

Quadratisch nichtlineare optische Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen auf Lithiumniobat

Diplomarbeit

vorgelegt dem Rat der Physikalisch–Astronomischen Fakultät der
Friedrich–Schiller–Universität Jena



von

Christian Helgert
geboren am 29. Juni 1980 in Gera

Jena, den 5. Oktober 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. T. Pertsch

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Tünnermann

Betreuer: Dr. rer. nat. E.-B. Kley

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	4
2.1	Dielektrische Eigenschaften von Metallen	4
2.2	Plasmonen in metallischen Nanopartikeln	6
2.3	Lokale Feldverstärkung	11
2.4	Grundlagen der nichtlinearen Optik	13
2.5	Lithiumniobat als nichtlineares Medium	16
3	Technologie und Probenpräparation	19
3.1	Allgemeiner Lithographieprozess	19
3.2	Elektronenstrahlolithographie	20
3.2.1	Überlegungen zum Elektronenstrahlresist	21
3.2.2	Punktstrahlbelichtung	24
3.2.3	Wechselwirkung Elektronenstrahl-Materie	25
3.2.4	Auflösungsbegrenzungen	26
3.3	Ionenstrahlätzen als subtraktives Verfahren	26
3.4	Lift-Off als additives Verfahren	28
3.4.1	Beschichtung	28
3.4.2	Lift-Off-Schritt	29
3.5	Strukturgrößenmessung mit dem Rasterelektronenmikroskop	32
3.6	Optimierte Probenherstellung	34
4	Lineare Untersuchungen	36
4.1	Messaufbau	36
4.2	Plasmonenresonanz und Polarisierung	37
4.3	Inhomogene Linienverbreiterung	38
4.4	Verkipfung der Probe	40
4.5	Einfluss des Substrats	41
5	Thermische Dynamik und Effekte	43
5.1	Lasersystem und Anregungsbedingungen	43
5.2	Plasmonendämpfung und Phononenkopplung	44
5.3	Zwei-Temperatur-Modell	45
5.4	Wärmeleitung und stationärer Zustand	47
5.5	Leuchten des Metalls	51
5.6	Erhöhung der optischen Leistung	52

5.6.1	Stukturelle Veränderungen	52
5.6.2	Spektrale Veränderungen	53
5.7	Erhöhung der Temperatur	56
5.8	Schlussfolgerungen	56
6	Nichtlineare Untersuchungen	58
6.1	Simulation der Nahfeldverteilung	58
6.2	Quellen der zweiten Harmonischen	61
6.3	Aufbau zur SHG-Messung	62
6.4	SHG in Transmission	63
6.5	SHG in Reflexion	65
6.6	Vorschläge zur Separation der SHG durch Beugung	66
7	Zusammenfassung und Ausblick	68
	Literaturverzeichnis	70
	Danksagung	77
	Selbständigkeitserklärung	78

Kapitel 1

Einleitung

Die Etablierung und die konsequente Weiterentwicklung der Mikrooptik haben eine Reihe neuer Technologien hervorgebracht, die spürbaren Einfluss auf unser tägliches Leben haben. Als Beispiele seien die Compact Disc (CD) und die Glasfaser-Nachrichtentechnik genannt. In Analogie zur Elektronik geht die Verbreitung mikrooptischer Technologien mit einem kontinuierlichen Miniaturisierungs-Trend ihrer Elemente einher, welcher derzeit auf die Nanometerskala übertragen wird. Die Motivation der Mikro- und Nanooptik geht aber weit über die Kleinstskalierung und deren industriell relevanten Nutzen hinaus. Im Fokus stehen nicht nur die lateralen Abmessungen einer optischen Komponente, sondern auch ihre kleinsten charakteristischen Strukturgrößen. Der gegenwärtige Stand lithographischer Methoden ermöglicht die Herstellung von Nanostrukturen, deren Abstände und Strukturgrößen deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen. Diese werden aufgrund des Abbe-Limits von der Lichtwelle nicht räumlich aufgelöst und als effektives Medium wahrgenommen.

Von besonderem Interesse ist das elektromagnetische Resonanzverhalten effektiver Medien. Ein Nahziel aktueller Forschung ist die Realisierung einer künstlichen Nanogeometrie, bei der eine Resonanz des elektrischen des magnetischen Felds im selben Frequenzbereich liegen [1, 2]. Die simultane Anregung beider Resonanzen kann zur Erzeugung eines Mediums mit einem negativen Brechungsindex führen [3]. Ein solches, in der Natur nicht vorkommendes Material wird als Metamaterial (*meta material*) bezeichnet. Für Metamaterialien wurde eine Vielzahl völlig neuartiger physikalischer Effekte vorhergesagt [4, 5] und kontrovers diskutiert [6, 7]. Ausgehend von einer theoretischen Betrachtung entwickeln sich Metamaterialien zu einem Gebiet, von dem in naher Zukunft wichtige Innovationen in vielfältigen Bereichen der Nanophysik zu erwarten sind.

Eine spezielle Klasse von Subwellenlängenstrukturen bilden Edelmetall-Nanopartikel. Diese zeigen bei Anregung mit sichtbarem Licht ein Resonanzverhalten in Form einer kollektiven Oszillation der Leitungselektronen. Aufgrund der räumlichen Eingrenzung der Elektronen treten an den Rändern der Nanopartikel nicht kompensierte Oberflächenladungen auf. Diese wirken auf die ausgelenkten, quasi-freien Elektronen als rücktreibende Kräfte und regen das Elektronengas zu einer kollektiven Oszillation an. Dieser Effekt wird üblicherweise als Teilchen-Plasmon (*particle plasmon*) bezeichnet. Infolge ihrer plasmonischen Resonanzen zeigen metallische Nanopartikel unter anderem spektral-selektive Extinktionss-

pektren. Die daraus resultierenden leuchtenden Farberscheinungen sind ein bereits seit der Antike bekanntes und beispielsweise zur Färbung von Glas genutztes Phänomen (Abbildung 1.1).

In den letzten Jahren ist das wissenschaftliche Interesse an Nanopartikeln und insbesondere an Edelmetall-Nanopartikeln zu einem modernen Forschungsfeld gewachsen. Die Ursachen dafür sind sowohl ein gewachsenes Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen als auch die konsequente Entwicklung der Herstellungsverfahren wie der modernen Nanolithographie und der Kolloid-Chemie. Das Anwendungspotential künstlich hergestellter Nanopartikel erstreckt sich heute über optische Filter [8], plasmonische Wellenleiter [9] und Polarisatoren [10], Nano-Lichtquellen [11] und -Datenspeicher [12] bis hin zu nanostrukturierten Bio- und Chemosensoren [13, 14]. Die Fortschritte in der Nanostrukturierung gestatten die reproduzierbare Herstellung von Elementen unterschiedlichster Form, Größe, Anordnung und Periodizität. Die Kontrolle plasmonischer Resonanzen in metallischen Nanopartikeln bildet einen wichtigen Grundstein zur Realisierung künftiger optischer Metamaterialien und somit neuartiger optischer Funktionen.



Abbildung 1.1: Der Lycurgus-Kelch aus dem 4. Jahrhundert nach Christus (British Museum, London). Die Farben des Glases stammen von in Gold-Nanopartikeln angeregten Teilchen-Plasmonen. In Transmission leuchtet das Glas rot, im Streulicht schimmert die Oberfläche grünlich.

Ein plasmonische Resonanzen begleitender Effekt ist die starke Konzentration evaneszenter Felder in unmittelbarer Nähe und innerhalb eines Nanopartikels [15, 16, 17]. Diese lokalen Feldverstärkungen können zur Nutzung intrinsischer optischer Nichtlinearitäten von Nanostrukturen genutzt werden [18, 19]. In den 60er Jahren wurden erstmals nichtlineare Effekte zweiter Ordnung, wie die Erzeugung der zweiten Harmonischen, der Pockels-Effekt oder die parametrische Verstärkung, experimentell beobachtet [20, 21]. Auch an metallischen Nanopartikeln selbst wurde die Erzeugung der zweiten Harmonischen nachgewiesen [22, 23, 24, 25] und findet heute beispielsweise in der verstärkten Raman-Spektroskopie Anwendung [26, 27, 28].

In der vorliegenden Arbeit soll nicht die optische Nichtlinearität von metallischen Nanopartikeln untersucht werden, sondern die Kopplung resonant angeregter Plasmonen-Moden an ein optisch nichtlineares Medium im Nahfeld. Zu diesem Zweck wird Lithiumniobat (LiNbO_3) aufgrund seiner vergleichsweise hohen $\chi^{(2)}$ -Koeffizienten verwendet. Durch diesen Ansatz agiert ein Nanopartikel als „resonante Antenne“ des transparenten Substrats. Das Konzept der Nutzung lokaler Feldverstärkung von Plasmonen ist experimentell erst in jüngster Zeit realisiert worden [29]. Nach dem Wissen des Autors existiert bisher keine umfassende Untersuchung von metallischen Nanopartikeln auf LiNbO_3 .

Die Untersuchung der optisch nichtlinearen Nahfeldkopplung steht im Kontext der Verringerung der intrinsischen Absorption von Metallen. Die Unterdrückung dissipativer Verluste stellt momentan die größte Herausforderung für Anwendungen resonanter Nanostrukturen auf metallischer Basis dar. Ein hochaktueller Ansatz ist die Realisierung eines optisch parametrischen Verstärkers in einem Metamaterial mit negativem Brechungsindex [30, 31]. Eine Realisierungsmöglichkeit wäre ein nanooptisches Element bestehend aus einer Metall-Nanostruktur und einem optisch nichtlinearen Dielektrikum. Durch eine optische Pumpquelle, die in einem transparenten Frequenzbereich des Dielektrikums Energie zuführt, können durch die Nahfeldkopplung an der Grenzfläche die dissipativen Verluste der Plasmonen im Metall kompensiert werden [32, 33]. Für einen kritischen Pumpwert werden verlustfreie plasmonische Resonanzen vorhergesagt [34]. In [35] wird von einer experimentell beobachteten Absorptionsverringerung in einem Silberfilm durch optisch parametrische Verstärkung von Oberflächen-Plasmonen berichtet. Kürzlich gelang der experimentelle Nachweis desselben Mechanismus für Silber-Nanopartikel [36]. Diese Resultate sind wegweisend für die Realisierung verlustarmer optischer Metamaterialien mit einem negativen Brechungsindex. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur technischen Realisierung und zum Grundlagenverständnis solcher Systeme liefern.

Ziele der Diplomarbeit sind die Herstellung einer Nanostruktur, bestehend aus periodischen Gold-Nanostrukturen auf einem LiNbO_3 -Substrat, sowie die Etablierung der optimierten Strukturierungstechnik am *Institut für Angewandte Physik* der *Friedrich-Schiller-Universität Jena*. Zur Charakterisierung der linearen optischen Eigenschaften soll ein Messaufbau realisiert werden. Um die prinzipielle Eignung solcher Elemente für hohe Anregungsintensitäten zu prüfen, sind theoretische und experimentelle Analysen zur Absorption und zu den daraus resultierenden Effekten am Element vorgesehen. In einem weiteren experimentellen Teil sollen die quadratisch nichtlinearen optischen Eigenschaften des Nanosystems Gegenstand inertialer Untersuchungen sein.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Physik metallischer Nanopartikel und der nichtlinearen Optik in Kapitel 2 kurz zusammenfasst. Wichtige Eigenschaften von Plasmonen und die daraus resultierende Idee der Nahfeldkopplung werden konzeptionell erläutert. Kapitel 3 befasst sich ausführlich mit der Herstellung eines metallischen Nanosystems mittels Elektronenstrahlolithographie und Lift-Off-Technik. Dabei werden die notwendigen technologischen Grundlagen erläutert und ein Weg zur Optimierung der Prozess-Parameter vorgeschlagen. In Kapitel 4 werden die linearen optischen Eigenschaften der hergestellten Probe aus experimenteller und theoretischer Sicht zusammengefasst. Die Dämpfungsmechanismen angeregter Plasmonen, die Umwandlung der optischen in thermische Leistung und die daraus resultierende Wärmeentwicklung in den Nanopartikeln sind Inhalte von Kapitel 5. Mit Hilfe zweier numerischer Simulationen gelingt ein Einblick in die thermische Dynamik unter experimentellen Bedingungen. Auf der Grundlage dieser Modellvorhersagen werden die Auswirkungen hoher Anregungsintensitäten experimentell untersucht. Kapitel 6 widmet sich der inertialen Charakterisierung der nichtlinearen optischen Eigenschaften der Referenzprobe. Aus der Interpretation der Resultate folgt ein Vorschlag zur Verbesserung der Messtechnik. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und einer Diskussion der noch offenen Fragestellungen.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt zunächst mit Hilfe des klassischen Drude-Sommerfeld-Modells die Wechselwirkung von Metallen mit einer elektromagnetischen Welle und zeigt die resultierenden Modifikationen im Modell auf, wenn das Metallvolumen auf Subwellenlängenskala begrenzt wird. Aus dem Formalismus werden die wichtigsten Abhängigkeiten von Teilchen-Plasmonen abgeleitet und erste Forderungen an das zu realisierende Nanosystem formuliert. Über die abgeleitete lokale Feldverstärkung wird die Brücke zur nichtlinearen Optik geschlagen, deren für diese Arbeit relevanten Aspekte zur optischen Frequenzverdopplung kurz erläutert werden. Abschließend ist die Wahl eines geeigneten nichtlinearen Mediums vorgestellt und begründet.

2.1 Dielektrische Eigenschaften von Metallen

Die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem Medium wird durch seine komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ bestimmt. Aus makroskopischer Sicht beschreibt $\varepsilon(\omega)$ die lineare Polarisierbarkeit des Mediums. Eine oft verwendete Näherung auf mikroskopischer Ebene liefert das klassische Drude-Sommerfeld-Modell [37, 38], wobei im Falle von Metallen deren Leitungselektronen die zentrale Rolle spielen. Danach wird einem freien Elektron der Masse m_e und der Ladung e unter Einwirkung eines elektromagnetischen Wechselfeldes $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} + c.c.$ eine Bewegung in Richtung des äußeren Feldes aufgezwungen. Dabei ist Γ_0 die phänomenologische Dämpfungskonstante des Systems und trägt der Streuung des Elektrons an anderen Elektronen, Phononen und Gitterdefekten Rechnung. Die Differentialgleichung

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma_0 \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \left[\vec{E}_0 e^{i\omega t} + c.c. \right] \quad (2.1)$$

beschreibt das Verhalten des quasifreien Elektrons mit dem Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators ohne Rückstellkraft und ohne Eigenfrequenzen für $\omega > 0$. Die Lösung dieser Bewegungsgleichung führt auf eine Auslenkung des Elektrons aus seiner Gleichgewichtslage und damit zur Induktion eines Dipolmomentes $\vec{p} = e\vec{r}$. Nun wird die Gesamtheit aller quasifreien Leitungselektronen als ein Elektronengas der Dichte N angesehen. Die makroskopische Polarisation \vec{P} ergibt sich als Summe der Dipolmomente aller schwingenden Elektronen pro Volumeneinheit $\vec{P} = N\vec{p} = Ne\vec{r}$. Die komplexe dielektrische Funktion ist mit

der Polarisation \vec{P} und dem elektrischen Feld \vec{E} durch

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) \vec{E} \quad (2.2)$$

verknüpft. Aus dem Vergleich mit dem Drude-Modell folgt

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_0\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma_0}{\omega(\omega^2 + \Gamma_0^2)}. \quad (2.3)$$

Die Drudesche Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{Ne^2/\varepsilon_0 m_e}$ ist die Eigenfrequenz der Leitungselektronen und eine materialcharakteristische Konstante. Abbildung 2.1 veranschaulicht die Ergebnisse des Modells mit den Parametern $\hbar\Gamma_0=67$ meV für Gold und $\hbar\Gamma_0=18$ meV für Silber sowie $\hbar\omega_p=9,1$ eV für beide Metalle [22, 39].

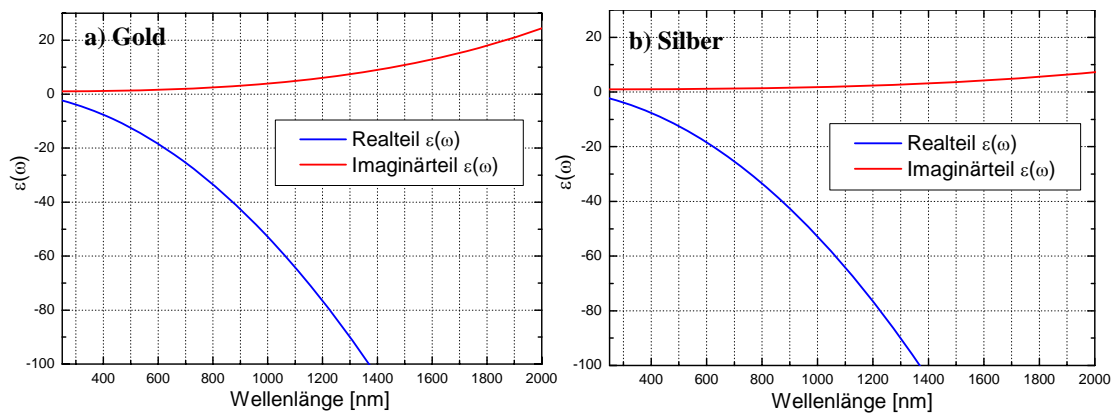


Abbildung 2.1: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega)$ von a) Gold und b) Silber nach Drude und Sommerfeld(2.3). Augenscheinlicher Unterschied ist der kleinere Imaginärteil von Silber aufgrund geringerer Dämpfung.

Die kollektive und kohärente Bewegung des Elektronengases relativ zum Kristallgitter in einem Metall bezeichnet man auch als Volumen-Plasmon (*bulk-plasmon*). In diesem Kontext kann das schwingende Elektronengas im Festkörper als Volumen-Plasmon ohne einschränkende Randbedingungen aufgefasst werden, wobei die Quantenenergien $\hbar\omega_p$ für Edelmetalle in der Größenordnung von 10 eV liegen.

Im engeren Sprachgebrauch wird der Begriff Plasmon verwendet, wenn limitierende Randbedingungen, wie zum Beispiel Grenzflächen, gegeben sind, die die Beweglichkeit der Elektronen lokal einschränken. Während diese in der Ebene parallel zur Grenzfläche unverändert hoch bleibt (quasifreie Elektronen), ist sie senkrecht dazu stark eingeschränkt. In der Tat gehen aus den Maxwell-Gleichungen mit Randbedingungen dann neue Lösungen hervor, die als Oberflächen-Plasmonen (*surface plasmons* oder *surface plasmon polaritons*) bezeichnet werden. Die Bezeichnung Oberflächen-Plasmon meint eine kollektive, longitudinale Ladungsdichte-Fluktuation an einer Grenzfläche. Sie kann optisch an einer glatten Oberfläche nicht angeregt werden, da ihre Moden längere Wellenvektoren als die elektromagnetische Strahlung derselben Energie aufweisen [40]. Die Kopplung gelingt jedoch mit Hilfe eines an der Grenzfläche anliegenden Gitters oder Prismas unter streifendem Lichteinfall oder durch Rippen- und Gitterstrukturen auf der Oberfläche. Die theoretische Behandlung darf in der einschlägigen Literatur [40, 41] als abgeschlossen betrachtet werden.

2.2 Plasmonen in metallischen Nanopartikeln

Betrachtet man metallische Nanopartikel, deren charakteristische Größen klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind, so muss die induzierte elektronische Anregung in allen drei Raumdimensionen auf ein Wechselwirkungsvolumen auf Nanometer-Skala begrenzt sein. Die korrespondierenden Plasmonen-Moden werden als Teilchen-Plasmonen (*particle plasmons*) bezeichnet¹. Im semiklassischen Modell werden die Leitungselektronen unter Einwirkung des äußeren Feldes aus ihrer Gleichgewichtslage gegen das feste Atomgitter verschoben. Aufgrund der Strukturgröße des Nanopartikels treten nicht kompensierte Oberflächenladungen auf, welche auf nachfolgende Ladungen als abstoßende, lineare Rückstellkräfte wirken. Die Leitungselektronen eines Nanopartikels bilden dann ein Oszillator-system und das Resonanzverhalten der Plasmonen determiniert dessen spektral-optischen Eigenschaften (Abbildung 2.2).

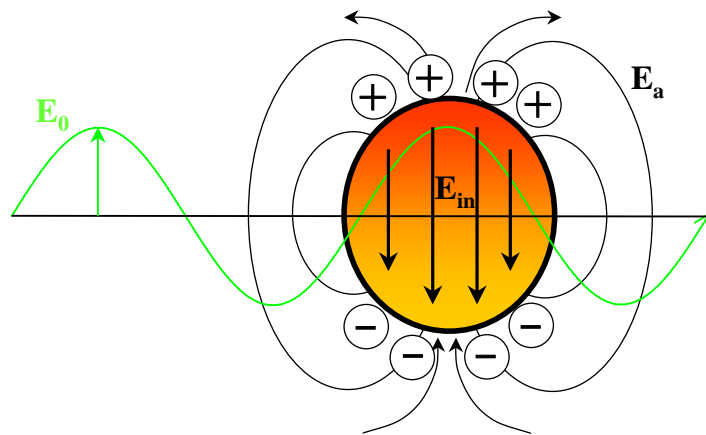


Abbildung 2.2: Schema der Anregung eines Teilchenplasmons in einem metallischen Nanopartikel durch ein elektromagnetisches Feld.

Im folgenden wird das Drude-Sommerfeld-Modell auf metallische Nanopartikel verallgemeinert. Zunächst muss für reale Metalle die dielektrische Funktion im Sichtbaren durch Hinzunahme eines Interband-Anteils der Leitungselektronen erweitert werden²

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) + \varepsilon_{\text{Inter}}. \quad (2.4)$$

Die Beiträge gebundener Elektronen zur dielektrischen Funktion spielen bei der Berechnung der Plasmonenresonanz eine wichtige Rolle, allerdings ist für kleine Teilchen die Größen-Abhängigkeit dominant.

Während der Realteil der dielektrischen Funktion eines Edelmetalles die Lage der Plasmonen-Resonanz festlegt, wird das Dämpfungs- und Abklingverhalten und somit die spektrale Resonanzbreite durch ihren Imaginärteil bestimmt [40]. Für die in (2.1) eingeführte Dämpfungskonstante gilt im Falle des freien Elektronengases $\Gamma_0 = v_F / l_\infty$ mit der Fermigeschwindigkeit v_F und der mittleren freien Weglänge l_∞ . Die mittlere freie Weglänge

¹Leider ist die Begriffsbehandlung nicht immer eindeutig. In der Literatur werden *particle plasmons* auch als *surface plasmons*, *localized surface plasmons* oder *localized surface plasmon polaritons* bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Begriff *Plasmon* als Synonym für Teilchen-Plasmon verwendet.

²Die Leitungselektronen sind aufgrund ihrer Wechselwirkung mit d-Elektronen und der Abweichung der realen Bandstruktur von der approximierten Parabelform nicht wirklich frei.

im Festkörper kann nach der Matthiessenschen Regel berechnet werden [42]. Um die Größenabhängigkeit der dielektrischen Funktion eines Nanopartikels abzuschätzen, nimmt man an, dass für die Partikelgröße $d < l_\infty$ gilt. Die Streuprozesse der Leitungselektronen an der Partikel-Grenzfläche führen zu einer reduzierten effektiven mittleren freien Weglänge $l_{\text{eff}} < l_\infty$ und einer erhöhten Dämpfung $\Gamma > \Gamma_0$, die durch

$$\Gamma(l_{\text{eff}}) = \Gamma_0 + A \frac{v_F}{l_{\text{eff}}} \quad (2.5)$$

verknüpft sind. Dabei bezeichnet A einen dimensionslosen Parameter zwischen Null und Eins, der den Einfluss der Streuprozesse wichtet. Für Teilchen mit $d < l_\infty$ wird (2.3) um einen Ausdruck erweitert, der die verminderte mittlere freie Weglänge l_{eff} berücksichtigt³

$$\varepsilon_{\text{Nano}}(\omega, l_{\text{eff}}) = \varepsilon_{\text{Drude}} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_0} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\left(\Gamma_0 + A\frac{v_F}{l_{\text{eff}}}\right)}. \quad (2.6)$$

Zur Berechnung von l_{eff} können quantenmechanische Modelle wie beispielsweise das Teilchen im QM-Potentialtopf herangezogen werden. Coronado et al. haben in [43] ein klassisches Modell geometrischer Wahrscheinlichkeiten vorgeschlagen, wonach l_{eff} auf simple Weise für beliebige Teilchen mit dem Volumen V und der Oberfläche S zu

$$l_{\text{eff}} = \frac{4V}{S} \quad (2.7)$$

approximiert werden kann. Die Gleichung (2.7) gestattet die einfachen Abschätzungen $l_{\text{eff}} = 4/3R$ für eine Kugel mit Radius R , $l_{\text{eff}} = 2/3L$ für einen Würfel mit Kantenlänge L und $l_{\text{eff}} = 2/3H$ für einen Zylinder mit Höhe und Durchmesser H . Mittels (2.5)-(2.7) lassen sich damit die dielektrischen Funktionen dieser Nanopartikel direkt berechnen. In Abbildung 2.3 sind alle Ergebnisse für Nanopartikel aus Gold von unterschiedlicher Form und identischem Volumen zusammengefasst und mit den Ergebnissen des Drude-Modells aus Abbildung 2.1 a) verglichen.

Abbildung 2.3 stellt die Verallgemeinerung von Abbildung 2.1 a) auf Gold-Nanopartikel dar. Es zeigt sich, dass wesentliche Abweichungen gegenüber dem Festkörper vor allen Dingen im erhöhten Imaginärteil im nahen Infrarot auftreten. Der Imaginärteil determiniert die Absorption und ist Ausdruck der größeren effektiven Dämpfung von Teilchen-Plasmonen in einem Nanopartikel gegenüber Volumen-Plasmonen im Volumen aufgrund der verringerten effektiven freien Weglänge l_{eff} . Der dominierende Dämpfungsmechanismus ist die begrenzte elektrische Leitfähigkeit bei optischen Frequenzen. Die intrinsische Breite einer plasmonischen Resonanz wird durch den Imaginärteil und die erste Ableitung des Realteiles der dielektrischen Funktion bestimmt [22]. Die spektrale Verbreiterung nimmt mit steigender Resonanzwellenlänge oder steigender mittlerer freier Weglänge ab. Quantitative Angaben zur Resonanzbreite finden sich in [42]. Typische experimentell ermittelte Resonanzbreiten von Teilchen-Plasmonen liegen für Gold bei $\Delta\lambda = 90 \dots 120$ nm (FWHM⁴) [24, 44] und für Silber bei $\Delta\lambda = 60 \dots 90$ nm (FWHM) [45].

Zur analytischen Beschreibung von Plasmonen in Edelmetall-Nanopartikeln hat sich die klassische Elektrodynamik als geeignet erwiesen. Die allgemeine Theorie über das Ex-

³Für $A=0$ folgt $\varepsilon_{\text{Nano}}(\omega, l_{\text{eff}}=l_\infty) = \varepsilon_{\text{Drude}}$

⁴FWHM - Full Width at Half Maximum

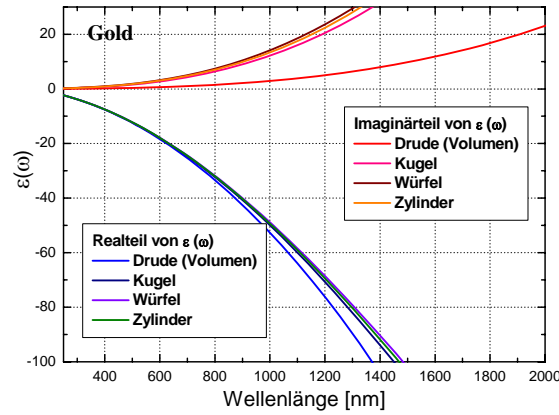


Abbildung 2.3: Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion von Gold nach Drude sowie Nano-Kugel, -Würfel und -Zylinder nach [43]. Die verwendeten Parameter lauten: $\hbar\Gamma_0=67\text{ meV}$, $\hbar\omega_p=9,1\text{ eV}$, $v_F=1,39 \cdot 10^6\text{ m/s}$, $A=1$, $R=3\text{ nm}$, $L=4,84\text{ nm}$ und $H=5,24\text{ nm}$.

tinktionsverhalten isolierter Sphären wurde bereits 1908 von Mie entwickelt [46]. Die Mie-Theorie beschreibt ohne Näherung die Wechselwirkung von Licht mit kugelförmigen Partikeln und gestattet die Berechnung von Extinktions-, Streu- und Absorptionsquerschnitten.

Im folgenden soll lediglich auf die sogenannte quasistatische Näherung der Mie-Theorie eingegangen werden. Diese setzt voraus, dass der Durchmesser des Metall-Partikels kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge ist, also $d < \lambda$. Aufgrund der hohen Abschirmung kann das elektromagnetische Feld nur geringfügig unter die Oberfläche des Metalls eindringen. Dieser Sachverhalt wird als Skin-Effekt bezeichnet. Für qualitative Vergleiche eignet sich die Skintiefe

$$\delta = \frac{c}{\omega\kappa} = \frac{\lambda}{2\pi\kappa}, \quad (2.8)$$

die angibt bei welcher Eindringtiefe das elektrische Feld auf $1/e$ abgefallen ist. Die Skintiefe δ eines Mediums hängt demzufolge von der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c , der Frequenz der einfallenden Strahlung ω und dem Absorptionskoeffizienten κ ab. Letzterer wird nach

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2}\Re[\varepsilon(\omega)] + |\varepsilon(\omega)|} \quad (2.9)$$

lediglich durch seine dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ determiniert. Für Gold folgt für die Skintiefe $\delta \approx 50\text{ nm}$ bei einer Wellenlänge von 470 nm [42]. Somit können Gold-Nanopartikel, für deren Durchmesser $d < \delta$ gilt, von einem eingestrahlten Feld wie ein Dielektrikum durchdrungen werden. Für Partikel dieser Größenordnung kann das durchdringende Feld als homogen angesehen werden. Das bedeutet, dass Phasensprünge des einfallenden Feldes \vec{E}_0 über den Partikel-Durchmesser vernachlässigt werden können und das rein elektrostatische Problem betrachtet werden kann. In dieser Näherung kann aus der Elektrostatik ein analytischer Ausdruck für die resultierende Feldverteilung mit

$$\vec{E}_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} \vec{E}_0 \quad (2.10)$$

für das Feld innerhalb des Partikels (\vec{E}_{in}) direkt angegeben werden [38, 42]. Dabei sind $\varepsilon(\omega)$ und ε_d die dielektrischen Funktionen des Metalles und des umgebenden Dielektrikums. Letztere wird in erster Näherung als konstant angesehen. Demnach ist das innere

Feld \vec{E}_{in} parallel zum eingestrahlten Feld \vec{E}_0 und erfährt genau dann eine Verstärkung, wenn der Nenner in (2.10) gegen Null geht. Daraus folgt, dass eine Resonanz des Plasmons gegeben ist, wenn $\varepsilon(\omega_{\text{res}}) = -2\varepsilon_{\text{d}}$ gilt. Diese Bedingung ist für Metalle im sichtbaren Spektralbereich erfüllt, da der Realteil ihrer dielektrischen Funktion negativ ist. Der nicht verschwindende Imaginärteil von $\varepsilon(\omega)$ verhindert das Anwachsen des Feldes ins Unendliche. Das Feld außerhalb des Partikels

$$\vec{E}_{\text{a}} = \vec{E}_0 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{R^3} \quad (2.11)$$

ergibt sich aus der Überlagerung des eingestrahlten Feldes mit einem Dipolfeld⁵, welches im Mittelpunkt des Partikels seinen Ursprung hat, wobei R seinen Radius, \vec{n} die Oberflächennormale und \vec{p} das Dipolmoment bezeichnen [38].

Eine wichtige, weil experimentell durch Extinktions- und Streuquerschnitt zugängliche Größe; ist die mikroskopische Polarisierbarkeit α , welche über

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_0 \quad (2.12)$$

mit der makroskopischen Polarisierung verknüpft ist. Speziell für sphärische Teilchen gilt die Clausius-Mossotti-Relation [47]

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{d}}}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_{\text{d}}}. \quad (2.13)$$

Wie im Falle von (2.10) kommt es zur Resonanz, wenn die Resonanzbedingung $\varepsilon(\omega_{\text{res}}) = -2\varepsilon_{\text{d}}$ erfüllt ist. Mittels (2.12) und (2.13) kann die Mie-Theorie in Bezug auf das Resonanzverhalten sphärischer Nanopartikel direkt experimentell überprüft werden.

Eine weitere Klasse von Nanopartikeln, deren Polarisierbarkeit analytisch herleitbar ist, sind Ellipsoide [42, 48]. Da sich die Polarisierungen in Richtung der drei Raumachsen $i=1,2,3$ unterscheiden, wird die Entartung der drei Eigenfrequenzen aufgehoben. Für diesen allgemeineren Fall werden die Geometriefaktoren L_i eingeführt, die Teilchenform und Achsenverhältnis Rechnung tragen. Die makroskopische Polarisierung (2.13) verallgemeinert sich dann zu

$$\alpha = \varepsilon_0 V \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{d}}}{\varepsilon_{\text{d}} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{d}}] L_i}, \quad (2.14)$$

wobei $0 \leq L_i \leq 1$ gilt und V das Partikelvolumen bezeichnet. Es ist immer $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ und damit $L_i = 1/3$ für kugelförmige Teilchen. Entlang einer Polarisationsachse i kann Resonanz angeregt werden, wenn der Realteil des Nenners verschwindet:

$$\Re[\varepsilon(\omega_{\text{res}})] = \varepsilon_{\text{d}} - \frac{\varepsilon_{\text{d}}}{L_i}. \quad (2.15)$$

Aus (2.13)-(2.15) gehen die Parameter hervor, durch deren Kontrolle Lage und Form der Plasmonen-Resonanz für ellipsoide Nanopartikel beeinflusst werden können [49, 50]:

- Material: Da für den Geometriefaktor L_i immer $0 \leq L_i \leq 1$ gilt, kann (2.15) nur für Medien mit $\Re[\varepsilon(\omega)] < 0$ erfüllt werden. Diese Bedingung erfüllen im sichtbaren Spektralbereich insbesondere Edelmetalle wie Silber, Gold, Kupfer und Aluminium. Die spektrale Breite der Resonanz wird durch den Imaginärteil von $\varepsilon(\omega)$ festgelegt. Je kleiner $\Im[\varepsilon(\omega)]$, desto schmaler ist die Resonanz. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Gold als untersuchtes Material.

