisma trifft.

Das Einkopplungsprisma lenkt den Lichtstrahl auf die Probe um. Das gestreute Licht gelangt über den dargestellten Strahlengang zum Detektor. G1 und G2 fungieren als Monochromator, G3 dient zur spektrographischen Aufspaltung der unterschiedlichen Frequenzen. Vom Einkopplungsprisma kann der Lichtstrahl entweder direkt auf die Probe gelenkt werden, oder noch zusätzlich durch ein Mikroskop. Die im Makromodus verwendete Optik hat eine Brennweite von  $f=35\text{ mm}$ . Das Mikroskop ist ein Olympus BX 49, die Brennweite liegt je nach verwendeter Linse zwischen  $15\text{ mm}$  (10:1) und  $0,9\text{ mm}$  (100:1). Weiters konnte im Mikromodus die Oberfläche

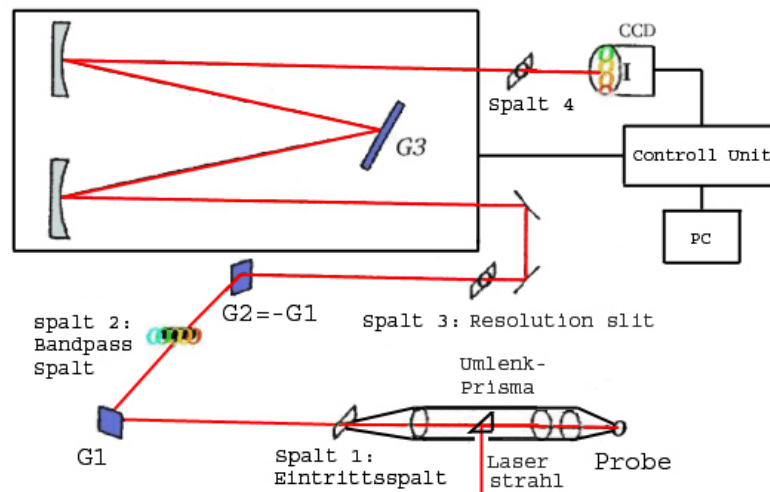


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau und Strahlengang des Spektrometers. G1,G2,G3 sind die drei Gitter des Spektrometers [16],[23].

mit dem BXFM Rastersystem punktweise abgefahren werden. Abb. 3.2 zeigt ein Foto der Anlage.

Das Detektorsystem besteht aus zwei stickstoffgeköhlten CCDs. Dabei ist der neuere Detektor für den blauen Spektralbereich optimiert, der ältere kommt darum vor allem für Messungen im roten Spektralbereich zum Einsatz. Detektor der Firma Wright: Dunkelzählrate (inklusive Ausleserate) bei 60s Meßzeit 2 cps, Meßgrenze 32000 cps. Detektor Spectrum One: CCD3000, blauverstärkt mit 85% Quantenausbeute bei 550 nm, Meßgrenze 65000 cps.

Auftretende Spikes werden durch die Software gefiltert.

### 3.1.2. Bedampfungsanlage und Spinner

Zur Aufbringung des Probenmaterials kam wie schon erwähnt die vorhandene Bedampfungsanlage und der selbstgebaute Spinner zum Einsatz. In Abb. 3.3 ist der schematische Aufbau der Bedampfungsanlage dargestellt. Mit den vorhandenen Vakuumpumpen kann ein Vakuum von  $10^{-7} - 10^{-9}$  mbar erreicht werden, das für eine relativ saubere Bedampfung auch notwendig ist.

Über die Schleuse kann das zu bedampfende Substrat an einer Haltevorrichtung des Montagearms befestigt werden. Im Anschluß wird das Substrat über den Monta-

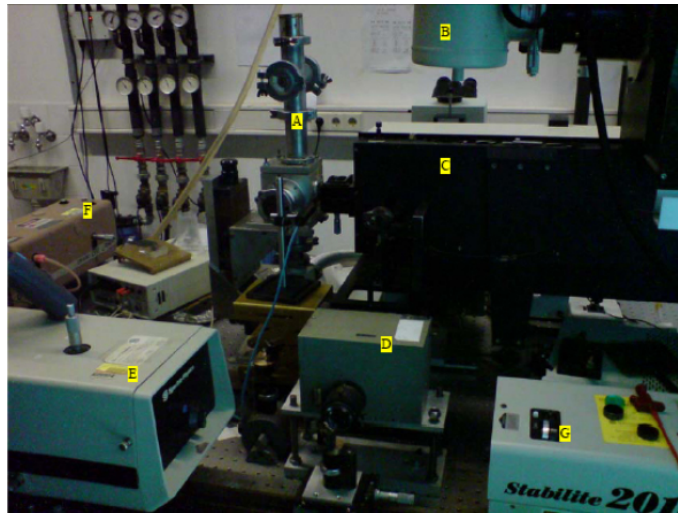


Abbildung 3.2.: Ramansystem an der Universität Wien. (A) Kryostat mit Probenhalterung, (B) Detektor, (C) Spektrometer, (D) Vormonochromator, (E) Titan-Saphir-Laser, (F) Farbstofflaser, (G) Argon-Krypton-Mischgaslaser [16], [11].

gearm in den Rezipienten geschoben und am schwenkbaren Probenhalter montiert. Dazu ist einige Übung erforderlich, denn die Haltevorrichtung kann leicht aus dem Montagearm fallen bevor sie erfolgreich am Probenhalter befestigt werden kann. Zum Schluß muss der Probenhalter noch nach unten geschwenkt werden, damit die Oberfläche in den Bedampfungsstrahl kommt.

Die in Abb. 3.4 gezeigte Effusionszelle wurde über die vorgesehenen Flansche montiert, dabei muss jedesmal ein Kupferring zur Dichtung eingesetzt werden. Die Anschlüsse für die Heizung und das Thermoelement befinden sich auf der Flanschrückseite. Das Quarzglas mit dem Probenmaterial wird dabei einfach von oben in die Halterung (verdeckt durch das Schutzblech) der Effusionszelle gesteckt. Dabei liegt das Quarzglas auf dem Thermoelement auf. Nach erfolgtem Einbau wird das Sicherheitsventil zur Schleuße geschlossen und mit dem Evakuieren kann begonnen werden. Das Pumpensystem besteht aus einer herkömmlichen Vorpumpe die bis zu  $10^{-3}$  mbar erreichen kann und der nachgeschalteten Turbomolekularpumpe. An der Oberseite des Rezipienten ist das Filament zur Vakuummessung montiert und die Haltevorrichtung für die Schwingquarzwaage. Bei der Waage wird ein Plättchen zu Resonanzschwingungen angeregt und diese gemessen. Dadurch können die geringsten Veränderungen im Schwingungsbild gemessen werden und somit Schichtdicken von einzelnen Monolagen festgestellt werden. Wichtig ist dabei vor jeder neuen Mes-

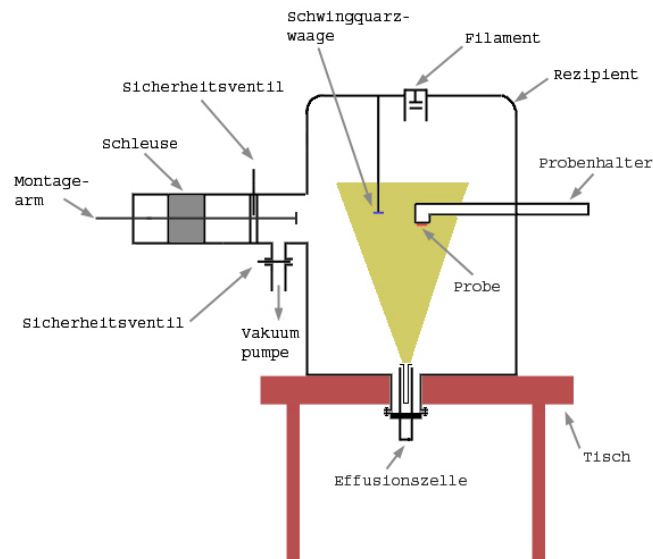


Abbildung 3.3.: Schematischer Aufbau der Bedampfungsanlage. Es konnten bis zu zwei Effusionszellen gleichzeitig eingebaut werden.

sung das System zurückzusetzen damit nur die neuen Änderungen gemessen werden. Nachdem sowohl die Waage als auch das Substrat im homogenen Dampfbereich über der Effusionszelle angebracht sind, entspricht die Anzeige der Waage auch der Schichtdicke auf dem Substrat. Je nach Schichtdicke kann eine Bedampfung etliche Stunden in Anspruch nehmen.

Der Spinner wurde im Haus selbst hergestellt, die Steuerelektronik für den Motor als fertiger Bausatz gekauft. Dadurch war eine stufenlose Regelung der Drehzahl möglich. Das Foto in Abb. 3.4 zeigt den gesamten Aufbau: Ganz unten steht das Oszilloskop mit dem die Steuerimpulse festgehalten wurden, um die Drehzahl zu messen. Darüber befindet sich die Spannungsquelle für den Spinner, auf der das Gehäuse der Steuerelektronik steht. Neben den Anschlüssen ist dort auch der Potentiometerregler angebracht. Auf dem kleinen Aluminiumtischen steht schließlich der Spinner selbst, umgeben von einem Plastikring um Spritzer der Lösungen abzufangen.

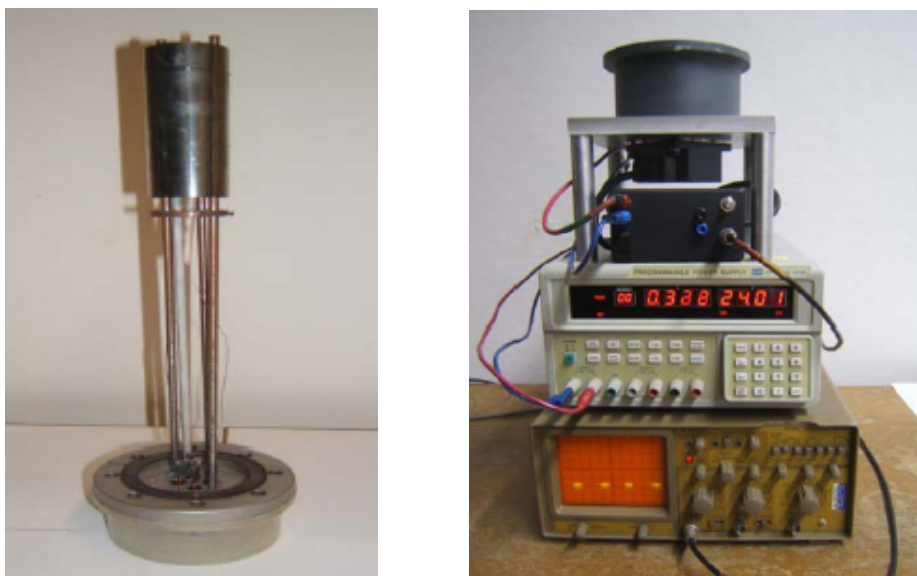


Abbildung 3.4.: Linkes Foto: Effusionszelle zur Bedampfung [11].  
Rechtes Foto: Spinnersystem [11].

