



## V6 – Nano-Infrarot-Spektroskopie

Ort: Charakterisierungslabor MAIN (Professur Halbleiterphysik)

Betreuer: M. Sc. Lukas Hertling

Konventionelle Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist als ein wichtiges Werkzeug zur Stoffanalyse bekannt. Jedoch hat sie, wie z.B. auch die optische Mikroskopie, nur eine, durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts, begrenzte räumliche Auflösung.

Nano-Infrarot-Spektroskopie gehört zu den Rastersondenmethoden, und kann als Kombination von Rasterkraftmikroskopie (AFM) mit FTIR verstanden werden. Es ist eine Erweiterung der optischen Nahfeldmikroskopie (scattering Scanning Optical Nearfield Microscopy, s-SNOM), bei der die oszillierende Spitze eines AFM von einer Lichtquelle beleuchtet wird und die Intensität des gestreuten Lichtes erfasst wird. Aus dieser Intensität kann durch Demodulation mit der Frequenz der Spitzenvibration das optische Nahfeld extrahiert werden, das nur für den Bereich direkt unter der Spitze nicht vernachlässigbar ist. Dadurch sind mit s-SNOM räumliche Auflösungen der optischen Eigenschaften im Bereich des Radius der AFM-Spitze ( $\approx 20 \text{ nm}$ ) möglich[1, 3]. Nano-FTIR erweitert das s-SNOM um die Fähigkeit, mit derselben Auflösung FTIR Spektren zu messen. Ein typischer Nano-FTIR-Aufbau besteht aus einem Rasterkraftmikroskop, einer Breitband-Infrarotlichtquelle und einem Michelson-Interferometer, das als Fourier-Transform-Spektrometer fungiert wie in Abb. 1a gezeigt. Für einen guten Überblick über die Theorie von Nano-FTIR ist die Doktorarbeit von Florian Huth zu empfehlen[10].

In unserer früheren Arbeit mit FTIR-Spektroskopie haben wir die Plasmon-Phonon-Wechselwirkung zwischen Plasmon eines Nanoantennen-Arrays (Abb. 1c) und Phononen eines  $\text{SiO}_2$ -Dünnfilms nachgewiesen. Nanoantennen-Arrays wurden auf einem Si-Substrat mit einer 10 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht hergestellt. Die Plasmon-Phonon-Wechselwirkung führt zur Aufspaltung der LSPR-Mode in zwei Zweige (Nieder- und Hochfrequenz,  $\omega^-$  bzw.  $\omega^+$ ), wenn die Plasmonenenergie mit der Energie des optischen  $\text{SiO}_2$ -Phons überlappt[4]; siehe Abb. 1b, blaue Kurve. Wie aus Abb. 1b ersichtlich ist, wurden die blauen und roten Spektren für eine Struktur mit zwei Methoden (FTIR- und Nano-FTIR-Spektroskopie) gemessen. Beide Spektren zeigen ein ähnliches Verhalten, da das rote Nano-FTIR-Spektrum in der Lücke zwischen den Nanoantennen gemessen wurde. Mit der hohen spektralen und räumlichen Auflösung der Nano-FTIR-Methode können somit neue physikalische Effekte im Nanobereich beobachtet werden[4, 5, 6, 7, 8, 9].

Im Rahmen dieses Praktikums sollen die Studierenden am Beispiel von Gold-Nanoantennen auf einer dünnen Siliziumoxidschicht in die Nano-FTIR-Methodik eingeführt werden und die Plasmon-Phonon-Wechselwirkung im Nanobereich beobachten.

Untersuchung des Nahfelds plasmonischer Nanoantennen

Ein detailliertes Arbeitsprogramm für diesen Versuch befindet sich am Ende dieser Anleitung.