⁵Dabei werden höhere Multipol-Ordnungen vernachlässigt.

- Umgebung: Die Dielektrizitätskonstante ϵ_d des das Partikel umgebenden Mediums bestimmt ebenfalls die Resonanzlage. Mit steigendem ϵ_d verschiebt sich das Extinktionsmaximum vom Vakuum ($\epsilon_{\text{vac}}=1$) hin zu höheren Wellenlängen (Abbildung 2.4). Bei den herzustellenden Strukturen kann die Umgebung eines Nanopartikels in zwei Halbräume aufgeteilt werden. Auf Seite des einfallenden Lichts befindet sich Luft ($\epsilon_d \approx 1$) und auf der anderen das Substrat LiNbO_3 ($\epsilon_d \approx 2,2$), auf dem die Nanostrukturen aufliegen. In [13] wurde für Silber-Nanopartikel ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Brechungsindex des Substrats und der Lage des Extinktionsmaximums aufgezeigt.

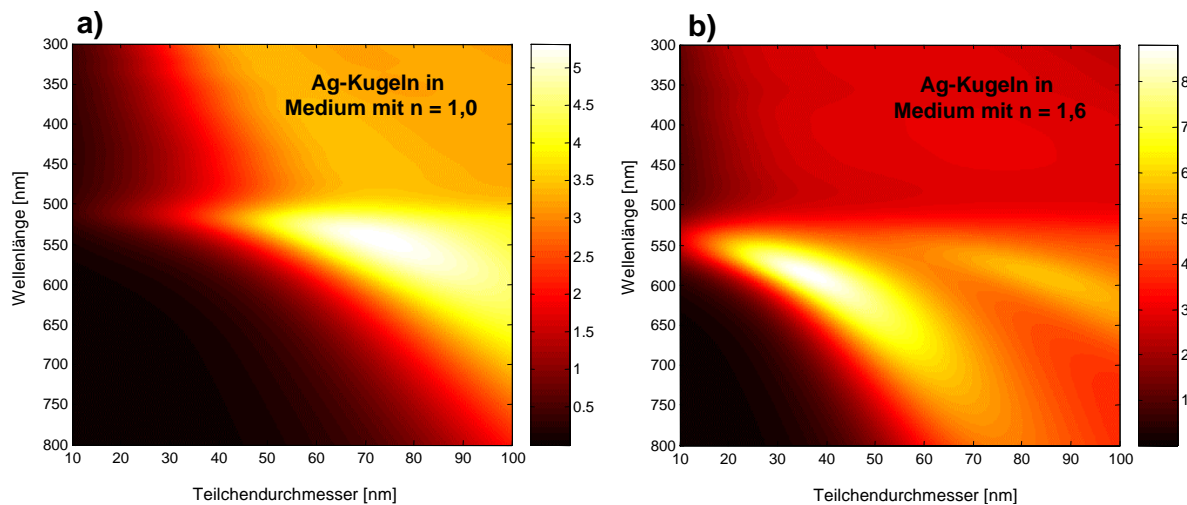


Abbildung 2.4: Die Darstellungen zeigen den Extinktionsquerschnitt eines sphärischen Nanopartikels in Abhängigkeit von seinem Teilchendurchmesser, der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und dem Brechungsindex n des umgebenden Mediums. Für eine feste Strukturgröße verschiebt sich die Dipol-Resonanz mit steigendem n ins Rote. In b) erkennt man rechts die Extinktionsmaxima höherer Multipolordnungen. Die Rechnungen wurden auf der Basis der Mie-Theorie von J. Petschulat durchgeführt.

- Form: Der Geometriefaktor L_i wird allein durch die Strukturform festgelegt. Für prolate und oblate Sphäroide existieren Näherungen [47]. Mit steigendem L_i (höherem Achsenverhältnis) erfährt die Plasmonenresonanz eine Rotverschiebung. Dieser Schluss gilt prinzipiell auch für Partikel mit komplizierterer Geometrie, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden (Nanozylinder).
- Polarisation: Bei fester Raumlage eines nicht sphärischen Nanopartikels können durch Drehung des Polarisationsvektors des eingestrahlten Lichts zwei unterschiedliche Fundamental-Resonanzfrequenzen entlang der beiden senkrecht zur Einfallsrichtung stehenden Polarisationsachsen angeregt werden.
- Größe: Bei festgelegter Strukturform ist es für Goldteilchen prinzipiell möglich, allein durch eine Größenskalierung die Lage der Plasmonenresonanz über den gesamten sichtbaren Spektralbereich zu verschieben (Abbildung 2.5). Von diesem Freiheitsgrad soll in dieser Arbeit Gebrauch gemacht werden. Betont werden soll in diesem Zusammenhang, dass für das Extinktionsmaximum eine minimale Wellenlänge bei circa

400 nm existiert, die auch durch Verringerung des Teilchendurchmessers nicht unterschritten werden kann (circa 5...10 nm bei sphärischen Teilchen in Vakuum [51]).

- Interpartikelabstand: In den bisherigen Rechnungen wurden lediglich isolierte Teilchen betrachtet. Bei Partikelabständen, die klein gegen die charakteristischen Strukturgrößen sind, ist dieses Modell nicht ausreichend. In diesem Fall treten Wechselwirkungen wie bei gekoppelten Oszillatoren auf, die sich auch auf Resonanzform und -lage auswirken [16, 52]. In dieser Arbeit wird diese Abhängigkeit nicht behandelt, da Nanopartikel in geordneter periodischer Struktur so hergestellt werden, dass eine Plasmonen-Kopplung ausgeschlossen werden kann.

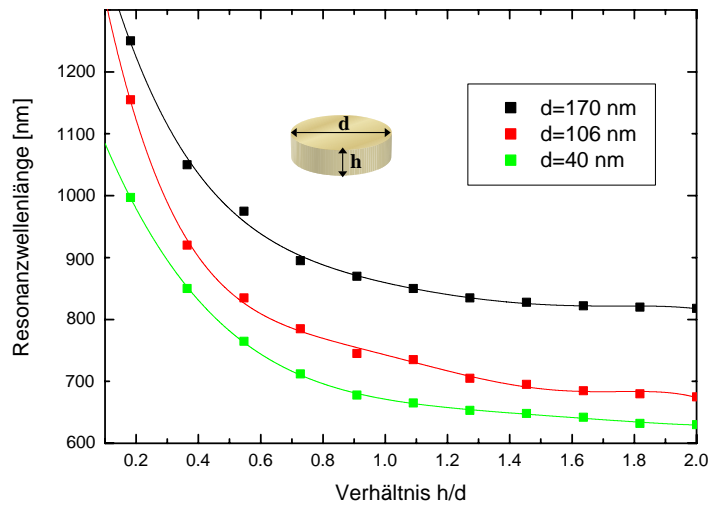


Abbildung 2.5: Die Abbildung illustriert die theoretische Resonanzlage von Gold-Zylindern auf LiNbO_3 ($n=2,2$) in Abhängigkeit von Zylinderhöhe und -breite. Es ist demzufolge prinzipiell möglich, dieses Materialsystem in Bezug auf die spektrale Resonanz mittels Größenskalierung frei zu designen.

2.3 Lokale Feldverstärkung

Das Fernfeld metallischer Nanopartikel besteht aus transmittierten oder gestreuten transversalen elektromagnetischen Wellen. Im Nahfeld hingegen muss das elektrische Feld aufgrund der Übergangsbedingungen senkrecht zur Metall-Dielektrikum-Grenzfläche orientiert sein. Das lokale Feld sowohl innerhalb als auch außerhalb eines Teilchens kann gegenüber dem einfallenden Feld deutlich verstärkt sein. Diese lokale Feldverstärkung ist neben der wellenlängen-selektiven Absorption der zweite wichtige Aspekt einer Plasmonen-Resonanz. Als quantitativer Vergleichswert wird die zeitlich gemittelte lokale Feldverstärkung als

$$f(\vec{r}, \omega) = \frac{|\vec{E}(\vec{r})|}{|\vec{E}_0(\omega)|} \quad (2.16)$$

definiert, wobei $|\vec{E}_0(\omega)|$ den zeitlich gemittelten Betrag des einfallenden Feldes bezeichnet. Für sphärische Partikel mit Radius R kann aus den Gleichungen (2.11)-(2.13) die Stärke

des lokalen Feldes an der Grenzfläche in Dipolnäherung zu

$$\vec{E}(|\vec{r}| = R) \approx \frac{\alpha \vec{E}_0}{R^3} \quad (2.17)$$

angegeben werden [53]. Damit lässt sich die lokale Feldstärke eines sphärischen Partikels mit dem Radius R an der Oberfläche abschätzen. Für Nanopartikel beliebiger Form existieren jedoch wiederum keine geschlossenen analytischen Ausdrücke. In neuesten Veröffentlichungen werden basierend auf unterschiedlichen theoretischen Modellen recht unterschiedliche Vorhersagen für die lokale Feldverstärkung f spezieller Nanostrukturen gemacht [15, 24, 54]. Ganz allgemein nimmt die Feldverstärkung f an Spitzen und Kanten einer Nanostruktur mit hohem Aspektverhältnis (wie beispielsweise an Pyramiden oder Hexaedern) Maximalwerte an. Im Nahfeld kann bei resonanter Anregung $f > 100$ sein, im Fernfeld konvergiert sie gegen Eins.

Die um Größenordnungen erhöhten Felder in unmittelbarer Nähe metallischer Nanopartikel sind für Anwendungen interessant, bei denen hohe Feldstärken benötigt werden. In erster Linie ist dies die nichtlineare Optik. Bei Anwesenheit eines geeigneten nichtlinearen Mediums können nichtlineare optische Effekte angeregt oder verstärkt werden, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird. Voraussetzung dafür ist, dass die Feldlinien im Nahfeld des Partikels einen möglichst großen räumlichen Überlapp mit dem nichtlinearen Medium haben, um den effektiven nichtlinearen Wechselwirkungsquerschnitt zu maximieren. In Abbildung 2.6 wird das Prinzip der nichtlinearen Kopplung an ein Nanopartikel verdeutlicht.

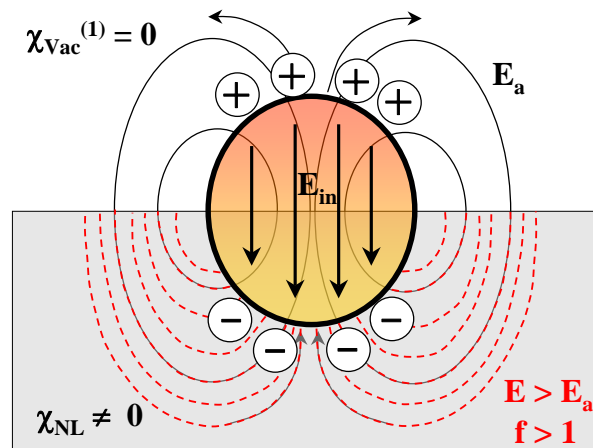


Abbildung 2.6: Schema eines resonant angeregten Plasmons innerhalb eines Nanopartikels in unmittelbarer Nähe eines optisch nichtlinearen Mediums. Die lokale Feldverstärkung $f > 1$ im Medium verstärkt nichtlineare optische Response des Mediums, die durch die nichtlineare Suszeptibilität χ_{NL} charakterisiert ist.

2.4 Grundlagen der nichtlinearen Optik

In der nichtlinearen Optik ist die Polarisation eines Materials von höheren Potenzen des eingestrahlten Feldes \vec{E}_0 abhängig. Im folgenden werden kurz die Grundlagen der nichtli-

nearen Optik zusammengefasst. Die Beschreibung der Zusammenhänge soll im Frequenzraum stattfinden. Im folgenden bezeichnet

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i\omega t} dt \quad (2.18)$$

die zeitlich fouriertransformierte Amplitude der elektrischen Feldstärke. Überlicherweise werden noch zwei Annahmen gemacht: 1.) Das Medium antwortet räumlich lokal, das heißt zur Polarisation \vec{r} trägt nur das Feld am selben Ort \vec{r} bei. 2.) Das Medium ist homogen in der Zeit, kein Zeitpunkt ist gegenüber einem anderen ausgezeichnet. Im folgenden wird auf die allgemeinste Darstellung der nichtlinearen Optik unter Einbeziehung von Anisotropie, Dispersion und Inhomogenität verzichtet. Hierfür sei auf die einschlägige Literatur [20, 21, 37, 55] verwiesen.

In der linearen Optik wird der Zusammenhang zwischen Polarisation \vec{P} und elektromagnetischem Feld \vec{E} als linear angenommen, was eine zutreffende Annahme für Vakuum und hinreichend kleine Feldstärken bei Anwesenheit eines Mediums ist. Die nichtlineare Optik ist nun eine Verallgemeinerung, die die Komponenten der Polarisation

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{ij}^{(1)}(\omega, \omega_1) E_j(\omega_1) d\omega_1 + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) d\omega_1 d\omega_2 + \dots \quad (2.19)$$

als Potenzreihe der Komponenten der elektrischen Felder E_i in Abhängigkeit von den beteiligten Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \dots$ versteht⁶. Die Koeffizienten $\chi^{(n)}(\omega, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ entsprechen bis auf einen Proportionalitätsfaktor den n-ten Ableitungen von \vec{P} nach \vec{E} am Entwicklungspunkt $\vec{E}=0$. Diese sogenannten nichtlinearen Suszeptibilitäten $\chi^{(n)}$, die im allgemeinen Tensoren des Grades $(n+1)$ darstellen, sind materialcharakteristische Funktionen und können im linearen wie im nichtlinearen Fall quantenmechanisch berechnet werden. Die lineare dielektrische Suszeptibilität $\chi^{(1)}(\omega)$ ist darüber hinaus mit dem Brechungsindex $n(\omega)$ und dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ über

$$\chi^{(1)}(\omega) + 1 = \left(n(\omega) + i \frac{\alpha(\omega)c}{2\omega} \right)^2 \quad (2.20)$$

verknüpft. Für ein verlustfreies Medium ($\alpha=0$) folgt daraus der bekannte Zusammenhang mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$

$$\chi^{(1)}(\omega) + 1 = n^2(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0}. \quad (2.21)$$

Der zweite Term in (2.19) entspricht einer optischen Nichtlinearität zweiter Ordnung⁷. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich quadratische Nichtlinearitäten in LiNbO_3 untersucht werden, ist eine Entwicklung bis ins zweite Glied ausreichend. In Komponentendarstellung wird Gleichung (2.19) dann zu

$$P_i(\omega) = P_i(\omega)^L + P_i^{NL}(\omega) \quad (2.22)$$

⁶Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention, wonach über doppelt auftretende Indizes summiert wird.

⁷Üblich sind auch die Bezeichnungen quadratische, kubische, ... Nichtlinearität.

verkürzt, wobei

$$P_i^L(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{ij}^{(1)}(\omega, \omega_1) E_j(\omega_1) d\omega_1, \quad (2.23)$$

$$P_i^{NL}(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \quad (2.24)$$

gilt. Die nichtlineare Polarisation \vec{P}^{NL} stellt eine Quelle für neue Frequenzkomponenten des elektromagnetischen Feldes dar. Die optische Frequenzverdopplung (SHG⁸) ist ein quadratisch nichtlinearer Effekt und ein Spezialfall der Summenfrequenzbildung. Zwei Lichtwellen der gleichen Frequenz $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ erzeugen eine Welle der doppelten Frequenz 2ω . Die nichtlineare Polarisation $P^{NL}(\omega)$ kann im SHG-Fall auch durch

$$P_i^{NL}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) = 2\varepsilon_0 d_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (2.25)$$

basierend auf dem Koeffizienten $d_{ijk} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$ ausgedrückt werden. Die nichtlineare Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(2)}$ und somit auch d_{ijk} sind Tensoren 3. Grades mit je 27 Elementen. Verwendet man ein Material, bei dem die Frequenzen der im optischen Prozess beteiligten Felder noch wesentlich kleiner sind als die niedrigste Resonanzfrequenz des Systems, so wird $\chi^{(2)}$ unter Anwendung der Kleinmann-Symmetrie invariant gegenüber Frequenzpermutationen. Wenn ein Medium im betrachteten Spektralbereich dieser Symmetrie unterliegt, lassen sich im Fall der zweiten Harmonischen die letzten zwei Indizes der Komponenten $\chi_{ijk}^{(2)}$ beliebig permutieren und durch die Zuordnung

$$\begin{array}{cc} jk & 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23, 32 \quad 31, 13 \quad 12, 21 \\ l & 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array} \quad (2.26)$$

zu einem Index zusammenfassen. In dieser Notation werden beide Tensoren zu einer 3×6 Matrix reduziert⁹. Voll ausgeschrieben lautet (2.25) damit

$$\begin{pmatrix} P_x^{NL}(2\omega) \\ P_y^{NL}(2\omega) \\ P_z^{NL}(2\omega) \end{pmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Die Gleichung (2.24) bildet die Grundlage zur Beschreibung eines quadratisch nichtlinearen Mediums. Damit kann man direkt aus den Maxwell-Gleichungen die nichtlineare Wellengleichung im Frequenzraum

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}^{NL}(\omega) \quad (2.28)$$

⁸SHG - Second Harmonic Generation

⁹Bei höherer Kristallsymmetrie ergeben sich noch weitere Reduzierungen der Tensorkomponenten.

herleiten, wobei $\varepsilon(\omega)$ wieder die dielektrische Funktion des Mediums ist. Im folgenden wird vereinfachend angenommen, dass sich eine ebene, unendlich ausgedehnte Welle beugungsfrei entlang der Wechselwirkungslänge L ausbreitet und senkrecht auf die Probe fällt. Dann ergibt sich aus der Lösung von (2.28) die optische Leistung der frequenzverdoppelten Welle

$$P_{\text{out}}(2\omega, L, \Delta k) = P_{\text{in}}^2(\omega) \frac{2\omega^2}{\varepsilon_0 c^3} \frac{d^2}{n(2\omega)n^2(\omega)} \frac{L^2}{A} \text{sinc}^2(\Delta k L/2), \quad (2.29)$$

mit der eingestrahnten Leistung $P_{\text{in}}(\omega)$, dem Wechselwirkungsquerschnitt A und der Dicke des Mediums L . Auf der Basis von (2.29) können im Rahmen der gültigen Näherungen die wichtigsten Aspekte für eine effiziente Frequenzverdopplung qualitativ diskutiert werden:

1. Optische Leistung: Die effektive Leistung der zweiten Harmonischen $P_{\text{out}}(2\omega)$ ist proportional zum Quadrat von $P_{\text{in}}(\omega)$.
2. Nichtlinearität des Mediums: Der Ausdruck $\frac{d^2}{n(2\omega)n^2(\omega)}$ ist ein Gütefaktor der Nichtlinearität. Die quadratische Abhängigkeit von der nichtlinearen Suszeptibilität verdeutlicht die Relevanz der Wahl eines Mediums mit hoher optischer Nichtlinearität.
3. Geometrie: Der Term L^2/A steht für den geometrischen Aspekt des Systems. Um die Generierung der zweiten Harmonischen zu optimieren, muss die eingestrahlte Welle auf die kleinstmögliche Fläche A bei gleichzeitig größtmöglicher Wechselwirkungslänge L beschränkt sein. Letzteres wird durch die im folgenden erläuterte Phasenanpassungsbedingung eingeschränkt.
4. Phasenanpassung: Δk ist durch

$$\Delta k = \left| \vec{\Delta k} \right| = \frac{2\pi}{\lambda_0} |n(2\omega) - n(\omega)| \quad (2.30)$$

definiert, wobei λ_0 die Fundamental-Wellenlänge, $n(\omega)$ und $n(2\omega)$ die Brechzahlen bei fundamentaler und verdoppelter Frequenz sind. Δk bezeichnet daher die durch Materialdispersion bedingte Phasengeschwindigkeitsdifferenz zwischen Fundamentalwelle und zweiter Harmonischer. Multipliziert mit der halben Ausbreitungslänge $L/2$ bildet sie das Argument der Funktion

$$\text{sinc}^2(\Delta k L/2) = \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2}. \quad (2.31)$$

Die Anpassung der Phase ist für eine effiziente Erzeugung der zweiten Harmonischen von besonderer Bedeutung. Dies wird anhand des in Abbildung 2.7 dargestellten Phasenanpassungsfaktors $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$ deutlich. Dabei zeigt sich ein steiler oszillierender Abfall des Faktors um das Maximum bei $\Delta k L/2=0$, der bei ganzzahligen Vielfachen von π Null wird.

Für $n(\omega)=n(2\omega)$ folgt $\Delta k=0$ und damit $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)=1$ unabhängig von der Ausbreitungslänge L . Die Dispersion der meisten Materialien erlaubt allerdings eine identische Erfüllung dieser Bedingung nicht ohne weiteres. Für einen festen Wellenvektorversatz Δk wird

$$L_{\text{Coh}} = 2\pi / |\Delta k| \quad (2.32)$$

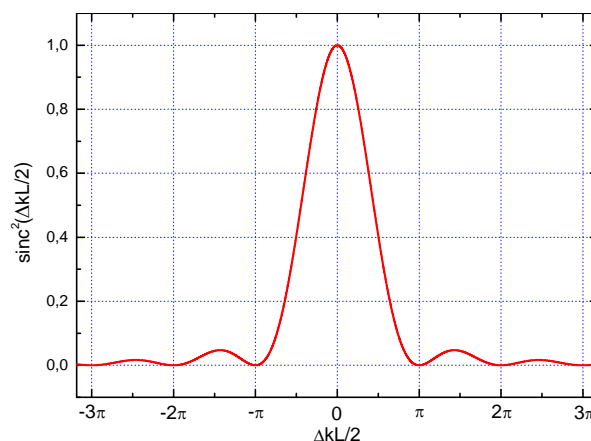


Abbildung 2.7: Normierter Phasenanpassungsfaktor nach (2.29).

als Kohärenzlänge definiert, das heißt als die maximale Wechselwirkungslänge, bei der eine Frequenzverdopplung effizient stattfindet. Ist $L > L_{\text{Coh}}$, so interferieren die Phasen der zu verschiedenen Ausbreitungslängen erzeugten zweiten Harmonischen teilweise oder vollständig destruktiv, das SHG-Signal wird geschwächt oder verschwindet ganz. Für eine feste Wechselwirkungslänge L ist die Phasen-Fehlanpassung dazu invers proportional, so dass Δk minimiert werden sollte. Im Photonenbild entspricht die Phasenanpassungsbedingung den bekannten Erhaltungssätzen für Impuls und Energie [55]. Für LiNbO_3 aus kongruenter Schmelze können aus experimentellen Daten $n(\lambda=400 \text{ nm})=2,426$ und $n(\lambda=800 \text{ nm})=2,257$ interpoliert werden¹⁰ [57]. Auf der Basis dieser vergleichsweise hohen Materialdispersion folgt nach (2.30) und (2.32) $\Delta k=1,33 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ und $L_{\text{Coh}}=4,72 \mu\text{m}$.

2.5 Lithiumniobat als nichtlineares Medium

Als nichtlineares Medium wurde für diese Diplomarbeit Lithiumniobat LiNbO_3 verwendet. Kommerziell erhältliche LiNbO_3 -Kristalle werden aus einer Schmelze gezogen, wobei diese abhängig vom genauen Verhältnis der Stoffmengen von Lithium zu Niobat als stöchiometrische oder kongruente Schmelze bezeichnet wird. Seine trigonale Kristallstruktur wird in Abbildung 2.8 verdeutlicht, welche die Lage der Lithium- und der Niobatatome relativ zu den Sauerstoff-Oktaedern zeigt. Infolge der Asymmetrie ist die Festlegung der Kristallachsen von besonderer Bedeutung. Die positive z -Achse ist definiert als senkrecht zu der Oberfläche, die bei Druckeinwirkung eine elektrisch negative und bei Abkühlung eine elektrisch positive Aufladung erfährt. Beide Effekte können aufgrund von piezoelektrischer und thermoelektrischer Wechselwirkung erklärt werden. Die x -Achse wird parallel zu einer der drei äquivalenten a_i -Achsen gewählt. Die y -Achse liegt dann entlang einer der noch freien a_i -Achsen, so dass das System rechtsdrehend ist. Optisches LiNbO_3 wird von verschiedenen Herstellern zumeist in Form von Wafern unterschiedlicher Größe angeboten, wobei die Schnittrichtung als senkrecht zu einer der drei Kristallachsen (x -cut, y -cut oder z -cut) angegeben wird.

¹⁰Jeweils ordentlicher Brechungsindex.

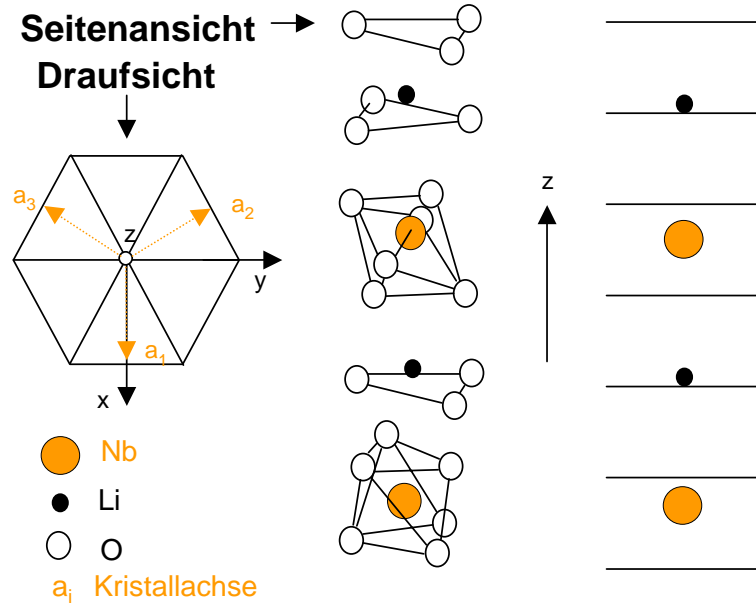


Abbildung 2.8: Kristallstruktur von Lithiumniobat nach [56].

LiNbO₃ besitzt außergewöhnlich hohe pyroelektrische, piezoelektrische, elektrooptische und photoelastische Koeffizienten. Unterhalb seiner Curie-Temperatur $T_C=1210^\circ\text{C}$ ist es ferroelektrisch. Der Kristall ist doppelbrechend, leitet akustische Wellen, weist eine hohe akusto-optische Effizienz auf und zeigt den photovoltaischen Effekt, was zusammen mit dem elektrooptischen Effekt zu Photorefraktivität führt (optisch induzierte Brechzahländerung). Dank dieser Vielfalt an materialspezifischen physikalischen Eigenschaften ist LiNbO₃ für die integrierte Optik seit langem von zentraler Bedeutung und findet in zahlreichen akustischen und optischen Bauelementen Anwendung. Eine ausführliche Zusammenfassung zur Kristallstruktur und optischen Eigenschaften ist in [57] zusammengestellt. Aber es sind insbesondere die vergleichsweise hohen optisch nichtlinearen Koeffizienten des Kristalls, die ihn zu einem attraktiven Medium für nichtlineare optische Anwendungen machen.

Der in (2.27) eingeführte Tensor der nichtlinearen quadratischen Suszeptibilität d_{il} reduziert sich durch die trigonale Kristallstruktur von LiNbO₃ im sichtbaren Spektralbereich auf die drei linear unabhängigen Komponenten [56, 58]

$$d_{22} = 2,10 \text{ pm/V}, \quad (2.33)$$

$$d_{33} = -27,2 \text{ pm/V}, \quad (2.34)$$

$$d_{31} = d_{15} = -0,44 \text{ pm/V}. \quad (2.35)$$

Nach Gleichung (2.24) wird die nichtlineare Polarisation für festes \vec{E} und festes ω ausschließlich vom nichtlinearen Koeffizienten zweiter Ordnung d_{il} des Mediums bestimmt. Tabelle 2.1 listet einige Gütefaktoren d_{il}^2/n^3 von Kristallen auf, die für die Entwicklung der nichtlinearen Optik von Bedeutung waren. Daraus wird die herausragende Eignung von LiNbO₃ für die Realisierung einer Nanostruktur mit intrinsisch hoher optischer Nichtlinearität deutlich.

NL Material	d_{il}^2/n^3 (pm ² /V ²)
α -Quarz	0,02
KDP (d_{36})	0,04
β -BaB ₂ O ₄ (d_{22})	1,2
KTP (d_{31})	2,2
KNbO ₃ (d_{32})	11
LiNbO ₃ (d_{33})	70

Tabelle 2.1: Der nichtlineare Gütefaktor d_{il}^2/n^3 verdeutlicht das Verhältnis optischer Frequenzumwandlung zu Ausbreitungslänge für einige nichtorganische optische Kristalle bei Vernachlässigung der Phasenfehlanpassung [59].

Kapitel 3

Technologie und Probenpräparation

Während im vorangegangenen Kapitel die Idee und Motivation eines nanooptischen Elements bestehend aus Gold-Nanozylindern auf einem LiNbO_3 -Substrat erläutert wurde, stellt sich die Frage nach dessen technologischer Realisierung. Die Anforderungen an das zu realisierende Nanosystem sind Strukturgrößen im Bereich von 100 nm und eine räumlich und energetisch barrierefreie Kopplung mit dem nichtlinearen Substrat. Zur Strukturierung von Elementen im Nanometerbereich hat sich die Elektronenstrahlithographie (EBL¹) etabliert. Dieses Kapitel führt die Grundlagen des Lithographieprozesses ein und erläutert die Details der Prozessschritte in der Reihenfolge ihrer Anwendung. Aus diesen Überlegungen kann die prinzipielle Eignung der EBL zur Herstellung einer Nanostruktur festgestellt werden. Zur Übertragung der Struktur in die metallische Funktionsschicht kommen als subtraktives das Ionenstrahlätzen (IBE²) und als additives Lithographieverfahren die Lift-Off-Technik zum Einsatz [62]. Letztere erweist sich als der Schlüsselschritt der Herstellung und wird bezüglich seiner physikalischen und technologischen Aspekte vertiefend erläutert. Abschließend wird die optimierte Prozessfolge als ein wichtiges Teilergebnis der Arbeit vorgestellt. Damit können prinzipiell Nanozylinder mit minimalen Strukturgrößen von 50 nm in fast beliebiger Anordnung und Periodizität erzeugt werden. Da Form, Material, Größe, Höhe und Partikelabstand unabhängig voneinander variiert werden können, gestattet diese Prozessführung potentiell, das optische Extinktionsmaximum in einem Wellenlängenbereich von $\lambda=600 \dots 2000$ nm frei zu wählen. Die hergestellten Elemente werden im REM³ strukturell charakterisiert und vermessen.

3.1 Allgemeiner Lithographieprozess

Unter dem Begriff Lithographie wird im Kontext dieser Arbeit das Übertragen von Strukturen in einen Resist verstanden. Der Resist ist zumeist ein Polymer, das unter Einwirkung von Photonen, Ionen oder Elektronen seine Löslichkeit in einer Entwicklerlösung gegenüber dem unbestrahlten Polymer verändert. Durch partielle Bestrahlung wird auf diese Weise das geschaffene Löslichkeitsprofil als latentes Bild in den Resist eingepreßt. Je nach Art der verwendeten Strahlung wird zwischen Photo-, Elektronen-, Ionen-, Laser- und Röntgenlithographie unterschieden [60].

¹EBL - Electron Beam Lithography

²IBE - Ion Beam Etching

³REM - Rasterelektronenmikroskop beziehungsweise SEM - Scanning Electron Microscope

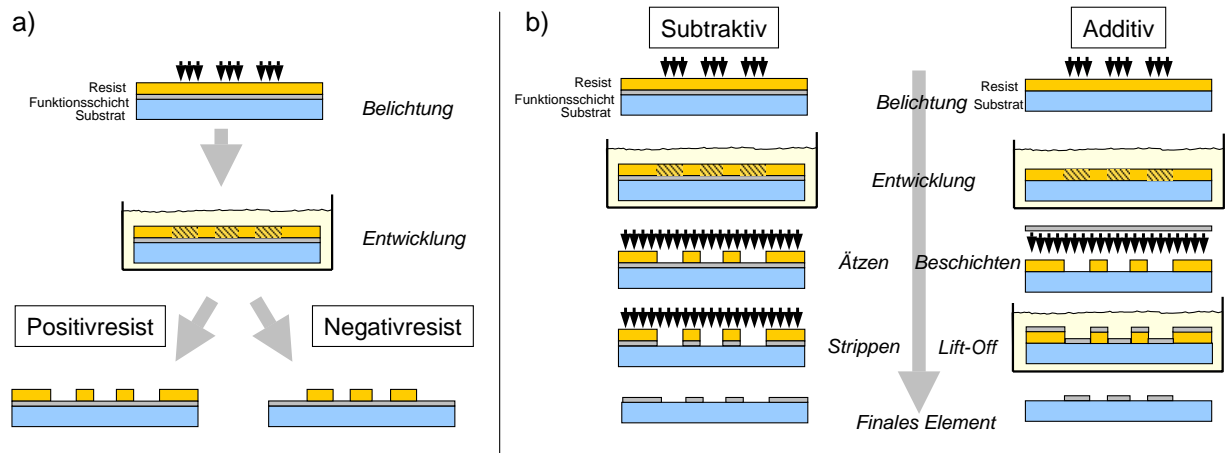


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zum a) Unterschied von Positiv- und Negativresist und b) zu subtraktiven und additiven Lithographieverfahren.

Zur Herausbildung eines realen Resistbilds wird die teilbestrahlte Probe in die Entwicklerlösung gelegt, in welchem die bestrahlten und unbestrahlten Resistanteile unterschiedlich schnell gelöst werden. Die ungelösten Gebiete bleiben nach der Entwicklung als Maskierung auf dem Substrat stehen. Je nach Reaktion auf die Strahlung unterscheidet man zwischen Positiv- und Negativresists. Beim Positivresist werden im Entwicklungsprozess bestrahlte Molekülketten zerbrochen oder photoaktive Komponenten gelöst und somit bestrahlte Bereiche aufgelöst. Beim Negativresist kommt es zur Vernetzung, die bestrahlten Bereiche werden schwer löslich und bleiben nach der Entwicklung stehen, wie in Abbildung 3.1 a) dargestellt. Mit der hergestellten Resistmaske werden die zukünftige Form, Größe und Qualität der in weiteren Schritten zu vollendenden Funktionsstruktur im Wesentlichen festgelegt.