## 3.2. SERS-Substrate

### 3.2.1. Herstellung mittels chemischen Prozess

Die Oberflächen wurden entweder selbst hergestellt oder von Dr. Kukovecz, Universität Szeged, Ungarn bezogen. Zur Herstellung für die selbst hergestellten als auch für die aus Ungarn bezogenen Oberflächen wurde folgende Methode nach [21] angewandt:

Als Ausgangslösung werden 3 ml einer 2%-igen Silbernitratlösung verwendet. 3.2%-ige Kalilauge wird der Lösung zugefügt bis eine deutliche braune Ausfällung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu erkennen ist. Anschließend wird Ammoniumhydroxid tropfenweise zugegeben bis die Ausfällung verschwindet, dh. die Lösung wieder klar wird. Jetzt wird eine 6%-ige Silbernitratlösung ebenfalls tropfenweise zugefügt bis die Lösung eine braun-gelbliche Farbe annimmt. Ein weiteres Mal wird Ammoniumhydroxid tropfenweise zugefügt bis die Lösung wieder vollständig klar wird. Abschliessend wird der Lösung noch 1 ml einer 35% Glukoselösung und 0.5 ml Methanol beigemischt. Die Lösung sollte schwarz werden.

Quarzglasplättchen wurden für etwa 60 min unter 35 °C in die Lösung getaucht und



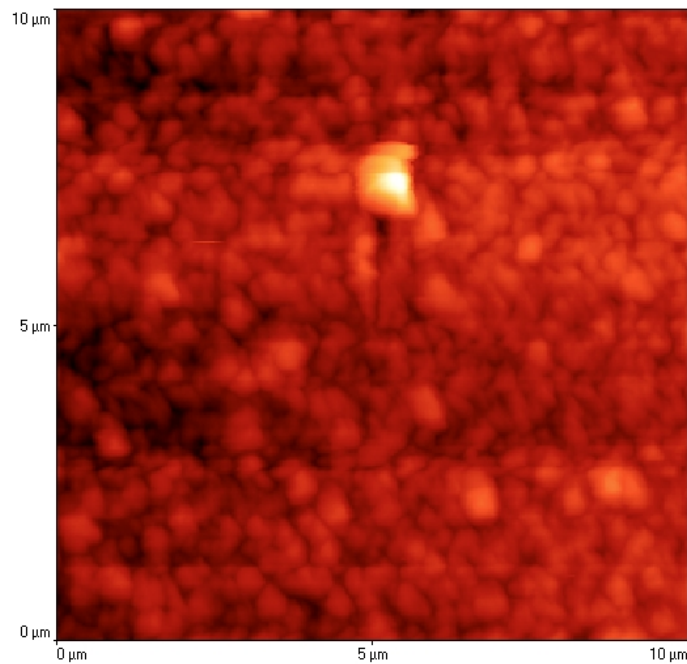


Abbildung 3.5.: AFM-Bild einer verwendeten Ag-Oberfläche.

dannach mit destiliertem Wasser und Plasma-Reinigung gesäubert.

Abbildung 3.5 zeigt ein AFM-Bild einer verwendeten Oberfläche. Die entstandenen Silberkolloide sind größtenteils im Bereich von 50 nm bis 500 nm und haben damit die ideale Größe für eine optimale Verstärkung.

### 3.2.2. Herstellung mittels Litographie

Die lithographischen Oberflächen wurden von der dänischen Firma NIL Technology (MSc. B. Bilenberg) bezogen, die mit gängigen Verfahren der Halbleiterindustrie hergestellt wurden [25]. Die per AutoCAD erstellten Formvorlagen wurden mittels Elektronenstrahl-Lithographie auf der mit Lack beschichteten Si-Oberfläche erzeugt. Mit dem *Liftoff*-Verfahren blieben die gewünschten Strukturen auf der Siliziumoberfläche zurück. Als einfachste Form wurden kreisförmige Strukturen mit einem Durchmesser von 100 nm gewählt. Die gewünschte Krümmung der Metall-Punkte wird dabei durch den *Liftoff*-Prozess erzeugt. Der Prozess erzeugt theoretisch zwar einen glatten Übergang, tatsächlich sind die Metallkanten aber abgerundet. Abb.3.6 zeigt die Vorgehensweise schematisch. Die im Lack erzeugte Form kann im Anschluß

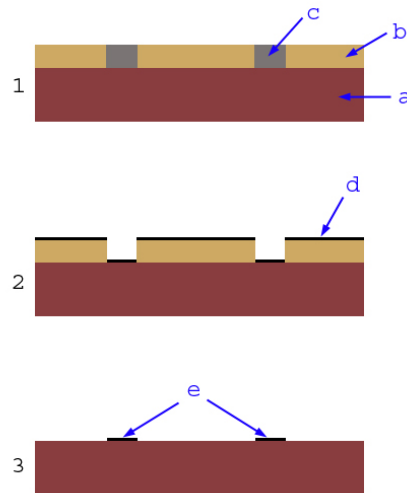


Abbildung 3.6.: Herstellung von metallischen Nano-Punkten. (a) Si-Wafer, (b) Photoresist, (c) mittels Elektronenstrahl übertragene Form, (d) bedampftes Metall, (e) gewünschte Struktur.

entfernt werden, danach wird Metall aufgedampft und abschließend mittels *Liftoff* der überschüssige Photoresist entfernt. Dabei ist die Auflösung bzw. Abstände der Strukturen durch den *Liftoff* Prozess begrenzt, denn zu kleine Strukturen bleiben nicht an der Si-Oberfläche haften und würden sich ebenfalls mit dem Photoresist ablösen.

Ag kommt in der Halbleiterindustrie nicht zum Einsatz, da es Probleme bei der Bedampfung gibt und zu Verunreinigungen führt. Darum wurden die Oberflächen mit Al hergestellt, daß für SERS nicht besonders gut geeignet ist. Die hergestellten Si-Wafer wurden in 20x20 mm Plättchen geschnitten, in deren Zentrum die 20x20  $\mu\text{m}$  Metallstrukturen liegen. Zwei Varianten wurden geliefert, einmal eine rechteckige Anordnung der Metallstrukturen - dargestellt in Abb.3.7 und eine dreieckige Anordnung nach Abb.3.7

Die Al-Strukturen haben bei der rechteckigen Anordnung einen mittleren Durchmesser von 105 nm und 92 nm bei der dreieckigen Anordnung, ihre Höhe ist mit 22 nm angegeben. Da bei den Al-Strukturen keine SERS-Aktivität nachzuweisen war, wurden im Zuge des Projektes *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering* die Oberflächen noch zusätzlich mit Silber be-

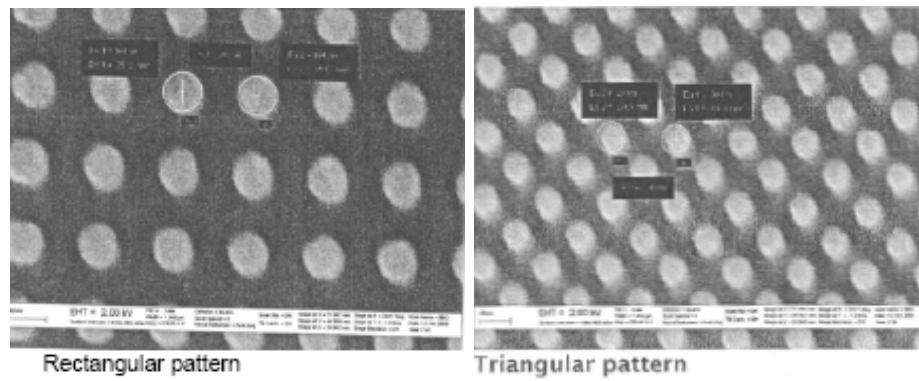


Abbildung 3.7.: Linkes Bild: SEM Aufnahme der rechteckigen Struktur. Rechtes Bild: SEM Aufnahme der dreieckigen Struktur [11].

dampft. Abb. 3.8 und Abb.3.9 zeigen die mit 20 nm Ag überzogenen Strukturen.

### 3.3. Probenpräparation, Messung und Auswertung

#### 3.3.1. Probenpräparation

Um die verschieden verwendeten Proben auf die Oberflächen aufzubringen, wurden folgende Methoden ausprobiert:

- Auftropfen mittels Micropipette
- Auftragen mittels des selbstgebauten Spinnersystems (Abb. 3.4 Seite 33)
- Aufdampfen mit der Bedampfungsanlage (Abb. 3.3 Seite 32)

Einfaches Auftropfen der in Lösungsmittel gelösten Probenmoleküle stellt zwar die einfachste Methode dar um die Probenmoleküle auf die Metalloberfläche aufzubringen, eine homogene Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche zu erreichen ist aber äußerst schwierig. In den meisten Fällen werden sich einzelne Inseln erhöhter Konzentration ausbilden mit Zwischenräumen mit sehr geringer bis gar keiner Konzentration des zu untersuchenden Materials. Dies wurde in einer Reihe von einfachen

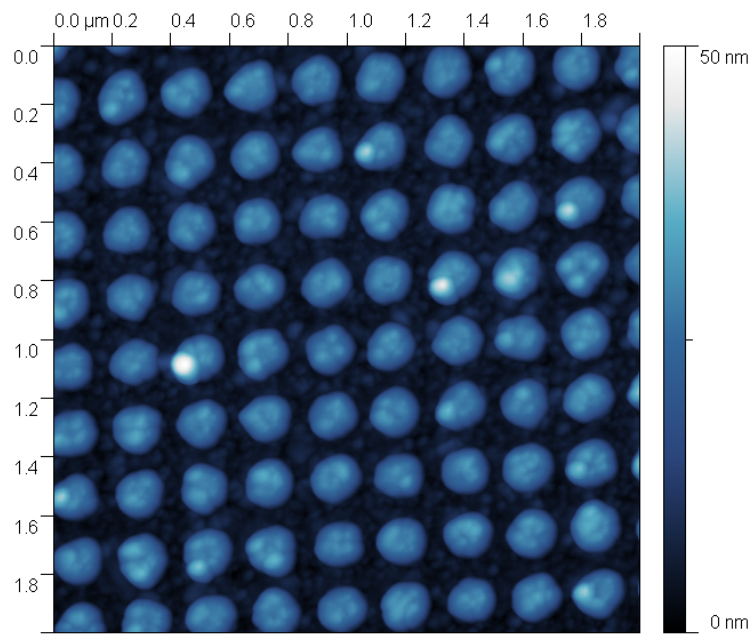


Abbildung 3.8.: 2D-AFM-Bild einer rechteckigen mit 20nm Ag bedampften Struktur [11].

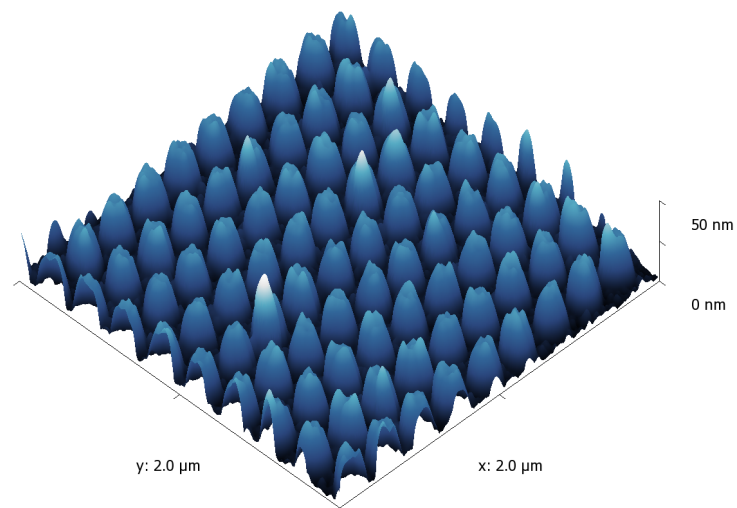


Abbildung 3.9.: 3D-AFM-Bild der Struktur [11].

