

Institut für Angewandte Physik / Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

**Metallische Nanoantennen:
Frequenzverdopplung und
photochemische Reaktionen auf
kleinen Skalen**

DISSERTATION

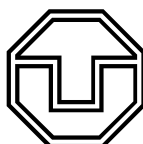
ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES

DOCTOR RERUM NATURALIUM
(DR. RER. NAT.)

VORGELEGT VON

Philipp Reichenbach

GEBOREN AM
1. JUNI 1982
IN HALLE (SAALE)



Dresden 2011

Die Dissertation wurde am 9. November 2011 eingereicht.

1. Gutachter: Prof. Dr. Lukas M. Eng

2. Gutachter: Prof. Dr. Alfred J. Meixner

Verteidigung der Dissertation am 2. Februar 2012.

Kurzbeschreibung

Diese Arbeit beinhaltet experimentelle und theoretische Untersuchungen der optischen Frequenzverdopplung (second-harmonic generation, kurz SHG) an metallischen Nanopartikeln. Frequenzverdopplung bedeutet, daß ein bei der Frequenz ω angeregtes Nanopartikel Strahlung der Frequenz 2ω emittiert. Dieser Effekt tritt nicht nur in Materialien mit nichtzentrosymmetrischer Kristallstruktur, sondern auch an der Oberfläche von Metallen auf. Deshalb läßt er sich gut mit plasmonischen Feldüberhöhungen an metallischen Nanoantennen verbinden.

Die Frequenzverdopplung wird an verschiedenen Nanostrukturen wie dreieckförmigen, stäbchenförmigen und vor allem kegelförmigen Nanopartikeln experimentell untersucht, welche aufgrund ihrer scharfen Spitzen starke SHG-Signale emittieren. Besonders die Kegel sind interessant: Bei Anregung mit einem fokussierten, radial polarisierten Strahl dominiert je nach Kegelgröße und Umgebungsmedium ein SHG-Signal entweder von der Spitze oder von der Bodenkante des Kegels.

Diese an den Kegeln gemessenen Resultate werden durch theoretische Untersuchungen untermauert. In diesen Rechnungen werden die plasmonischen Feldüberhöhungen und die sich daraus ergebende Frequenzverdopplung für einen Kegel mit verschiedenen Parametern modelliert. An einem einzelnen Kegel gewonnene Resultate werden auch mit den Fällen eines kugelförmigen und eines stäbchenförmigen Partikels verglichen.

Ein weiterer Gegenstand der theoretischen Untersuchungen ist die Superposition der zweiten Harmonischen von mehreren emittierenden Nanopartikeln zu einem Feldmaximum. Dabei wird eine kreisförmige Anordnung von 8 Nanostäbchen bzw. Nanokegeln von einer radial polarisierten Mode angeregt. Die Superposition der emittierten zweiten Harmonischen ergibt ein Feldmaximum innerhalb der Anordnung der Emittierer. Durch eine Verkippung des anregenden Strahls kann dieser Fokus im Raum bewegt werden.

Letztere Untersuchung ist insbesondere interessant im Hinblick auf lokalisierte photochemische Reaktionen, die durch das frequenzverdoppelte Licht von Nanopartikeln ausgelöst werden sollen. Mit chemischen Substanzen, die bei ω transparent, bei 2ω aber photoreaktiv sind, wäre im Nahfeld dieser Nanoantennen eine starke Lokalisierung der Reaktion auf Bereiche kleiner als 100 nm möglich.

Anhand von Photolacken und Polymermatrizen mit diesen Eigenschaften wird experimentell untersucht, ob frequenzverdoppeltes Licht überhaupt solche Reaktionen auslösen kann oder ob die photochemische Reaktionen überwiegend durch direkte Zwei-Photonen-Absorption des anregenden Lichts ausgelöst werden. Die Ergebnisse zeigen allerdings, daß die Zwei-Photonen-Absorption dominant ist. Durch die Zwei-Photonen-Absorption im Nahfeld von Partikeln ist aber dennoch eine vergleichbare Lokalisierung der Reaktion möglich.

Abstract

This work includes experimental and theoretical investigations of second-harmonic generation (SHG) at metallic nanoparticles. SHG means that a nanoparticle that is excited at the frequency ω emits radiation at the frequency 2ω . SHG does not only occur in materials with noncentrosymmetric structure, but also on metal surfaces. Hence, SHG can be combined well with plasmonic field enhancement at metallic nanoantennae.

SHG is investigated experimentally at different nanostructures such as triangle-like, rod-like and especially cone-like nanoparticles. With their sharp tips these structures show a much stronger SHG signal than spherical nanoparticles. Especially the cones are interesting: Excited with a focused radially polarized beam, for different cone sizes and in different surrounding media either the signal from the tip or the signal from the bottom edge dominates.

The measurement results from the cones are underpinned by theoretical investigations. In these calculations the plasmonic field enhancements and the resulting SHG are modeled for a cone with different parameters. The single-cone results are also compared with the cases of a spherical or rod-shaped particle.

A further subject of the theoretical investigations is the superposition of the SHG radiation from a number of emitting nanoparticles to a field maximum. For that, a circular arrangement of 8 nanorods or nanocones is excited by a radially polarized beam. The superposition of the second-harmonic radiation fields yields a field maximum in the space between the emitters. A tilt of the exciting beam can move this focus in space.

The latter item is of special interest concerning localised photochemical reactions induced by the second-harmonic light from nanoparticles. In the near field of these nanoantennae, a strong localisation of the reaction on regions smaller than 100 nm would be possible by using chemical substances being transparent at ω , but photo-reactive at 2ω .