Die Übertragung der Resistmaske in die Funktionsschicht des künftigen Elements kann in additiven oder subtraktiven Verfahren erfolgen. In subtraktiv wirkenden Verfahren werden Funktionsschichten, die vorher unter dem Resist aufgebracht wurden, durch Ätzprozesse strukturiert. In additiven Verfahren wie der Bedampfung, der Sputterbeschichtung oder der Galvanik werden die Materialien auf der Oberfläche abgeschieden. Wie Abbildung 3.1 b) zu entnehmen ist, entsteht die Funktionsstruktur erst nach dem „Abheben“ (Lift-Off) der Resistmaske durch ein Lösungsmittel.

3.2 Elektronenstrahlolithographie

Die kleinstmögliche, durch ein Fernfeld-Abbildungsverfahren auflösbare Strukturgröße ist aufgrund des Abbe-Limits durch die charakteristische Wellenlänge der eingesetzten Strahlung begrenzt [60]. Zur Abbildung von Nanostrukturen eignen sich hochenergetische Elektronen. Eine solche Elektronenbestrahlung wird in Analogie zu echten Licht-Lithographieverfahren im folgenden als Belichtung bezeichnet. In der Vergangenheit hat sich die EBL als ein geeignetes lithographisches Strukturierungsverfahren zur Herstellung mikro- und nanostrukturierter Elemente etabliert.

3.2.1 Überlegungen zum Elektronenstrahlresist

Das Aufbringen des Resists auf das gereinigte Substrat erfolgt mittels einer Lackschleuder (*spin coater*). Durch Rotation der Probe wird der Resist aufgrund der Fliehkraft gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Während des Schleuderprozesses werden enthaltene Lösungsmittel durch Verdampfung partiell aus dem Resist entfernt. Die resultierende Schichtdicke wird durch Drehzahl, Drehdauer und Viskosität des Resists bestimmt. Danach wird der Resist durch eine Wärmebehandlung (Tempern) ausgehärtet, wobei das verbliebene Lösungsmittel vollständig verdampft und die Adhäsion auf dem Substrat verbessert wird. Ist das Substrat ein Dielektrikum, so wird nachfolgend auf den getemperten Resist eine sehr dünne Gold-Leitschicht (circa 5 nm) aufgedampft, um das Abfließen der beim Belichtungsprozess eingebrachten Ladungen zu gewährleisten.

Die Eigenschaften des Resists spielen für die Qualität der Mikro- und Nanostrukturierung eine entscheidende Rolle. Die Charakterisierung eines Resists wird durch die als Gradationskurve bezeichnete, halblogarithmische Darstellung der normierten entwickelten Resistdicke d über der eingebrachten Belichtungsdosis D vorgenommen. Ein idealer binärer Resist wäre oberhalb eines Schwellwertes der deponierten Dosis vollständig durchentwickelt und unterhalb davon unmodifiziert. Dieser Schwellwert ist die Empfindlichkeit D_0 . Für einen realen Resist führen auch Dosiswerte $D < D_0$ zur Entwicklung (Abbildung 3.2).

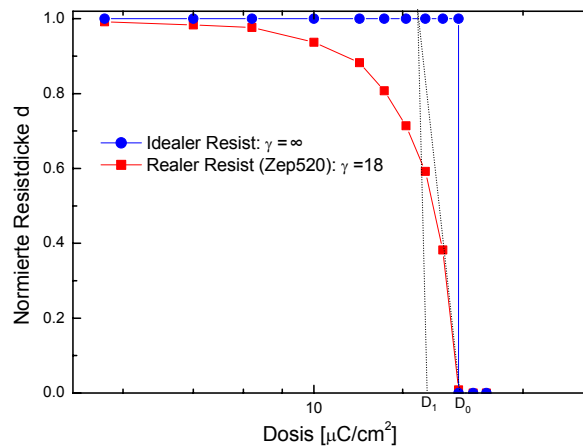


Abbildung 3.2: Exemplarische Gradationskurve für den Positivresist ZEP520.

Als quantitativen Vergleichswert definiert man den Kontrast

$$\gamma = \left[\log \frac{D_0}{D_1} \right]^{-1} \quad (3.1)$$

als Anstieg der Tangente an der Gradationskurve im Punkt D_0 , wobei D_1 die Projektion des Schnittpunkts dieser Tangente mit der Gesamtresistdicke ist. Ein hoher Kontrast ist für die Herstellung binärer Strukturen mit möglichst senkrechten Kanten von Vorteil. Die Eigenschaften eines Resists hängen jedoch empfindlich von der Gesamtprozessführung (Aufschleudern, Temperregime, Belichtung und Entwicklung) ab [63]. Die Gradationskurve und der daraus resultierende Kontrast charakterisiert einen Resist daher nur in Gesamtheit mit den Parametern der erfolgten Prozessführung. Die bezüglich der Nanostrukturierung angestrebten Resist-Parameter Höchstauflösung, Lift-Off-Fähigkeit, Ätzbeständigkeit und

Prozessstabilität waren Gegenstand ausführlicher Untersuchungen in [64]. Darauf aufbauend fand im Rahmen dieser Arbeit der Resist ZEP520 aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit und guten Ätzstabilität für die Ätzverfahren Anwendung. Für die Lift-Off-Anwendung wurde der polymere Positivlack ARP671 vom Typ PMMA⁴ aufgrund seiner sehr hohen Auflösung verwendet.

Der Resist ZEP520 des Herstellers *ZEON Corporation* wird nach dem empfohlenen Standardverfahren getempert (Hotplate 3 Minuten bei 180°C) und entwickelt (40 Sekunden im Entwickler ZEP-RD). Der Entwicklungsstopp erfolgte durch Spülung mit Isopropanol für 20 Sekunden.

Der von der Firma *AllResist Berlin GmbH* bezogene PMMA-Resist trägt die Bezeichnung ARP671.04 (ARP - **AllResist**Positiv, 671 - Produktname, 04 - 4 % Feststoffgehalt, Molekulargewicht 950k). Für doppelschichtige Resistanordnungen wurde auch das PMMA-Copolymer ARP610.03 eingesetzt, dieses weist eine 3-4fach höhere Empfindlichkeit als ARP671 auf. Vom Hersteller empfohlene Tempertemperaturen und -zeiten lauten 180...190 °C (Hotplate 30 Minuten) für ARP671 und 210°C (Hotplate 5 Minuten) für ARP610. Als Standardentwickler wird eine Mischung aus MIBK⁵ und Isopropanol im Verhältnis 1:1 oder 1:3 eingesetzt. Der (1:3)-Entwickler ist die selektivere Variante, mit ihm werden höhere Kontrastwerte bei nur geringem Nullabtrag erreicht [64]. Nach erfolgter Entwicklung (1 Minute) erfolgte der Entwicklungsstopp in Isopropanol (15 Sekunden Spülzeit).

Da bei der Elektronenstrahlolithographie die Gesamtarbeitszeit etwa proportional zur Schreibzeit ist, sollte die Wahl der Resistart aus Zeitgründen auf die minimale Bestrahlungsfläche optimiert sein. Für die herzustellende Funktionsstruktur muss beim subtraktiven Verfahren eine periodische Inselstruktur und beim additiven Verfahren ein Loch-Array als Maskierung realisiert werden, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 3.3 deutlich machen. Demzufolge sollte zum Ätzen ein Negativ- und zum Lift-Off ein Positivresist eingesetzt werden. Im Laufe der Bearbeitungszeit der Diplomarbeit stand ein Negativresist mit hinreichender Höchstauflösung zur Nanostrukturierung jedoch nicht zur Verfügung.

Das Hauptaugenmerk der Lift-Off-Strukturierung liegt auf der Realisierung senkrechter oder optimalerweise hinterschnittener Resistflanken. Hinterschnitt bedeutet, dass die Resistflanke mit der Substratfläche einen Winkel größer als 90° bildet. Grundsätzlich existieren zwei Ansätze⁶, dieses Problem elektronenlithographisch zu lösen:

1. Elektronenrückstreuung aus dem Substrat: Zunächst treten die Primärelektronen gemäß der Primärstrahlrichtung parallel zur Flächennormalen in Resist und Substrat ein. Von dort aus wird ein Teil dieser Elektronen in den oberen Halbraum zurückgestreut. Zur Beschreibung der Abstrahlcharakteristik dieser Rückstreuerelektronen kann in erster Näherung ein Entstehungsort und eine Entstehungstiefe im Substrat angenommen werden. Hinzu kommen im Festkörper emittierte Sekundärelektronen, die eine isotrope Richtungsverteilung aufweisen. Durch das Zusammenwirken von Primär-, Rückstreu- und Sekundärelektronen entstehen im Resist Flächen gleicher absorbierter Energiedichten, die eine Neigung zur Flächennormalen der Substratoberfläche besitzen. Bei effizienter Rückstreuung und hinreichender Resistdicke gleichen diese

⁴PMMA - Polymethylmethacrylat, Plexiglas

⁵MIBK - Methylisobutylketon

⁶Auch durch chemische Präparation oder Teilpolymerisation mit ionisierender Strahlung kann eine Empfindlichkeitsdifferenz in einem Einschichtresist erreicht werden.

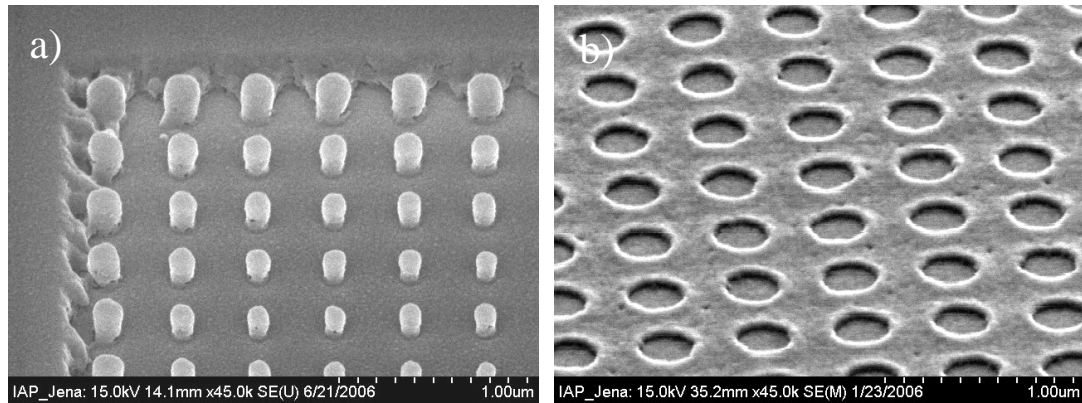


Abbildung 3.3: Vergleich der entwickelten Resistmasken von a) eines Insel-Feldes vor dem Ätzen (ZEP520 auf Gold) und b) eines Loch-Feldes nach der Beschichtung und vor dem Lift-Off (ARP671). Die belichtete Fläche von Ätzmasken ist bei Verwendung von Positivresists um ein Vielfaches größer und die Belichtung demzufolge zeitintensiver.

Äquenergiedichteflächen dem in Abbildung 3.4 a) skizzierten Profil. Bei hinreichend hochauflösender Entwicklung entsprechen diese den entwickelten, somit hinterschnittenen Resistflanken [65].

2. Zwei-Schicht-Resistsystem: Hierzu werden nacheinander zwei Resists auf das Substrat aufgeschleudert, wobei die untere Schicht (Bottom-Resist) gegenüber der oberen Schicht (Top-Resist) eine höhere Empfindlichkeit und somit eine schnellere Entwicklungsgeschwindigkeit aufweist. Die Belichtungsdosis wird so gewählt, dass die gewünschte Strukturbreite im dünneren Top-Resist entsteht und diese als Maskierung dient. In der empfindlicheren unteren Schicht führt dieselbe Dosis zu einer Überbelichtung und damit zu einer Strukturverbreiterung in Substratrichtung. Die beiden Resistflanken entsprechen in diesem Fall zwei unterschiedlichen Äquenergiedichteflächen, wie in Abbildung 3.4 b) dargestellt. Ein am hiesigen Standort etabliertes Doppelschichtsystem ist 100...210 nm ARP610 als Bottom-Resist kombiniert mit 70...100 nm ARP671 als Top-Resist [66].

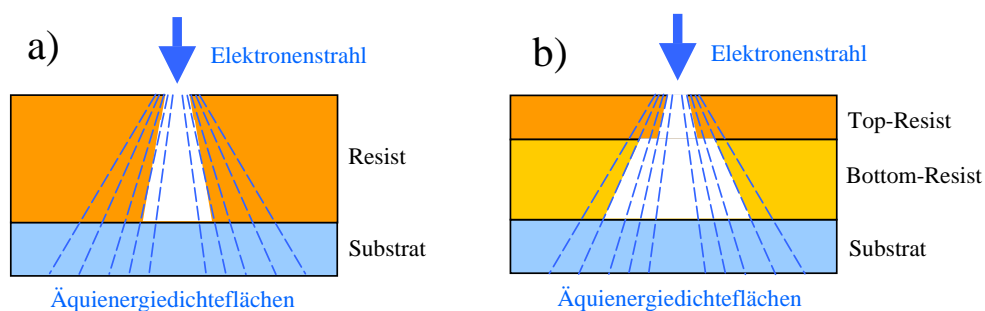


Abbildung 3.4: Zwei Möglichkeiten zum Einstellen des Hinterschnitts: a) Beim Einschicht-System durch Ausnutzung der sondennah im Resist emittierten Sekundärelektronen sowie bei hinreichender Resistdicke der sondenfern im Substrat rückgestreuten Elektronen. b) Durch ein Doppelschicht-System mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten.

3.2.2 Punktstrahlbelichtung

In Abbildung 3.5 ist der schematische Aufbau einer Punktstrahlbelichtungsanlage bestehend aus elektronenoptischer Säule und x-y-Tisch dargestellt. In der Säule werden freie Elektronen erzeugt, beschleunigt, zu einem Strahl geformt und auf die Probe fokussiert. Der Tisch trägt die Probe und kann relativ zum Elektronenstrahl mit hoher Genauigkeit positioniert werden. Zusätzlich existiert ein Austastsystem, welches den Strahl oberhalb der abbildenden Elektronenoptik ablenkt. Wird das Austastsystem abgeschaltet, kann der Strahl die Aperturblende passieren und das Objekt belichten. Die Beschleunigungsspannung E_0 bestimmt die kinetische Energie der Elektronen und damit Eindringtiefe und Streuverhalten in Resist und Substrat [67]. Durch die Stromdichte j und die Belichtungszeit t wird die Dosis $D=j \cdot t$, das heißt die pro Flächeneinheit eingebrachte Ladung gesteuert. Typische Dosiswerte liegen in Abhängigkeit von Resistempfindlichkeit und Strahlenergie bei $1 \dots 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Für eine reine Punktbelichtung, also die Bestrahlung eines Punktes mit dem Sondenstrom I_S für die Dauer t , kann eine Fläche nicht ohne weiteres definiert werden⁷. Man spricht in diesem Fall von einer lokal eingebrachten Punktladung $Q=I_S \cdot t$. Typische Sondenströme liegen im Pikoamperebereich.

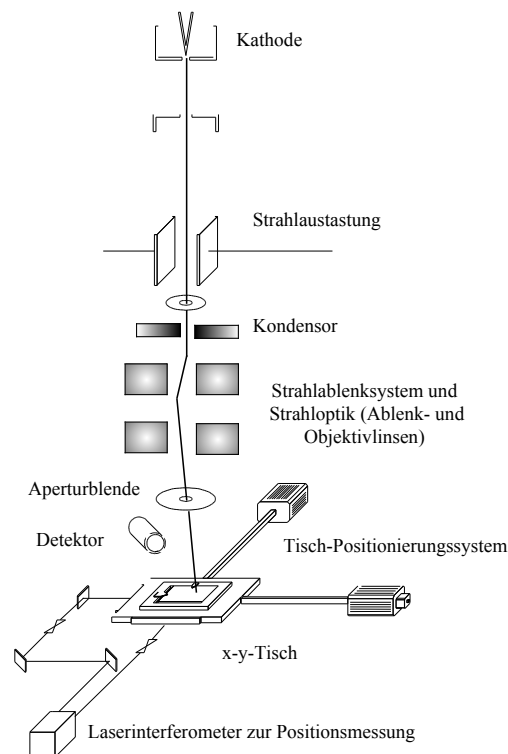


Abbildung 3.5: Schema einer Punktstrahlbelichtungsanlage.

Die elektronenoptische Steuerung der von der Quelle emittierten Elektronen erfolgt durch ein System von Blenden und elektromagnetischen Linsen. Dabei wird die nahezu punktförmige Quelle der Elektronen in die Objektebene abgebildet. Das Intensitätsprofil des Elektronenstrahls kann in guter Näherung durch eine Gaussverteilung beschrieben

⁷Auf einer endlich kleinen Fläche wird durch den Gauss-Sondenpot die Dosisverteilung definiert.

werden. Die Halbwertsbreite dieser Verteilung in der Objektebene wird als Sondendurchmesser S bezeichnet. Für Elektronenstrahlschreiber mit gaussförmiger Punktsonde gilt $S=1 \dots 20$ nm.

Für die vorliegende Arbeit stand die kommerzielle Belichtungsanlage *LION LV1*⁸ der Firma *Leica Microsystems Lithography GmbH Jena* zur Verfügung. Diese wird standardmäßig mit der Beschleunigungsspannung $E_0=20$ keV, einem Sondendurchmesser $S \approx 5$ nm und typischen Sondenstromwerten von $I_S=12 \dots 16$ pA betrieben. Zur Belichtung eines Feldes wird ein „Vector-Scan“-Verfahren eingesetzt, das heißt zu belichtende Bereiche werden direkt adressiert und dann zeilenweise abgerastert. Innerhalb eines solchen Bereiches wird der Strahl durch das elektromagnetische Mikroablenksystem gesteuert. Bei fester Tischposition kann somit ein Arbeitsfeld mit den Abmessungen $65 \mu\text{m} \times 65 \mu\text{m}$ erfasst werden. Ist die zu schreibende Struktur größer als der durch das Ablenkensystem zu realisierende Bereich, wird der x-y-Tisch bewegt und die nächste Position angefahren. Die notwendigen Positioniergenauigkeiten dieser „Stop and go“-Belichtungsstrategie werden durch das Tischpositionierungssystem mit interferometrischer Wegmessung erzielt. Auf diese Weise werden mehrere Arbeitsfelder aneinandergesetzt, ein als Stitching bezeichneter Vorgang [67].

Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, können schon geringste Abweichungen der Strukturbreite bei metallischen Nanopartikeln eine deutliche Veränderung ihrer optischen Funktion mit sich bringen. Dies kann im Belichtungsprozess durch Schwankungen der Belichtungs-dosis erfolgen. In der Belichtungs-dosis kann es bei längeren Belichtungszeiten am *LION LV1* ungewollte Änderungen geben, da der Sondenstrom des Elektronenstrahls über mehrere Stunden um einige Prozent driften kann. Solche Drifts bewirken eine Veränderung der Dosis und damit Variationen der Äquivalentdichteflächen. Resultierende Abweichungen der Strukturgröße liegen im Nanometerbereich und fallen bei herkömmlichen Anwendungen der Mikrooptik kaum ins Gewicht, können jedoch für plasmonische Resonanzstrukturen zu spürbaren Modifikationen der optischen Funktion führen. Die Größe der Sonde kann durch gute Justage und astigmatische Korrektur im Vorfeld ausreichend reproduziert werden. Während der Realisierungszeit der Diplomarbeit wies der Strahlfokus des *LION LV1* einen schwachen Astigmatismus auf, dessen Ursache nicht vollständig behoben werden konnte.

3.2.3 Wechselwirkung Elektronenstrahl-Materie

Beim Eindringen des fokussierten Elektronenstrahls in einen Festkörper werden die Primärelektronen an den Festkörperatomen gestreut, was Richtungsänderungen und einen Energieverlust zur Folge hat. In einem hinreichend dicken Streumedium verliert sich, begleitet von einer vollständigen Abbremsung der Elektronen, die ursprüngliche Anfangsorientierung gänzlich. Letztendlich entsteht ein Zustand nahezu richtungsisotroper, diffusionsartiger Ausbreitung der Elektronen im Festkörper. Das reale Wechselwirkungsvolumen hängt von der Primärenergie der Elektronen und der Ordnungszahl des Streumediums ab. Es kann vereinfacht durch die Überlagerung der Bahn des eindringenden Elektronenstrahls mit einer in der Tiefe des Festkörpers sitzenden, punktförmigen Emissionsquelle angesehen werden (Punktquellen-Diffusions-Modell [68]).

Bei Beschleunigungsenergien von $E_0 > 10$ keV dringen die Primärelektronen mehrere Mikrometer in den Festkörper ein und durchdringen den um Größenordnung dünneren Resist (< 500 nm). In diesem Fall wird der Hauptteil der Rückstreuelektronen vom gegenüber

⁸LION LV1 - Lithography System for Integrated Optics and Nanometric Structures - Low Voltage 1 kV

dem Resist dickeren und schwereren Substrat herrühren. Die sondenfern austretenden Rückstreuelektronen tragen ebenso wie der Primärstrahl und die sondennah erzeugten Sekundärelektronen zu den chemischen Veränderungen im Resist bei. Mit zunehmender Resistdicke wächst der Einfluss der Bremswirkung des Resistmaterials. Die integrale Belichtungswirkung wird analytisch als eine Überlagerung gewichteter Verteilungsbreiten der einzelnen Elektronen und Streuprozesse dargestellt und als Proximityfunktion bezeichnet. Man unterscheidet zwischen Intra- und Interproximity-Effekt [64, 69]. Letztgenannter spielt im Rahmen dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle, da er aufgrund der kleinen Periode der Partikel nur zu einem homogenen Dosisuntergrund und damit zu einer ebenso homogenen Größenänderung führt. Kurzreichende Streuantteile bewirken in erster Linie eine Verrundung der Strukturkanten.

3.2.4 Auflösungsbegrenzungen

Unter Auflösung sei hier die im Resist erzeugbare minimale Größe einer Einzelstruktur bezeichnet. Die Auflösungsbegrenzung der Elektronenstrahlolithographie liegt zunächst in der endlichen Geschwindigkeitsverteilungsbreite der beschleunigten Elektronen und im Sonden­durchmesser begründet. In der Praxis ist der Sonden­spot darüber hinaus durch elektronenoptische Abbildungsfehler verbreitert. Hinzu kommt eine nicht scharfe Verteilungsbreite der vorwärtsgestreuten Elektronen im Resist. Die Auflösungsgrenze in einem dünnen Resist (100 nm) ohne Substratunterlage wird durch die Ausdehnung der Elektronensonde und die Reichweite der um den Primärstrahl herum austretenden belichtungswirksamen Sekundärelektronen bestimmt [70]. Da minimal erreichbare Lateralabmessungen in der Größenordnung der Resistdicke liegen [64, 70], sind kleinste Strukturen demzufolge nur in dünnsten Resistschichten zu realisieren. Eine in [71] beschriebene, 8...10 nm breite, geliftete Metallstruktur stellt wohl die praktische Grenze realisierbarer Lift-Off-Strukturen dar.

In der Praxis erwiesen sich jedoch andere Aspekte als ausschlaggebend bezüglich der kleinsten erzielbaren Strukturabmessung: Probleme der Strahlfokussierung, zeitliche Drifts des Sondenstroms, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Substrat und Präparationslimitierungen des Resists. Bezogen auf den gesamten lithographischen Prozess trägt aber besonders die Übertragungstechnik der Resistmaske in die Funktionsschicht, also der Lift-Off oder Ätz-Schritt, wesentlich zur Auflösungs­begrenzung bei. Unterhalb einer kritischen Struktur­breite werden die Partikel infolge mangelnder Haftung beim Lift-Off ganz oder teilweise abgerissen. Bei Ätzprozessen treten unerwünschte Kantendefekte auf und vermindern die Struktur­treue.

3.3 Ionenstrahlätzen als subtraktives Verfahren

Nachdem eine Resistmaske für ein subtraktives Lithographieverfahren hergestellt wurde, muss die Maske durch Ätzen in die tiefer liegende Funktionsschicht übertragen werden. Eine Möglichkeit dazu stellen Ionenstrahlätzprozesse dar. Dies sind Strukturierungsverfahren, bei denen die Oberfläche eines Festkörpers durch Plasmateilchen angegriffen und abgetragen wird. Generell wird dabei zwischen Sputterätzen und reaktivem Ätzen unterschieden:

- Das Sputterätzen basiert auf physikalischem Ätzabtrag. Die Substratoberfläche ist hierbei dem Beschuss mit hochenergetischen Ionen beziehungsweise Atomen ausgesetzt. Diese lösen im Festkörper Stoßkaskaden als Folge des Impulsübertrags aus und schlagen somit Teilchen, die eine der Einstrahlrichtung entgegengesetzte Impulskomponente aufgeprägt bekommen, aus der Oberfläche heraus. Aus der Natur des Sputterätzens resultiert, dass grundsätzlich jedes Material abgetragen wird. Die Ätzraten sind spezifisch von den Bindungsverhältnissen des beteiligten Materials, von den Atomgewichten und vom Einfallswinkel des Ionenstrahls abhängig. Im allgemeinen weisen verschiedene Materialien nur geringe Unterschiede in der Ätzrate auf. Der als Maskierungsmaterial verwendete Resist ZEP520 muss daher eine entsprechende Mindestresistdicke im Vergleich zu der darunter liegenden Gold-Funktionsschicht haben. Zum anderen muss nach dem Durchätzen der Funktionsschicht ein möglichst exakter Ätzstop realisiert werden, um das Substrat nicht zu schädigen [72].
- Ein Spezialfall der vielfältigen reaktiven Ätzprozesse ist das reaktive Ionenätzen (RIE⁹). Dabei wird der physikalische Ätzabtrag zusätzlich durch chemische Reaktionen zwischen der Probe und dem Prozessgas unterstützt. Einerseits wird durch die Ausbildung eines Plasmas in einem Plattenkondensator ein Potentialunterschied erzeugt, der zur Ausbildung eines elektrischen Feldes führt. Geladene Partikel des Prozessgases werden in Richtung des auf der Kathode befindlichen Substrats beschleunigt. Auf der anderen Seite tragen reaktive Ionen und Radikale des Prozessgases zu einem chemischen, materialelektiven Abtrag der Substratoberfläche bei. Speziell für Resists auf Kohlenwasserstoffbasis eignet sich als Prozessgas Sauerstoff besonders gut, da das entstehende Sauerstoff-Plasma zu einer schnellen Oxidation des Resists führt, während Substratoberfläche und Edelmetall nur unmerklich angegriffen werden [72].

Zum Sputterätzen wurde vorrangig die Ionenstrahl-sputteranlage *Microfab 300* der Firma *Oxford Instruments Plasma Technology* verwendet. Darin werden Argonionen in einer Ionenquelle erzeugt und auf 400 eV beschleunigt. Zusätzlich werden aus einem Argonplasma Elektronen extrahiert und durch ein kleines Loch in der Entladungskammer in den Ionenstrahl diffundiert. Der somit teilneutralisierte, nahezu parallele Ar^+ -Ionenstrahl trifft in der evakuierten Bearbeitungskammer auf die gekühlte Probe und führt dort zum Materialabtrag.

Im Nanometerbereich erweisen sich Kanteneffekte der Resistmaske während des Sputterätzens als besonders kritisch. Herausgeschlagene Atome und Cluster können sich wieder an der Oberfläche und bevorzugt an den Seitenwänden der Strukturen anlagern (Redeposition). Durch chemische Reaktionen entstehen Mischschichten (z.B. Karbide) der ursprünglich beteiligten Materialien. Diese Redepositionswälle haben eine deutlich niedrigere Ätzrate und werden daher langsamer als ihre Umgebung abgebaut. Auch eine hohe thermische und ionische Belastung der Resistmaske kann diese unlöslich machen. Durch diese Effekte sinkt die lokale Ätzrate, und die ursprüngliche Strukturform wird verfälscht. Es ist naheliegend, Profildefekten dieser Natur durch eine Erhöhung der Resistdicke vorzubeugen. Allerdings muss dann ein Kompromiss im Hinblick auf die Höchstauflösung und minimale Strukturabmessungen eingegangen werden. Alternativ kann die Probe während

⁹RIE - Reactive Ion Etching

es Ätzprozesses zwischen 0° und 15° relativ zum Ionenstrahl gekippt und zeitgleich rotiert werden, um verfälschte Strukturformen zu korrigieren [73, 74].

Nach dem erfolgten Ätzen der Funktionsschicht müssen die noch verbliebenen Restschichten des Resists und die Redepositionswälle beseitigt werden (*Strippen*). Hierzu wurde die Anlage *RIE SI 591* der Firma *Sentech Instruments GmbH* verwendet. Jedoch erwiesen sich die Mischschichten als chemisch äußerst widerstandsfähig. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 3.6 machen deutlich, dass selbst steile und schmale Redepositionswälle auf der Oberfläche stehenblieben oder nur teilweise abrissen, wobei sie dann häufig an einer anderen Stelle liegenblieben.

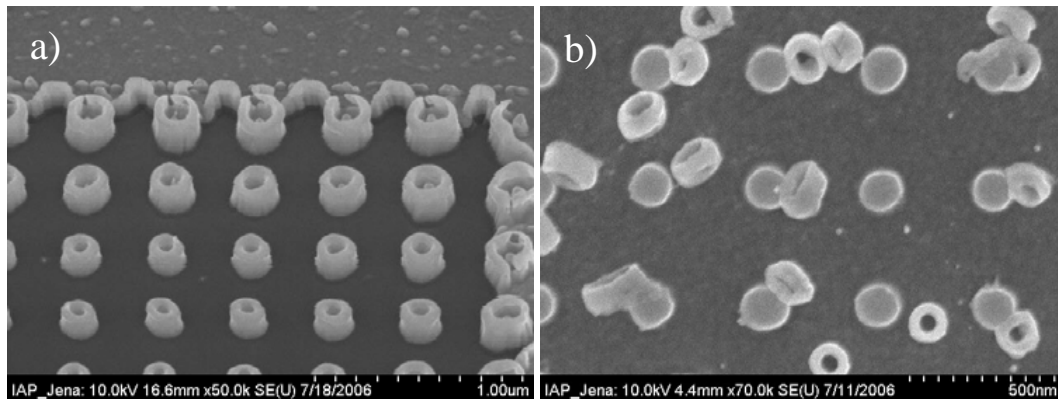


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen von geätzten Gold-Nanozylindern auf LiNbO_3 . Bei sehr kleinen Strukturen erweisen sich Strukturverfälschungen durch Redeposition und Ionenstrahlbelastung des Resists als problematisch: a) Stabile Kanten und Wälle. b) Verunreinigung der Oberfläche durch abgerissene und verbliebene Mischpartikel.

Die Kantenbeschichtung und die Stabilität der Mischschichten stellen zwei große Probleme beim Ionenstrahlätzen kleiner Strukturen dar. Im Nanostrukturierungsregime ist dies umso schwerwiegender, da die auftretenden Unregelmäßigkeiten in der Größenordnung der Nanostrukturen selber liegen. Damit wird die optische Funktionalität solcher Proben stark eingeschränkt (inhomogene Resonanzverbreiterung und -verschiebung). Hinzu kommt, dass für die angestrebten plasmonischen Resonanzstrukturen zusätzlich eine Halbierung der Strukturgröße notwendig wäre. Dabei sind weitere Schwierigkeiten bei der Herstellung zu erwarten. Aus diesen Gründen wurde auf eine Vertiefung der Probenherstellung mittels IBE nach wenigen Tests verzichtet und das Hauptaugenmerk auf die Lift-Off-Technik gelegt.

3.4 Lift-Off als additives Verfahren

3.4.1 Beschichtung

Nachdem eine wie in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Resistmaske hergestellt wurde, muss diese mit der eigentlichen Funktionsschicht aus Gold beschichtet werden. Dazu bieten sich unter anderem die Bedampfung und die Kathodenzerstäubung (SID¹⁰) an:

- Bei der Bedampfung erhalten einzelne Metallatome aufgrund der erhöhten Temperatur eine so hohe Geschwindigkeit, dass sie die Schmelze verlassen können und

¹⁰SID - Sputtering Ion Deposition

auf dem Substrat physikalisch abgeschieden werden. Das Hochvakuum im Rezipienten garantiert eine gegenüber dem Abstand Schmelze-Substrat sehr große mittlere freie Weglänge der Atome. Zur Bedampfung stand die Bedampfungsanlage *B55* der Firma *Hochvakuum Dresden* zur Verfügung. Vorteile dieser Anlage sind ein durch Blenden gerichteter, paralleler Strahl und die höhere Reinheit der Schicht im Vergleich zur SID. Die Schichtdicke konnte direkt während des Aufdampfens mit einer Schwingquartz-Methode kontrolliert werden.

- Bei der SID treffen beschleunigte Ionen auf das Beschichtungsmaterial - Target genannt - und schlagen dort aufgrund des hohen Impulseintrags Teilchen heraus, welche sich dann auf dem Substrat anlagern. SID konnte mit der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Anlage *Microfab 300* durchgeführt werden. Der Ar^+ -Ionenstrahl wird auf ein wassergekühltes Goldtarget gerichtet. Die abgetragenen Gold-Atome scheiden sich dann auf dem rotierenden Substrat ab. Gegenüber der Bedampfung ist jedoch die Abstrahlcharakteristik von ausgeprägt isotropem Charakter. Damit scheiden sich Metall-Cluster an einem hinterschnittenen Resist-Profil nicht nur direkt auf dem Substrat, sondern auch an den Innenseiten der Lochwände ab, was den folgenden Lift-Off-Schritt erschwert.

Bei beiden Anlagen war es möglich, direkt vor der Beschichtung die Oberfläche des Substrats selber für einige Sekunden anzuätzen (Ar^+ -IBE). Damit wird das Substrat „aufgeraut“ und die Haftfestigkeit der im folgenden deponierten Schicht deutlich verbessert [64].

3.4.2 Lift-Off-Schritt

Im eigentlichen Lift-Off-Schritt wird die Resistmaske inklusive der darauf lagernden Leitschicht abgelöst. Dazu wird die beschichtete Probe für mehrere Stunden in MIBK gelegt, um ein vollständiges Vordringen des Lösungsmittels in den Resist zu gewährleisten. Nach wenigen Minuten im gegebenenfalls erwärmten Ultraschallbad lösen sich die entwickelten Resistschichten ab. Abbildung 3.7 zeigt REM-Aufnahmen eines unterbrochenen Lift-Off-Prozesses. Das Ergebnis wird im Lichtmikroskop kontrolliert und wenn nötig der Schritt wiederholt, bis der Lift-Off zufriedenstellend ist. Es verbleibt die Gold-Funktionsstruktur auf dem Substrat.