Auftropfexperimenten überprüft. Als Probenflüssigkeit wurde R6G gelöst in Methanol verwendet, mit einer Konzentration von  $4,175 \cdot 10^{-5}$  mol/l bis  $4,175 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Bei ersterer Konzentration färbt sich das Methanol zu einem kräftigen Rot, bei letzterer zu einem leuchtenden Orange. Dadurch sind die R6G Schichten, die entstehen wenn das Methanol verdampft, mit freiem Auge oder mit Hilfe eines einfachen Auflichtmikroskopes leicht zu erkennen. Für diese Versuche wurde auf einfache Glasplättchen oder Si-Plättchen aufgetropft. Dabei bildeten sich Strukturen mit unterschiedlicher Konzentration. Ist die Fläche klein genug und ein einzelner Tropfen -  $5 \mu\text{l}$  - kann die ganze Oberfläche bedecken, bildet sich eine - zumindest mit erwähnten Hilfsmitteln untersuchte - regelmässige Oberfläche. Ist dagegen die Oberfläche zu groß und der aufgebrachte Tropfen komplett zerfließen entstehen Schichten mit unterschiedlichster Konzentration.

Um diesen Vorgang zu verbessern kam der selbstgebaut Spinner zum Einsatz. Für das verwendete Lösungsmittel konnte allerdings damit keine wesentliche Verbesserung erzielt werden kann. Bei geringer Drehzahl erreicht man das gleiche Ergebnis wie ohne Spinner: Das Lösungsmittel verdunstet und zurück bleibt eine R6G Schicht mit unterschiedlicher Konzentration. Erhöht man die Drehzahl bis zu dem Punkt an dem die gesamte Flüssigkeit sofort von der Oberfläche geschleudert wird, bildet sich ebenfalls eine unregelmässige Schicht. Diese ist zwar durch die Fliehkräfte zum Oberflächenrand hin geformt, aber nicht homogener. Die Viskosität von Methanol ist zu gering um mittels Spinner einen homogenen Film auf der Oberfläche zu bilden.

Um die chemischen Oberflächen wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben herzustellen waren viele Versuche notwendig. Die für SERS-Versuche unbrauchbaren Oberflächen wurden für weitere Auftropfversuche verwendet. Die auf den Metallschichten gebildete R6G-Schicht erwies sich als homogener als auf Glas.

Da der Spinner keinen wesentlichen Fortschritt gegenüber dem einfachen Auftropfen bewirkte, wurde auf einen weiteren Einsatz verzichtet. Bei allen Experimenten mit R6G wurde die verwendete Methanollösung darum einfach aufgetropft. Dabei wurden entweder die verwendeten Oberflächen so klein gewählt oder die aufgetropfte Menge erhöht, um die ganze Oberfläche mit der Lösung zu bedecken. Damit kann zumindest das Zerfließen des Tropfens verhindert werden und die entstehende R6G-Schicht wird um einiges homogener. Trotzdem wird hier und auch an anderer Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die ermittelten Verstärkungsfaktoren unter

anderem wegen der inhomogenen Verteilung des Probenmaterials nur Mittelwerte darstellen.

Mit der Bedampfungsanlage stand ein zweites Verfahren zur Probenaufbringung zur Verfügung. Nach erfolgten Einsetzen der Oberfläche in die Halterung konnten bis zu zwei Effusionszellen mit dem aufzudampfenden Material eingebaut werden. In Abb. 3.3, Seite 32 ist die Anlage dargestellt und in Abb. 3.4, Seite 33 ist eine der beiden verwendeten Effusionszellen abgebildet. Das Evakuieren des Rezipienten nahm in etwa 16h in Anspruch, das erreichte Vakuum war wie schon erwähnt von der Größenordnung von  $10^{-7} - 10^{-9}$  mbar. Die Heizung der Effusionszellen wurde über eine externe Spannungsquelle betrieben. Die Temperatur konnte über das integrierte Thermoelement indirekt bestimmt werden. Dabei wurde die Spannung am Thermoelement gemessen und anhand einer Tabelle die zugehörige Temperatur abgelesen. Nach den ersten Bedampfungsprozessen stellte sich allerdings heraus, daß die Unterlagen über die Thermoelemente nicht richtig waren und mit viel zu hohen Temperaturen bedampft wurde. Darum treten im Spektrum in Abb. 4.4, Seite 48 auch einige Moden auf die nicht zum normalen HBC-Spektrum gehören. Deshalb wurde zunächst für die beiden leicht unterschiedlichen Effusionszellen eine Spannungs-Temperaturkennlinie aufgenommen. Dabei wurden die Effusionszellen in den horizontalen Röhrenofen, mit dem normalerweise Kohlenstoffnanoröhren ausgeheizt werden, eingebaut und zusätzlich zur Temperaturanzeige des Ofens noch ein weiteres Stabthermoelement in den Meßaufbau integriert. Eine der Kennlinien ist im Anhang B, Seite 63 abgebildet. Die Kennlinie wurde nur bis etwa 600°C gemessen, um Schäden am Heizdraht zu vermeiden. Der Heizdraht bildete auch eine weiße Oxidschicht, die in Folge im Vakuum weggeheizt werden konnte. Im Anschluß konnten die restlichen Bedampfungsprozesse durchgeführt werden. Da der Vorrat an HBCs jedoch limitiert war, wurde keine neue HBC-Schicht auf Quarzglas erstellt sondern nurmehr dünne Schichten auf den SERS Oberflächen.

#### 3.3.2. Ramanmessungen

Eine Messung beginnt mit einer Einstellung des Spektrometers auf die verwendete Laserlinie. Dies geschieht bei geschlossenem Shutter, der den Laserstrahl aus dem Strahlengang blockt. Der Shutter schwächt zwar den Laserstrahl vollständig ab, aber

es fällt noch ausreichend Streulicht in das Gerät, damit der Detektor die typische Laserlinie anzeigen kann und das Spektrometer kann auf die Wellenzahl der Laserlinie justiert werden.

Danach wird der Laserfokus auf der Probe eingestellt. Im Makromodus muss dafür zuerst der Spalt 1 geöffnet werden, um mit der dem Strahlengang hinzugefügten Kamera den Fokus auf einem Monitor anzuzeigen. Dabei muss in der Regel ein Filter zur Signalabschwächung eingefügt werden, da ja das elastisch gestreute Licht betrachtet wird und die hohe Intensität die Kamera beschädigen könnte. Im Mikromodus kann eine separate Kamera im Mikroskop verwendet werden. Eingestellt wird der Fokus über die beiden Spiegel, die den Lichtstrahl auf das Einkoppelprisma lenken. Nachdem der Fokus passend eingestellt wurde, müssen die Kameras wieder aus dem Strahlengang entfernt werden und Spalt 1 auf die im Normalfall verwendeten  $100\text{ }\mu\text{m}$  zurückgesetzt werden. Spalt 3 ist für grundsätzlich alle Messungen auf  $200\text{ }\mu\text{m}$  eingestellt, Spalt 2 und 4 sind dabei ganz geöffnet. Durch Spalt 1 und 3 wird die Auflösung bestimmt.

Bei dem verwendeten Softwarepaket *Labspec* müssen ebenfalls einige Einstellungen vorgenommen werden. Wichtig ist die Angabe der verwendeten Laserlinie, da das Spektrum abhängig von der Anregungsenergie entzerrt wird. Nun kann man das Spektrometer auf die gewünschte Wellenzahl einstellen, wobei diese weit genug von der Laserlinie entfernt sein muss, da sonst der Detektor beschädigt werden kann. Zuletzt muss noch die Akkumulationszeit und die Anzahl der Akkumulationszyklen angegeben werden. Dabei ist darauf zu achten, daß bei der Gesamtmeßzeit nicht die Meßgrenze überschritten wird. Bevor man nun mit der Messung beginnt, sollte noch die Stickstoffkühlung der Detektoren überprüft werden um keinen Schaden zu verursachen.

Wie bei den Probenmaterialien schon erwähnt, wurde für Rhodamin 6G die Laserlinie  $514,532\text{ nm}$  und für HBC die Laserlinie  $457,935\text{ nm}$  verwendet.

#### 3.3.3. Durchführung der Messungen

Die von A. Kukovec hergestellten Ag-Oberflächen waren auf  $30\times 30\text{ mm}$  großen Quarzglasplättchen aufgebracht. Diese wurden mit einem Industriediamanten in etwa  $5\times 5\text{ mm}$  kleine Plättchen zerteilt.

Das verwendete Probenmaterial wurde entweder aufgetropft oder aufgedampft. Die Bedampfungszeit lag dabei bei einigen Stunden für die 100 nm dicken Schichten und wenigen Minuten für die einige nm dicken Schichten.

Nach dem Auftropfen der R6G-Lösungen wurde 10min gewartet um das Methanol verdampfen zu lassen, bevor mit den Messungen begonnen wurde. Um das R6G-Spektrum aufzunehmen wurde an jeder Position auf der Oberfläche bei  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  eine Messung durchgeführt. Für ein HBC-Spektrum reichen zwei Messungen bei  $800\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  aus. Die Meßzeiten sind höchst unterschiedlich und reichen von wenigen Sekunden bis 20 min und sind daher bei den Spektren angegeben.

Die Laserleistung auf der Oberfläche wurde bei jeder Messung überprüft und ist ebenfalls in den Spektren vermerkt.

#### 3.3.4. Spektrenbearbeitung

Die Spektrometer-Software *Labspec* speichert die gemessenen Spektren als zweispaltige Text-Dateien mit den Wellenzahlen in der ersten und der jeweiligen Intensität in der zweiten Spalte. Um die Daten auszuwerten wurde das Programm *Origin 7.0* verwendet. Damit kann der Untergrund entfernt werden, sowie weitere fehlerhafte Spikes, die entweder von der Software nicht korrigiert wurden oder von einem Schaden der CCD verursacht werden. Weiters werden die Messungen von verschiedenen Positionen zu einem Spektrum zusammengefügt.

Um die Verstärkungsfaktoren mit Gl. 2.38, Seite 24 zu berechnen, werden die Intensitäten der einzelnen Moden benötigt. Mit *Origin 7.0* ist es dabei leicht möglich, die Fläche einer Mode mittels Integration zu bestimmen. Dabei muss lediglich die Ober- und Untergrenze im Graphen ausgewählt werden. Damit und mit einer zusätzlichen Korrektur, falls die gemessene Laserleistung auf der Probenoberfläche unterschiedlich war, wurden die Verstärkungsfaktoren wie in Abschnitt 4.2 angegeben, bestimmt.





## Kapitel 4.

# Meßergebnisse und Diskussion

### 4.1. Messungen mit den chemischen Oberflächen

#### 4.1.1. Rhodamin 6G

Es werden 20 mg R6G in 1 l Methanol gelöst, was bei einer molaren Masse von Rhodamin 6G von  $m = 479,02 \text{ g/mol}$  einer Konzentration von  $4,175 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  entspricht. Durch weiteres verdünnen dieser Lösung mit Methanol wurde die Konzentration von R6G schrittweise verringert. In Tabelle 4.1 sind die Konzentrationen der hergestellten Lösungen angegeben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden zur Vereinfachung die verwendeten Lösungen einfach mit R6G-A bis R6G-D, entsprechend der Tabelle, angegeben. Von den Lösungen R6G-B bis R6G-D wurden, wenn benötigt jeweils  $3 \text{ ml}$  hergestellt. Dazu wurde zuerst  $30 \mu\text{l}$  R6G-A mit  $2970 \mu\text{l}$  Methanol verdünnt, anschliessend 10 min geschwenkt. Das ergibt die Lösung R6G-B, die um den Faktor 100 verdünnt ist. Dieser Vorgang wurde mit R6G-B wiederholt um R6G-C und schließlich R6G-D herzustellen.