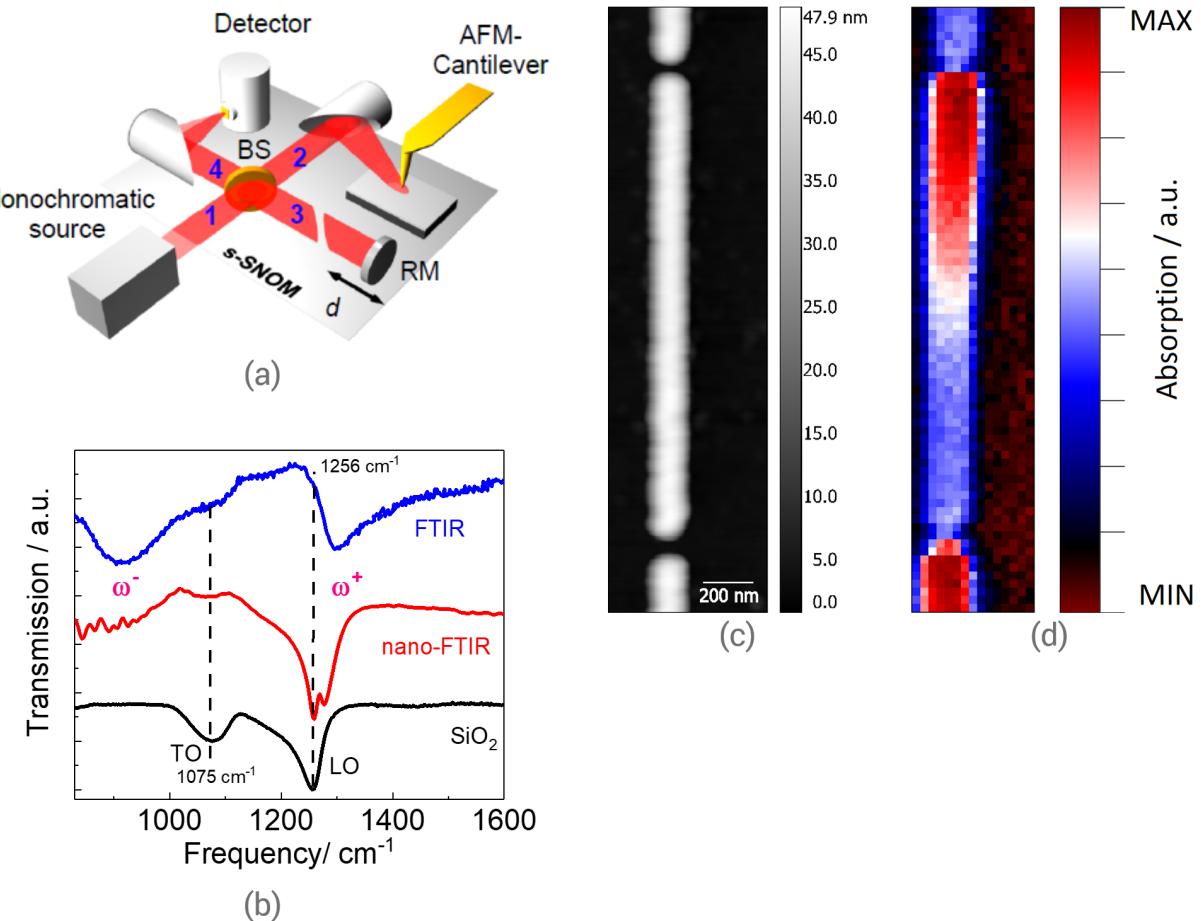


Abbildung 1) (a) Die Skizze des Nano-FTIR-Aufbaus besteht aus einer Breitbandlichtquelle, die von einem Laser erzeugt wird, der auf einem Differenzfrequenzgenerator (DFG), einem asymmetrischen Michelson-Interferometer, einem Strahlteiler (BS), einem Referenzspiegel (RM) und einem basiert MCT-Detektor. (b) Transmissions-FTIR-Spektren (blaue Kurve) und Absorptions-Nano-FTIR-Spektren (rote Kurve) zeigen die Aufteilung des LSPR-Modus aufgrund der Plasmon-Phonon-Wechselwirkung. Die schwarze Kurve repräsentiert TO- und LO-Phonen von SiO<sub>2</sub>. (c) AFM-Aufnahme von Au-Nanoantennen, die auf einem Si-Substrat mit 10 nm Siliziumoxid hergestellt wurden. (d) Vollständige Hyperspektralkarte, wobei jeden Pixel ein Nano-FTIR-Spektrum ist. Die Farbskala zeigt die Absorption des Spektralbereichs von 1240 bis 1280 cm<sup>-1</sup>.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR), Plasmon-Phonon-Wechselwirkung, Rasterkraftmikroskopie (AFM), Nano-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nano-FTIR-Spektroskopie).