Das Aufbringen des Funktionsmaterials auf die Resistmaske bringt häufig eine unerwünschte Beschichtung der Resistflanken mit sich. Das Resultat ist, dass die Strukturanten während des Lift-Off-Prozesses beschädigt und verformt werden können und dadurch die herzustellende Struktur beeinträchtigen oder gar komplett abreißen können. Gerade bei der Nanolithographie ist dies der kritischste Schritt des gesamten Herstellungsprozesses. In erster Konsequenz ist daher die Bedampfung der SID aufgrund ihrer gerichteteren Abstrahlcharakteristik als Beschichtungstechnik vorzuziehen. Zusätzlich müssen weitere Überlegungen zu Wechselwirkungen des Resists mit dem Beschichtungsmaterial angestellt werden.

Zwei-Schicht-Resist aus ARP610 und ARP671

Das in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Resistsystem hat sich aufgrund seiner hohen Empfindlichkeitsdifferenz zum Standard bei der Lift-Off-Strukturierung am Institut etabliert. Ein

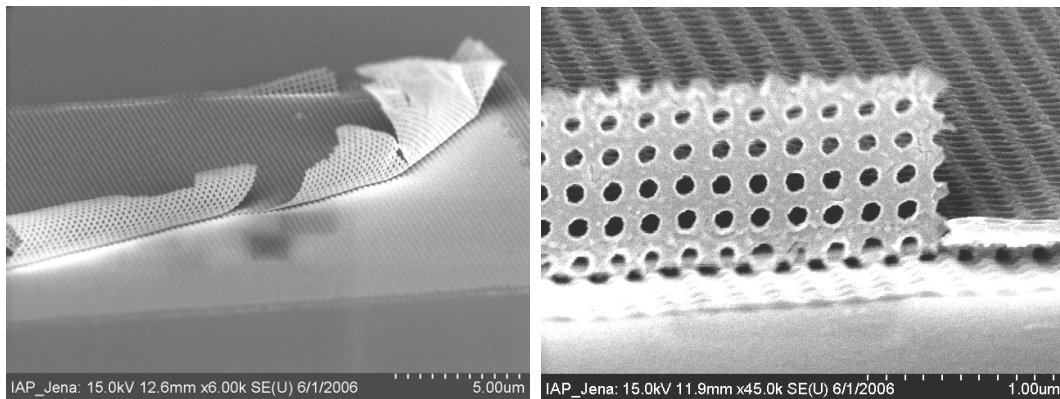


Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen einer unvollständig gelifteten Probe. Der Resist wird vom Lösungsmittel zersetzt. Ultraschallbehandlung der Probe erzeugt kleine Bläschen, die die nicht direkt auf der Struktur aufliegende Goldschicht absprengt oder abpellt. In diesem Falle sollte der Lift-Off-Schritt wiederholt werden, bis die gesamte Struktur freigelegt ist.

Dickenverhältnis von Top- zu Bottom-Resist < 1 erwies sich bei der Herstellung zweidimensionaler metallischer Mikrostrukturen als geeignet. In [64] werden die Parameter Resistdicke, Dickenverhältnis, Entwicklerkonzentration und Entwicklungszeit und ihr Einfluss auf Kontrast und Hinterschnitt untersucht. Ausgehend davon konnten in dieser Arbeit auch für Gold-Inseln mit Lateralabmessungen von circa 150 nm gute Ergebnisse erzielt werden (Abbildung 3.8).

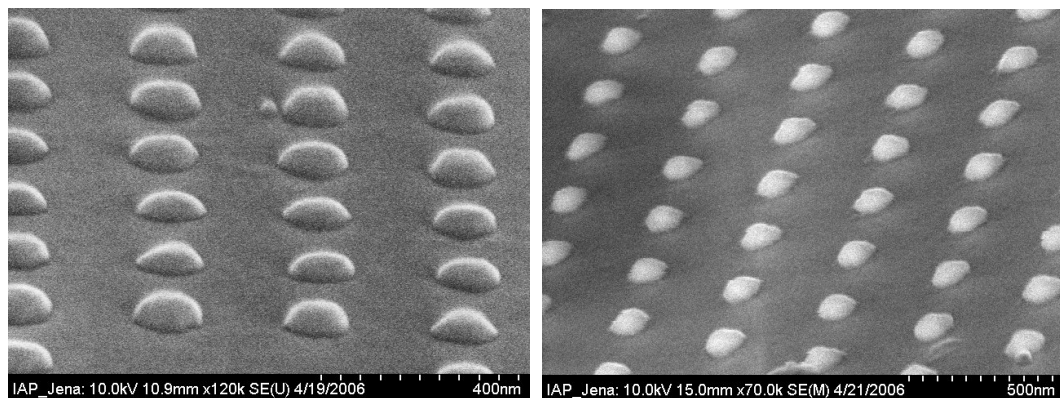


Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen von Gold-Nanostrukturen, die mit dem Zwei-Schicht-Resist-System (200 nm ARP610 und 70 nm ARP671) hergestellt wurden.

Um die minimalen Strukturabmessungen weiterhin zu verringern, wurde die Gesamtschichtdicke unter Beibehaltung des Dickenverhältnisses verkleinert. Damit geht jedoch graduell die Ausprägung des Hinterschnitts zurück und die Doppelschicht verliert ihre Funktion. Abweichend vom Modellbild in Abbildung 3.4 b) werden die Resistflanken nahezu senkrecht, und auch der Bottom-Resist fungiert als Maskierung. In diesem Fall kommt es beim Beschichtungsvorgang zum direkten Kontakt des Bottom-Resists mit den Partikeln der Funktionsschicht. Diese lagern sich auch bei senkrechter Beschichtung nicht nur auf dem Substrat, sondern auch an den Lochwänden ab. Da ARP610 ein PMMA-Copolymer ist, werden dabei durch chemische Reaktionen äußerst stabile Mischstoffe gebildet. Als

Folge davon bleiben die so entstandenen Kanten beim Lift-Off stehen oder brechen in unkontrollierbarer Weise ab (Abbildung 3.9). Dieses grundsätzliche Problem liess sich auch durch Variation der Beschichtungstechnik (Bedampfung oder SID), Verzicht auf den haftungsverbessernden Ar^+ -IBE-Schritt, Variation des Lösungsmittels (MIBK oder Aceton) oder Erwärmung des Lösungsmittels nicht zufriedenstellend lösen. Es verbleibt als Fazit, dass die Verwendung von ARP610 zum Lift-Off extrem kleiner Nanostrukturen ungeeignet ist.

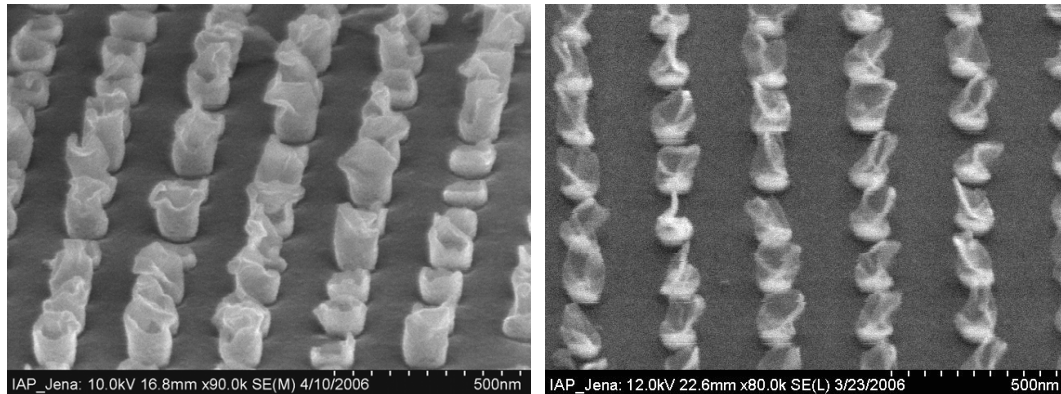


Abbildung 3.9: REM-Aufnahmen von Nanostrukturen, die aus dem Zwei-Schicht-Resistsystem geliftet wurden. Die Beschichtung der Resistflanken von ARP610 führt zu chemisch stabilen Kanten und Hauben, die beim Lift-Off nicht abgelöst werden können. Teilweise wird so ein Abbild der Resistflanken geschaffen.

Einschicht-Resist: ARP671

Wie in Abschnitt 3.2.1 begründet, erfordert ein aus einer Einzelschicht bestehender Resist zur Erzeugung eines hinterschnittenen Resistprofils eine effiziente Ausbeute an Rückstreu-elektronen. Diese spielen aber bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und 100 nm dünnem Resist faktisch keine Rolle, da ihr virtueller Entstehungsort einige Mikrometer tief im Substrat liegt. Für 100 nm ARP671 tragen in erster Linie Primärelektronen zur Belichtung bei, die Äquivalentdichteflächen und die daraus entwickelten Resistflanken sind nahezu senkrecht. Oberhalb einer minimalen Strukturweite von 50 nm konnten damit zufriedenstellende und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden (Abbildung 3.10). Als Resultat liegen somit die angestrebten Gold-Nanozylinder auf LiNbO_3 vor. Noch kleinere Nanostrukturen wiesen eine nicht ausreichende Haftfläche auf, um beim Lift-Off nicht mit abgerissen zu werden. Durch den Einsatz einer zusätzlichen, haftvermittelnden Schicht zwischen Substrat und Resist könnte prinzipiell die minimale Strukturgröße reduziert werden [16, 24]. Für die vorliegende Zielstellung wäre aber dadurch die optische Funktion des finalen Elements beeinträchtigt.

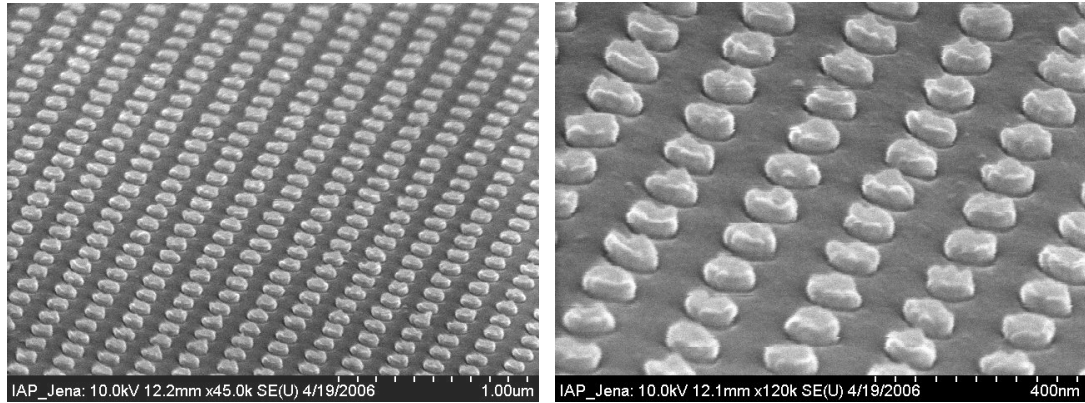


Abbildung 3.10: REM-Aufnahmen von Gold-Nanozylindern auf LiNbO_3 , die aus 100 nm ARP671 geliftet wurden.

3.5 Strukturgrößenmessung mit dem Rasterelektronenmikroskop

Zur Strukturgrößenmessung im Submikrometerbereich kommen abgesehen von optischer Nahfeldmessung [75, 76, 77] im Prinzip nur Atomkraftmikroskop (AFM¹¹) [45, 77, 78] und REM in Frage. Dabei zeigte sich, dass geeignete AFM-Aufnahmen von LiNbO_3 -Proben quasi nicht möglich sind, da aufgrund der Piezoelektrizität starke Aufladungseffekte zum Driften der Nadel und schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis führen. Für sämtliche Aufnahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher das REM *S-4800* der Firma *Hitachi* genutzt. Die Elektronenquelle nutzt die kalte Feldemission und gestattet die freie Wahl der Beschleunigungsspannung im Bereich 1...30 kV und des Sondenstromes im Bereich 1...20 μA . Durch eine Verringerung dieser beiden Parameter können Energieeintrag und Ladungsinjektion und somit die Aufladung von dielektrischen Proben minimiert werden.

Qualitative Aussagen über die Feinheiten der Nanostrukturen, wie Kantensteilheit und 3D-Topologie, können aus REM-Aufnahmen bei hohen Kippwinkeln (50...70°) gewonnen werden. Zur Messung der Lateralabmessungen hingegen müssen alle Aufnahmen bei ungekippter Probe realisiert werden. Mit Hilfe des Grafikprogramms *KS300* der Firma *Carl Zeiss Vision* wurde ein Messmakro erstellt, welches eine automatisierte Kantendetektion und Strukturbreitenmessung durchführt. Dazu wurden REM-Aufnahmen bei einer konstanten Vergrößerung (30 000-fach) und mit gutem Kontrastverhältnis benötigt. Die Wahl der Vergrößerung ist Kompromiss zwischen Höchstauflösung und ausreichender Anzahl der Einzelstrukturen, um einen statistisch aussagekräftigen Mittelwert zu gewährleisten. Abbildung 3.11 veranschaulicht exemplarisch zwei typische REM-Bilder, wie sie zur grafischen Auswertung verwendet wurden.

Für zylindrische Nanostrukturen mit elliptischem Querschnitt wurden folgende Größen bestimmt: Länge der Hauptachsen, Kippung der Ellipsenachse zum Koordinatensystem der Gitterperiode, Fläche, Achsenverhältnis und Durchmesser des flächengleichen Kreises. Die Zylinderhöhe konnte im REM nicht bestimmt werden. Hierzu wurde die Schichtdicke stichprobenartig an einer Teststruktur auf derselben Probe mit dem Tastschnittverfahren kontrolliert [70]. Dabei konnte die gute Übereinstimmung mit der bei der Beschichtung

¹¹AFM - Atomic Force Microscope

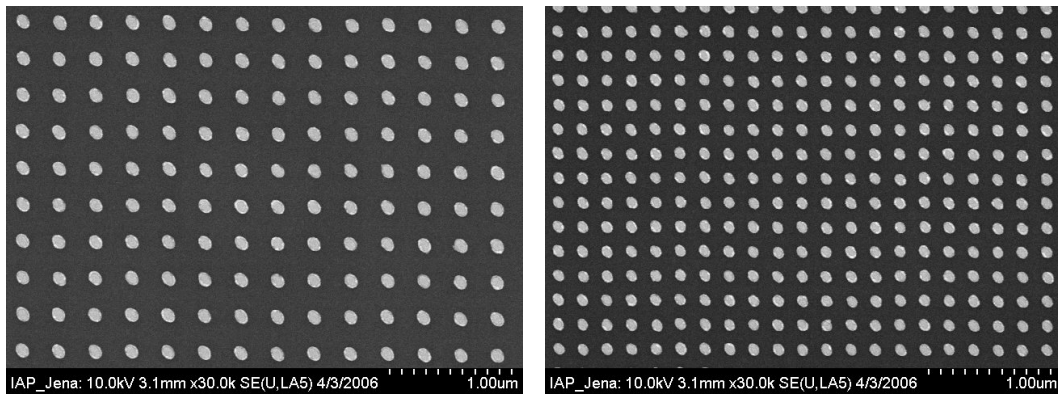


Abbildung 3.11: REM-Aufnahmen zylindrischer Nanopartikel bei 30 000-facher Vergrößerung.

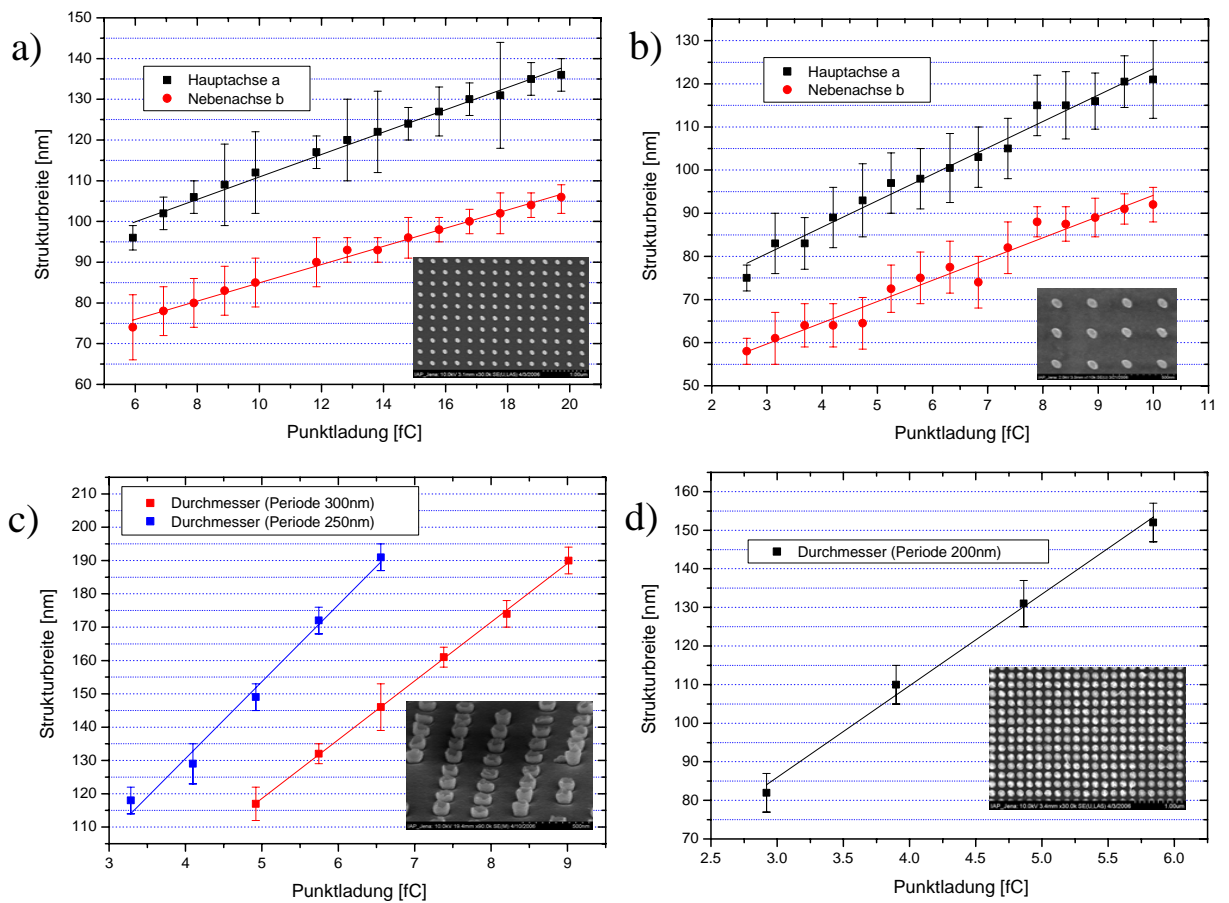


Abbildung 3.12: Strukturweiten gelifteter Gold-Zylinder auf LiNbO_3 in Abhängigkeit von der eingebrachten Punktladung. Bezüglich Resist, Entwicklung und Beschichtung wurden folgende Herstellungsparameter angewandt: a) Resist 100 nm ARP671, Periode 300 nm, Entwicklung 60 sec MIBK(1:3), 25 nm SID. b) 100 nm ARP671, Periode 300 nm, 60 sec MIBK(1:3), 19 nm Bedampfung. c) 70 nm ARP671 und 200 nm ARP610, Periode 250 und 300 nm, 60 sec MIBK(1:1), 25 nm SID. d) 70 nm ARP671 und 200 nm ARP610, Periode 200 nm, 60 sec MIBK(1:1), 25 nm SID.

gewählten Schichtdicke bestätigt werden.

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt wurde, determiniert die Strukturgröße eines Gold-Nanopartikels bei unveränderter Geometrie seine optischen Eigenschaften. Daher ist es nötig, den Einfluss der Herstellungsparameter und deren Toleranzen genau zu kennen. Zu diesem Zweck wurden für verschiedene Prozessführungen jeweils mehrere $50\ \mu\text{m}$ große Quadrate nanostrukturiert, die sich einzig durch die in den Resist eingebrachte Punktladung unterschieden. In Abbildung 3.12 sind für vier unterschiedliche Prozessführungen die Strukturbreiten in Abhängigkeit von der jeweils eingebrachten Punktladung aufgetragen. Auf allen Proben befinden sich Gold-Nanozylinder auf LiNbO_3 , die mittels Lift-Off hergestellt wurden. Variiert wurden die Herstellungsparameter Resisttyp, Periode der Punktbelichtung, Entwicklerzusammensetzung und Beschichtung. Für Zylinder mit elliptischem Querschnitt wurden die Längen beider Hauptachsen und für annähernd kreisrunde Teilchen der Durchmesser aufgenommen. Es zeigt sich für alle Herstellungsparameter im Variationsbereich eine nahezu lineare Abhängigkeit der Strukturbreite von der Punktladung. Ebenso kann für jede Prozessführung eine minimale Strukturbreite angegeben werden, unterhalb derer entweder der Resist nicht vollständig durchentwickelt wurde oder die Partikel beim Lift-Off abrissen. Nach oben hin sind die Strukturbreiten prinzipiell nur durch die Gitterperiode eingeschränkt. Zusammen mit den Simulationsrechnungen ist es mit diesen Ergebnissen nun möglich, eine Probe mit spezifischer optischer Funktion herzustellen.

3.6 Optimierte Probenherstellung

Die vorangegangenen Abschnitte dienen dem Ziel, einen Herstellungsprozess für ein Nanosystem bestehend aus Gold-Nanozylindern auf einem LiNbO_3 -Substrat zu finden und diesen zu optimieren. Zwei Aspekte standen dabei im Vordergrund: Die Achsenlänge der Zylinder sollte im Bereich von $100\ \text{nm}$ liegen, um ein plasmonisches Resonanzmaximum bei $\lambda=800\ \text{nm}$ zu erzeugen und damit eine zur Verfügung stehende Laserwellenlänge resonant zu absorbieren. Außerdem sollte die Gold-Nanostruktur ohne haftvermittelnde Zwischenschicht auf dem LiNbO_3 -Kristall aufgebracht werden, um den Wechselwirkungsquerschnitt bei elektromagnetischer Anregung zu maximieren. Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Abschnitte wurde die für optische Messungen verwendete Probe mit folgendem Prozess hergestellt:

Ein einseitig polierter 3-Zoll- LiNbO_3 -Wafer (z-cut, Firma *Crystal Technology*) wurde auch rückseitig poliert und in $15 \times 15\ \text{mm}$ große, quadratische Stücke zersägt. Nach der Reinigung erfolgte die Beschichtung der betreffenden Probe mit $100\ \text{nm}$ ARP671. Das Tempern des Lacks fand auf der Hotplate bei $180^\circ\ \text{C}$ über eine Stunde statt. Daraufhin wurde eine circa $5\ \text{nm}$ dicke Leitschicht aus Gold aufgedampft und die Probe in der Punktstrahlbelichtungsanlage *LION LV1* bei $E_0=20\ \text{kV}$ belichtet. Durch Stitching entstanden zwei $1 \times 1\ \text{mm}^2$ große Felder. Im 2D-Gitter der Periode von $300\ \text{nm}$ wurde jeder Punkt im ersten Feld für die Zeitdauer von $t=0,528\ \text{ms}$ und im zweiten Feld für $t=0,929\ \text{ms}$ belichtet. Über die gesamte Belichtungszeit schwankte der Sondenstrom I_S zwischen $13,4\ \text{pA}$ und $13,7\ \text{pA}$. Die resultierenden lokal eingebrachten Punktladungen betragen im Mittel $Q=I_S \cdot t=7,3\ \text{fC}$ im ersten und $Q=I_S \cdot t=12,4\ \text{fC}$ im zweiten Feld. Zusätzlich wurden die Felder in großem Abstand von Justiergittern flankiert, um das Auffinden der Struktur und die Justage im Experiment zu erleichtern. Daraufhin wurde die Goldschicht naßchemisch abgelöst und der Resist in MIBK(1:3) für $60\ \text{Sekunden}$ entwickelt. Die entwickelten Löcher

waren nicht kreisrund, sondern aufgrund des schwach astigmatischen Strahlfokus leicht elliptisch verzerrt. Der Gold-Bedampfung ging eine 15-sekündige Ar^+ -IBE-Sequenz voraus. Der Lift-Off der Probe erfolgte Ultraschall-unterstützt in MIBK. Abbildung 3.13 zeigt REM-Aufnahmen der finalen Strukturen.

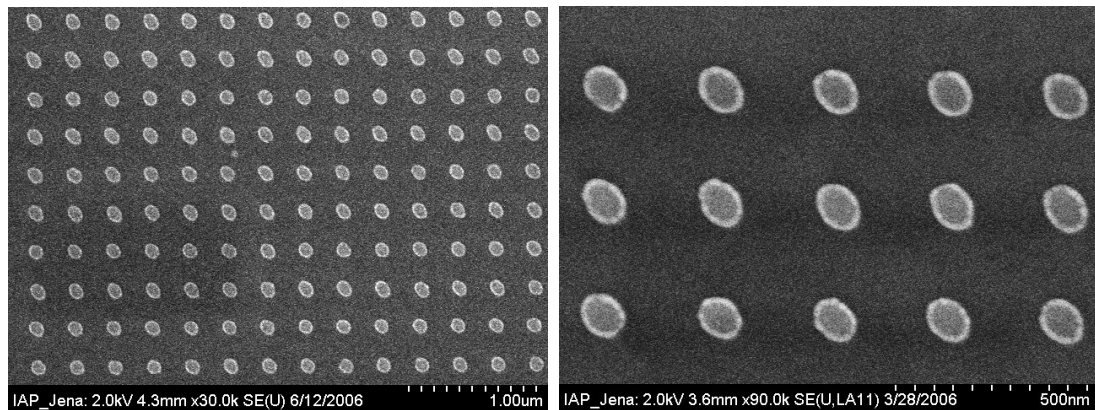


Abbildung 3.13: REM-Aufnahmen von Ausschnitten des zweiten Feldes der Referenzprobe.

Diese weisen eine zylindrische Form und eine leichte Überhöhung der Kanten auf, was an den weißen Rändern der Strukturen in Abbildung 3.13 zu erkennen ist. Der Winkel der Ellipsenhauptachse zum Koordinatensystem des Gitters beträgt annähernd 45° , die mittlere Länge der Achsen im ersten Feld 91 beziehungsweise 120 nm, im zweiten Feld 109 beziehungsweise 139 nm. Nach einer Endreinigung konnte die Probe dann zu spektralen Messungen verwendet werden. In deren Verlauf wurden die Nanozylinder fortlaufend mit dem REM auf mögliche Strukturveränderungen untersucht.

Kapitel 4

Lineare Untersuchungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die beiden Felder der hergestellten Referenzprobe strukturell charakterisiert. Darauf aufbauend behandelt dieses Kapitel ihre linearen optischen Eigenschaften. Zu diesem Zweck werden Transmissionsmessungen mit einer Breitbandquelle durchgeführt. Im folgenden sind zunächst der experimentelle Aufbau und die Messvorschrift beschrieben. Die Messergebnisse werden vorgestellt und mit Simulationsrechnungen verglichen. Hieraus folgt eine kurze Diskussion der Polarisationsabhängigkeit und des auftretenden Linienverbreiterungsmechanismus. Daraufhin werden spektrale Veränderungen bei einer Verkippung der Probe gegen den einfallenden Strahl aufgezeigt und der Einfluss des Substrats auf die Resonanzposition qualitativ diskutiert.

4.1 Messaufbau

Die Bestimmung der Transmissivität der Proben erfolgte mit dem in Abbildung 4.1 dargestellten Aufbau. Die thermische Quelle mit Faserausgang erzeugte ein breitbandiges Spektrum vom Sichtbaren (VIS) bis ins nahe Infrarot (NIR). Ein Glan-Taylor-Polarisator legte die einfallende Polarisationsrichtung fest. Das Auslöschungsverhältnis betrug $1:10^6$. Dabei wurde die Polarisationsrichtung jeweils in Richtung der anzuregenden Teilchenachse gelegt. Die Fokussierung des Strahls auf einen Durchmesser von circa $60 \mu\text{m}$ erfolgte durch eine Linse mit einer Brennweite von 50 mm . Die Probe war drehbar auf einem 3D-Positioniersystem befestigt. Das transmittierte Spektrum wurde mit einem $25\times$ -Mikroskopobjektiv in eine Breitbandfaser eingekoppelt und durch einen der beiden Detektoren erfasst. Zur Detektion standen ein *OSA*¹ *86142B* der Firma *Agilent* für den NIR-Bereich (Auflösung $\Delta\lambda=0.05 \text{ nm}$) und ein *Spectrometer USB2000* der Firma *Ocean Optics* für den VIS-Bereich ($\Delta\lambda=0.35 \text{ nm}$) zur Verfügung.

Die beiden Detektoren gestatten die Messung der Transmission T in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ für den jeweils erfassbaren Spektralbereich. Zur Referenz wurde auf einer unstrukturierten Stelle der Probe die Transmission für alle Komponenten im Messaufbau bis auf die Nanopartikel gemessen. Diese Messgröße wird mit T_0 bezeichnet. Aus diesen Daten konnte die Extinktion ϵ nach

$$\epsilon = -\log_{10} \frac{T}{T_0} \quad (4.1)$$

¹OSA - Optical Spectrum Analyzer

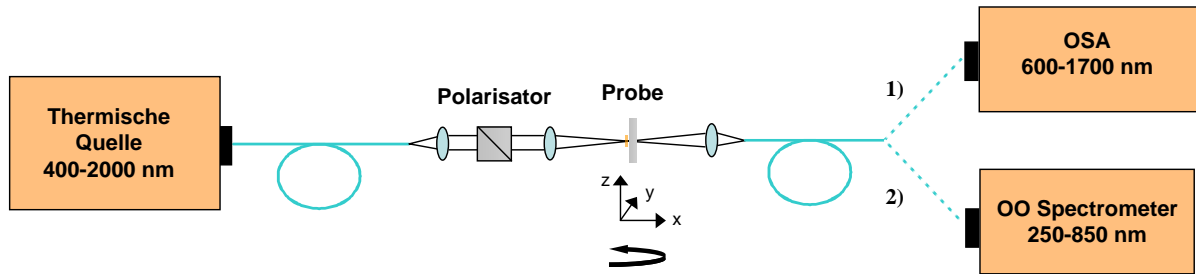


Abbildung 4.1: Messaufbau für Transmissionsmessungen.

berechnet werden. Zur quantitativen Auswertung wurde jedes Extinktionsspektrum durch einen Gauss-Fit approximiert. Daraus konnten Position, Halbwertsbreite (FWHM) und Maximum der Resonanz quantitativ bestimmt werden.

4.2 Plasmonenresonanz und Polarisation

Abbildung 4.2 illustriert die Extinktionsspektren beider Felder der im Abschnitt 3.6 beschriebenen Probe. Die Polarisation des einfallenden Lichts wurde jeweils entlang der langen oder kurzen Ellipsenachse eingestellt. Abhängig davon werden unterschiedliche Plasmonenmoden angeregt. Die jeweils angeregte plasmonische Mode determiniert das Spektrum. Für die Partikelachsen der Längen 91, 109, 120 und 139 nm wurden die Extinktionsmaxima $\lambda_{\text{res}}=702, 740, 797$ und 853 nm bestimmt. Die Resonanzlage ist in diesem Spektralbereich in erster Näherung linear vom Partikeldurchmesser abhängig, wobei eine Verlängerung der angeregten Achse um 10 nm eine Resonanzverschiebung in den langwelligen Bereich um circa (32 ± 3) nm zur Folge hat. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Veröffentlichungen jüngerer Datums [52, 79, 80]. Wird die Polarisationsrichtung im Aufbau kontinuierlich variiert, so lassen sich für die elliptischen Partikel die beiden Hauptresonanzen graduell anregen. Die beiden Transmissionminima schwellen auf und ab. Damit zeigen die hergestellten Strukturen die Eigenschaft eines spektral selektiven Polarisators.

Zum Vergleich wurden die Extinktionsspektren der Probe mit der Fourier-Entwicklungsmethode (FMM²) auf der Basis der gemessenen Strukturgrößen simuliert und die Ergebnisse als Punkt-Kurven ebenfalls in Abbildung 4.2 eingetragen. Details zur Methode finden sich in [81, 82]. Grundsätzlich stimmen Resonanzlage und -breite gut überein. Für die geringen Abweichungen gibt es verschiedene Ursachen. In erster Linie ist die Strukturgrößenmessung (Achsenlänge und Zylinderhöhe) selber fehlerbehaftet. Bereits Abweichungen von der tatsächlichen Strukturgröße im Nanometerbereich resultieren in einer Verschiebung der stark geometrieabhängigen Plasmonenresonanz.

Eine zweite Ursache der Diskrepanzen zwischen Experiment und Simulation liegt in einer Limitierung der numerischen Methode. Zur Begrenzung der Rechenzeit verwendet man in der FMM-Simulation eine nicht unendlich hohe Anzahl von Fourierkoeffizienten. Bei 10...17 Ordnungen kann für das vorliegende System ein Ergebnis mit einem noch vertretbaren Rechenaufwand realisiert werden. Es zeigt sich, dass bei einer zu geringen Anzahl berechneter Ordnungen zusätzliche Senken und Oszillationen im Spektrum auftreten. Ein Beispiel dafür ist die „Nebenresonanz“ der orangenen, gepunkteten Linie bei

²FMM - Fourier Modal Method

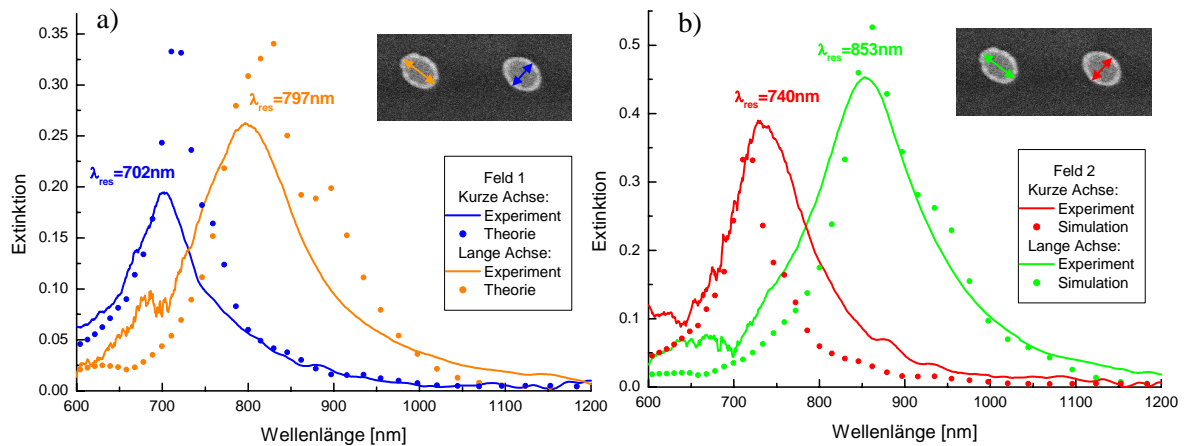


Abbildung 4.2: Vergleich von Experiment und Simulationsrechnung für die Extinktionsspektren von a) Feld 1 und b) Feld 2. Während durchgezogene Linien die gemessenen Kurven zeigen, stellen die Punkte die Ergebnisse der FMM dar.