Zur Referenzmessung und Verstärkungsberechnung wurden  $5 \mu\text{l}$  von R6G-A auf ein Si-Plättchen getropft. In Abb. 2.7 auf Seite 26 ist das Ramanspektrum dargestellt. Anschließend wurden jeweils  $5 \mu\text{l}$  der Lösungen R6G-B bis R6G-D auf eine neue Ag-Oberfläche aufgebracht. Dabei konnte mit Lösung R6G-B kein Spektrum gemessen werden. Offensichtlich war die Konzentration von Lösung R6G-B zwar schon für eine

Bezeichnung	Konzentration in $\text{mol/l}$
Lösung R6G-A	$4,175 \cdot 10^{-5}$
Lösung R6G-B	$4,175 \cdot 10^{-7}$
Lösung R6G-C	$4,175 \cdot 10^{-9}$
Lösung R6G-D	$4,175 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 4.1.: Konzentrationen von Rhodamin 6G

normale Ramanstreuung zu gering, andererseits wurde die Oberfläche aber noch zu stark mit R6G-Molekülen bedeckt sodaß kein SERS-Effekt auftreten konnte. Erst eine weitere Verdünnung um einen Faktor 2 lieferte das Spektrum aus Abb. 4.1. Beachtlich ist die Intensität des Ramanspektrums von Abb.4.1, denn die Messdauer beträgt nur  $t=0,5$  s. Längere Meßzeiten waren in diesem Fall auch gar nicht möglich, da der CCD-Detektor des Spektrometers bei mehr als 65000 [*cps*] pro Meßvorgang übersteuert. Auch wenn sich das Signal-Rausch-Verhältnis nur geringfügig verbessert hat, ist die große Intensität verbunden mit der sehr kurzen Meßzeit sicherlich für viele Messungen von Vorteil, bei denen das Probenmolekül in ausreichender Konzentration vorliegt.

Abb.4.2 zeigt das Spektrum der Lösung R6G-C und Abb. 4.3 das Spektrum von R6G-D. Eine weitere Verdünnung der Lösung R6G-D um den Faktor 100 führte zu keinem erkennbaren Spektrum, was anhand der geringen Intensitäten in Abb.4.3 schon zu vermuten war.

Wie man an den Spektren sieht, treten mehrere in Abschnitt 2 beschriebene Effekte auf. Einerseits kommt es zur Verbreiterung einzelner Schwingungsmoden - zB: die Mode bei  $1182 \text{ cm}^{-1}$  in Abb. 4.2. Vereinzelt verschieben sich auch einige Moden um 1-2 Wellenzahlen, die Mode bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  in Abb. 4.3 liegt bei  $1648 \text{ cm}^{-1}$ . Auch die Verstärkung fällt pro Mode unterschiedlich aus. Die Verstärkung der Oberflächen wird mit Gl. 2.38, Seite 24 berechnet. Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die Verstärkungsfaktoren einiger prominenter Schwingungsmoden. Bei allen Konzentrationen wird die Mode bei  $1182 \text{ cm}^{-1}$  am meisten verstärkt. In der letzten Zeile ist mittlere Verstärkungsfaktor der einzelnen Oberflächen  $\langle V_{\text{SERS}} \rangle$  angegeben. Dabei zeigt sich, daß mit sinkender Konzentration die Verstärkung zunimmt. Ein weiterer Hinweis darauf, daß nur wirklich dünne Schichten eine optimale Verstärkung bewir-

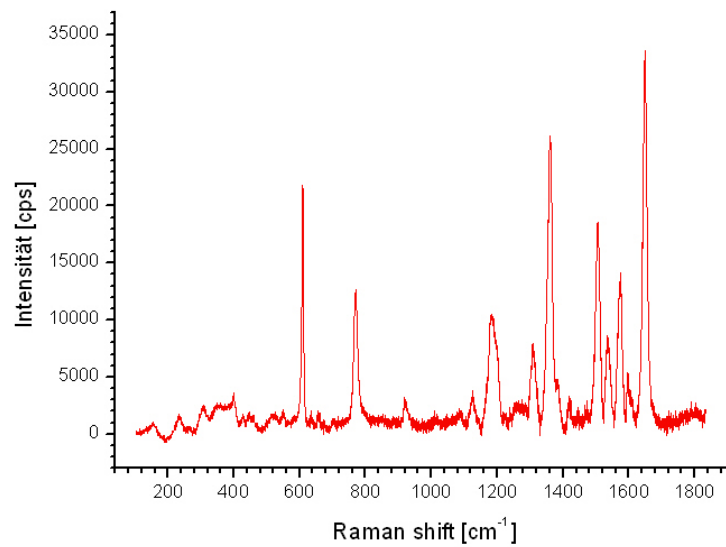


Abbildung 4.1.: Ramanspektrum von R6G-B auf Ag-Substrat. 5  $\mu$ l Lösung R6G-B, dabei ist die Lösung noch um einen zusätzlichen Faktor 2 verdünnt.  $\lambda=514,532$  nm,  $P=3,5$  mW,  $t=0,5$  s.  
Meßdaten: R6G\_SE01.txt, R6G\_SE02.txt, R6G\_SE03.txt.

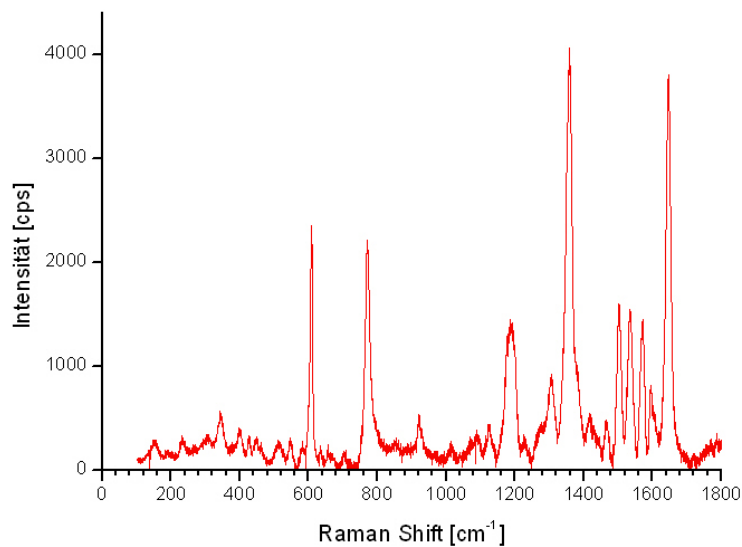


Abbildung 4.2.: Ramanspektrum von R6G-C auf Ag-Substrat.  $\lambda=514,532$  nm,  $P=3,6$  mW,  $t=20$  s.  
Meßdaten: R6G\_SE04.txt, R6G\_SE05.txt, R6G\_SE06.txt.

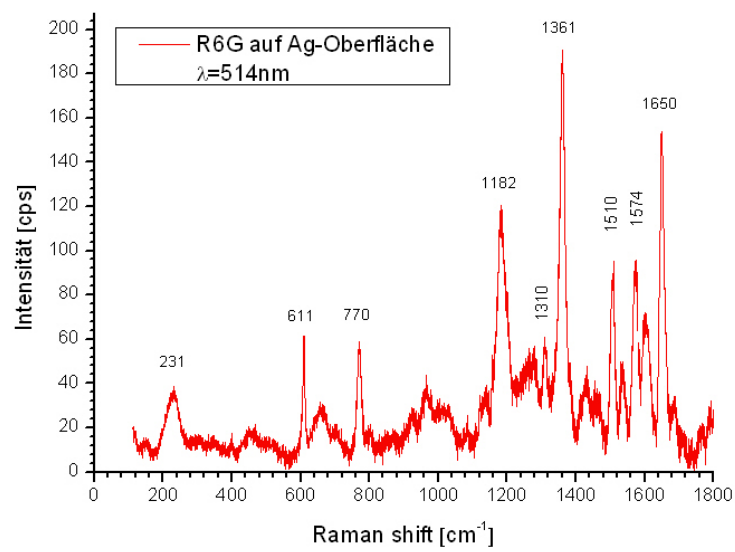


Abbildung 4.3.: Ramanspektrum von R6G-D auf Ag-Substrat.  $\lambda=514,532$  nm,  $P=3,6$  mW,  $t=5$  min.  
 Meßdaten: R6G\_SE07.txt, R6G\_SE08.txt, R6G\_SE09.txt.

ken. Der höchste mittlere Verstärkungsfaktor ist somit  $\langle V_{SERS} \rangle = 5,7 \cdot 10^5$  und die größte gemessene Verstärkung einer einzelnen Mode beträgt  $V_{SERS} = 1,32 \cdot 10^6$ .

Mode	Lösung R6G-B (2)	Lösung R6G-C	Lösung R6G-D
$[cm^{-1}]$	$\frac{I_{SERS}}{I_{RA}} \cdot \frac{\kappa_{RA}}{\kappa_{SERS}}$	$\frac{I_{SERS}}{I_{RA}} \cdot \frac{\kappa_{RA}}{\kappa_{SERS}}$	$\frac{I_{SERS}}{I_{RA}} \cdot \frac{\kappa_{RA}}{\kappa_{SERS}}$
611	$65 \cdot 2 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^4$	$0,28 \cdot 10^6$
770	$69 \cdot 2 \cdot 10^2$	$11 \cdot 10^4$	$0,29 \cdot 10^6$
1182	$101 \cdot 2 \cdot 10^2$	$15 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^6$
1361	$68 \cdot 2 \cdot 10^2$	$13 \cdot 10^4$	$0,62 \cdot 10^6$
1650	$66 \cdot 2 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^4$	$0,33 \cdot 10^6$
$\langle V_{SERS} \rangle$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^5$

Tabelle 4.2.: Verstärkungen einiger R6G-Moden. Die angegebenen Zahlenwerte sind das Verhältnis der gemessenen Intensitäten  $I_{SERS}/I_{RA}$ . Dahinter ist der Faktor aus  $\kappa_{RA}/\kappa_{SERS}$  angegeben. Die Werte in Spalte (2) mussten noch mit einem zusätzlichen Faktor 2 multipliziert werden, da die Lösung R6G-B noch zusätzlich verdünnt wurde. In der letzten Zeile ist der lineare Mittelwert der Verstärkung angegeben.

### 4.1.2. HBC

Sämtliche HBC-Schichten wurden mit der beschriebenen Bedampfungsanlage hergestellt. Zunächst wurde eine 100 nm dicke HBC-Schicht auf ein Quarzglasplättchen aufgebracht, das als Referenz für die SERS-Experimente dient. In Abb. 4.4 ist das Spektrum dargestellt. Da die Intensität des Ramansignals direkt proportional zur Anzahl der beteiligten Moleküle ist, kann die Verstärkung wie in Gl. 2.39, Seite 25 angegeben, berechnet werden.