In diesem Versuch werden Laser der Klasse 4 verwendet. Laserstrahlung stellt eine Gefahr für das Auge dar. Der dem Versuch vorausgehenden Belehrung ist daher unbedingt Folge zu leisten.



- [1] L. Novotny and B. Hecht. Principles of Nano-Optics. Cambridge Univ. Press (2006).
- [2] Keilmann, F. & Hillenbrand, R. Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 787–805 (2004).
- [3] Milekhin, I. A. et al. Localized surface plasmons in structures with linear Au nanoantennas on a SiO<sub>2</sub>/Si surface. *Beilstein J. Nanotechnol.* **7**, 1519–1526 (2016).
- [4] Implications, A. et al. Phonon-enhanced light – matter interaction at the nanometre scale. *Nature* **418**, 159–162 (2002).
- [5] Wagner, M. et al. Ultrafast and Nanoscale Plasmonic Phenomena in Exfoliated Graphene Revealed by Infrared Pump–Probe Nanoscopy. *Nano Lett.* **14**, 894–900 (2014).
- [6] Hermann, P. et al. Characterization of semiconductor materials using synchrotron radiation-based near-field infrared microscopy and nano-FTIR spectroscopy. *Opt. Express* **22**, 5089–5091 (2014).
- [7] Zhang, L. M. et al. Near-field spectroscopy of silicon dioxide thin films. *Phys. Rev. B* **075419**, 1–8 (2012).
- [8] Bechtel, H. A., Muller, E. A., Olmon, R. L., Martin, M. C. & Raschke, M. B. Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging. *PNAS* **111**, 7191–7196 (2014).
- [9] Xu, X. G. et al. One-dimensional surface phonon polaritons in boron nitride nanotubes. *Nat. Commun.* **5**, 1–6 (2014).
- [10] F. Huth, Nano-FTIR - Nanoscale Infrared Near-Field Spectroscopy. University of the Basque Country (2015)

Das Versuchsprogramm beinhaltet Messungen mit Nano-FTIR-Spektroskopie und Nano-FTIR-Mapping sowie Interpretation der Ergebnisse. Dazu gehören die Arbeitsschritte:

1. Einführung in Software und Hardware des Nano-FTIR-Spektrometers sowie in das allgemeine Prinzip der Nahfeldsignalextraktion (Demodulationsprozess). Justage der Nano-FTIR-Apparatur durch Messungen einer Referenzprobe (Si/SiO<sub>2</sub>), um ein maximales Nahfeldsignal zu erzielen.
2. Messung eines Nano-FTIR-Mappings von Nanoantennen, die auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat hergestellt wurden, um die starke, lokale Verstärkung der SiO<sub>2</sub>-Schwingungsmoden zu beobachten.
3. Vergleich der Nano-FTIR-Spektren von SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> mit plasmonischen Strukturen (Nanoantennen). Diskussion des Einflusses des LSPR (localised surface plasmon resonance) -Effekts auf die Spektren und Erklärung der Unterschiede bei Nano-FTIR-Spektren unter Berücksichtigung der Plasmon-Phonon-Wechselwirkung.

Die Bedienung der Anlagen für die Probenherstellung sowie des Nano-FTIR-Spektrometers wird Ihnen vor Ort vom Betreuer erläutert. Den einzelnen Arbeitsschritten erfolgen weitgehend eigenständig.