900 nm in Abbildung 4.2 a). Weitere Rechnungen haben gezeigt, dass bei einer höheren Anzahl verwendeter Ordnungen alle Nebensenken und -oszillationen verschwinden [83].

4.3 Inhomogene Linienverbreiterung

Die bedeutendsten Unterschiede zwischen den experimentell und theoretisch ermittelten Spektren in Abbildung 4.2 sind die verbreiterten Linien der gemessenen Resonanzen. Diese Differenzen liegen in der Natur der Nanopartikel selber begründet. Während mit der FMM perfekte Strukturen simuliert werden, treten am realen Element neben Abweichungen vom idealen Zylinder darüber hinaus Oberflächenrauigkeiten und geringe Formvariationen von Teilchen zu Teilchen auf. Diese dem Herstellungsprozess geschuldeten, unvermeidbaren Unregelmäßigkeiten führen zu einer nicht-scharfen Verteilung der Plasmonenresonanz und im Resultat zu einer inhomogenen Verbreiterung des Extinktionsspektrums. Es ist sehr schwierig, strukturelle Heterogenitäten dieser Natur numerisch zu erfassen.

Zur Illustration des Einflusses einer stark heterogenen Strukturform wurde zusätzlich eine Probe spektral vermessen, deren REM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 wiedergegeben sind. Während die Größenordnung ihrer Nanopartikel grundsätzlich mit dem ersten Feld der Referenzprobe übereinstimmte, wurden die Strukturkanten während des Lift-Off-Schritts beschädigt. Infolge von Oberflächen- und Strukturdifferenzen variieren daher die im einzelnen angeregten Plasmonenmoden von Teilchen zu Teilchen. Im speziellen führen Kanten zu einer lokalen Konzentration von Polarisationsladungen und lokalen Maxima der elektrischen Felder. Bei Mittelung über ein solch heterogenes Ensemble wird in einer spektralen Messung dann die Einhüllende aller angeregten Plasmonenmoden erfasst. Wie aus Abbildung 4.4 deutlich wird, führen die Deformationen und Oberflächenrauigkeiten durch inhomogene Linienverbreiterung annähernd zu einer Verdopplung der Resonanzbreite gegenüber der in Abbildung 4.2 vermessenen Probe.

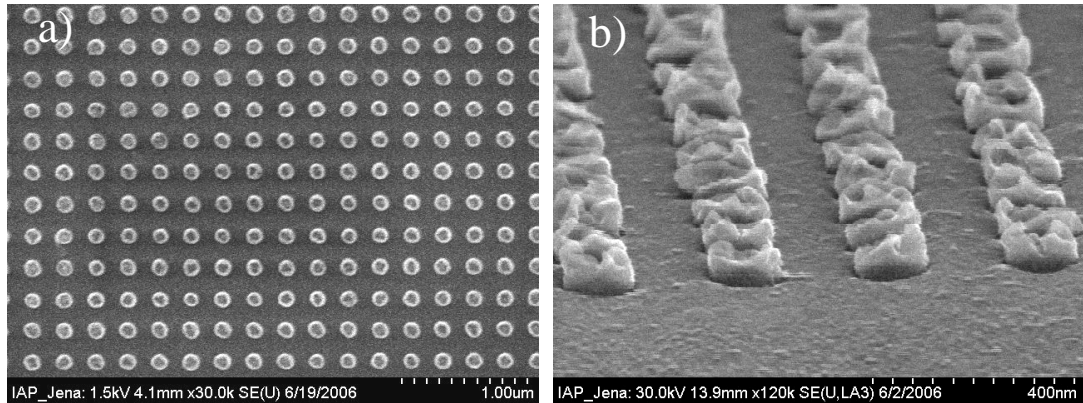


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von Nanozylindern, deren Kanten bei der Herstellung beschädigt wurden und die daher eine heterogene Formverteilung der Einzelstrukturen aufwies. a) Senkrechte Aufnahme. b) Aufnahme bei Kippung der Probe um 65° .

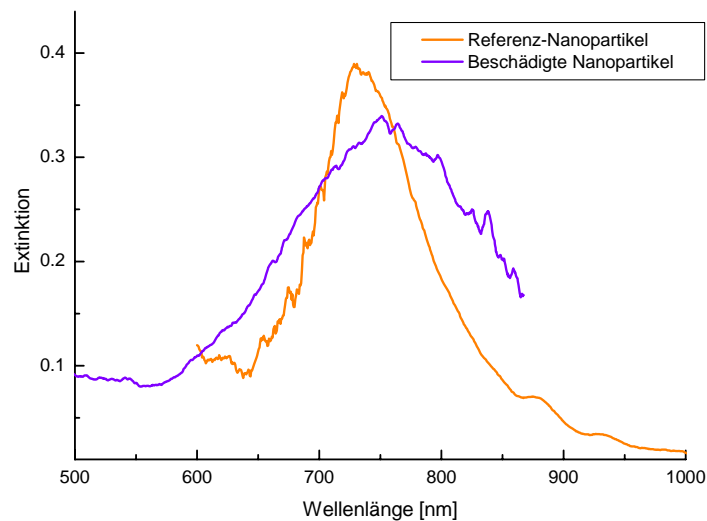


Abbildung 4.4: Vergleich der Extinktionsspektren der Referenz- mit den beim Lift-Off beschädigten Nanopartikel. Heterogene Einzelstrukturen führen zu einer inhomogenen Linienverbreiterung der Plasmonenresonanz. Beide Messungen wurden mit unterschiedlichen Detektoren aufgrund ihrer wechselnden Verfügbarkeit durchgeführt. Daraus resultieren die jeweiligen Begrenzungen des detektierten Spektralbereichs.

4.4 Verkippung der Probe

Um weitere Einblicke in die Natur der plasmonischen Anregung zu erhalten, wurden die Extinktionsspektren des zweiten Feldes bei einer Verkippung der Probe gegen den einfallenden Parallelstrahl gemessen. Als Einfallswinkel war der Winkel zwischen Substratoberfläche und Strahlrichtung definiert. Somit entsprachen 90° einem senkrechten Einfall wie bei der in Abbildung 4.2 b) gezeigten Messung. Die Polarisation wurde wieder jeweils entlang der langen und der kurzen Partikelachse gewählt. Abbildung 4.5 illustriert die Lage des Resonanzmaximums in Abhängigkeit vom Kippwinkel der Probe.

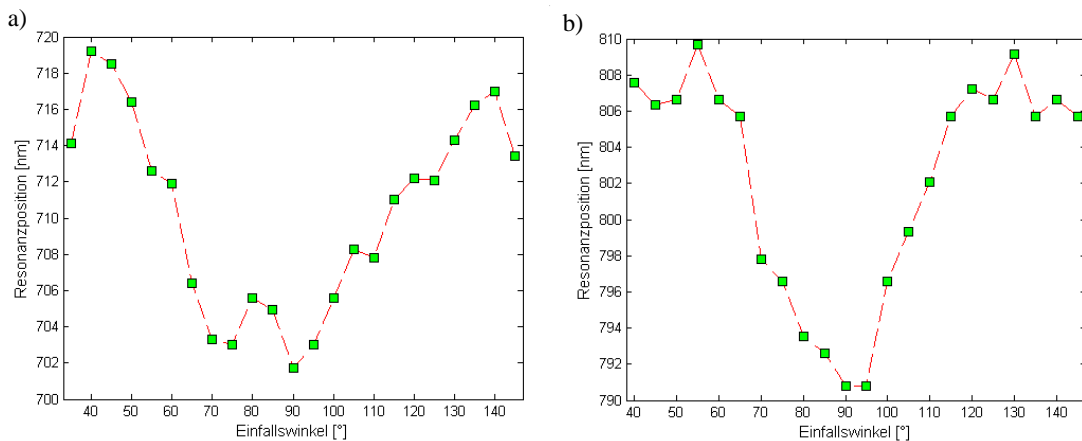


Abbildung 4.5: Verschiebung des Resonanzmaximums des zweiten Feldes bei Verkippung der Probe. Anregung der a) kurzen und b) langen Partikelachse.

Demnach verschiebt sich die fundamentale Plasmonenresonanz bei einer Erhöhung des Kippwinkels vom Minimum bei senkrechtem Einfall (90°) symmetrisch nach beiden Seiten hin zu höheren Wellenlängen. Durch die Verkippung verlängert sich die vom elektrischen Feld durchdrungene effektive Partikelachse leicht, und die mittlere freie Weglänge der schwingenden Leitungselektronen wird erhöht. Unter diesen veränderten Anregungsbedingungen wird ein anderes Modenspektrum angeregt, als es bei senkrechter Bestrahlung der Fall ist. Die langwelligste relative Verschiebung von $+20$ nm wird bei 45° beziehungsweise 135° erreicht. Für noch größere Kippwinkel ist zu erwarten, dass sich der Effekt rückläufig verhält, da die effektive Achsenlänge dann wieder verkürzt wird. Dies ist Abbildung 4.5 nur andeutungsweise entnehmbar. Infolge einer Schattenwirkung des Probenhalters im Versuchsaufbau konnten Winkel $<35^\circ$ beziehungsweise $>145^\circ$ nicht vermessen werden.

Neben der Rotverschiebung der Resonanzlage kommt es bei der Verkippung auch zu einer deutlichen Resonanzverbreiterung (Abbildung 4.6). Die Halbwertsbreite verdoppelt sich für große Kippwinkel von $50 \dots 60$ nm auf $90 \dots 105$ nm. Ursache ist die Anregung einer größeren Anzahl plasmonischer Moden mit der graduellen Verkippung der Nanozyylinder. Die Mittelung über alle angeregten Moden führt zu einer verbreiterten Plasmonenresonanz. Erwartungsgemäß sinkt mit dieser Resonanzverbreiterung der Absolutwert des Extinktionsmaximums, wie aus Abbildung 4.7 deutlich wird.

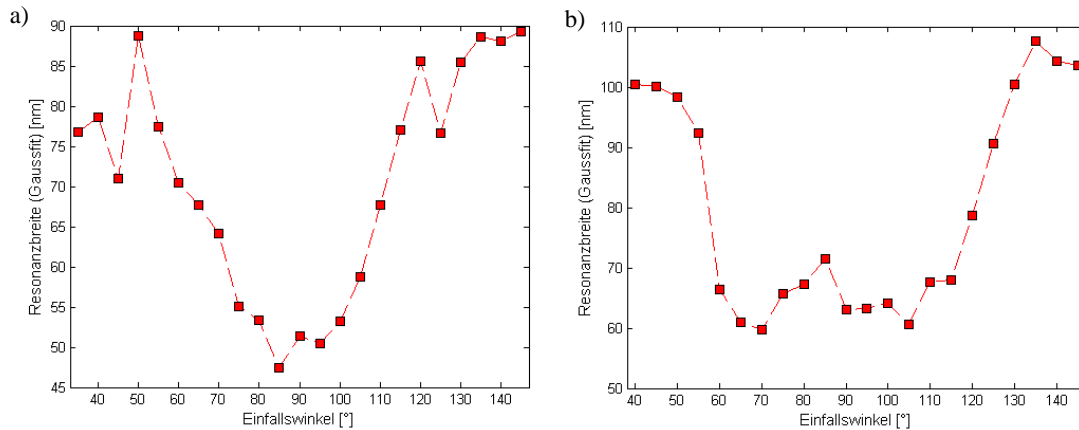


Abbildung 4.6: Verbreiterung der Resonanz bei Verkippung der Probe. Anregung der a) kurzen und b) langen Partikelachse.

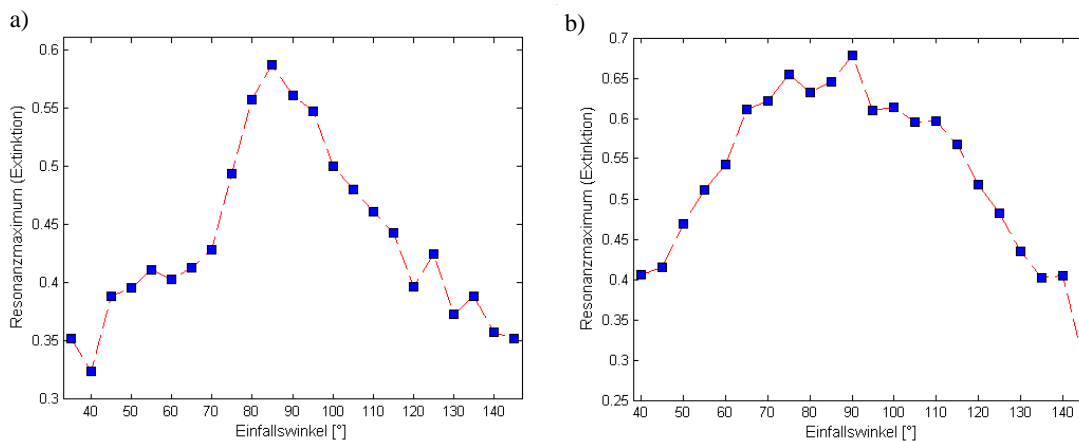


Abbildung 4.7: Verringerung der maximalen Extinktion bei Verkippung der Probe. Anregung der a) kurzen und b) langen Partikelachse.

4.5 Einfluss des Substrats

Im folgenden soll noch die Frage nach dem lokalen Einfluss des Substrats anhand der vorliegenden Probe diskutiert werden. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert ist, wird mit steigendem Brechungsindex des Umgebungsmediums die plasmonische Resonanz zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Im Fall eines auf einem Substrat liegenden Nanozylinder kann dessen Umgebung in erster Näherung gedanklich in zwei Halbräume zerlegt werden. Im oberen Halbraum befindet sich Luft ($n=1$) und im unteren das Substrat LiNbO_3 ($n=2,2$). Eine mögliche Modellvorstellung ist, dass jeweils an Ober- und Unterkante des Zylinders eine lokalisierte Plasmonenmode existiert. Die im unteren Halbraum lokalisierte Mode steht dann in direktem Kontakt mit dem hochbrechenden Substrat und erfährt demnach gegenüber der Mode des oberen Halbraums eine Spektralverschiebung in den langwelligen Bereich. Durch den inhomogenen Linienverbreiterungsmechanismus würden diese beiden Moden in einem experimentell ermittelten Spektrum verschmelzen.

Diese Modellvorstellung kann zumindest an der vorliegenden Probe widerlegt werden.

Die Ursache liegt in diesem Fall in der geringen Höhe der Nanozyylinder (25 nm). Betrachtet man die spektrale Antwort im Fernfeld durch FMM-Simulationen mit einer hohen Anzahl an Fourierordnungen, so zeigt sich eine Schärfung des Spektrums auf nur eine zentrale Resonanz. Eine parametrische Variation des Brechungsindex des Substrats führt zu einer ganzheitlichen Verschiebung dieses Peaks ohne Aufspaltungen [83]. Zusätzlich wurden zur Nahfeldanalyse FDTD-Simulationen durchgeführt. In zwei Rechnungen wurde dabei die Umgebung eines Partikels erstens durch die Unterteilung in zwei Halbräume und zweitens durch ein homogenes, effektives Umgebungsmedium der Brechzahl $n=1,6$ beschrieben. Beide Ansätze führen zu nahezu identischen spektralen Resultaten [84]. Das im Partikel angeregte Plasmon erfährt somit in erster Näherung einen effektiven Umgebungsindex und spaltet nicht in einen Beitrag auf, der an Ober- und Unterkante lokalisiert ist.

Zum Vergleich wurde die Extinktion der Probe bei senkrechter Beleuchtung von der Substratrückseite gemessen. Dadurch wird das Überlappungsvolumen der elektrischen Felder mit den Nanozyindern verändert. Die Ergebnisse der Messung sind jedoch mit denen der Abbildung 4.2 nahezu identisch. Es erfolgt auf diese Weise keine selektive Anregung eines Beitrags der Grenzfläche Substrat-Nanozyylinder, wie man andernfalls aus einer Rotverschiebung der Resonanzmaxima hätte schließen können.

Kapitel 5

Thermische Dynamik und Effekte

Während die im vorherigen Kapitel vorgestellten linearen Messungen bei geringen Anregungsintensitäten stattfanden, ist zur Untersuchung von nichtlinearen Effekten eine Erhöhung der Intensität notwendig. Die Anregung von Plasmonen in metallischen Nanopartikeln führt zunächst zu elektronischen Oszillationen. Diese in ein Nanokubikvolumen eingebrachte Energie wird in Wärmeenergie des Ionengitters umgewandelt und schließlich an die Umgebung abgegeben. Bei hohen Leistungen kann dieser Energieeintrag aufgrund von Absorption und endlich schnellen Wärmeleitungsprozessen nicht mehr vernachlässigt werden. Daher ist es nötig, die thermische Dynamik des Gesamtsystems zu untersuchen, um die Grenzen der thermischen und strukturellen Stabilität abzuschätzen.

Die Anregung der Plasmonen mit kurzen Pulsen erfolgt durch ein Titan-Saphir-Lasersystem. In diesem Kapitel sind zunächst der experimentelle Aufbau und die Anregungsbedingungen beschrieben. Darauf folgt eine kurze Zusammenfassung der ultraschnellen Dynamik, mit der eine Plasmonenanregung an- und abklingt. In zwei Simulationsrechnungen werden die Zeitkonstanten und die für die verschiedenen Prozesse des Wärmetransfers charakteristischen Temperaturen für das realisierte Nanosystem ermittelt. Die nachfolgenden Abschnitte zeigen die experimentell beobachteten Modifikationen an den Nanopartikeln auf. Mögliche Veränderungen struktureller Natur werden durch REM-Aufnahmen untersucht, während spektrale Veränderungen mit Hilfe des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Messaufbaus nachgewiesen werden können.

5.1 Lasersystem und Anregungsbedingungen

Der zur Erzeugung der NIR-Pulse verwendete kommerzielle Oszillator *Tsunami* der Firma *Spectra Physics* bedient sich eines mit Ti^{+3} -Ionen dotierten Saphir-Kristalls (Al_2O_3) als Lasermedium. Als Pumplaser findet ein intern frequenzverdoppelter ($\lambda=532\text{ nm}$), Diodengepumpter Nd:YVO₄-Festkörperlaser¹ (*Spectra Physics, Millennia*) Verwendung, der bei 4,75 W betrieben wird. Die physikalischen Grundlagen der Erzeugung ultrakurzer Laserpulse finden sich in der einschlägigen Literatur [85]. Mit diesem System werden linear polarisierte Pulse bei einer Zentralwellenlänge von etwa 800 nm mit einer spektralen Breite von etwa 12 nm erzeugt. Die mittlere Leistung beträgt 600 mW und die Repetitionsrate 82 MHz. Die Pulsdauer wurde mittels interferometrischer Autokorrelation zu etwa 100 fs FWHM bestimmt, was einer Pulsenergie von rund 8 nJ bespricht.

¹Nd:YVO₄ - Neodym:Yttrium-Vanadium-Oxid

Durch Schwärzungsfilter wurde die mittlere Leistung des Laserstrahls vor dem Auftreffen auf die Probe abgeschwächt. Die Strahlfokussierung erfolgte durch eine Glaslinse mit einer Brennweite von 50 mm. Der Fokusbereich wurde bestimmt, indem vor der Messung eine auf einem Mikrometer-Positioniersystem eingespannte, scharfe Kante an mehreren Stellen durch den Strahlengang geschoben wurde (*Knife-Edge-Measuring*). In Tabelle 5.1 sind typische Anregungsbedingungen im Messaufbau zusammengestellt.

Wellenlänge	$\lambda=750 \dots 840 \text{ nm}$
Pulsdauer	$t_{\text{Puls}}=100 \text{ fs}$
Repetitionsrate	$R=82 \text{ MHz}$
Zeit zwischen zwei Pulsen	$T=1/R=12,2 \text{ ns}$
Fokusradius auf der Probe	$r_{\text{Fokus}}=30 \mu\text{m}$
Gemittelte cw-Leistung auf der Probe	$P_{\text{cw}}=40 \text{ mW}$
Pulsleistung	$P_{\text{Puls}}=\frac{P_{\text{cw}}T}{t_{\text{Puls}}}=8,5 \text{ kW}$
Pulsintensität	$I=\frac{P_{\text{Puls}}}{\pi r_{\text{Fokus}}^2}=300 \text{ GW/cm}^2$
Pulsenergie	$E=P_{\text{cw}}T=0,85 \text{ nJ}$
Flussdichte	$F=\frac{E}{\pi r_{\text{Fokus}}^2}=17,2 \mu\text{J/cm}^2$

Tabelle 5.1: Typische Anregungsbedingungen im verwendeten Messaufbau.

5.2 Plasmonendämpfung und Phononenkopplung

Durch einen intensiven Laserpuls, dessen Dauer kürzer ist als die Elektron-Phonon-Wechselwirkungsdauer, lässt sich für wenige Femtosekunden eine nichtthermische Verteilung von Elektronen und Löchern im Leitungsband eines Metalls anregen. Sowohl die Dynamik des Aufheizens als auch die des darauf folgenden Abkühlvorgangs wurde an Metallfilmen [86] und an metallischen Nanopartikeln [87] untersucht². Die nach der elektronischen Anregung stattfindenden elementaren Streuprozesse sind deutlich komplexer und vielfältiger als hier dargestellt. Prinzipiell lässt sich die Dynamik der Anregung und Abkühlung in drei Schritte unterteilen [22, 88]:

1. Elektronenthalisierung: Die angeregten Elektronen streuen in erster Linie mit Elektronen des kalten Fermisees und geben ihre Überschussenergie zum Teil an die Streupartner ab. Damit verlieren sie ihre feste Phasenbeziehung, die Kohärenz des angeregten Plasmons zerfällt. Die charakteristische Zeit für einen Plasmonenzerfall, die über den Kohärenzverlust der plasmonischen Oszillation definiert wird, ist ungefähr 10 fs. Die genaue Feststellung dieser intrinsischen Zeitkonstante, die mit der natürlichen Linienbreite der Plasmonenresonanz korreliert, war Gegenstand zahlreicher aktueller Untersuchungen [22, 23, 39]. Nach dem ersten inelastischen Stoß können beide Elektronen erneut streuen. Der Prozess setzt sich kaskadenförmig fort und findet erst ein Ende, wenn die absorbierte Energie auf die Gesamtheit der Leitungselektronen

²Das hintergründige Interesse ist beispielsweise durch das Ziel motiviert, mittel- oder langfristig in der Lage zu sein, auf Nanostrukturen basierende, optische Schalter mit einer zeitlichen Dynamik von weniger als 10 fs zu realisieren. Solche Elemente würden prinzipiell die Schaltgeschwindigkeit zukünftiger optischer Rechner um mehr als fünf Größenordnungen gegenüber elektronischen Schaltern erhöhen!

übertragen worden ist. Dieser Thermalisierungsprozess ist im allgemeinen nach 0,2 bis 2 ps abgeschlossen.

- Elektronenkühlung und Aufheizen des Ionengitters: Gleichzeitig mit der Elektronen-thermalisierung beginnen die angeregten Elektronen durch Elektron-Phonon-Kopplung und Streuung an der Nanopartikel-Grenzfläche ihre Wärmeenergie an das noch kalte Ionengitter abzugeben. Die Elektronenverteilung kühlt dabei ab und das Ionengitter heizt sich auf, bis beide Temperaturen gleich groß sind. In den letzten Jahren wurden Untersuchungen zur Bestimmung der Zeitskalen für diesen Prozess durchgeführt. Der genaue Wert ist sowohl von Größe und Form der Nanopartikel, als auch von der Intensität und Dauer des anregenden Pulses abhängig [23, 87], es werden hierfür Werte zwischen 100 fs und 8 ps angegeben. In Abbildung 5.1 sind die ersten beiden Stufen der Thermalisierung schematisch dargestellt.

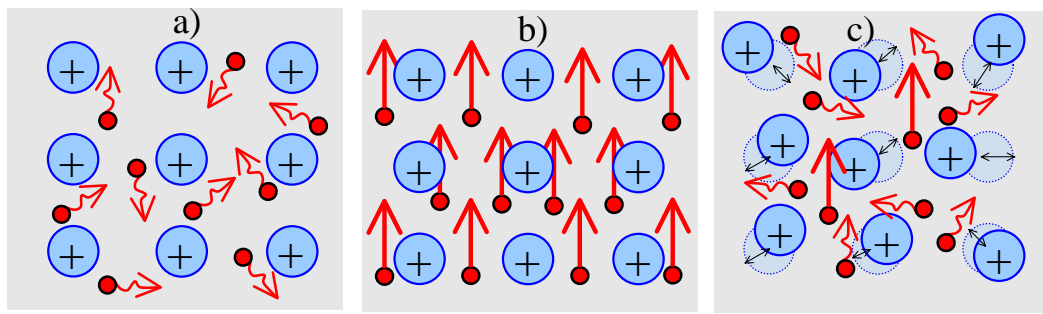


Abbildung 5.1: Schematische Dynamik der Thermalisierung: Große Kugeln stellen die Ionenrümpfe und kleine Kugeln die Elektronen dar. Die Pfeile stehen für die Geschwindigkeitsvektoren der Elektronen. a) Vor der Anregung gilt die Boltzmann-Verteilung für die Elektronengeschwindigkeiten. b) Wenige Femtosekunden nach dem Anregepuls befinden sich alle Leitungselektronen im kohärenten Schwingungszustand. c) Durch Stöße geben sie ihre Energie an andere Elektronen und das Ionengitter ab.

- Wärmetransport: Der Transport der Energie aus dem Anregungsvolumen erfolgt bei metallischen Nanopartikeln durch Wärmekopplung an die Umgebung des Partikels, das heißt im Falle der zu untersuchenden Probe an das Substrat LiNbO_3 und an die umgebende Luft. Die Zeitskalen für diesen Prozess, der in Abschnitt 5.4 behandelt werden soll, liegen bei mehreren zehn bis hundert Pikosekunden.

Aufgrund der ultrakurzen Fluktuationen der Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband äußern sich alle Prozesse in kurzfristigen (transienten), zum Teil dramatischen Veränderungen der optischen Eigenschaften des Metalls. Die Untersuchung der charakteristischen Zeitskalen kann unter anderem in klassischen Anrege-Abfrage-Experimenten (*pump-probe*) mit hoher Zeitaufösung durchgeführt werden [15, 23, 39].

5.3 Zwei-Temperatur-Modell

In diesem Abschnitt soll die Frage nach der thermischen Dynamik der Elektronen und Ionenrümpfe des Metalls bei Anregung durch einen Einzelpuls behandelt werden. Ein oft verwendeter Ansatz für die Thermalisierung und Abkühlung ist das Zwei-Temperaturmodell

nach Anisimov [86, 88, 89]. Hierbei werden das Elektronengas und das Ionengitter als zwei gekoppelte Wärmebäder unterschiedlicher Temperatur beschrieben, die über Elektron-Phonon-Kopplung Wärmeenergie miteinander austauschen. Dieses Modell hat sich bei der Beschreibung der Relaxationsdynamik optisch angeregter Elektronen in Kurzpulsexperimenten bewährt. Ausgegangen wird von einem System von drei gekoppelten Differentialgleichungen, die die zeitliche Entwicklung der Energiedichte der nichtthermischen Elektronen, der Elektronen- und der Gittertemperatur T_e und T_L beschreiben [88]. In Abbildung 5.2 ist die Lösung für einen gaussförmigen Anregepuls mit einer Flussdichte von $F=10 \text{ GW/cm}^2$ und einer Pulsdauer von $t_{\text{Puls}}=150 \text{ fs}$ gezeigt. Darin lassen sich qualitativ die drei Bereiche der Elektronenthalisierung (1), des Gitteraufheizens und Elektronenkühlens (2) und des Partikelkühlens (3) unterscheiden. Da die elektronische Wärmekapazität viel kleiner als die des Ionengitters ist, kann die Temperatur der Elektronen einige Tausend Kelvin erreichen und damit Schmelz- und Siedetemperatur des Metallgitters deutlich übersteigen [23].

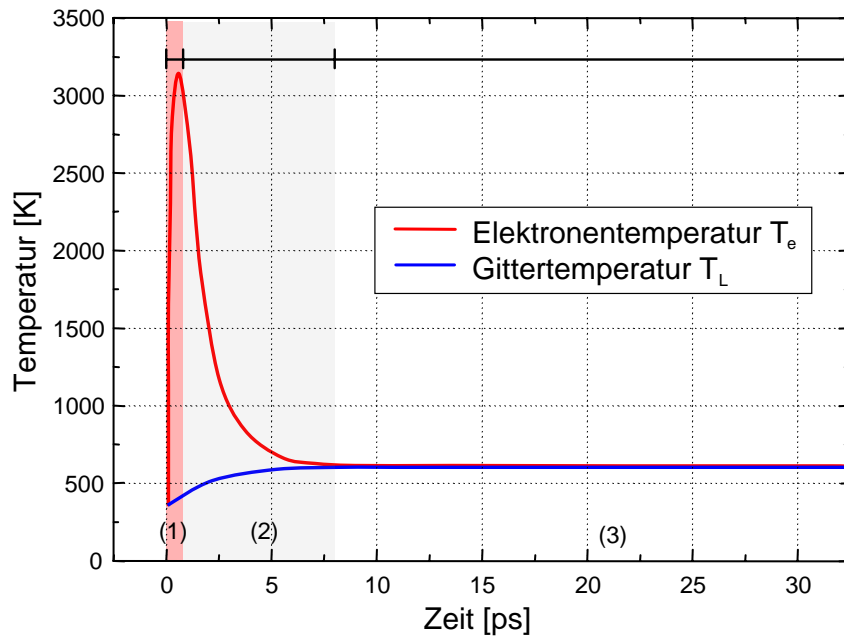


Abbildung 5.2: Zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Gittertemperatur nach Anregung mit einem 150-fs-Puls nach [22]. Die Ziffern bezeichnen die Bereiche Elektronenthalisierung (1), Elektronenkühlung und Gitteraufheizen (2) und Beginn der Abkühlung auf die Umgebungstemperatur (3).

Im folgenden soll das Zwei-Temperatur-Modell auf das realisierte Nanosystem unter experimentellen Bedingungen angewendet werden, um die Maximaltemperatur des Metallgitters abzuschätzen. Betrachtet wird ein Gold-Nanozylinder (Durchmesser 100 nm, Höhe 25 nm), der von einem ultrakurzen Laserpuls durchdrungen wird. Die Anregungsbedingungen wurden Tabelle 5.1 entnommen. Insbesondere beträgt die Anfangstemperatur $T=300 \text{ K}$ und die Flussdichte $F=17,2 \mu\text{J/cm}^2$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

Qualitativ ähnelt die Lösung der Abbildung 5.2. Als Folge der um 15 Größenordnungen geringeren Flussdichte sind jedoch die maximal erreichten Temperaturen sowohl der Elektronen als auch des Metallgitters wesentlich geringer. Die Elektronentemperatur steigt

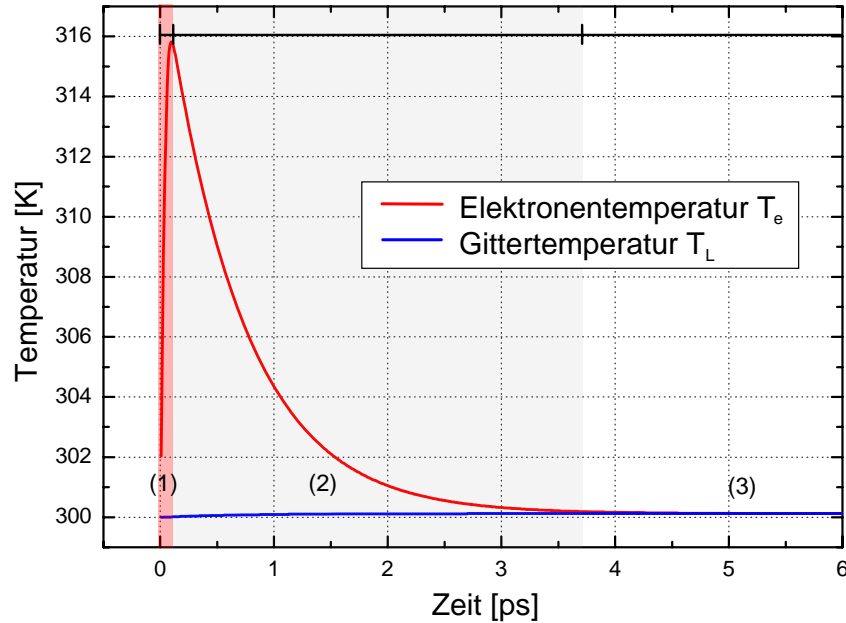


Abbildung 5.3: Zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Gittertemperatur des realisierten Nanosystems unter experimentellen Bedingungen. Die Ziffern bezeichnen die in Abbildung 5.2 klassifizierten Bereiche. Die Rechnung wurde von F. Garwe durchgeführt.

auf $T_e=316$ K an und ist nach circa 4 ps wieder im thermischen Gleichgewicht mit dem Ionengitter. Dieses erhöht seine Temperatur lediglich um 0,12 K [90]. Die Unterschiede für die in beiden Rechnungen ermittelten Zeitkonstanten sind in erster Linie in der jeweiligen Geometrie der Nanopartikel zu sehen, welche für das der Abbildung 5.2 zugrundeliegende Modell in [22] nicht näher spezifiziert war.