Weiters sollte eine ähnlich dicke Schicht wie auf dem Quarzglas auf eine Ag-Oberfläche aufgedampft werden. Da die erreichten Bedampfungsraten jedoch ziemlich Schwankungen unterworfen sind wurde die Schicht mit 120 nm etwas dicker als beabsichtigt. Interessant ist dabei im Spektrum in Abb. 4.5 vor allem die sehr schwach ausgeprägte G-Mode bei  $1606\text{ cm}^{-1}$ . Auch bei allen anderen SERS-Spektren ist die G-Mode sehr viel schwächer als bei normalen Ramanspektren. Sie profitiert offensichtlich nicht sonderlich vom SERS-Effekt.

Im Anschluß wurde eine um den Faktor 10 dünnere Schicht angestrebt, wobei tat-

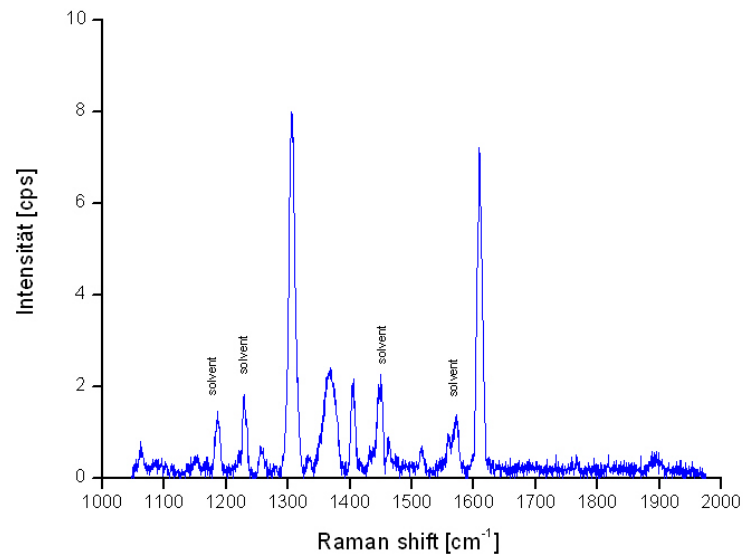


Abbildung 4.4.: Ramanspektrum einer 100nm dicken HBC Schicht auf Quarzglas.  
 $\lambda=457,935$  nm,  $P=4$  mW,  $t=20$  min.  
Meßdaten: HBCQU\_05.txt.

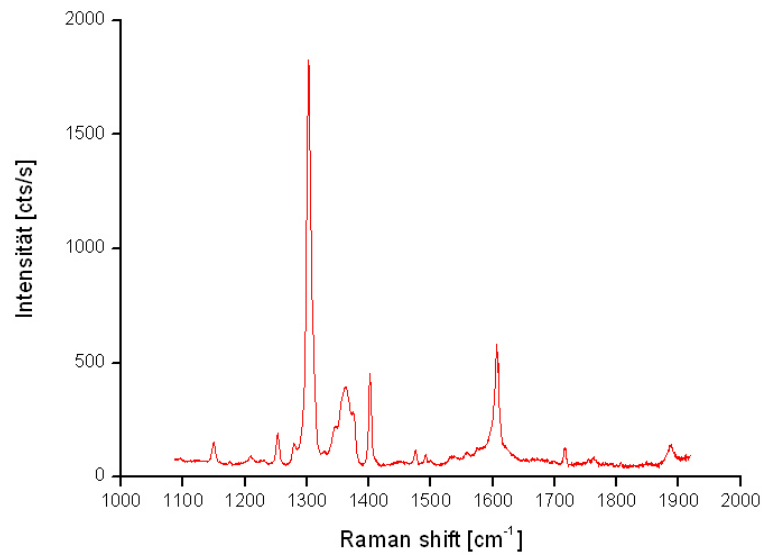


Abbildung 4.5.: Ramanspektrum einer 121nm dicken HBC Schicht auf Ag-Oberfläche.  $\lambda=457,935$  nm,  $P=4$  mW,  $t=5$  min.  
Meßdaten: HBCSER03.txt.

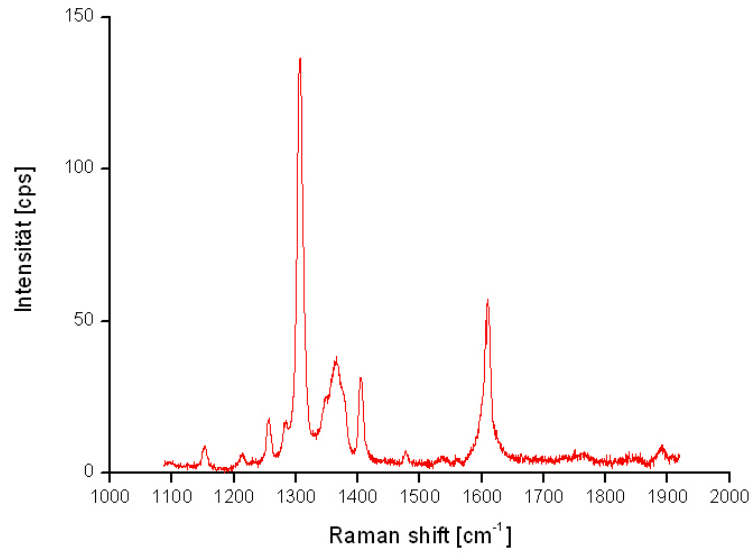


Abbildung 4.6.: Ramanspektrum einer 11nm dicken HBC Schicht auf Ag-Oberfläche.  $\lambda=457,935$  nm,  $P=4$  mW,  $t=10$  min. Meßdaten: HBCSER05.txt.

sächlich 11 nm HBC aufgedampft wurden. Das Spektrum ist in Abb. 4.6 zu sehen. Die dünnste hergestellte Schicht ist etwa 2,8 nm dick geworden, das Spektrum wird in Abb. 4.7 gezeigt.

Tabelle 4.3 zeigt die Verstärkungsfaktoren der G-Mode und der D-Mode und die daraus berechnete Verstärkung  $\langle V_{SERS} \rangle$ .

Mit sinkender Schichtdicke  $\delta_{SERS}$  steigt die Verstärkung deutlich an. Während beim Sprung der Schichtdicke von 121nm auf 11nm die Verstärkung im wesentlichen konstant bleibt, wird sie mehr als vervierfacht ( $731/164 = 4.5$ ), wenn die Schichtdicke

Mode	121nm Schichtdicke	11nm Schichtdicke	2,8nm Schichtdicke
$[cm^{-1}]$	$\frac{I_{SERS}}{I_{RA}} \cdot \frac{\delta_{RA}}{\delta_{SERS}}$	$\frac{I_{SERS}}{I_{RA}} \cdot \frac{\delta_{RA}}{\delta_{SERS}}$	$\frac{I_{SERS}}{I_{RA}} \cdot \frac{\delta_{RA}}{\delta_{SERS}}$
D-Mode 1300	168	174	600
G-Mode 1600	92	154	862
$\langle V_{SERS} \rangle$	130	164	731

Tabelle 4.3.: Verstärkungen einiger HBC-Moden.



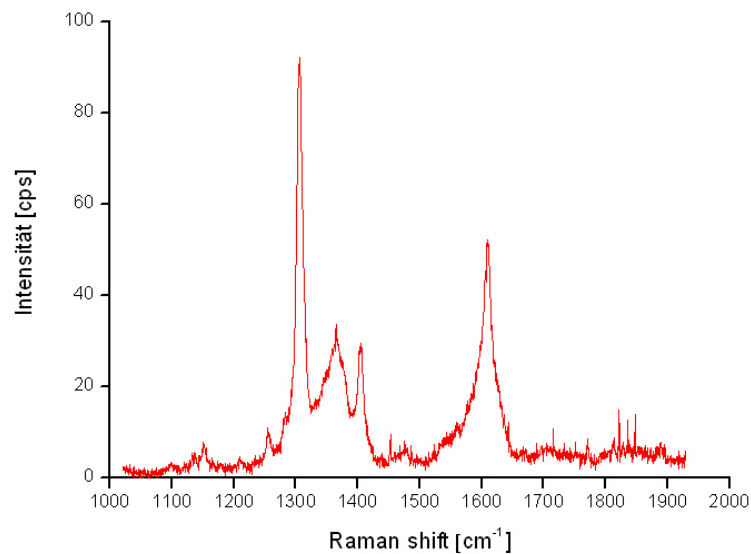


Abbildung 4.7.: Ramanspektrum einer 2,8nm dicken HBC Schicht auf Ag-Oberfläche.  $\lambda=457,935$  nm,  $P=4$  mW,  $t=10$  min.  
Meßdaten: HBC\_SE31.txt.

um einen Faktor 4 abnimmt. Eine weitere dünnere Schicht könnte also ebenso wie bei R6G noch bessere Verstärkungen liefern. Weitere Bedampfungsexperimente waren aber leider nicht mehr möglich, da der HBC-Vorrat aufgebraucht war.

Die Verstärkung der HBC-Moleküle fällt deutlich geringer aus als die der R6G-Moleküle. Das liegt in der verwendeten Laserlinie für die HBC-Messungen von  $\lambda = 457,935\text{nm}$ , denn das Emissionsmaximum der Oberflächenplasmonen liegt auch für die chemischen Oberflächen weiter im roten Spektralbereich.

## 4.2. Messungen mit den lithographischen Oberflächen

Für die Herstellung der lithographischen Oberflächen mussten mehrere Kompromisse eingegangen werden, die der Verstärkung entgegenwirkten. Zum einen wurde herstellungsbedingt Al anstelle von Ag verwendet. Weiters sind die Metallstrukturen - Abb. 3.7 und Abb. 3.7 - zu weit voneinander entfernt (100nm bzw. 65nm). Im Idealfall passen zwischen die Metallstrukturen gerade einige wenige Probenmoleküle. Zusätzlich ist die Krümmung der Strukturen sehr gering. Bei der Herstellung wurde ja eine ebene Metallschicht aufgebracht, die Krümmung entsteht nur am Rand durch den Liftoff-Prozess, dh. die Oberfläche ist theoretisch also eben und ähnelt mehr einer Scheibe als einem Ellipsoid. Damit verschiebt sich die Oberflächenplasmonresonanzfrequenz, bzw. ist eine Anregung unmöglich.

Diese theoretischen Überlegungen setzten sich auch in den Experimenten durch. Weder für R6G noch für HBC konnte ein Spektrum auf den lithographischen Oberflächen gemessen werden.

Wie schon in Kapitel 3.2.2, Seite 35 beschrieben, wurden für das Projekt *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering* die Oberflächen zusätzlich mit 20nm Ag bedampft. Dadurch konnte zumindest eine schwache Anregung möglich gemacht und Verstärkungen vom Faktor 10 bis 100 gemessen werden[11]. Im weiteren Verlauf wurden auch lithographisch hergestellte Ag-Oberflächen von der Universität Graz bezogen, deren Plasmonresonanz jedoch stark im roten Spektralbereich liegen. Der vorhandene Detektor des Ramansystems ist jedoch auf den blauen Spektralbereich optimiert, eine optimale Auswertung war somit nicht möglich [11]. Abb. 4.8 zeigt das Spektrum eines DNA-Moleküls. Dabei lässt sich zumindest eine Verstärkung des Signals gegenüber dem normalen Ramanpektrum erkennen.