Es folgt, dass durch einen Einzelpuls mit einer Pulsdauer von $t_{\text{Puls}}=100$ fs und mit einer Flussdichte von $F=17,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ das Metallgitter auch bei resonanter Absorption kaum erwärmt wird. Der Wärmetransfer zwischen Elektronen und Gitter durch Elektron-Phonon-Kopplung erfolgt innerhalb weniger Pikosekunden. Da die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen circa 12,2 ns beträgt, kann bei perfekter Wärmekopplung an die Umgebung in einem einzelnen Nanopartikel keine Temperaturerhöhung durch akkumulierte Wärme erfolgen, da bis zum Eintreffen des folgenden Pulses das Metallgitter wieder ausgekühlt ist. Eine Wärmeakkumulation könnte jedoch durch einen Anstieg der Umgebungstemperatur erfolgen, wenn das Gesamtsystem einschließlich der Umgebungsmedien zwischen zwei Pulsen nicht vollständig thermisch relaxieren kann. Zu diesem Zweck wird im folgenden Abschnitt die Wärmeleitung des Gesamtsystems untersucht.

5.4 Wärmeleitung und stationärer Zustand

In diesem Abschnitt sollen die Zeitkonstante für den Wärmeaustausch mit der Umgebung, die maximale Metalltemperatur und die stationäre Temperaturverteilung des Systems unter experimentellen Bedingungen ermittelt werden. Die vom Metallgitter durch einen Einzelpuls absorbierte Wärme wird über Zeitspannen der Größenordnung von 100 ps

durch Wärmeleitung an das Substrat abgegeben³ [89, 91]. Der auf diese Weise im Substrat entstandene Temperaturgradient der charakteristischen Länge l relaxiert annähernd exponentiell mit der Relaxationszeit

$$\tau = \frac{l^2 \rho C}{k}, \quad (5.1)$$

mit der Dichte ρ , der spezifischen Wärmekapazität C und der thermischen Leitfähigkeit k des Substrats [51, 92]. Für LiNbO_3 gelten $\rho_{\text{LiNbO}_3}=4640 \text{ kg m}^{-3}$, $C_{\text{LiNbO}_3}=628 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $k_{\text{LiNbO}_3}=38 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Als charakteristische Länge l kann der Fokusbereich von $60 \mu\text{m}$ gewählt werden. Daraus folgt eine Zeitkonstante von $\tau \approx 0,27 \text{ ms}$. Da der Pulsfolgeabstand aber lediglich $12,2 \text{ ns}$ beträgt, kann die eingebrachte Energie im Substrat zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen keinesfalls vollständig dissipieren. Durch die Wärmeakkumulation an der Substratoberfläche heizt sich für ein Pulscontinuum ($t \rightarrow \infty$) das Metall auf. Dessen Temperatur erhöht sich, bis ein stationärer Zustand mit ausgeglichener Energiestrombilanz erreicht wird. Die Wirkung dieses Wärmetransports und die daraus resultierenden Temperaturverteilungen in Metall und Substrat werden im folgenden mit Hilfe einer FEM⁴-Methode abgeschätzt, um einen Einblick in die Thermik des Gesamtsystems zu erhalten. Das Problem wird aufgrund des Rechenaufwandes auf zwei Dimensionen reduziert.

Betrachtet wird ein 1 mm dickes Substrat aus LiNbO_3 , an dessen Oberfläche sich zylinderförmige Nanopartikel (Durchmesser 100 nm , Höhe 25 nm und Periode 250 nm) befinden. Der Laserstrahl wird senkrecht auf die Probe fokussiert. Die Absorption des Substrats soll vernachlässigt werden, da LiNbO_3 für $\lambda=0,4 \dots 4 \mu\text{m}$ transparent ist [57]. Basierend auf theoretischen [83] und experimentellen [90] Erfahrungen wird angenommen, dass die Nanopartikel circa 10% der optischen Leistung absorbieren. Bei Einstrahlung einer effektiven Leistung $P_{\text{eff}}=40 \text{ mW}$ auf einen Fokus mit einem Durchmesser von $60 \mu\text{m}$ beträgt die Wärme pro Volumeneinheit dann $Q=4,7 \cdot 10^{15} \text{ W/m}^3$. Der weitere Wärmetransport findet in erster Linie durch Konvektion ins Substrat statt. Gegenüber der 25 nm hohen Goldschicht kann dieses als unendlich angesehen werden. Für die Substrat-Unterseite wird somit die Randbedingung $T=300 \text{ K}$ gefordert, während die Substrat-Oberfläche thermisch isoliert sei. An den Seiten gelten periodische Randbedingungen. Weiterhin soll ein Energietransfer durch Wärmestrahlung zunächst vernachlässigt werden, da diese bei den zu erwartenden Temperaturen eine untergeordnete Rolle spielt. Zur Beschreibung des Systems in voller Zeit- und Ortsabhängigkeit eignen sich die Wärmeleitungsgleichungen für die beiden Untersysteme Gold und LiNbO_3

$$\rho_{\text{Au}} C_{\text{Au}} \frac{\partial T}{\partial t} - k_{\text{Au}} \Delta T = Q, \quad (5.2)$$

$$\rho_{\text{LiNbO}_3} C_{\text{LiNbO}_3} \frac{\partial T}{\partial t} - k_{\text{LiNbO}_3} \Delta T = 0, \quad (5.3)$$

wobei $\rho_{\text{Au}}=19300 \text{ kg m}^{-3}$ die Dichte, $C_{\text{Au}}=129 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die spezifische Wärmekapazität und $k_{\text{Au}}=317 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die thermische Leitfähigkeit von Gold darstellen, für LiNbO_3 gelten die oben genannten Werte. $Q=4,7 \cdot 10^{15} \text{ W m}^{-3}$ ist der abgeschätzte Wärmequellterm

³Wärmestrahlung wird zunächst vernachlässigt.

⁴FEM - Finite Element Method

und T die unbekannte Temperatur für beide Teilsysteme. Durch eine geeignete Diskretisierung der Raum- und Zeitkoordinaten ist das Differentialgleichungssystem mit den Standard-Verfahren der Numerik lösbar.

Abbildung 5.4 beschreibt beginnend von links oben die zeitliche Entwicklung der Temperaturverteilung des Gesamtsystems. In der Tat führt die geringe Leitfähigkeit und die hohe Wärmekapazität von LiNbO_3 zu einer beträchtlichen Temperaturerhöhung der Umgebung. Sowohl die Metall- als auch die Substrattemperatur steigen an, bis im stationären Zustand die Energiestrombilanz ausgeglichen ist. Die Grenzflächentemperatur im Zentrum konvergiert gegen die Temperatur des Metallgitters. Die Simulation sagt einen Maximalwert von $T=414\text{K}$ voraus. In [51] wird eine ähnliche Abschätzung für optisch angeregte Silber-Nanopartikel in einer Glasmatrix getroffen.

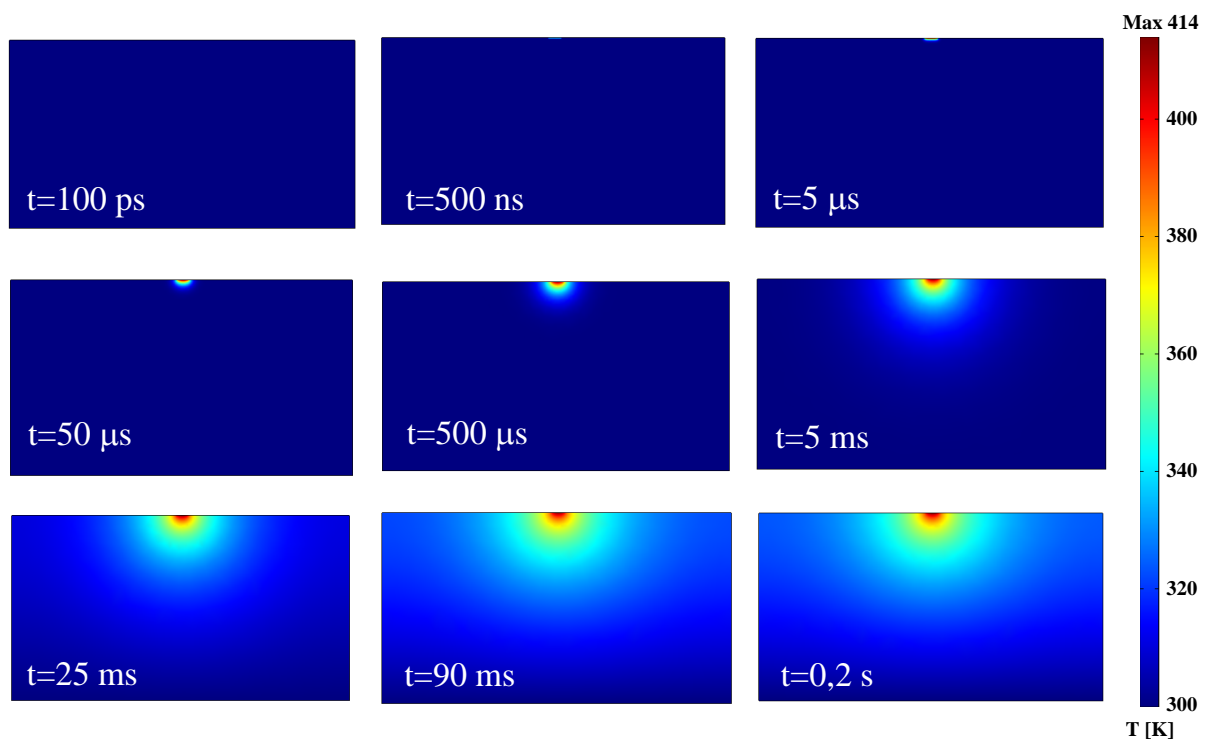


Abbildung 5.4: Zeitabhängiger Wärmetransfer ins Substrat bis zum stationären Zustand.

Während der Wärmetransfer aus dem Metallvolumen auf Pikosekundenskala vonstatten geht, erreicht die Temperaturverteilung des Gesamtsystems innerhalb von wenigen 100 ms den stationären Zustand. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5.5 die Maximaltemperatur an der Oberfläche des Substrats über der Zeit aufgetragen.

Das verwendete Modell basiert auf der Annahme einer über alle im Strahlfokus erfassten Nanopartikel gemittelten, konstanten Wärmequelle. Der absolute Quellwert Q wurde aufgrund der eingestrahlten Pulsdauer und Energieflussdichte abgeschätzt. Im Experiment ist die Pulsdauer durch das verwendete Lasersystem weitgehend festgelegt, während die Flussdichte durch Eingangsleistung und Strahlfokus reguliert werden können. Abbildung 5.6 stellt die maximale Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von diesen beiden experimentell zugänglichen Parametern dar. Es zeigt sich eine dramatische Skalierung der Temperatur bei nur geringer Variation der eingebrachten Leistung. Die räumliche, relative

Temperaturverteilung im Substrat, also auch insbesondere die Eindringtiefe, wird durch spezifische Materialkonstanten (thermische Leitfähigkeit und Wärmekapazität) festgelegt und bleibt für diese Parameterschar identisch. Es wird ersichtlich, dass der Energieeintrag schon bei einer Halbierung des Strahlfokus und leichter Erhöhung der gemittelten Leistung hoch genug wird, dass auch Temperaturen von $T > 1000$ K überschritten werden können. In diesem Regime kann Wärmestrahlung nicht mehr vernachlässigt werden. Solche Temperaturen hätten mit Sicherheit irreversible thermische Schäden an der Struktur zur Folge.

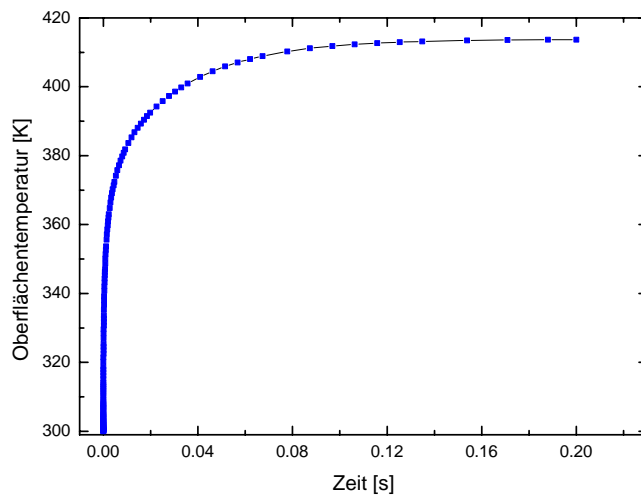


Abbildung 5.5: Zeitliche Entwicklung der Maximaltemperatur an der Substratoberfläche.

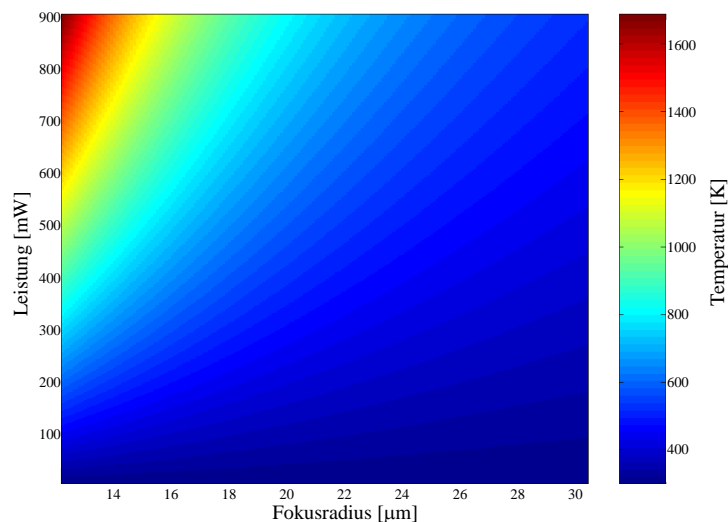


Abbildung 5.6: Maximale Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von Fokus und Leistung.

Hinzu kommt, dass bisher vereinfachend eine homogene Intensitätsverteilung des Fokus angenommen wurde. Im allgemeinen Fall geht man von einem gaussförmigen Strahlprofil aus. Im Zentrum des Strahls treten Spitzenintensitäten auf, die zu einer starken Konzentration des Energieeintrags führen. Die simulierten Ergebnisse sind daher als eine

untere Grenze der realen Temperaturen im Metall zu verstehen. Auch wenn das Modell diese infolge der benutzten Abschätzungen nur unzureichend wiedergeben kann, so ist deren ungefähre Kenntnis im Experiment sehr wichtig. Für eine Leistungserhöhung in zukünftigen nichtlinearen Experimenten wäre es also notwendig, die Puls-Repetitionsrate auf einen Sub-kHz-Betrieb herabzusetzen, um thermischen Schaden zu vermeiden. Gegebenenfalls sollte die Temperatur in Strukturnähe messtechnisch zu erfasst werden.

5.5 Leuchten des Metalls

Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde, kann die Elektronentemperatur bei einer Anregung mit fs-Pulsen um ein Vielfaches höher sein als die Temperatur des Ionengitters. Betrachtet man das Elektronengas als ein Subsystem definierter Temperaturverteilung [93], so gestattet diese nach der Planck'schen Strahlungsformel eine Abstrahlung im sichtbaren Spektralbereich [92]. Dieser Effekt konnte theoretisch und experimentell an Metallfilmen und Metallnanopartikeln nachgewiesen werden [22]. In den hier durchgeführten Experimenten wurde die Flussdichte durch die nanostrukturierte Probe auf maximal $F=30,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ erhöht⁵. In diesem Fall konnte ein isotropes, weißes Leuchten der Nanopartikel im Laserfokus mit bloßem Auge beobachtet werden. Abbildung 5.7 zeigt eine Aufnahme der auf dem Probenhalter befestigten und von der Substratrückseite beleuchteten Probe. Man erkennt zwei weiß-grünliche Punkte im Zentrum der Probe. Der linke, größere stammt vom Leuchten der Nanopartikel, die sich auf der dem Betrachter zugewandten Substratseite befinden. Bei dem rechten Punkt handelt es sich um den Reflex an der Substratrückseite. Von der Laserquelle stammendes Streulicht wurde durch einen spektralen Filter vollständig unterdrückt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass zumindest die Elektronentemperatur bei erfolgter Aufheizung des Gesamtsystems deutlich höher ist, als mit dem Zwei-Temperatur-Modell abgeschätzt wurde.

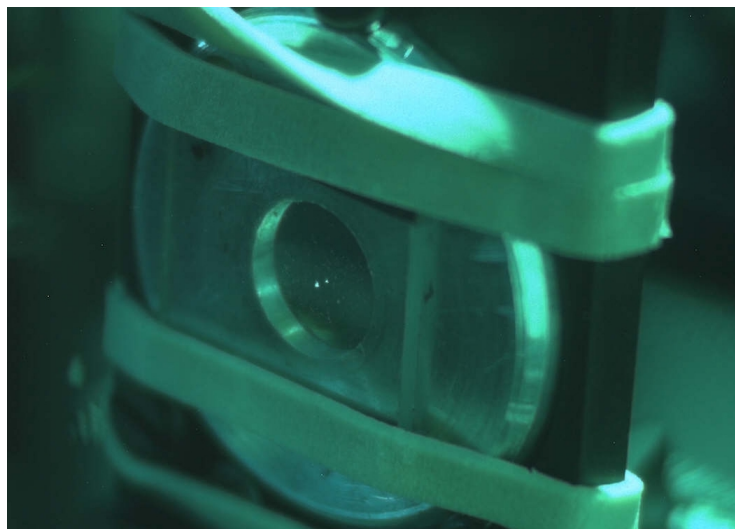


Abbildung 5.7: Temperaturstrahlung der Nanopartikel im sichtbaren Spektralbereich.

⁵Bei dieser Flussdichte kann Plasmabildung durch Ablation der Partikel ausgeschlossen werden, was im REM überprüft wurde.

5.6 Erhöhung der optischen Leistung

Wie in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, kann bei einer gepulsten Anregung von Nanopartikeln mit hoher Puls-Repetitionsrate die entstehende Wärme nicht so schnell an die Umgebung abgegeben werden, dass die Partikel vollständig thermalisieren könnten. Bei kontinuierlicher Anregung stellt sich eine stationäre Temperaturverteilung des Gesamtsystems ein, wobei Maximaltemperaturen im Metallgitter und an der Substratoberfläche erreicht werden. Diese Erwärmung kann zu Größen- und Formveränderungen der Nanopartikel führen. Nach [94] muss dabei zwischen zwei prinzipiell verschiedenen Mechanismen unterschieden werden:

1. Thermische Erwärmung im Gleichgewicht: Die Akkumulation der Wärme vollzieht sich im thermischen Gleichgewicht der Subsysteme auf Zeitskalen der Größenordnung von mehreren hundert Millisekunden. Da Oberflächenatome weniger stark gebunden sind als Atome im Inneren des Partikels, werden deren Bindungen bei Oberflächenschmelzprozessen als erstes aufgebrochen [95]. Es ist bekannt, dass der Schmelzpunkt von Metallen an der Oberfläche im Vergleich zum Festkörper um circa 40 % erniedrigt ist [96, 97]. Simulationen der molekularen Dynamik zeigen desweiteren ein „Vorschmelzen“ an der Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen [98, 99]. In [100] wird von formveränderndem Oberflächenschmelzen an Platin-Nanokristallen schon bei $T=600^\circ\text{C}$ berichtet.
2. Photothermische Erwärmung durch ultrakurze Pulse: Ein Nanopartikel wird durch Elektron-Phonon-Kopplung schnell und nahezu homogen erhitzt. Daraufhin werden aber oberflächennahe Atome wesentlich schneller abgekühlt als Atome im Partikelinneren. Dies führt zu hohen Temperaturgradienten über den Querschnitt des Nanopartikels. Schmelzprozesse erfolgen dann innerhalb von 30 ps durch die Entstehung von Defektstellen im Inneren, gefolgt von Oberflächenausheilung und Diffusionsprozessen [91]. Der Transport der Energie aus dem Anregungsvolumen an die Umgebung erfolgt innerhalb von 100 ps, wie in Abschnitt 5.2 erläutert. Auf diese Weise können fs-Pulse zur gezielten Formung homogener Ensembles von Nanopartikeln und zur Schärfung ihrer Spektren genutzt werden [51, 101].

Im vorliegenden Falle erfolgte die Anregung mit fs-Pulsen an der in Abbildung 3.13 dargestellten Probe. Dabei wurden beide Felder praktisch über die gesamte strukturierte Oberfläche für mehrere Minuten entlang beider Partikelhauptachsen bestrahlt. Basierend auf den Ergebnissen des Zwei-Temperatur-Modells kann für die verwendeten Anregungsparameter eine photothermische Erwärmung vernachlässigt werden. Allerdings sagte die Simulation der Wärmeleitung einen Temperaturanstieg auf $T=414\text{K}$ für ein Pulscontinuum voraus. Aufgrund der langen Bestrahlungsdauer an vielen verschiedenen Stellen auf der Probe kann angenommen werden, dass alle Bereiche der strukturierten Oberfläche von der Erwärmung betroffen waren.

5.6.1 Strukturelle Veränderungen

Die wieder auf Raumtemperatur abgekühlte Probe wurde zunächst im REM untersucht. Abbildung 5.8 zeigt zwei Ausschnitte des zweiten Feldes vor und nach der Bestrahlung.

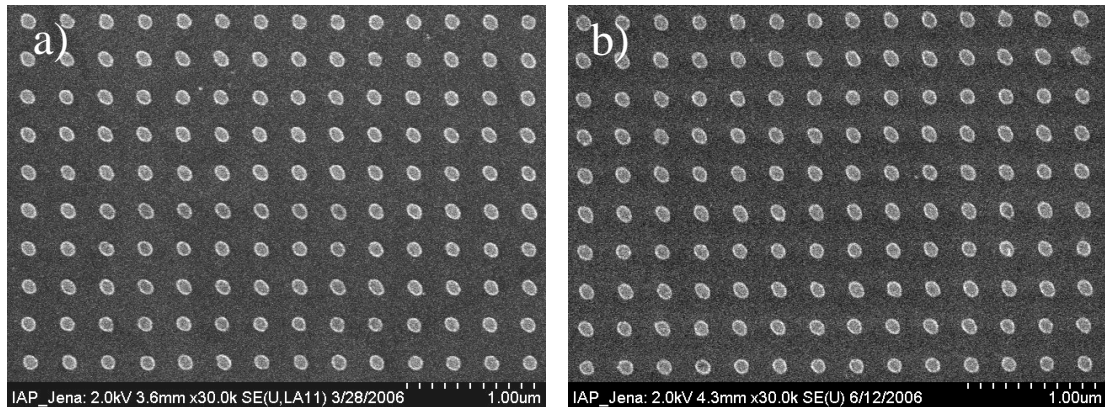


Abbildung 5.8: Vergleich der REM-Bilder der Partikel des zweiten Feldes a) vor und b) nach den Messungen mit dem fs-Laser.

Es konnten im Rahmen der Auflösungslimits des REMs (5 nm) keine auffälligen Formveränderungen festgestellt werden. Die Nanozylinder wurden nicht ablatiert und ihr elliptischer Querschnitt blieb intakt. Ein marginaler Unterschied ist die Abnahme des Kontrasts an ihren Grenzflächen. Diese lässt auf eine Abflachung der zuvor überhöhten Kanten schließen. Die Auswertung der Lateralabmessungen, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, brachte eine statistische Abnahme der Hauptachsenlängen hervor. Diese Abweichungen liegen bei 2...4 nm und somit innerhalb des Auflösungslimits des REMs. Auch über eine Veränderung der Oberflächenrauigkeit kann aus den REM-Aufnahmen keine Aussage getroffen werden. Aufschlüsse zu einer möglichen Formveränderung könnten durch AFM-Aufnahmen gewonnen werden, die jedoch von LiNbO₃-Proben kaum realisierbar sind.

Experimentelle Nachweise von thermisch bedingten Formveränderungen an Nanopartikeln finden sich in der Literatur. Umfassende Untersuchungen zu Oberflächen- und Formveränderungen von Nanopartikeln bei hohen Anregungsenergien wurden beispielsweise von Bouhelier et al. durchgeführt. In [78] werden strukturelle Modifikationen hin zum thermodynamisch günstigsten Zustand mit AFM-Aufnahmen dokumentiert. Demnach basieren die Verformungen hauptsächlich auf einem lokalen Schmelzen und einer Domänenausheilung. Bei einer mittleren Leistung von 300 µW blieben die Dimensionen zunächst unverändert, während die glattere Oberfläche ein Hinweis auf ein Oberflächenschmelzen ist. Für steigende Anregungsenergien verändert sich die Partikelform hin zu einer kürzeren und kompakteren Struktur. Link et al. berichteten in [91, 94] von einem photothermischen Schmelzprozess von Nanopartikeln. Die Schwelle für ein totales Schmelzen wurde für 1 mJ/cm² ermittelt. Oberhalb von 10 J/cm² erfolgte Fragmentierung der Teilchen. Die Metalltemperatur wurde im ersten Fall auf 1000 K abgeschätzt. Die Ablationsschwelle einer dünnen Goldschicht liegt erst bei circa 100 J/cm² [93, 102].

5.6.2 Spektrale Veränderungen

Deutlicher als die strukturell kaum sichtbaren Veränderungen im vorliegenden Fall sind die Modifikationen der spektralen Eigenschaften der Probe. Obwohl dieser Effekt im Rahmen dieser Arbeit, die auf die Erzeugung von SHG durch ultrakurze Pulse zielt, nicht erwünscht war, ist eine Auseinandersetzung mit der Stabilität des Probenspektrums bei Spitzenleis-

tungen notwendig. Die Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen die Extinktionsspektren des ersten und zweiten Feldes der Probe vor und nach der Anregung durch ein fs-Pulscontinuum mit einer Flussdichte von $F=17,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Am zweiten Feld wurden zusätzlich die spektralen Auswirkungen einer weiteren Erhöhung auf $F=30,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ untersucht. Die experimentellen Daten wurden durch Gauss-Glockenkurven approximiert. Hieraus wurde das Resonanzmaximum und die Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt. Es wird eine graduelle Schärfung der plasmonischen Resonanz und eine Blauverschiebung des Maximums deutlich.

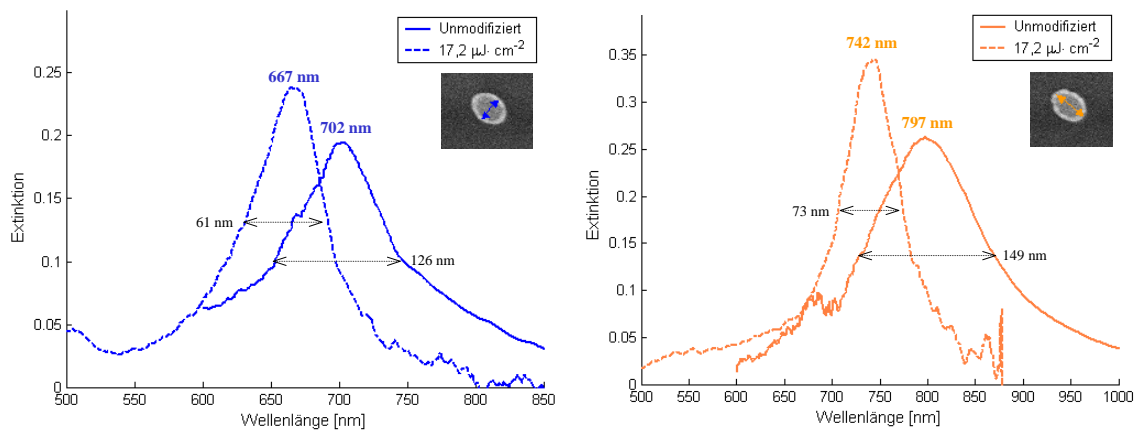


Abbildung 5.9: Extinktionsspektrum für beide Polarisationsachsen vor und nach der Anregung von Feld 1. Farbige Ziffern bezeichnen das jeweilige spektrale Maximum und schwarze Ziffern die zugehörige Halbwertsbreite (Gauss-Fit, FWHM).

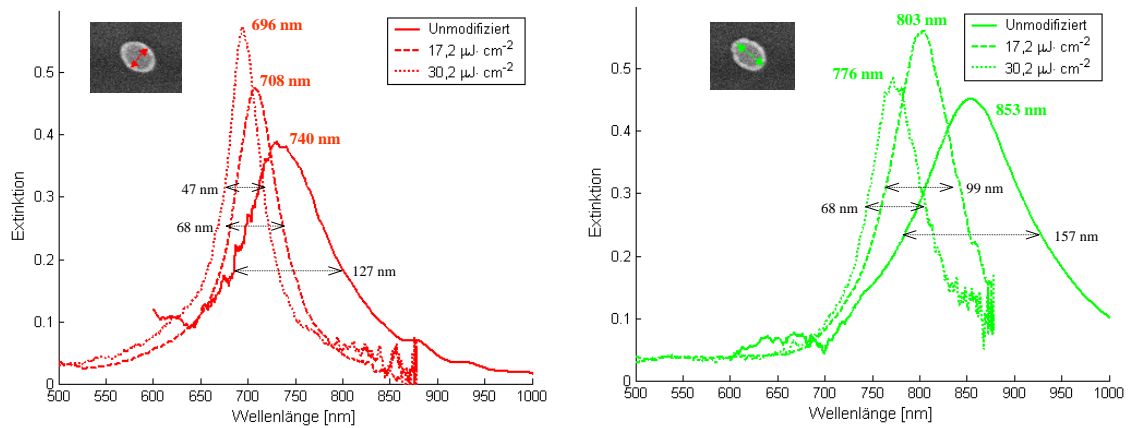


Abbildung 5.10: Extinktionsspektrum für beide Polarisationsachsen vor und nach der Anregung in zwei Stufen von Feld 2. Farbige Ziffern bezeichnen das jeweilige spektrale Maximum und schwarze Ziffern die zugehörige Halbwertsbreite (Gauss-Fit, FWHM).

Schärfung der Resonanzen

Die Schärfung der Resonanzen ist in jedem Fall sehr deutlich und vermindert in der ersten Anregungsstufe die Resonanzbreite im Mittel um 37... 52 % und in der zweiten Stufe um

weitere 31...32%. Die spektrale Breite einer plasmonischen Resonanz ist wesentlich durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ bestimmt. Eine spektrale Schärfung lässt auf eine Reduzierung von $\Im[\varepsilon(\omega)]$ schließen [42, 47]. Auf mikroskopischer Ebene geschieht dies durch eine Verbesserung der kristallinen Eigenschaften des Metalls. Eine mögliche Ursache wäre eine Restrukturierung des Atomgitters durch eine Verkleinerung der Domänengrößen, was zu verbesserten Ladungstransporteigenschaften führt. Damit würde sich für resonant angeregte Elektronen die Anzahl der elastischen Streuprozesse verringern und die mittlere freie Weglänge der Elektronen wachsen. Der im vorliegenden Fall wahrscheinlichere Mechanismus ist ein reiner Oberflächeneffekt. Thermisches Schmelzen und erleichterte Diffusion an der Partikeloberfläche führen zu einer Glättung und zu einem thermodynamisch günstigeren Zustand mit minimaler Oberflächenspannung. Für oszillierende Elektronen im Partikel nimmt dadurch die Anzahl der Streuprozesse an der Oberfläche ab. Damit wächst die Kohärenz eines Plasmons, während sich die spektrale Breite seiner Resonanz verringert.

Verschiebung der Resonanzen

Darüber hinaus sind die Positionen der spektralen Maxima aller plasmonischen Resonanzen zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebungen betragen nach der ersten und zweiten Anregungsstufe 37...55 nm beziehungsweise 44...77 nm bezogen auf die ursprüngliche Resonanz. Diese Veränderungen waren irreversibel und wurden für alle Bereiche der Felder bestätigt. Da keine mit dem REM nachweisbare Ablation oder Formveränderung stattgefunden hat, wird als Mechanismus eine Kantenverrundung durch Oberflächenschmelzen, das heißt eine minimale Verformung der Partikel von der idealen Zylinderform hin zu einem halben, auf dem Substrat aufliegenden Rotationsellipsoid vermutet. Dabei würde insbesondere die Partikelhöhe um einige Nanometer anwachsen, ein im REM nicht nachweisbarer Effekt.

Zum besseren Verständnis der Blauverschiebung soll diese im folgenden mit den Resultaten anderer Gruppen verglichen werden. Bouhelier et al. [78] beschreiben für Gold-Nanostäbe auf Quarz eine graduelle, irreversible Blauverschiebung der Photolumineszenz von 670 nm zu 610 nm bei steigender Anregungsenergie. Die Resonanz ist mit dem plasmonischen Extinktionsmaximum gekoppelt. Die Veränderungen werden auf lokales Schmelzen und Domänenausheilung auf der Oberfläche zurückgeführt. Dabei verändert sich die Partikelform hin zum thermodynamisch günstigsten Zustand minimaler Oberfläche. Insbesondere die Partikelhöhe erhöhte sich von 45 nm auf 75 nm. In [101] wurde ein sehr ähnliches Oberflächenschmelzen von Gold- und Silber-Nanopartikeln nach einer Erwärmung auf moderate Temperaturen zwischen 411 K und 540 K nachgewiesen. Mit steigender Temperatur konnte eine Blauverschiebung des Extinktionsmaximums von 564 nm hin zu 477 nm aufgezeigt werden. Diese Ergebnisse befinden sich im Einklang mit den in dieser Arbeit gefundenen spektralen Verschiebungen.

Ausgeschlossen werden kann auch, dass die Resonanzverschiebungen eine Folge lokaler Umwandlungen des Substrats durch Absorption hoher Laserenergien sind. Brechzahlveränderungen werden in LiNbO_3 erst bei wesentlich höheren Spitzenintensitäten induziert und liegen dann in der Größenordnung von $\Delta n \approx 10^{-3}$ [103]. Blauverschiebungen von 60...70 nm sind jedoch erst für Verringerungen der Brechzahl um $\Delta n \approx -0,3$ zu erwarten, wie FMM-Simulationen zeigen [83].

5.7 Erhöhung der Temperatur

Die beobachteten Veränderungen sind insofern interessant, dass die in Abschnitt 5.4 abgeschätzte Temperatur Schmelzprozesse der Nanopartikel intuitiv nicht erwarten lassen. Dennoch besteht eine Diskrepanz zwischen den im REM nicht sichtbaren und den spektral sehr deutlichen Veränderungen. Um die thermische Natur der Transformationen zu bestätigen, wurde die in Abbildung 4.3 dargestellte, lift-beschädigte Probe einer Erwärmung unterzogen. Da deren Nanopartikel eine besonders heterogene Formverteilung aufwiesen, war ein besonders eindeutiger Hinweis auf eventuelle Schmelzprozesse an der Partikeloberfläche zu erwarten. Die Probe wurde für eine Stunde bei $T=200^{\circ}\text{C}$ in einem Ofen erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Temperatur liegt in dem durch die Wärmeleitungssimulationen abgeschätzten Bereich, jedoch deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von Gold (1337 K).