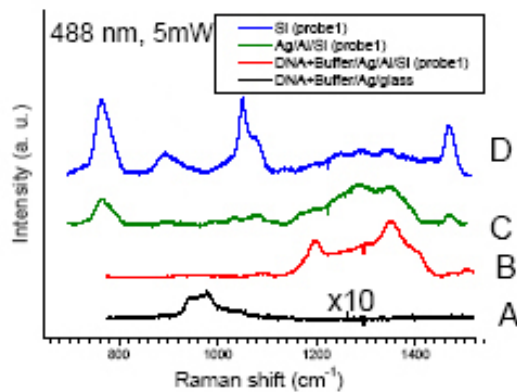


Abbildung 4.8.: SERS von DNA-Proben auf den Ag-beschichteten Oberflächen, aus [11]. (A) reine Si-Oberfläche, (B) Ag bedampfte Al-Struktur, (C) DNA+Buffer auf Ag/Al-Struktur, (D) DNA+Buffer auf chem. Ag-Oberfläche.

### 4.3. Reinigung und Wiederverwendung der Oberflächen

Für die mehrfache Verwendung eines SERS-Chips ist es wesentlich, daß die Oberfläche zuverlässig und rückstandsfrei gereinigt werden kann ohne die Struktur der Metallkolloide zu verändern. Die Reinigungsexperimente werden mit den günstigeren chemisch hergestellten Oberflächen durchgeführt.

Als Probenmaterial wird Rhodamin 6G verwendet, da dies leicht von vielen Lösungsmitteln gelöst werden kann, die die Metalloberfläche nicht beschädigen. Verwendete Lösungsmittel sind Aceton und Methanol.

Abbildung 4.9 zeigt das Ramanspektrum nach auftropfen von  $5\ \mu\text{l}$  der verwendeten R6G-D Lösung. Um die Messzeit zu reduzieren wurden nurmehr Messungen im Bereich von  $1100\ \text{cm}^{-1}$  bis  $1800\ \text{cm}^{-1}$  durchgeführt. Da hier die stärksten Moden auftreten ist eine eindeutige Zuordnung des Spektrums möglich.

Im Anschluß wurde die Probe drei mal in 50 ml Methanol für jeweils 10 min geschwenkt. Die durchgeführten Messungen mit der gereinigten Probe an verschiedenen Positionen lieferten unterschiedliche Ergebnisse: Während an einigen Punkten

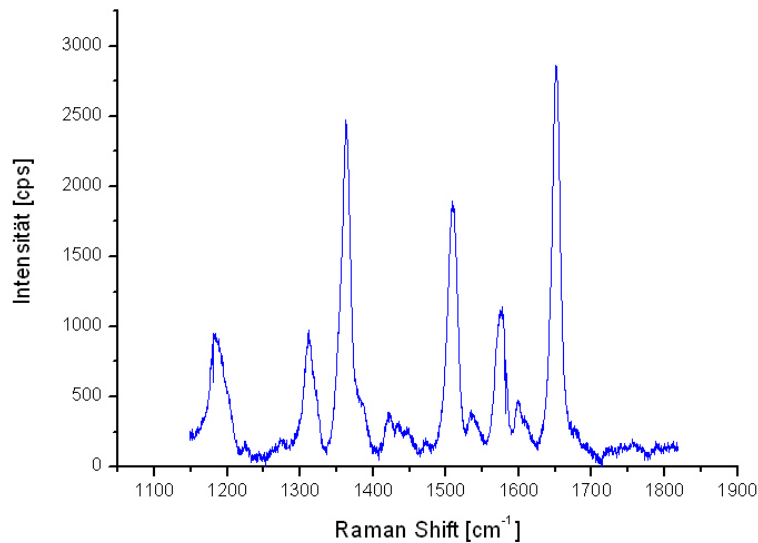


Abbildung 4.9.: Ramanspektrum von R6G-D vor der einfachen Reinigung.  
 $\lambda=514,532$  nm,  $P=4$  mW  $t=1$  min.  
 Meßdaten: A01\_01.txt

kein R6G mehr gemessen werden konnte, sind an anderen Positionen noch meßbare Spektren aufgetreten. Abbildung 4.10 zeigt das stärkste noch gefundene R6G-Spektrum. Der Spitzenwert der stärksten auftretenden Mode bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  hat nur um einen Faktor 16 abgenommen (Vgl Abb. 4.9 und Abb. 4.10).

Anschliessend wurden wieder  $5\text{ }\mu\text{l}$  der R6G-Lösung aufgetropft um zu überprüfen, ob nach der Reinigung wieder die selbe Verstärkung erzielt werden kann, dh. das die Struktur der Oberfläche durch die Reinigung nicht verändert wurde. Das Spektrum ist in Abb. 4.11 dargestellt. Wie man sieht ist das Spektrum beinahe ident mit der ursprünglichen Messung, die Oberfläche wurde also nicht beschädigt und die zuvor erreichte Verstärkung bleibt erhalten. Während zumindest die Oberfläche nicht beschädigt wurde, ist die angewandte Reinigung unzureichend.

Es wurde daher als nächstes eine Reinigung im Rückfluss verwendet, wobei das Lösungsmittel weiterhin Methanol ist. Die Reinigung funktioniert dabei folgendermaßen: Das Methanol wird auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzt und beginnt zu verdampfen. Im wassergekühlten Kondensator wird es abgekühlt, kondensiert an der Innenwand und fließt schließlich über den Probenhalter zurück in den Rundkolben. Die Probe wird dabei

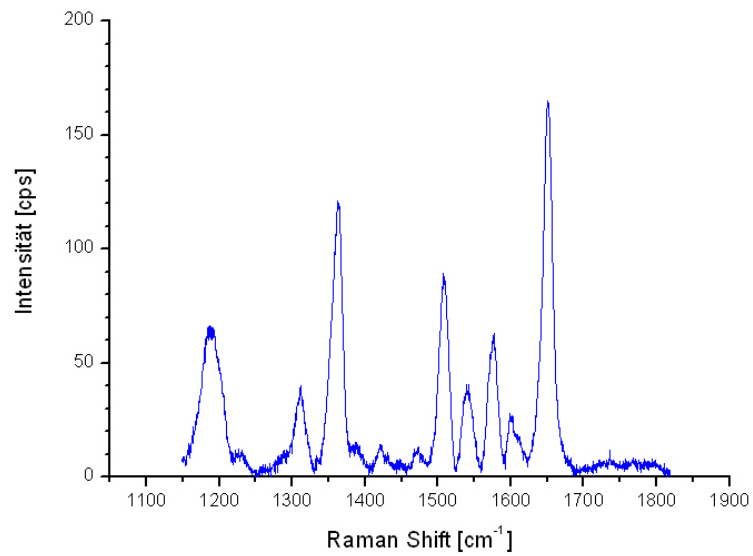


Abbildung 4.10.: Ramanspektrum nach Reinigung.  $\lambda=514,532$  nm,  $P=4$  mW  
 $t=1$  min.  
Meßdaten: A01\_Re01.txt.

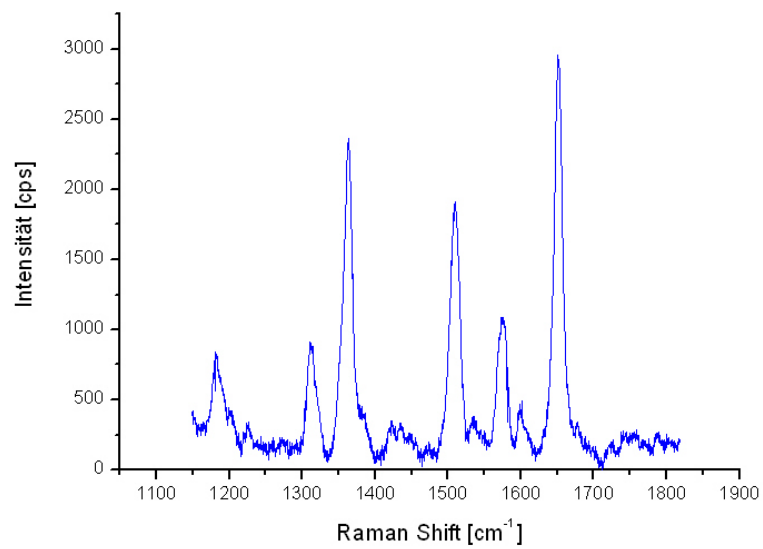


Abbildung 4.11.: Ramanspektrum von R6G, das nach Reinigung wieder aufgebracht wurde.  $\lambda=514,532$  nm,  $P=4$  mW  $t=1$  min.  
Meßdaten: A01\_Re02.txt.

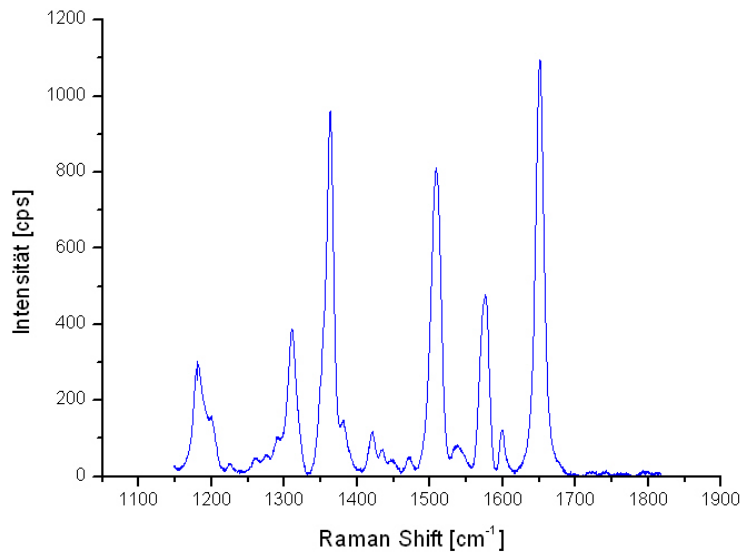


Abbildung 4.12.: Raman Spektrum von R6G-D vor der Reinigung im Rückfluß.  
 $\lambda=514,532$  nm,  $P=4,3$  mW  $t=5$  min.  
 Meßdaten: B03\_04.txt.

tropfenweise mit stets reinen Methanol gesäubert, da das gelöste Rhodamin im flüssigen Methanol im Rundkolben zurückbleibt. Abb. 4.12 zeigt das R6G Spektrum auf dem zu reinigenden Ag-Substrat. Im Anschluss an die oben beschriebene Reinigung wurde die Probe erneut auf vorhandene R6G-Spektren untersucht. An den meisten Positionen trat kein R6G-Spektrum mehr auf, doch wie Abb. 4.13 zeigt konnte auch mit dieser Methode die Oberfläche nicht vollständig von R6G-Rückständen gereinigt werden. Darüberhinaus ist auch die Metalloberfläche beschädigt worden, denn nach wiederauftropfen von  $5\mu\text{l}$  der R6G-Lösung konnte die ursprüngliche Verstärkung nicht mehr erreicht werden, was am Spektrum von Abb. 4.14 zu erkennen ist.

Weitere Reinigungsversuche mit Aceton lieferten ebenfalls keine zufriedenstellende Reinigung. Die Reinigung im Rückfluß mit Aceton löste sogar stellenweise das Metalls substrat von der Oberfläche. Da eine erfolgreiche Reinigung offensichtlich nicht möglich war, wurde an den lithographischen Oberflächen kein Reinigungsversuch durchgeführt.