Wie bei der durch hohe Laserleistungen angeregten Probe konnten auch bei der erwärmten Probe keine signifikanten strukturellen Veränderungen im REM nachgewiesen werden. Umso deutlicher traten jedoch spektrale Änderungen hervor. In Abbildung 5.11 sind die Extinktionsspektren vor und nach der Wärmebehandlung für zwei zueinander orthogonale Polarisationsrichtungen dargestellt. Es zeigt sich, dass auch in diesem Falle sowohl eine Schärfung des Spektrums als auch eine deutliche Verschiebung hin zu kürzeren Wellenlängen zu beobachten ist. Die Analogie lässt sich als Hinweis deuten, dass die im vorherigen Abschnitt dargestellten spektralen Veränderungen tatsächlich mit einer Formveränderung der Partikel aufgrund von thermischem Oberflächenschmelzen bei einer gegenüber der Volumen-Schmelztemperatur niedrigeren Temperatur zu begründen sind.

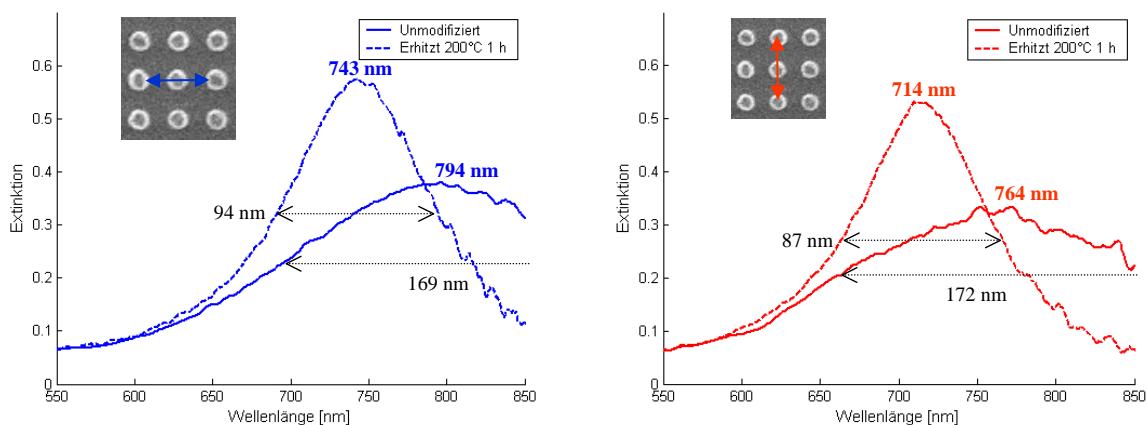


Abbildung 5.11: Extinktionsspektren für zwei zueinander orthogonale Polarisierungen der Lift-Off-geschädigten Probe vor und nach einer einstündigen Erwärmung auf $T=200^{\circ}\text{C}$. Aus dem Vergleich mit den Abbildungen 5.9 und 5.10 geht die thermische Natur der spektralen Veränderungen hervor.

5.8 Schlussfolgerungen

Bei der Anregung von Plasmonen in Edelmetall-Nanopartikeln mit ultrakurzen Pulsen wird ein Teil der optischen Leistung absorbiert und in Wärme umgewandelt. Im Regime niedriger

Pulsenergien kann eine signifikante photothermische Erwärmung ausgeschlossen werden. Die Temperatur eines Partikels steigt jedoch an, wenn die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen zu einer vollständigen Dissipation der erzeugten Wärme nicht ausreicht. Der Wärmetransport wird durch die Güte der thermischen Kopplung an die umgebenden Medien determiniert. Im Falle der untersuchten Gold-Nanozylinder auf LiNbO_3 wurden irreversible Modifikationen der linearen optischen Eigenschaften festgestellt. Die wahrscheinlichste Ursache ist ein rein thermisches Oberflächenschmelzen der Partikel bei Temperaturen deutlich unterhalb der Volumen-Schmelztemperatur, das die Strukturform jedoch kaum verändert. Um im Rahmen zukünftiger nichtlinearer Untersuchungen die Stabilität der spektralen Eigenschaften ähnlicher Proben zu gewährleisten, sind folgende Ansätze möglich:

- Herabsetzen der Puls-Repetitionsrate (sub-kHz)
- permanentes Kühlen der Probe
- prophylaktische Erwärmung der Nanopartikel im Vorfeld
- Einschließen der Partikel in die LiNbO_3 -Matrix (verbesserter Wärmetransfer)

Grundsätzlich sind an dieser Stelle weiterführende Untersuchungen der thermischen Dynamik und ihrer Effekte notwendig, um zu einem umfassenderen Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen und ihrer Folgen zu gelangen.

Kapitel 6

Nichtlineare Untersuchungen

Dieses Kapitel beschreibt die durchgeführten nichtlinearen Untersuchungen. Es werden darin die Ergebnisse inertialer Experimente dargestellt, die lediglich die Basis einer noch ausstehenden, vollständigen nichtlinearen Charakterisierung bilden. Insbesondere konnten die im letzten Abschnitt gezogenen Schlussfolgerungen in den vorgestellten Experimenten noch nicht implementiert werden.

Zunächst werden anhand von Simulationsrechnungen die Nahfeldverteilungen eines resonant absorbierenden Nanopartikels visualisiert. Aus den Ergebnissen können Abschätzungen über Absolutbetrag und räumliche Ausdehnung der elektrischen Felder getroffen werden. Durch die starke Lokalisierung ist eine optisch nichtlineare Wechselwirkung mit dem Substrat LiNbO_3 möglich. Dessen hohe $\chi^{(2)}$ -Koeffizienten lassen die optische Frequenzverdopplung (SHG) zu. Das Kapitel fährt mit einer kurzen Diskussion möglicher Quellen von SHG für die realisierte Nanostruktur aus geometrisch-theoretischer Sicht fort. Im experimentellen Teil wird der Messaufbau zur Detektion der zweiten Harmonischen vorgestellt und die Resultate von Transmissions- und Reflexionsmessungen präsentiert und bewertet. Das Kapitel schließt mit zwei Vorschlägen, wie die im strukturierten Bereich von der im Kristallvolumen erzeugten SHG räumlich separiert werden kann.

6.1 Simulation der Nahfeldverteilung

Die Nahfeldverteilung optisch angeregter Nanopartikel wird durch resonante Plasmonen bestimmt. Da die Plasmonenresonanz, wie in Abschnitt 2.2 erläutert, von den spezifischen Parametern der Partikel (Form, Größe und Umgebung) und der Anregung (Wellenlänge, Intensität und Polarisation) abhängig ist, kann eine generelle Vorhersage über das konkrete Aussehen des Nahfeldes eines beliebig geformten Teilchens nicht getroffen werden. Aus diesem Grund bedient man sich numerischer Methoden, um die Propagation elektromagnetischer Wellen bei gegebenen Randbedingungen zu beschreiben.

Die Feldverteilungen der angeregten Nanopartikel wurden mit der FDTD¹-Methode [104, 105] durch C. Etrich berechnet. In einem diskretisierten Raum- und Zeitgitter wird dabei eine Einheitszelle durch die dielektrischen Funktionen der enthaltenen Medien an den Knotenpunkten des Gitters beschrieben. Die diskretisierten Maxwell-Gleichungen werden dann in einem „leap-frog“-Schema gelöst [106].

¹FDTD - Finite-Difference Time-Domain

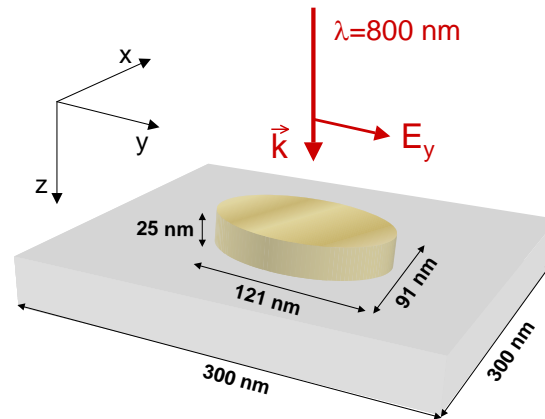


Abbildung 6.1: Schema der den FDTD-Rechnungen zugrundeliegenden Geometrie.

Besonders die räumliche Diskretisierung der Einheitszelle erweist sich als bedeutsam. Abhängig vom Diskretisierungsraster treten Abweichungen der Absolutwerte der berechneten Nahfelder auf. Ganz allgemein sagt die FDTD-Methode mit zunehmend feinerer Diskretisierung höhere Feldstärken voraus. Die Ursache liegt in diskreten Kanten und Stufen im Nanometerbereich, welche hohe Feldamplituden stark lokalisieren. Im Wissen um dieses Problem muss ein Kompromiss zwischen hinreichender Konvergenz und begrenzter Rechenleistung gefunden werden. Insofern ist die angegebene Feldüberhöhung als eine Abschätzung ihrer tatsächlichen Größenordnung zu verstehen.

Die Geometrie der modellierten Einheitszelle ist schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Eine ebene Welle der Wellenlänge $\lambda=800\text{ nm}$ wurde über eine Oszillationsperiode in z -Richtung durch die 3D-Einheitszelle propagiert. In der Zelle wurden die drei enthaltenen Medien Luft, LiNbO_3 und Gold durch ihre jeweiligen dielektrischen Funktionen beschrieben². Die Grenzfläche zwischen Substrat und Luft wurde parallel zur (x,y) -Ebene gewählt. Im Zentrum der Einheitszelle befand sich ein Gold-Nanozylinder mit elliptischem Querschnitt (Achsenlängen 91 beziehungsweise 121 nm, Höhe 25 nm). Ein solcher Zylinder entsprach somit der Strukturform des ersten Felds der in Abschnitt 3.6 beschriebenen Probe. Die 300 nm lange, quadratische Einheitszelle wurde periodisch fortgesetzt. Das einfallende Feld wies lediglich eine E_y -Komponente auf und war somit parallel zur langen Hauptachse der Ellipse polarisiert. Vom Nanopartikel ist aus dem Extinktionsspektrum in Abbildung 4.2 a) bekannt, dass es entlang dieser Achse für $\lambda=800\text{ nm}$ resonant absorbiert.

In Abbildung 6.2 ist der Absolutwert der E_y -Komponente in der (x,y) -Ebene an der Grenzfläche Substrat-Luft dargestellt. Die Amplitude wurde auf die maximale Feldstärke normiert. Die Bildfolge veranschaulicht beginnend vom Bild links oben die zeitliche Entwicklung der Feldverteilungen über eine halbe Oszillationsperiode. Die Feldverteilungen weisen das wohlbekannte Verhalten eines elektrischen Dipols auf. Die beiden lokalen Feldmaxima befinden sich an den langen Seiten des Nanopartikels, wo maximale Polarisationsladungsdifferenzen auftreten.

Für die gewünschte Kopplung lokal erhöhter Felder ist deren Eindringtiefe und -weite in das Substrat von Interesse. Hierzu wird der Schnitt durch die Mitte des Nanopartikels in der (y,z) -Ebene betrachtet. In Abbildung 6.3 wurde wie zuvor die zeitliche Entwick-

²Es wird der lineare Fall betrachtet, daher wurden nichtlineare Suszeptibilitäten vernachlässigt.

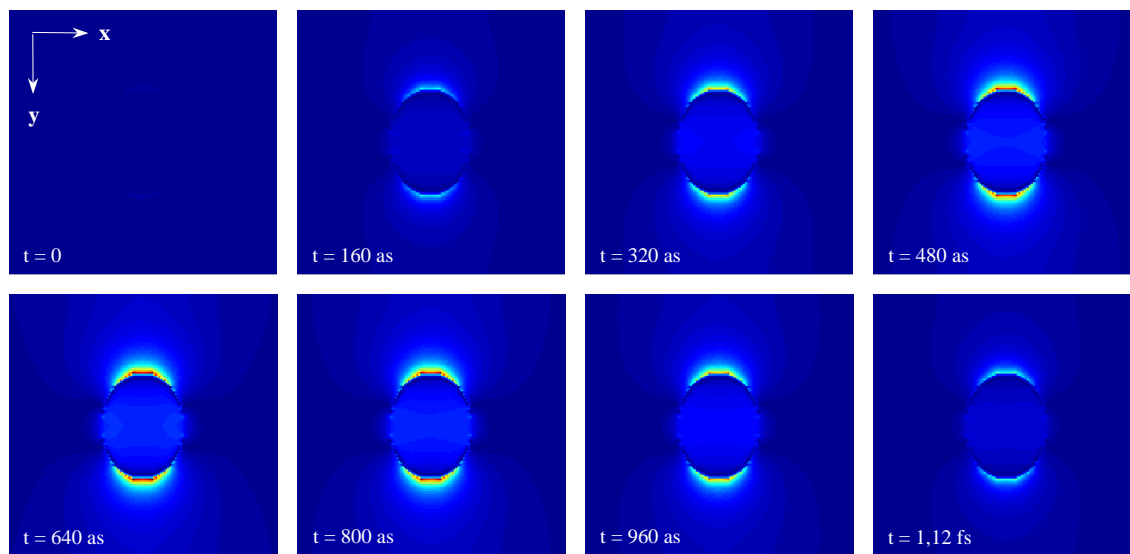


Abbildung 6.2: Zeitliche Entwicklung der Feldstärke (E_y -Komponente) auf der Substratoberfläche über eine halbe Oszillationsperiode.

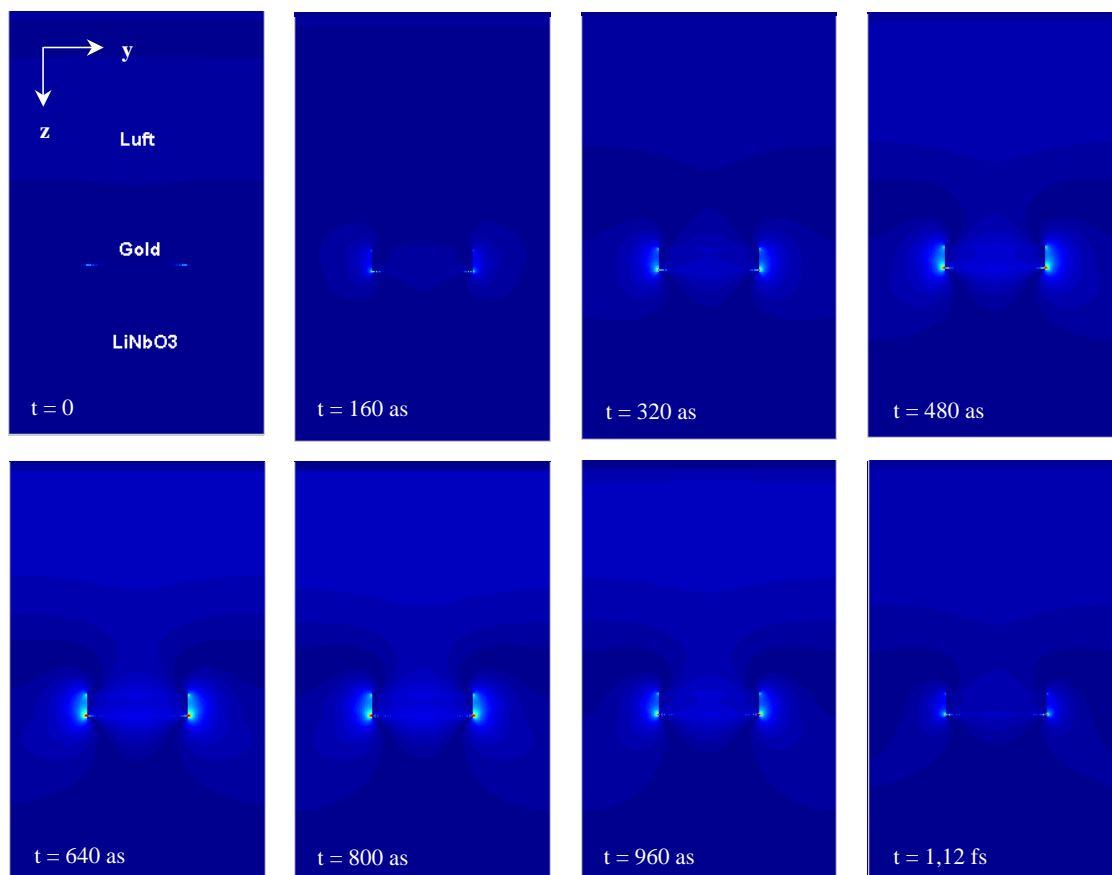


Abbildung 6.3: Zeitliche Entwicklung der Feldstärke (E_y -Komponente) über eine halbe Oszillationsperiode. Der Schnitt durch die Mitte des Partikels liegt in der (y,z) -Ebene.

lung der E_y -Komponente bei gleicher Normierungsvorschrift aufgetragen. Es wird deutlich, dass lokale Maxima konzentriert an der Ober- und Unterkante des Zylinders auftreten, was hohe Anforderungen an die räumliche Diskretisierung der Modellierung stellt. Der evaneszente Feldcharakter verhindert eine Ausbreitung um mehr als einige Nanometer. Ein effektiver räumlicher Überlapp der lokal verstärkten Felder mit dem nichtlinearen Medium LiNbO_3 findet somit in einem Volumen von wenigen Kubik-Nanometern statt. Die Feldüberhöhung f wird aus dem Vergleich der Amplituden mit einer Freiraumpropagation errechnet. Sie war vom Diskretisierungsgrad abhängig und betrug $f=44$ an der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat.

Ein weiterer Schritt im Verständnis des Systems läge in der Implementierung der nichtlinearen Materialeigenschaften in die FDTD-Simulation. Diese Aufgabe ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht gelöst. Es existiert noch kein Algorithmus, der optisch nichtlineare Wechselwirkungsprozesse auf Nanometerskala mit hinreichender Genauigkeit beschreibt. Entsprechend sind theoretische Vorhersagen über die Nichtlinearität der vorliegenden Nanostruktur bisher nicht möglich und ein herausforderndes Ziel zukünftiger Untersuchungen.

Ergänzend zu den Modellierungsrechnungen wäre eine experimentelle Verifikation der Nahfeldverteilungen wünschenswert. Dazu hat sich in der Vergangenheit die optische Nahfeldmikroskopie als geeignet erwiesen [76, 77], was jedoch am Standort nicht möglich ist. Eine Alternative wurde kürzlich von Nedyalkov et al. durch die Erzeugung von Nanolöchern in Silizium vorgeschlagen [107]. Auf dem Substrat deponierte Nanopartikel wurden mit kurzen Pulsen angeregt. Bei resonanter Absorption führt die Feldüberhöhung im Nahfeld zum Überschreiten der Zerstörschwelle des Substrats. Durch das somit entstehende Nanoloch wird ein mechanisches Abbild der Feldverteilung geschaffen, wobei über die Lochabmessungen Rückschlüsse sowohl auf den Absolutwert der Feldverstärkung als auch auf das Eindringvolumen gezogen werden können. Für Nanokugeln mit einem Durchmesser von 80 nm wurde auf diese Weise experimentell ein Feldverstärkungsfaktor $f=5$ bei einer Eindringtiefe von 9 nm ermittelt. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit modellierten Feldverteilungen.

6.2 Quellen der zweiten Harmonischen

Aufgrund der intrinsischen nichtlinearen Suszeptibilitäten der Nanostruktur ist bei hochintensiver Anregung das Auftreten von SHG möglich. In diesem Abschnitt sollen die möglichen Quellen von im Experiment auftretender SHG benannt und bezüglich ihrer Größe und Separierbarkeit differenziert werden.

Zunächst weisen Metalle selber nichtlineare Suszeptibilitäten auf. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen an mittels EBL hergestellten nanostrukturierten metallischen Oberflächen wurde experimentell nachgewiesen [23, 24, 108]. Diese SHG-Experimente basieren auf einem Bruch der Zentrosymmetrie an der Metallgrenzfläche. In der Dipolnäherung ist SHG in einem System mit Inversionszentrum nicht möglich³. Betrachten wir nun den Fall einer linear polarisierten ebenen Welle, die durch einen einzelnen Nanozylinder von perfekter geometrischer Form propagiert. Bei der in Abbildung 6.1 schematisierten Situation wird die Symmetrie auf der Nanometerskala zunächst an jeder Kante des Zylinders ge-

³Es erfordert weitere Betrachtungen, um auch elektrische Quadrupole als SHG-Quellen auszuschließen [109].

brochen. Allerdings existiert dann zu jeder Kante jeweils ein inverses Gegenstück auf der gegenüberliegenden Seite. Da sowohl Strukturgröße als auch Interpartikelabstand kleiner als die halbe Wellenlänge des einfallendes Lichts sind, können die Subwellenlängenstrukturen nicht aufgelöst werden. Die Gesamtheit der Metall-Nanozylinder stellt somit ein inversionssymmetrisches Medium dar. Nennenswerte SHG-Beiträge sind auf mikroskopischer Ebene nur durch herstellungsbedingte Heterogenitäten der Nanopartikel (Form und Größe), Oberflächenrauhigkeiten und kristalline Defekte zu erwarten. Diese Beiträge sind gegenüber den im folgenden genannten Quellen zu vernachlässigen.

Die Entstehung eines höheren nichtlinearen Beitrages ist im Volumen des LiNbO_3 -Kristalls zu erwarten, dessen hohe d -Koeffizienten in Abschnitt 2.5 aufgeführt wurden. Propagiert die Fundamentalwelle hoher Intensität durch den Kristall, so wird im Volumen die zweite Harmonische erzeugt. Überschreitet die Ausbreitung die Kohärenzlänge $L_C=4,72 \mu\text{m}$ von LiNbO_3 deutlich, so kommt es infolge der Phasenfehlانpassung zu einer periodischen Modulation der SHG über längere Propagationsdistanzen. Im Experiment wurde ein 1 mm dicker z-cut-Wafer des Kristalls verwendet. Zu erwarten war ein schwaches, nicht-phasenangepasstes SHG-Signal, das sich bei fester Fundamentalwellenlänge durch Verkipfung der Probe (Verkürzung und Verlängerung der Propagationsdistanz) minimieren und maximieren lässt. Dies wurde am unstrukturierten Wafer experimentell beobachtet.

Eine dritte mögliche Quelle zur Generierung der zweiten Harmonischen liegt im Nahfeld der nanostrukturierten Oberfläche. Eine lokale Überhöhung der elektrischen Feldstärke bei resonanter Plasmonenanregung könnte indirekt durch ein Anwachsen der SHG in einem durch die Breite der Resonanz begrenzten spektralen Intervall nachgewiesen werden. Aus den FDTD-Simulationen (Abbildung 6.3) geht hervor, dass das Wechselwirkungsvolumen für nichtlineare optische Prozesse auf einige Kubiknanometer in der Nähe der Substratoberfläche begrenzt ist. Um jedoch Aussagen über die Fernfeldverteilung der im strukturierten Bereich erzeugten SHG zu treffen, müssen die periodisch angeordneten Nanopartikel als Beugungsgitter betrachtet werden. Eine Aussage über die Existenz von Beugungsordnungen liefert die Gittergleichung

$$\sin(\varphi_m) = \sin(\varphi_{\text{in}}) + \frac{m\lambda}{dn}, \quad (6.1)$$

wobei φ_{in} den Einfallswinkel, φ_m den Ausfallswinkel der m -ten Ordnung, d die Gitterperiode und λ die Wellenlänge bezeichnen. Für das vorliegende System verschwindet aufgrund von $\varphi_{\text{in}}=0^\circ$ (senkrechte Einstrahlung) der erste Term auf der rechten Seite in (6.1). Weiterhin gilt $\lambda=\lambda_0=800 \text{ nm}$ für die Fundamentale und $\lambda=400 \text{ nm}$ für die zweite Harmonische, $d=300 \text{ nm}$, $n=1$ für Luft und $n=2,2$ für LiNbO_3 . Es folgt, dass die Fundamentalwelle nicht gebeugt wird und die Nanostruktur als effektives Medium wahrnimmt. Für die SHG hingegen existiert im Substrat neben der 0. auch die ± 1 . Beugungsordnung für $\varphi_{\pm}=\pm 37,7^\circ$.

6.3 Aufbau zur SHG-Messung

Im Experiment wurde das in Abschnitt 5.1 charakterisierte Titan-Saphir-Lasersystem verwendet. Auf seinem Weg zur Probe passierte der Laserstrahl ein für den Wellenlängenbereich von 600. . . 900 nm geeignetes $\lambda/4$ -Plättchen und einen Glan-Taylor-Polarisator. Durch diese Kombination konnten Intensität und Polarisation des Strahls reguliert werden. Die Fokussierung auf die Probe erfolgte durch eine Linse mit einer Brennweite von 50 mm. Der

die Probe tragende Probenhalter befand sich auf einem 3D-Positioniersystem. Im Gegensatz zu den linearen Messungen erfolgte keine Kippung der Probe gegen den einfallenden Strahl.

Im folgenden wird zwischen der Messung des SHG-Signals in Transmission und in Reflexion unterschieden. In Transmission erfolgte die Kollimation auf eine Faser, die das Signal zum Spektrometer leitete. Die transmittierte Fundamentale wurde zuvor durch einen 1 mm dicken optischen Filter *BG39* der Firma *Schott* vollständig unterdrückt. Bei Reflexionsmessungen wurde zusätzlich der Strahl durch einen Chopper mit circa 700 Hz moduliert. Das von der Probenvorderseite reflektierte Licht wurde bei Unterdrückung der Fundamentale über einen zum Strahlengang um 45° gekippten Strahlteiler auf eine Photodiode gelenkt. Die Signaldetektion erfolgte dann durch einen Lock-In-Verstärker, der über die Chopperfrequenz getriggert wurde. Bei beiden Varianten konnte die Positionierung des nanostrukturierten Feldes auf der Probe auf Sichtkontrolle durch ein in Strahlebene installiertes Stereomikroskop kontrolliert werden. Das SHG-Signal wurde durch Feinjustage bei $\lambda_0=800$ nm optimiert. Der beschriebene Aufbau ist in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt.

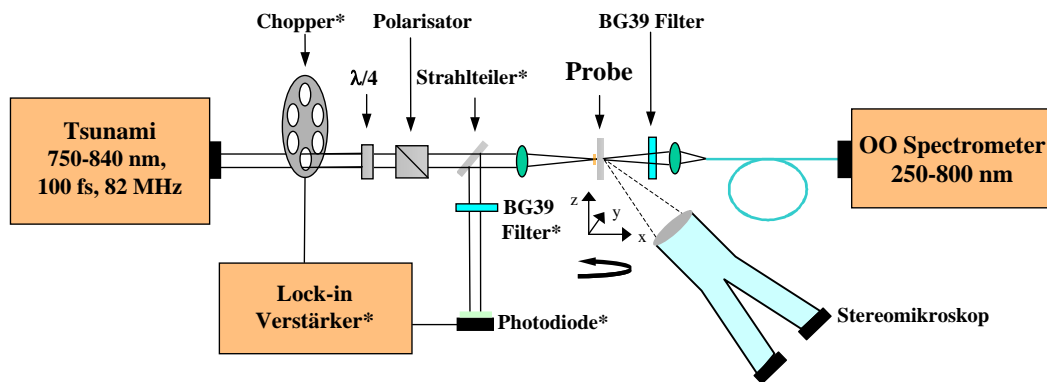


Abbildung 6.4: Aufbau zur Messung der SHG in Transmission und Reflexion. Die mit einem * markierten Komponenten wurden nur bei Reflexionsmessungen eingesetzt.

6.4 SHG in Transmission

Durch Variation der Fundamentalwellenlänge λ_0 von 756 nm bis 854 nm in Schritten zu je 8 nm wurde zunächst das SHG-Spektrum des unstrukturierten Wafers bei senkrechter Bestrahlung in Transmission bestimmt. Für alle Wellenlängen konnte sowohl die Flussdichte $F=30,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ durch Anpassung des $\lambda/4$ -Plättchens als auch die Pulslänge $E_{\text{Puls}}=100$ fs durch Feinjustage des Lasers konstant gehalten werden. Wie in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt, wurde das transmittierte Spektrum bei Unterdrückung der Fundamentalen im Spektrometer detektiert. In Abbildung 6.5 sind die aufgenommenen Spektren in gestaffelter Darstellung aufgetragen.

Die Peakposition entspricht jeweils genau der halben Anregungslänge $\lambda_0/2$. Dominierender Trend ist die Zunahme der SHG-Intensität bei wachsendem λ_0 . Es wird vermutet, dass dieser Effekt auf einer Abnahme der Phasenfehlانpassung Δk bei höheren Wellenlängen basiert. Gemäß Gleichung (2.30) ist Δk invers proportional zu λ_0 . Abweichungen vom streng

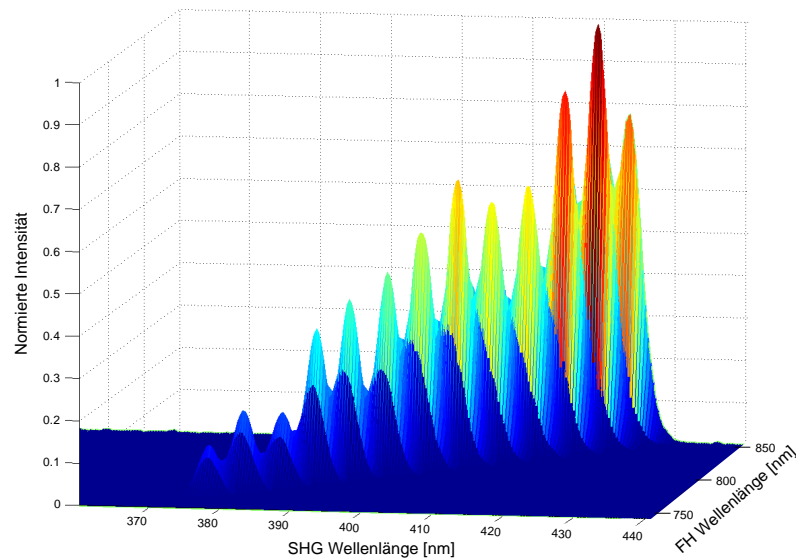


Abbildung 6.5: SHG-Wellenlänge und -Intensität des LiNbO_3 -Kristalls in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Fundamentalen.

proportionalen Verlauf sind in erster Linie auf Stabilitätsschwankungen des Lasersystems zurückzuführen.

Zum Vergleich wurde der nanostrukturierte Bereich unter denselben Anregungsbedingungen untersucht. Das zweite Feld der Probe wurde durch seitliche Bewegung des Probenhalters in den Strahlfokus bewegt, so dass in Strahlebene kein Versatz erfolgte. Die Halterung der Probe erfolgte so, dass der Puls auf seinem Weg zuerst die Nanozyylinder und dann das Substrat durchdrang. In Abbildung 6.6 a) sind die für unterschiedliche λ_0 gemessenen Spektren dargestellt, wobei die Intensität auf die in Abbildung 6.5 verwendete Skala normiert wurde. Bei dieser SHG-Messung wurde die Polarisation der einfallenden Welle entlang der langen Achse der Nanopartikel gewählt. Die Verstimmung des Lasers über den Bereich 752...848 nm entspricht einem spektralen Abtasten der plasmonischen Resonanz. Wie in Abschnitt 5.6 dargestellt wurde, führte die Anregung mit einem Pulscontinuum zu einer Modifikation des Extinktionsspektrums aufgrund von Schmelzprozessen an der Oberfläche der Nanopartikel. Zur Veranschaulichung der gültigen plasmonischen Extinktionsbande sei noch einmal die rechte Seite der Abbildung 5.10 herangezogen. Die in Abbildung 6.6 a) dargestellte SHG-Messung war ursächlich an der zweiten Blauverschiebung des Extinktionsmaximums von 803 nm zu 776 nm beteiligt. Eine resonante Plasmonenanregung und damit eine Feldverstärkung im Nahfeld ist im Bereich von $\lambda_0=776$ nm zu erwarten. Damit wäre durch lokale Feldverstärkung ein Anwachsen der SHG für $\lambda_0/2=388$ nm verbunden.

Diese Erwartung wird im SHG-Spektrum nicht bestätigt, da ein solcher Peak im Rahmen der Messgenauigkeit nicht erkennbar ist. Wie vorher ist die Zunahme des SHG-Signals für steigende λ_0 die dominierende Abhängigkeit der Messkurven. Deutlich ist ebenso eine absolute Verringerung der SHG-Intensität im Vergleich zum unstrukturierten LiNbO_3 -Substrat über den gesamten Messbereich. Zwei Effekte sind dafür verantwortlich: Erstens wird die einfallende Laserstrahlung durch die circa 68 nm breite Extinktionsbande der Nanopartikel resonant absorbiert. Dadurch nimmt die optische Leistung der durch das

Substrat propagierenden Fundamentalwelle und infolgedessen die SHG-Intensität ab. Zweitens wird die im Kristallvolumen entstehende SHG mit einer Wellenlänge von $\lambda=400$ nm am Gitter der Nanopartikel nach (6.1) gebeugt. Die ± 1 . Ordnung kann das Substrat aufgrund von Totalreflexion an beiden Grenzflächen nicht verlassen. Die an den Grenzflächen der Nanopartikel lokalisierten Felder sind nicht stark genug (beziehungsweise das effektive Wechselwirkungsvolumen ist zu begrenzt), um diese beiden die SHG-begrenzenden Effekte zumindest zu kompensieren.

Für eine weitere Messung wurde die Probe um 180° gedreht, sodass ein propagierender Puls zunächst das Substrat durchdrang und erst dann die Nanopartikel anregte. Qualitativ sind die in Abbildung 6.6 b) dargestellten Ergebnisse dem vorherigen Fall ähnlich, allerdings ist die Abschwächung der SHG nur noch durch Beugungsverluste der ± 1 . Ordnung in Reflexion verursacht. In Transmission propagiert nur die 0. Ordnung der SHG. Die nicht konvertierte Fundamentalwelle kann erst nach dem Passieren durch den Kristall zur Anregung von Plasmonenmoden in den Nanopartikeln beitragen.

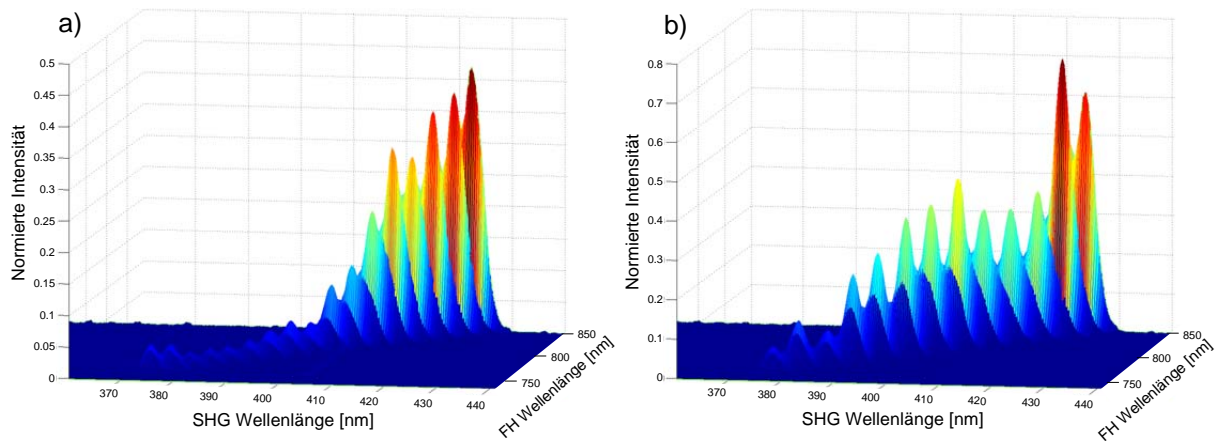


Abbildung 6.6: SHG-Wellenlänge und -Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Fundamentalen. Der nanostrukturierte Bereich des LiNbO_3 -Substrats wurde a) von der Seite, auf der sich die Nanopartikel befinden, und b) von der anderen Seite bestrahlt.

6.5 SHG in Reflexion

In den Experimenten zur Reflexion wurde das von der Probe reflektierte SHG-Signal mit einer Photodiode und einem Lock-In-Verstärker detektiert (Abbildung 6.4). Die Modulierung des einfallenden Strahls erfolgte durch einen Chopper mit rund 700 Hz. Die Messgröße war die am Messwiderstand der Photodiode abgefallene Spannung in Abhängigkeit von λ_0 . Diese Spannung ist bei vollständiger Unterdrückung der Fundamentalwelle proportional zur integrierten spektralen Leistung der SHG. Ein typisches Ergebnis ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Wie bei den vorangegangenen Transmissionsmessungen konnte auch hier bisher kein signifikanter Anstieg der SHG im Resonanzbereich festgestellt werden. Die Verstimmung des Lasers von der höchsten zur niedrigsten abstimmbaren Wellenlänge und umgekehrt, also das spektrale Abtasten der Plasmonenresonanz von beiden Seiten, ist durch Pfeilspitzen angedeutet. Hierbei erkennt man eine geringfügige Hysterese des Systems.

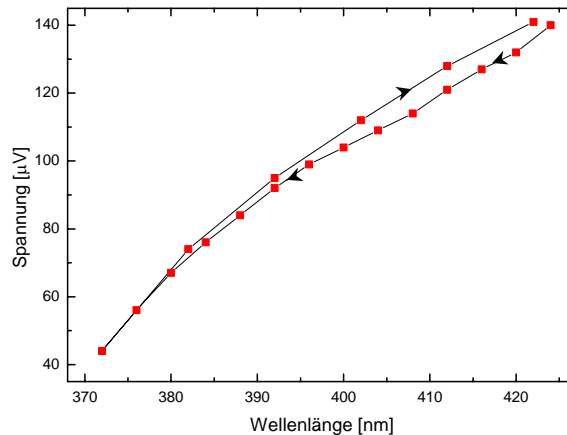


Abbildung 6.7: Die der reflektierten SHG-Intensität proportionale Photospannung in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

6.6 Vorschläge zur Separation der SHG durch Beugung

Wie in Abschnitt 6.4 erläutert wurde, treten an der periodischen Nanostruktur Beugungsverluste der zweiten Harmonischen auf. Bei senkrechter Bestrahlung der Probe ($\varphi_{\text{in}}=0^\circ$) existiert im Substrat die ± 1 . Beugungsordnung für $\varphi_{\pm 1}=\pm 37,7^\circ$. Diese wird an der zweiten Grenzfläche des Substrats totalreflektiert und kann nicht aus dem Kristall in den Freiraum propagieren (Abbildung 6.8).

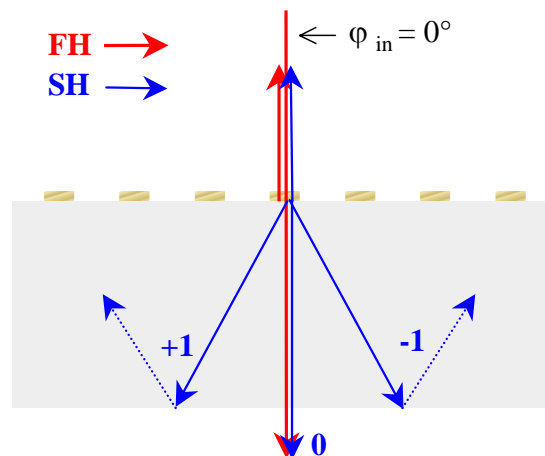


Abbildung 6.8: Strahlengang von Fundamentaler und SHG bei senkrechter Bestrahlung.

Die Erzeugung höherer Beugungsordnungen der zweiten Harmonischen könnte ausgenutzt werden, um die im strukturierten Bereich erzeugte SHG vom deutlich größeren Anteil der Volumen-SHG des LiNbO₃-Kristalles örtlich zu separieren. Die experimentelle Verifikation dieses Ansatzes konnte im zeitlich begrenzten Rahmen dieser Diplomarbeit nicht mehr verfolgt werden und soll Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Prinzipiell kann die ± 1 . Beugungsordnung durch ein Prisma mit hohem Brechungsindex aus dem Substrat geleitet werden, wie es in Abbildung 6.9 a) schematisch dargestellt ist.

Allerdings treten dann zusätzliche Komplikationen im System aufgrund von Absorption, Materialdispersion und Mehrfachreflexion auf. Eine zweite Möglichkeit besteht im Verkappen der Probe gegen die Einfallsrichtung des Strahls. Für $\varphi_{\text{in}} > 37,7^\circ$ tritt dann gemäß (6.1) auch die -1. Ordnung in Reflexion auf. Gleichzeitig kann die -1. Ordnung in Transmission den Kristall verlassen. Diese beiden SHG-Anteile werden im Nahfeld der Nanopartikel erzeugt sind damit von der Volumen-SHG räumlich separiert. Die beschriebene Situation ist in Abbildung 6.9 b) dargestellt.

Durch die Verkippung der Probe verlieren die zylindrischen Nanopartikel jedoch ihre Inversionssymmetrie gegenüber der Polarisation des einfallenden Strahls. Somit können SHG-Anteile effizient auch an den Grenzflächen des Metalls selber erzeugt werden. Um die Größe dieses Beitrags gegenüber dem an der Oberfläche des Substrats erzeugten Anteil abzuschätzen, ist zusätzlich eine Vergleichsmessung an adäquaten Nanopartikeln auf einem transparenten, optisch linearen Material (beispielsweise Quarz) nötig.

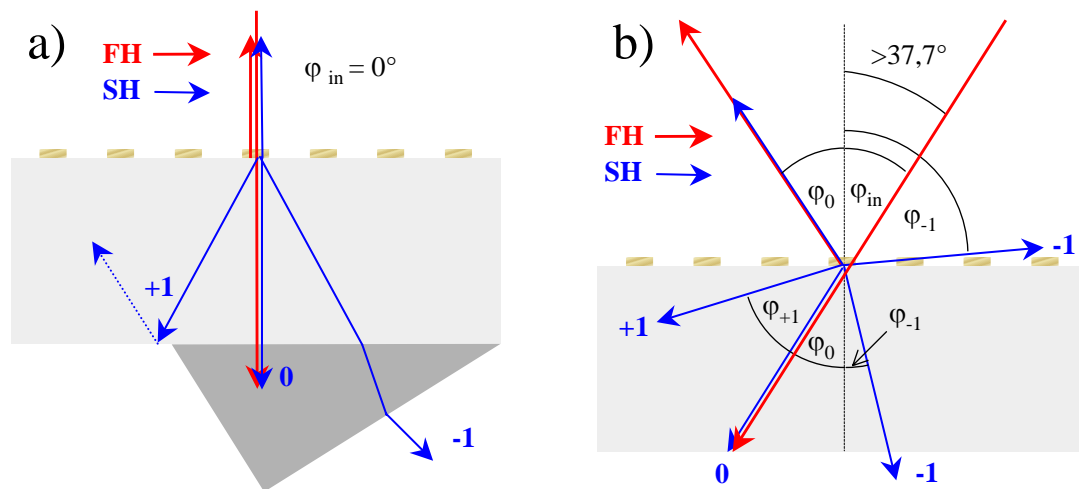


Abbildung 6.9: Propagation der 1. Beugungsordnung aus dem Kristallvolumen der SHG durch a) Prismenkopplung in Transmission und b) Verkippung der Probe gegen den einfallenden Strahl in Transmission und Reflexion.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Entsprechend der Zielstellung konnte mit der vorliegenden Arbeit ein Herstellungsverfahren für ein nanooptisches Element, bestehend aus periodischen Gold-Nanostrukturen auf LiNbO_3 , am *Institut für Angewandte Physik* der *Friedrich-Schiller-Universität Jena* erfolgreich etabliert werden. Die Anforderungen an die zu realisierende Nanostruktur waren eine spektrale Antwort im nahen Infrarot und eine räumlich und energetisch barrierefreie Kopplung mit dem nichtlinearen Substrat. Für das Design wurden aus der Theorie der Teilchen-Plasmonen Größe, Form und Periodizität der Nanopartikel als freie Parameter ermittelt. Die Probenherstellung gelang mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie und der Lift-Off-Technik. Die Grenzen der Technologie liegen insbesondere in der Übertragung der Resistmaske in die Metall-Funktionsschicht unter Beibehaltung der Strukturtreue der Nanopartikel. In der Arbeit wurde ein optimierter und reproduzierbarer Prozess für die elektronenlithographische Herstellung zylindrischer Metall-Nanopartikel der Größenordnung 50...200 nm vorgestellt.

Die Untersuchung der linearen optischen Eigenschaften der Nanopartikel erfolgte durch die optische Anregung von Teilchen-Plasmonen mit einer Breitbandquelle. Die gemessenen Spektren sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie und zeigen eine annähernd lineare Abhängigkeit des Resonanzmaximums von der Länge der angeregten Partikelachse auf. Somit kann bei der Herstellung solcher Nanopartikel durch Variation der Strukturgröße die spektrale Position des Resonanzmaximums in Grenzen verschoben werden.

Die Experimente bei hohen Intensitäten erfolgten mit Hilfe eines fs-Lasersystems, dessen Wellenlänge $\lambda=800$ nm mit der Extinktionsbande der angeregten Teilchenplasmonen übereinstimmte. Die absorbierte Energie wird auf einer Subsekunden-Skala über verschiedene Stufen an die Umgebung des Anregungsvolumen abgegeben. Mit Hilfe zweier Simulationsrechnungen konnte die endliche Wärmeleitung des Substrats LiNbO_3 als leistungsbegrenzender Aspekt identifiziert werden. Die Anregungsenergien wurden demzufolge so gewählt, dass bei kontinuierlicher Bestrahlung eine moderate Erwärmung des Systems auf weniger als 200°C zu erwarten war und eine nachhaltige Schädigung der Probe ausgeschlossen werden konnte.

Es konnte gezeigt werden, dass oberflächennahe Schmelz- und Diffusionseffekte an den Nanopartikeln bereits deutlich unterhalb der für Gold typischen Schmelztemperatur auf-

treten. Die daraus resultierenden, mit einem REM nicht auflösbaren strukturellen Veränderungen führen zu einer irreversiblen Schärfung und Blauverschiebung des plasmonischen Resonanzmaximums. Der Nachweis der thermischen Natur dieses Effekts gelang durch die Erwärmung einer Vergleichsprobe. Zur vollständigen Aufklärung der beteiligten Mechanismen sind weiterführende Experimente zur thermischen Dynamik notwendig.

Im Rahmen inertialer nichtlinearer Untersuchungen wurde die Effizienz der Erzeugung der zweiten Harmonischen eines unstrukturierten mit einem nanostrukturierten LiNbO_3 -Substrat verglichen. Dabei konnte eine Steigerung der SHG durch eine Plasmonen-induzierte Feldverstärkung bisher nicht nachgewiesen werden. Ursachen dafür sind die hohen Absorptionsverluste im Metall sowie Beugungsverluste der SHG, die durch die Nanostrukturierung aufgrund der zu geringen Kopplungsvolumina (wenige Kubiknanometer) und Feldverstärkungen (<50) nicht kompensiert werden können. Eine umfassende nichtlineare Charakterisierung des realisierten Nanosystems steht allerdings noch aus.

Grundsätzlich kann die effektive Feldverstärkung in zukünftigen nanostrukturierten Elementen durch verschiedene Ansätze weiter optimiert werden. Prinzipiell werden hohe Feldkonzentrationen an Nanostrukturen mit scharfen Ecken und Kanten erzeugt. Eine Minimierung des Partikelabstandes führt zu *hot spots*, deren höchste Feldamplitude auf halbem Weg zwischen zwei Partikeln liegt. Um darüberhinaus einen maximalen Wechselwirkungsquerschnitt mit dem nichtlinearen Medium zu gewährleisten, wäre es vorteilhaft, die Nanostrukturen nicht auf der Oberfläche herzustellen, sondern im Volumen zu vergraben. Durch diese Technik würde zugleich die thermische Stabilität der Nanopartikel erhöht und die Zerstörschwelle des Elements heraufgesetzt werden. Erste Schritte zur Realisierung dieses Konzepts wurden bereits mit Hilfe einer vielversprechenden Nanostrukturierungstechnologie von LiNbO_3 umgesetzt.

Für zukünftige optische Metamaterialien, in denen optisch parametrische Verstärkung möglich sein soll, stellt die Maximierung des nichtlinearen Wechselwirkungsquerschnitts nur eine Vorstufe dar. In dieser Arbeit wurde die Steuerung der Resonanzen des elektrischen Feldes von Nanopartikeln demonstriert. Darüber hinaus müssen Wege gefunden werden, das magnetische Resonanzverhalten der beteiligten Nanopartikel durch deren Geometrie und eine darauf abgestimmte Anregung zu kontrollieren. Gelingt es zukünftig, beide Resonanzen bei der gleichen Frequenz anzuregen, so kann ein künstlicher, negativer Brechungsindex realisiert werden. Wenn dies im Zusammenspiel mit der optisch parametrischen Verstärkung möglich ist, wird ein neuartiger physikalischer Ansatz zur Verringerung dissipativer Verluste in Metall-Nanopartikeln zur Verfügung stehen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.B. Pendry and D.R. Smith: *Reversing light with negative refraction*, Phys. Tod. June, p. 37-43, 2004.
- [2] S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, T. Koschny, C.M. Soukoulis: *Magnetic Response of Metamaterials at 100 Terahertz*, Science 306, p. 1351-1353, 2004.
- [3] J.B. Pendry: *Negative Refraction and Metamaterials*, Opt. Expr. 11, p. 639, 2003.
- [4] J.B. Pendry: *Negative Refraction makes a perfect lens*, Phys. Rev. Lett. 85 (18), p. 3966-3969, 2000.
- [5] S.A. Ramakrishna: *Physics of negative refractive index materials*, Rep. Prog. Phys. 68, p. 449-521, 2005.
- [6] N. Garcia, and M.Nieto-Vesperinas: *Left-handed materials do not make a perfect lens*, Phys. Rev. Lett. 88, p. 207403, 2002.
- [7] D.R. Smith, D. Schurig, M. Rosenbluth, S. Schultz, S.A. Ramakrishna, J.B. Pendry: *Limitations on subdiffraction imaging with a negative refractive index slab*, Appl. Phys. Lett. 82, p. 1506, 2003.
- [8] W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen: *Surface plasmon sub-wavelength optics*, Nature 424, p. 824, 2003.
- [9] S.A. Maier, P.G.Kik, H.A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B.E. Koel, and A.A.G. Requicha: *Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides*, Nature Mater. 2, p. 229, 2003.
- [10] C.L. Haynes and R.P. Van Duyne, *Dichroic optical properties of extended nanostructures fabricated using angle-resolved nanosphere lithography*, Nano Lett. 3, p. 939, 2003.
- [11] H.J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, R.A. Linke, L. Marin-Moreno, F.J. Garcia-vidal, and T.W. Ebbesen, *Beaming light from a subwavelength aperture*, Science 297, p. 820, 2002.
- [12] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner, and F.R. Aussenegg: *Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles*, Opt. Lett. 25 (8), 2000.
- [13] M.D. Malinsky, K.L. Kelly, G.C. Schatz, and R.P. van Duyne: *Nanosphere lithography: effects of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 105, p. 2343-2350, 2001.

-
- [14] K.L. Kelly, A.A. Lazarides, and G.C. Schatz: *Computational electromagnetics of metal nanoparticles and their aggregates*, Computing in Science & Engineering 3, p. 67-73, 2001.
- [15] A.J. Haes, C.L. Haynes, A.D. McFarland, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, and S. Zou: *Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy*, MRS Bulletin 30, 2005.
- [16] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, and F.R. Aussenegg, *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*, Opt. Comm. 220, p. 137-141, 2003.
- [17] J.-C. Weeber, C. Girard, J.R. Krenn, A. Dereux, and J.-P. Goudonnet: *Near-field optical properties of localized plasmons around lithographically designed nanostructures*, J. Appl. Phys. 86 (5), 1999.
- [18] S. Abe and K. Kajikawa: *Linear and nonlinear optical properties of gold nanospheres immobilized on a metallic surface*, Phys. Rev. B 74, p. 35416, 2006.
- [19] A. Nahata, R. A. Linke, T. Ishi, and K. Ohashi: *Enhanced nonlinear optical conversion from a periodically nanostructured metal film*, Opt. Lett. 28 (6), 2003.
- [20] R.W. Boyd: *Nonlinear optics*, Academic Press, Boston, 1992.
- [21] R. Shen: *The principles of nonlinear optics*, John Wiley, New-York, 1984.
- [22] M. Breit: *Nichtlineare optische Untersuchungen an metallischen Nanostrukturen*, Dissertation, München, 2002.
- [23] B. Lamprecht: *Ultrafast plasmon dynamics in metal nanoparticles*, Dissertation, Graz, 2000.
- [24] H. Tuovinen, M. Kauranen, K. Jefimovs, P. Vahimaa, T. Vallius, J. Turunen, N. Tkaachenke, and H. Lemmetyinen: *Linear and second-order nonlinear optical properties of arrays of noncentrosymmetric gold nanoparticles*, J. Nonlin. Opt. Phys. and Mat. 11 (4), p. 421-432, 2002.
- [25] N.I. Zheludev, and V.I. Emalyanov: *Phase matched second harmonic generation from nanostructured metallic surfaces*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 6, p. 26-28, 2004.
- [26] S. Nie, and S.R. Enroy: *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering*, Science 275, p. 1102-1106, 1997.
- [27] G. Laurent, N. Féridj, S.L. Truong, J. Aubard, G. Lévi, J.R. Krenn, A. Hohenau, A. Leitner, and F.R. Aussenegg: *Imaging surface plasmon of gold nanoparticle arrays by far-field raman scattering*, Nano Lett. 5 (2), p. 253-258, 2005.
- [28] E. Hao, and G.C. Schatz: *Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers*, J. Chem. Phys. 120 (1), 2004.

-
- [29] W. Fan, S. Zhang, N.-C. Panoiu, A. Abdenour, S. Krishna, R.M. Osgood Jr., K.J. Malloy, and S.R.J. Brueck: *Second harmonic generation from a nanopatterned isotropic nonlinear material*, Nano Lett. 6 (5), p. 1027-1030, 2006.
- [30] A.K. Popov and V.M. Shalaev: *Compensating losses in negative-index metamaterials by optical parametric amplification*, Opt. Lett. 31 (14), 2006.
- [31] A.K. Popov and V.M. Shalaev: *Negative-index metamaterials: second-harmonic generation, Manley-Rowe relations and parametric amplification*, Appl. Phys. B 84, p. 131-137, 2006.
- [32] V.M. Agranovich, Y.R. Shen, R.H. Baughmann, and A.A. Zakhidov: *Linear and nonlinear wave propagation in negative refraction metamaterials*, Phys. Rev. B 69, p. 165112, 2004.
- [33] A.A. Zharov, N.A. Zharova, I.V. Shadrivov, and Y.S. Kivshar: *Subwavelength imaging with opaque nonlinear left-handed lenses*, Appl. Phys. Lett. 87, p. 91104, 2005.
- [34] N.M. Lawandy: *Localized surface plasmon singularities in amplifying media*, Appl. Phys. Lett. 85 (21), p. 5040-5042, 2004.
- [35] J. Seidel, S. Graefstroem, and L. Eng: *Stimulated Emission of Surface Plasmons at the Interface between a Silver Film and an Optically Pumped Dye Solution*, Phys. Rev. Lett. 94, p. 177401, 2005.
- [36] M.A. Noginov, G. Zhu, M. Bahoura, J. Adegoke, C. Small, B.A. Ritzo, V.P. Drachev, and V.M. Shalaev: *The effect of gain and absorption on surface plasmons in metal nanoparticles*, Appl. Phys. B, online publication, 2006.
- [37] B.E.A. Saleh, and M.C. Teich: *Fundamentals of photonics*, John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [38] W. Nolting, *Elektrodynamik, Grundkurs Theoretische Physik*, 3. ed., Verlag Zimmermann-Neufang, Ulm, 1990.
- [39] C. Sönnichsen: *Plasmons in metal nanostructures*, Dissertation, München, 2001.
- [40] H. Raether: *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1988.
- [41] H. Raether: *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1980.
- [42] U. Kreibig, and M. Vollmer: *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1995.
- [43] E.A. Coronado, and G.C. Schatz: *Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach*, J. Chem. Phys. 119 (7), 2003.
- [44] B. Lamprecht, A. Leitner, and F.R. Aussenegg: *Femtosecond decay-time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles*, Appl. Phys. B 64, p. 269-272, 1997.

- [45] E.M. Hicks, S. Zou, G.C. Schatz, K.G. Spears, and R. van Duyne: *Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography*, Nano Lett. 5 (6), 2005.
- [46] G. Mie: *Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen*, Ann. Phys. 25 (3), p. 377, 1908.
- [47] C. Bohren, D. Huffmann: *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley, New-York, 1983.
- [48] J. Porstendorfer: *Numerische Berechnung von Extinktions- und Streuspektren sphäroidaler Metallpartikel beliebiger Größe in dielektrischer Matrix*, Dissertation, Halle/Saale, 1997.
- [49] G.C. Schatz, *Electrodynamics of nonspherical noble metal nanoparticles and nanoparticle aggregates*, J. Mol. Struct. (Theochem) 573, p. 73-80, 2001.
- [50] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz: *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment*, J. Phys. Chem. B 107, p. 668-677, 2003.
- [51] M. Kaempfe: *Laserinduzierte Deformation metallischer Nanopartikel in Gläsern*, Dissertation, Halle/Saale, 2000.
- [52] L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, S. Zou, and G.C. Schatz: *Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: Experimental observations of strong interparticle interactions*, J. Phys. Chem. B 109 (3), p. 1079-1087, 2005.
- [53] V.M. Shalaev and A.K. Sarychev: *Nonlinear optics of random media*, Springer Tracts in Modern Physics, 1st ed., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2000.
- [54] J.R. Krenn and F.R. Aussenegg: *Nanooptik mit metallischen Strukturen*, Phys. J. 1 (3), 2002.
- [55] P.N. Buttcher and D. Cotter: *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [56] W. Karthe and M. Müller: *Integrierte Optik*, Geest und Portig K.-G., Leipzig, 1991.
- [57] R.S. Weis and T.K. Gaylord, *Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure*, Appl. Phys. A 37, p. 191-203, 1985.
- [58] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, and D.N. Nikogosyan: *Handbook of nonlinear optical crystals*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1999.
- [59] *Nonlinear optical effects and materials*, (P.Günter, Ed.), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2000.
- [60] *Micro-Optics: Elements, systems and applications*, (H.P. Herzig, Ed.), p. 31-52, Taylor & Francis, London, 1997.

- [61] *Einführende Beiträge zur Mikrolithografie*, (P. Pertsch, Ed.), Wissenschaftliche Beiträge der FSU Jena, Jena, 1982.
- [62] E.-B. Kley: „*Die Lift-off-Technik in der Elektronenstrahlolithografie*“ in [61], S. 169-182, 1982.
- [63] H.-J. Lorkowski: „*Lacke für die Elektronen- und Röntgenstrahlolithografie*“ in [61], S. 93-110, 1982.
- [64] U. Hübner: *Hochauflösende Elektronenstrahlolithographie für die Submikrometerstrukturierung von HTS-Josephsonkontakten*, Dissertation, Jena, 1999.
- [65] H. Bethge and J. Heydenreich: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1982.
- [66] Persönliche Mitteilung von R. Pöhlmann.
- [67] H. Bethge and J. Heydenreich: *Konventionelle Elektronenmikroskopie: Elektronenoptische und gerätetechnische Grundlagen*, in [70], 1992.
- [68] U. Werner and H. Johansen: *Raster-Elektronenmikroskopie: Elektronenoptische und gerätetechnische Grundlagen*, in [70], 1992.
- [69] E.-B. Kley and J. Jablonski: „*Der Proximity-Effekt in der Elektronenstrahlolithografie*“ in [61], S. 111-130, 1982.
- [70] I. Brodie and J.J. Muray: *The physics of micro/nano-fabrication*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1992.
- [71] T. Weimann, P. Hinze, H. Scherer, and J. Niemeyer: *Fabrication of a metallic single electron tunneling transistor by multilayer technique using lithography with a scanning transmission electron microscope*, Micro- and Nano-Engineering 98, Leuven, Belgium, 1998.
- [72] M. Köhler: *Etching in Microsystem Technology*, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1999.
- [73] M. Reetz and R. Oesterle: „*Ionenstrahlätzen feiner Strukturen*“ in [61], S. 183-196, 1982.
- [74] Persönliche Mitteilung von J. Fuchs.
- [75] J.R. Krenn and F.R. Aussenegg: *Nanooptik mit metallischen Strukturen: Über den Umgang mit Licht jenseits des Abbe-Limits*, Physik Journal, S. 39, 2002.
- [76] J.R. Krenn, R. Wolf, A. Leitner, and F.R. Aussenegg: *Near-field optical imaging the surface plasmon fields of lithographically designed nanostructures*, Opt. Comm. 137, p. 46-50, 1997.
- [77] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Roy, S. Chang, S.K. Gray, G.P. Wiederrecht, and G.C. Schatz: *Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures*, Nano Lett. 5 (4), p. 615-619, 2005.

- [78] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G.P. Wiederrecht: *Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods*, Phys. Rev. Lett. 95, p. 267405, 2005.
- [79] R. Jin, Y. Charles Cao, E. Hao, G.S. Métraux, G.C. Schatz, and C.A. Mirkin: *Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation*, Nature 425, p. 487-490, 2003.
- [80] E. Hao, G.C. Schatz, and J.T. Hupp: *Synthesis and optical properties of anisotropic metal nanoparticles*, J. of Fluorescence 14 (4), 2004.
- [81] L. Li: *Use of fourier series in the analysis of discontinuous periodic structures*, J. Opt. Soc. Am. A 13, p. 1870-1876, 1996.
- [82] L. Li: *Formulation and comparison of two recursive matrix algorithms for modeling layered diffraction gratings*, J. Opt. Soc. Am. A 13, p. 1024, 1996.
- [83] Persönliche Mitteilung von C. Rockstuhl.
- [84] Persönliche Mitteilung von J. Petschulat.
- [85] *Ultrashort laser pulses, generation and applications.*, (W. Kaiser, Hrsg.), Topics in Appl. Phys., Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition, 1993.
- [86] R.W. Schoenlein, W.Z. Lin, J.G. Fujimoto, and G.M. Eesley: *Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*, Phys. Rev. Lett. 58 (16), p. 1680, 1987.
- [87] D.J. Bigot, J.C. Merle, O. Cregut, and A. Daunois: *Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses*, Phys. Rev. Lett. 75 (25), p. 4702-4705, 1995.
- [88] G. von Plessen: *Ultraschnelle Prozesse in Edelmetallnanopartikeln*, Habilitationsschrift, München, 2000.
- [89] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann: *Optically induced damping of the surface plasmon resonance in gold colloids*, Phys. Rev. Lett. 78 (11), p. 2192-2195, 1997.
- [90] Persönliche Mitteilung von F. Garwe.
- [91] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, and M.A. El-Sayed: *Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses*, J. Phys. Chem. B 104, p. 6152-6163, 2000.
- [92] C. Gehrtsen and H. Vogel: *Physik*, 20. ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999.
- [93] Persönliche Mitteilung von S. Nolte.
- [94] S. Link, Z.L. Wang, and M.A. El-Sayed: *How does a gold nanorod melt?*, J. Phys. Chem. 104 (33), 2000.

- [95] Z.L. Wang, M.B. Mohamed, S. Link, and M.A. El-Sayed: *Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios*, Surf. Sci. 440, p. 809, 1999.
- [96] K. Kern in *Phase transitions in surface films 2*, (H. Taub, G. Torzo, H.J. Lauter, and S.C. Fain Jr, Hrsg.), Plenum Press, New York 1991.
- [97] J.F. v.d. Veen in *Phase transitions in surface films 2*, (H. Taub, G. Torzo, H.J. Lauter, and S.C. Fain Jr, Hrsg.), Plenum Press, New York 1991.
- [98] L.J. Lewis, P. Jensen, and J.-P. Barrat: *Melting, freezing and coalescence of gold nanoclusters*, Phys. Rev. B 56, p. 2248, 1996.
- [99] F. Ercolesi, W. Andreoni, and E. Tosattie: *Melting of small gold particles: Mechanism and size effects*, Phys. Rev. Lett. 66, p. 911–914, 1991.
- [100] Z.L. Wang, J.M. Petroski, T.C. Green, and M.A. El-Sayed: *Shape transformation and melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals*, J. Phys. Chem. B 102, p. 6154, 1998.
- [101] F. Hubenthal, T. Ziegler, C. Hendrich, M. Alschinger, and F. Träger: *Tuning the surface plasmon resonance by preparation of gold-core/silver-shell and alloy nanoparticles*, Eur. Phys. J. D 34, p. 165-168, 2005.
- [102] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. A 63, p. 109-115, 1996.
- [103] A. Szameit, D. Blomer, J. Burghoff, T. Pertsch, S. Nolte, and A. Tünnermann: *Hexagonal waveguide arrays written with fs-laser pulses*, Appl. Phys. B 82, p. 507-512, 2006.
- [104] A. Taflove and S.C. Hagness: *Computational electrodynamics: The finite-difference time-domain method*, 2nd ed., Artech House, Boston, 2000.
- [105] M.N.O. Sadiku: *Numerical techniques in electrodynamics*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [106] K. Yee: *Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media*, IEEE Trans. Antennas Propag. 14, p. 302-307, 1966.
- [107] N.N. Nedyalkov, H. Takada, and M. Obara: *Nanostructuring of silicon surface by femtosecond laser pulse mediated with enhanced near-field of gold nanoparticles*, Appl. Phys. A 85, p. 163-168, 2006.
- [108] B.K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, J. Turunen, and M. Kauranen: *Linear and nonlinear optical responses influenced by broken symmetry in an array of gold nanoparticles*, Opt. Expr. 12 (22), p. 5418, 2004.
- [109] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P.F. Brevet: *Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles*, Phys. Rev. B 71, p. 165407, 2005.

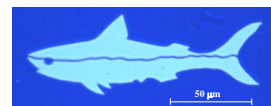
Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit hätte nicht ohne die vielfältige Anregung und Unterstützung vieler Kolleginnen und Kollegen entstehen können. An erster Stelle danke ich Prof. Thomas Pertsch und Dr. Ernst-Bernhardt Kley für die Vergabe des ambitionierten Themas und die richtungsweisenden und durchweg motivierenden Diskussionen, die immer von einem sehr freundlichen Umgang geprägt waren. Voraussetzung für die umfangreichen experimentellen Arbeiten war die exzellente Ausstattung des Instituts für Angewandte Physik der FSU Jena, wofür ich insbesondere Prof. Andreas Tünnermann danke.

Auf experimenteller Seite wurde ich von einer Vielzahl von Mitarbeitern des IAP unterstützt, von denen ich an dieser Stelle nur einige nennen kann. Besonders danke ich Detlef Schelle, der mit hohem persönlichen Engagement mein Verständnis zahlreicher physikalischer und technologischer Aspekte der Nanostrukturierung gefördert hat. Mein Dank gilt ebenso Waltraud Gräf, Christiane Otto, Rüdiger Pöhlmann, Dr. Uwe Hübner, Thomas Käsebier und Holger Hartung für die Unterstützung bei der Probenherstellung. Für ihre Hilfestellungen zur Labormesstechnik danke ich Dr. Arkadi Chipouline, Jonas Burghoff und Dr. Matthias Will. Dr. Frank Garwe danke ich für die hilfreichen Diskussionen zur Lösung des Wärmeleitungsproblems. Mein Dank gilt auch Dr. Carsten Rockstuhl, Dr. Christoph Etrich und Jörg Petschulat, durch deren engagierte Unterstützung die theoretische Seite des Themas durchleuchtet wurde. Für die vielfältigen fruchtbaren Hinweise und das kritische Korrekturlesen der Arbeit danke ich Stephan Fahr.

Thomas Kämpfe, Tina Clausnitzer, Michael Banasch und allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *Microoptics and Microstructuring* gilt mein Dank für die hervorragende Teamarbeit und den ungezwungenen und humorvollen Umgang miteinander weit über die Grenzen des „Freiluftecks“ und der Realphysik hinaus.

Last but not least danke ich meinen Eltern, die mir ein finanziell sorgenfreies Studium ermöglichten, und meiner Frau Alexandra für ihren großen moralischen Beistand.



Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, den 5. Oktober 2006

.....
Unterschrift des Verfassers

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, den 5. Oktober 2006

.....
Unterschrift des Verfassers