Die Ursache für die unzureichende Reinigung der Oberfläche liegt im verwendeten Metall, dem Silber. Obwohl es als Edelmetall zu den reaktionsträgeren Metallen

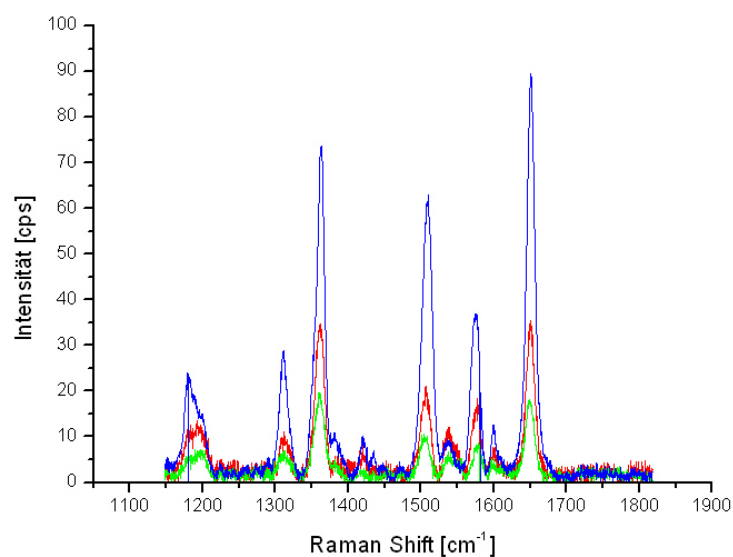


Abbildung 4.13.: Raman Spektrum von R6G nach der Reinigung im Rückfluß.  
 $\lambda=514,532$  nm,  $P=4,3$  mW  $t=5$  min.  
Meßdaten: B03R02.txt, B03R04.txt, B03R05.txt.

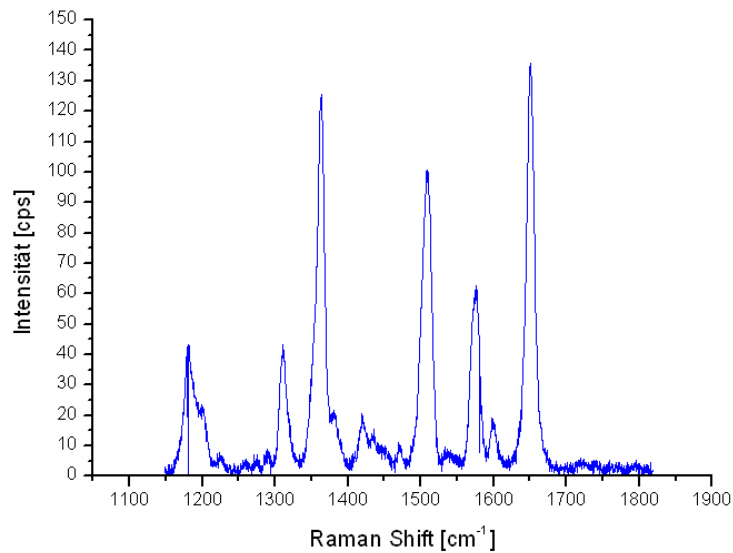


Abbildung 4.14.: Raman Spektrum von R6G-D, daß nach der Reinigung im Rückfluß  
erneut aufgebracht wurde.  $\lambda=514,532$  nm,  $P=4,3$  mW  $t=5$  min.  
Meßdaten: B03\_10.txt

### 4.3. Reinigung und Wiederverwendung der Oberflächen

zählt, wird R6G an der Ag-Oberfläche chemisch gebunden. Damit ist eine chemische Reinigung nicht mehr möglich. Eine alternative Methode ist die Bindung durch Temperaturerhöhung aufzulösen. Die notwendigen Temperaturen erhöhen aber auch die Oberflächenmobilität, zerstören somit die Kolloidstruktur und somit ist auch dieses Verfahren ungeeignet.

Vorraussetzung für eine starke Verstärkung ist das Auftreten von sowohl elektromagnetischer als auch chemischer Verstärkung. Während Silber zwar einerseits gerade wegen der chemischen Bindung des Probemoleküls an die Oberfläche so gute Resultate für SERS liefert, ist es andererseits genau deswegen als Metall für einen wiederverwendbaren SERS-Chip problematisch.

Im Zuge des Projekts *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering* durchgeführte Messungen an Au-Oberflächen zeigen, daß R6G und Au keine chemische Bindung eingehen. Somit ist es möglich die Au-Oberflächen mit den beschriebenen Verfahren zu reinigen und wiederzuverwenden. Aufgrund der großen Verstärkung, die mit den optimierten Oberflächen erreicht werden können ist aber eine langfristige Wiederverwendung der SERS-Substrate nicht anzuraten. Da keine Reinigungsmethode perfekte Ergebnisse liefern kann, wird mit jeder Reinigung und erneuten Messung der systematische Fehler erhöht und bei jeder weiteren Messung mit einem neuen Probenmaterial steigt die Anzahl der Artefakte.





## Kapitel 5.

# Schlußfolgerungen

Diese Arbeit behandelt die oberflächenverstärkte Raman-Streuung. Dabei wurden chemisch und lithographisch hergestellte Metalloberflächen auf ihre Verstärkungen untersucht. Als Probenmoleküle kam Rhodamin 6G und HBC zur Anwendung, als Aufbringmethode wurde einfaches Auftropfen, Auftragen mittels Spinner und Bedampfen angewandt.

Für die chemischen Oberflächen konnten Verstärkungen der Größenordnung  $10^6$  für Rhodamin und  $10^3$  für HBC nachgewiesen werden. Die ursprünglichen lithographischen Oberflächen lieferten keine Ergebnisse, erst eine Nachbehandlung durch eine Ag-Bedampfung bewirkte Verstärkungen der Größenordnung  $10^2$ .

In zahlreiche Reinigungsmessungen wurde überprüfen, ob die Herstellung einer wiederverwendbaren SERS-Oberfläche sinnvoll ist. Für Ag-Oberflächen ist dies eindeutig nicht der Fall, den in den meisten Fällen tritt vereinzelt eine chemische Bindung der Probenmoleküle an die Ag-Oberfläche auf. Da gerade an diesen Bindungsstellen die resultierende Verstärkung besonders hoch ist - weil zusätzlich zur elektromagnetischen Verstärkung auch chemische Verstärkung auftritt - kommt es auch nach mehrfacher Reinigung noch immer zum Auftreten eines Spektrums. Somit ist eine Wiederverwendung für Ag-Oberflächen nicht sinnvoll.

Bei Au-Oberflächen konnte keine chemische Bindung der Probenmoleküle nachgewiesen werden. Eine Mehrfachverwendung ist aber auch hier nur begrenzt sinnvoll. Eine perfekte Reinigung ist auch hier nicht gegeben, denn die Oberfläche darf nicht beschädigt werden. Somit ist zu erwarten, daß mit jeder weiteren Messung zusätzliche Rückstände auf der Oberfläche verbleiben und zwangsläufig überflüssigen Meßfehlern auftreten können.

## *Kapitel 5. Schlußfolgerungen*

Die Meßergebnisse dienen als Grundlage für das Projekt *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering*.

# Anhang A.

## Publikationen und Präsentationen

„Surface enhanced Raman spectroscopy of flat and curved carbon cluster“ phys. stat. sol. (b) 243, No. 13, 3142-3145 (2006)

Poster-Präsentationen:

„Surface enhanced Raman spectroscopy of flat and curved carbon cluster“, 20th International Winterschool/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials. Kirchberg, Tirol, Austria, 4-11 March 2006.

„Oberflächenverstärkte Raman Spektroskopie von Kohlenstoffclustern und einwandigen Kohlenstoff Nanoröhrchen“, ÖPG Tagung 2005, Universität Wien, 27-30 September 2005.



## Anhang B.

# Spannungs-Temperaturkennlinie der Verdampfungszellen

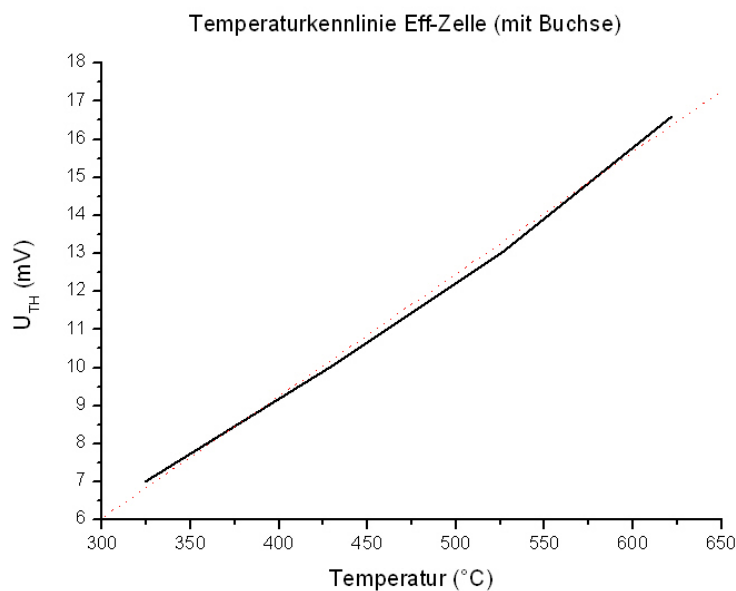


Abbildung B.1.: Spannungs - Temperaturkennlinie der Effusionszelle.

Abb. B.1 zeigt die gemessene Spannungs-Temperaturkennlinie einer verwendeten Effusionszelle. Anhand der Kennlinie konnten die restlichen Bedampfungsexperimente erfolgreich durchgeführt werden. Für die zweite Effusionszelle ist die Kennlinie leicht unterschiedlich. Aufgenommen wurde die Kennlinie wie auf Seite 39 beschrieben.



## Anhang C.

# Tabellen der durchgeführten Messungen

Da unter WIN98 für die Dateinamen nur 8 Buchstaben zur Verfügung standen, wurden verschiedene Verzeichnisse angelegt. Darum scheinen einige Namen doppelt auf. Als der Rechner auf WinXP umgestellt wurde, konnten auch längere Dateinamen verwendet werden.



# Anhang C. Tabellen der durchgeführten Messungen

Messungen mit Rhodamin 6G auf den chemischen Oberflächen:

Normale RS	SERS	SERS	SERS
Rhod_1.txt	Rhod_se1.txt	R6G_SE14.txt	B02_23.txt
Rhod_2.txt	Rhod_se2.txt	R6G_SE15.txt	B02_24.txt
Rhod_3.txt	Rhod_se3.txt	R6G_SE16.txt	B01_01.txt
R6G_G1.txt	Rhod_se4.txt	R6G_SE17.txt	B01_02.txt
R6G_G2.txt	Rhod_se5.txt	R6G_SE18.txt	B01_03.txt
R6G_G3.txt	Rhod_se6.txt	B02_01.txt	B01_04.txt
R6G_1.txt	Rhod_se7.txt	B02_02.txt	B01_05.txt
RH_1.txt	Rhod_se8.txt	B02_03.txt	B03_01.txt
RH_2.txt	R6G_SE1.txt	B02_04.txt	B03_02.txt
RH_3.txt	R6G_SE2.txt	R6G_SE1.txt	B03_03.txt
R6G_Si01.txt	R6G_SE3.txt	R6G_SE2.txt	B03_04.txt
R6G_Si02.txt	R6G_SE4.txt	R6G_SE3.txt	B02_10.txt
R6G_Si03.txt	R6G_SE5.txt	R6G_SE4.txt	B02_11.txt
R6G_Si04.txt	R6G_SE6.txt	R6G_SE5.txt	B03R01.txt
R6G_Si05.txt	RH_SE1.txt	R6G_SE6.txt	B03R02.txt
R6G_Si06.txt	RH_SE2.txt	R6G_SE7.txt	B03R03.txt
R6G_Si07.txt	RH_SE3.txt	R6G_SE8.txt	B03R04.txt
R6G_Si08.txt	RH_SE4.txt	R6G_SE9.txt	B03R05.txt
R6G_Si09.txt	RH_SE5.txt	R6G_SE10.txt	B03_10.txt
R6G_Si10.txt	RH_SE6.txt	A01_01.txt	B03_11.txt
R6G_Gl1.txt	RH_SE7.txt	A01_Re1.txt	B03_12.txt
R6G_Gl2.txt	RH_SE8.txt	A01_Re2.txt	B03_13.txt
R6G_Gl3.txt	R6G_SE01.txt	A02_01.txt	B03_14.txt
	R6G_SE02.txt	0XRefR01.txt	B03_20.txt
	R6G_SE03.txt	0XRefR02.txt	B03_21.txt
	R6G_SE04.txt	0XRefR03.txt	B03_22.txt
	R6G_SE05.txt	0XRefR04.txt	B03_23.txt
	R6G_SE06.txt	0XRefR05.txt	B03_24.txt
	R6G_SE07.txt	0XRefR06.txt	A03_01.txt
	R6G_SE08.txt	B02_20.txt	A03_02.txt
	R6G_SE09.txt	B02_21.txt	A03_03.txt
	R6G_SE10.txt	B02_22.txt	
	R6G_SE11.txt	R6G_SE13.txt	
	R6G_SE12.txt		

Messungen mit HBC auf den chemischen Oberflächen:

HBC Normale RS	HBC SERS	Weitere R6G SERS Messungen
HBC_01.txt	HBCSER01.txt	AgR6GC01_01.txt
HBC_02.txt	HBCSER02.txt	AgR6GC01_02.txt
HBC_03.txt	HBCSER03.txt	AgR6GC01_03.txt
HBC_Si01.txt	HBCSER04.txt	AgR6GC01_04.txt
HBC_Si02.txt	HBCSER05.txt	AgR6GC01_05.txt
HBC_Si03.txt	HBCSER06.txt	AgR6GC01_06.txt
HBC_Si04.txt	HBC_SE01.txt	AgR6GC01_07.txt
HBC_Si05.txt	HBC_SE02.txt	AgR6GC01_08.txt
HBC_Al01.txt	HBC_SE21.txt	AgR6GC01_09.txt
HBC_Al02.txt	HBC_SE22.txt	AgR6GC01_10.txt
HBC_Al03.txt	HBC_SE23.txt	AgR6GC01_11.txt
HBC_Al04.txt	HBC_SE24.txt	AgR6GC01_12.txt
HBC_Al05.txt	HBC_SE25.txt	
HBC_Al06.txt	HBC_SE26.txt	
HBC_Al07.txt	HBC_SE27.txt	
HBC_Al08.txt	HBC_SE28.txt	
HBC_Al09.txt	HBC_SE29.txt	
HBC_Al10.txt	HBC_SE30.txt	
HBC_Al11.txt	HBC_SE31.txt	
HBC56801.txt		
HBC56802.txt		
HBC56803.txt		
HBC56804.txt		
HBC48801.txt		
HBC48802.txt		
HBC48803.txt		
HBC45701.txt		
HBC45702.txt		
HBC45703.txt		
HBC45704.txt		
HBC45705.txt		
HBC45706.txt		
HBCC1201.txt		
HBCC1202.txt		
HBCC1203.txt		
HBCQU_01.txt		
HBCQU_02.txt		
HBCQU_03.txt		
HBCQU_04.txt		
HBCQU_05.txt		

## Anhang C. Tabellen der durchgeführten Messungen

Messungen mit den lithographischen Oberflächen:

Al01_01.txt	Probe1_R6GC_01.txt	Probe1_R6GC_m100_03.txt
Al01_02.txt	Probe1_R6GC_02.txt	Probe1_R6GC_m100_04.txt
Al01_03.txt	Probe1_R6GC_03.txt	Probe1_R6GC_m100_05.txt
Al01_04.txt	Probe1_R6GC_04.txt	Probe1_R6GC_m100_06.txt
Al01_05.txt	Probe1_R6GC_05.txt	Probe1_R6GC_m100_07.txt
Al01_06.txt	Probe1_R6GC_06.txt	Probe1_R6GC_m100_08.txt
Al01_07.txt	Probe1_R6GC_07.txt	
Al01_08.txt	Probe1_R6GC_08.txt	
Al01_09.txt	Probe1_R6GC_09.txt	
Al01_10.txt	Probe1_R6GC_10.txt	
Al01_11.txt	Probe1_R6GC_11.txt	
Al01_12.txt	Probe1_R6GC_m10_01.txt	
Al01_13.txt	Probe1_R6GC_m10_02.txt	
Al01_14.txt	Probe1_R6GC_m10_03.txt	
Al01_15.txt	Probe1_R6GC_m10_04.txt	
Al01_16.txt	Probe1_R6GC_m10_05.txt	
Al01_17.txt	Probe1_R6GC_m100_01.txt	
Al01_18.txt	Probe1_R6GC_m100_02.txt	

AFM-Messung vom SERS-Substrat:

ag\_01.zfr

ag\_02.zfr

# Anhang D.

## abstract

Surface enhanced Raman scattering of metallic surfaces was explored. The fabricated surfaces are made by a chemical and a lithographic process. While the chemical surfaces are cheap and simple to produce, their enhancement factors vary over a wide range across the surface. This is due to the irregular structure of the surface. Therefore regular structures were designed and manufactured by electronbeam lithography (EBL). The goal was to produce a surface with a well defined enhancement for different sample molecules. The structures were also tested for their reusability, i.e. they were cleaned with different methods and used afterwards. Sample molecules were applied and a possible enhancement loss was investigated. Results were used as a basis for the project *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering*. Sample materials are rhodamine 6G and the aromatic polycyclic hydrocarbon hexaperihexabenzocoronene HBC. The chemical surfaces consist of Ag and the EBL surfaces are made of Al, which were coated with Ag to increase their enhancement. Surface enhancement factors for the chemical surfaces are of the order  $10^6$  for rhodamine 6G and  $10^3$  for HBC. For the Ag coated EBL surfaces enhancement factors are of the order  $10^2$ .



# Danksagung

Ich danke meinen Eltern für Ihre finanzielle Unterstützung, ohne die ich mein Studium nicht hätte finanzieren können.

Besonderer Dank geht an meinen Diplomarbeitsbetreuer Hans Kuzmany, der beinahe zu jeder Tageszeit und auch an Wochenenden Zeit aufbrachte, um diese Diplomarbeit doch noch erfolgreich abzuschliessen. Vor allem danke ich Ihm auch für seine Geduld, die im Übermaß notwendig war.

Des weiteren gilt mein Dank noch den zahlreichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die mir bei jeder Frage hilfreich zur Seite standen: Rudi Pfeiffer, Wolfgang Plank, Ferenc Simon, Christoph Schaman, Andreas Stangl, Matthias Holzweber, Martin Hulman sowie Albert Biedermann.

Mein Dank geht auch an die österreichische NANO Initiative, die das Projekt 810401, *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering* und damit auch diese Diplomarbeit finanziert hat.

Zuletzt danke ich noch Akos Kukovec, dessen ausgezeichnete SERS-Substrate die Grundlage meiner Experimente bildeten und K. Müllen für das HBC-Probenmaterial.

Christian Hölzl



# Literaturverzeichnis

- [1] CAMPION A., KAMBHAMPATI P. *Chem. Soc. Rev.*, 27:241, 1998.
- [2] CASTIGLIONI C., MAPELLI C. *J. Chem. Phys.*, 114:963, 200.
- [3] DIERINGER JON A., MCFARLAND A. *Farady Discuss.*, 1:1–18, 2005.
- [4] FABRIZIA NEGRI, CHIARA CASTIGLIONI: *A Computational Study of the Raman Spectra of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. *J. Phys. Chem. A*, 106:3306–3317, 2002.
- [5] FLEISCHMAN P., HENDRA P. J., MCQUILLAN A. J. *Chem. Phys. Lett*, 26:123, 1974.
- [6] KERKER M., D.S. WANG, H. CHEW. *Appl. Opt.*, 19:4159, 1980.
- [7] KITTEL, CHARLES: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Wissenschaftsverlag, 2002.
- [8] KNEIPP KATRIN, KNEIPP HARALD: *Surface-enhanced Raman scattering and biophysics*. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:R597–R624, 2002.
- [9] KRUG J. T., WANG G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:9208, 1999.
- [10] KUZMANY, HANS: *Solid-State Spectroscopy - An Introduction*. Springer Verlag, 1998.
- [11] KUZMANY, HANS: *Development of a Smart Chip for Molecule Sensing by Surface Enhanced Raman Scattering*. not published, 2007.
- [12] LOMBARDI J. R., BIRKE R. L., LU T.: *Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg–Teller contributions*. *The Journal of Chemical Physics*, 84:4174–4180, 1986.
- [13] M., ALBRECHT. *J. Am. Chem. Soc.*, 99:5215, 1977.



- [14] M., MOSKOVITS: *Surface-enhanced spectroscopy*. Reviews of Modern Physics, 57:783–828, 1985.
- [15] M., MOSKOVITS: *SERS and the Single Molecule*. Topics Appl. Phys., 82:215–226, 2002.
- [16] MATTHIAS, HOLZWEBER: *Wachstumsprozess im Inneren von einwandigen Nanoröhrchen*. DA, 2008.
- [17] OTTO, A.: *Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection*. Z. Phys., 216, 1968.
- [18] OTTO A., MROZEK I., GRABHORN I. *J. Phys. Condens. Matter*, 4:1143, 1992.
- [19] P., VAN DUYNE R. *J. Electroanal. Chem.*, 84:1, 1977.
- [20] RAETHER, H.: *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer Verlag, 1988.
- [21] SAITO Y., WANG J.J.: *A Simple Chemical Method for the Preparation of Silver Surfaces for Efficient SERS*. Langmuir, 18:2959–2961, 2002.
- [22] SCHATZ G. C., VAN DUYNE R. P.: *Handbook of Vibrational Spectroscopy, Electromagnetic Mechanism of Surface-enhanced Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [23] URL: <http://physics.nist.gov/Divisions/Div844/facilities/raman/Ramanhome.html>.
- [24] URL: <http://www.staff.uni-mainz.de/oschmidt/thesis/node14.html>.
- [25] WOLF S., TAUBER R. N.: *Silicon Processing for the VLSI Era, Vol 1 Process Technology*. Lattice Press, 1999.

# Lebenslauf

Name: Christian Hölzl  
Geburtsdatum: 24.05.1974  
Geburtsort: St.Pölten  
Staatsbürgerschaft: Österreich  
Eltern: Gertrude und Josef Hölzl

## Schulbildung:

1981-1985 Volksschule St.Aegy  
1985-1989 Gymnasium Lilienfeld  
1989-1996 HTL St.Pölten  
19.06.1996 Matura  
seit 1997 Studium Physik Diplom an der Universität Wien