With photoresists and polymer matrices, experiments are carried out to investigate whether SHG light can trigger such reactions at all, or if these photochemical reactions are triggered predominantly by direct two-photon absorption of the exciting light. The results show that the two-photon absorption is the dominant process. Yet, through two-photon absorption in the near field of particles, the localisation of the reaction is still similar.

INHALTSVERZEICHNIS

1. <i>Einführung</i>	1
1.1 Frequenzverdopplung an Nanopartikeln	1
1.2 Photochemisches Schreiben auf kleinen Längenskalen	3
2. <i>Theoretische Grundlagen</i>	9
2.1 Nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung	9
2.2 Frequenzverdopplung in Metallen	11
2.3 Frequenzverdopplung bei metallischen Nanopartikeln	16
2.3.1 Sphärische und stäbchenförmige Nanopartikel	16
2.3.2 Kegelförmige Nanopartikel	21
2.4 Überlagerung der Strahlung mehrerer frequenzverdoppelter Dipole . .	31
2.5 Core-Shell-Nanopartikel mit nichtzentrosymmetrischem Kern	41
3. <i>Experimenteller Aufbau</i>	43
3.1 Beleuchtung der Proben und Detektionspfad	43
3.2 Objektiv und Probenhalter	52
3.3 Realisierung der radial polarisierten Mode	57
4. <i>Messungen der zweiten Harmonischen an Nanostrukturen</i>	63
4.1 Einzelne kugel- und stäbchenförmige Goldnanopartikel	65
4.1.1 Sphärische Goldpartikel	66
4.1.2 Stäbchenförmige Goldpartikel	69
4.2 Nanodreiecke (Fischer-Pattern)	74
4.2.1 Eigenschaften	74
4.2.2 Messungen an Fischer-Pattern in verschiedenen Umgebungen .	76
4.2.3 Polarisationsabhängige Messungen	79
4.3 Nanokegel	82
4.3.1 Erste Resultate an 80 nm hohen Kegeln	82
4.3.2 Messungen an 130 nm und 180 nm großen Kegeln	86
4.3.3 Zu den Anisotropien in den Scanbildern der Kegel	92
4.3.4 Anregung der Kegel mit unterschiedlichen Moden	96
4.3.5 Abschließende Untersuchungen	99
4.3.6 Zusammenfassung zu den Kegeln	102

4.4	Nanostäbchen-Teppiche	103
4.5	Zusammenfassung	109
5.	<i>Nichtlinear-optisches photochemisches Schreiben auf kleinen Längenskalen</i>	111
5.1	Photochemische Reaktionen auf der Sub-100nm-Skala	111
5.2	Erste Versuche an Photolacken	114
5.3	Photochemisches Schreiben auf azobenzolhaltigen PMMA-Copolymerschichten	120
5.4	Photochemisches Schreiben auf azosulfonathaltigen PMMA-Copolymerschichten	128
5.5	Ausblick	138
6.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	141
	<i>Anhang</i>	145
A.	<i>Darstellung der radialen Mode und des z-polarisierten Fokus</i>	147
A.1	Radiale Mode als Bessel-Strahl	147
A.2	Darstellung des z- polarisierter Fokus über eine sphärische Besselfunktion mit imaginärem Ursprung	149
B.	<i>Mehode der multiplen Multipole (MMP)</i>	153
C.	<i>Präparation der Proben</i>	155
C.1	Herstellung von Fischer-Pattern	155
C.2	Herstellung der Kegel	156
C.3	Herstellung der Nanostäbchen-Teppiche	158
	<i>Literaturverzeichniss</i>	161
	<i>Abbildungsverzeichnis</i>	173
	<i>Verzeichnis der Tabellen</i>	176
	<i>Verwendete Abkürzungen</i>	179
	<i>Liste der Veröffentlichungen</i>	181
	<i>Danksagung</i>	182
	<i>Erklärung</i>	187

1. EINFÜHRUNG

1.1 Frequenzverdopplung an Nanopartikeln

Die optische Frequenzverdopplung oder Erzeugung der zweiten Harmonischen (*second harmonic generation*, SHG) ist einer der bekanntesten nichtlinearen optischen Effekte. Sie tritt auf, wenn ein Medium, das mit Licht der Frequenz ω bestrahlt wird, bei dieser Frequenz eine quadratische Polarisierbarkeit aufweist. Dies führt zu einer mit der Frequenz 2ω oszillierenden Polarisation und der Emission von Licht der Frequenz 2ω (Abb. 1.1). In erster Linie tritt Frequenzverdopplung in transparenten kristallinen Materialien mit nichtzentrosymmetrischer Kristallstruktur auf. Zum ersten Mal wurde sie Anfang der sechziger Jahre in kristallinem Quarz beobachtet [1]. Doch bereits Mitte der sechziger Jahre wurde sie auch an metallischen Oberflächen gemessen [2], und theoretische Rechnungen an Elektronengas-Modellen [3, 4] verifizierten das Auftreten von Frequenzverdopplung auch in solchen Systemen. Da optisch angeregte metallische Nanopartikel aufgrund des Auftretens von Oberflächenplasmonen starke Feldüberhöhungen aufweisen, stellen sie auch geeignete Quellen von frequenzverdoppeltem Licht dar. Metallische Nanopartikel, in denen solche starken optischen Resonanzen angeregt werden können, nennt man aufgrund dieser Eigenschaft auch *Nanoantennen*.

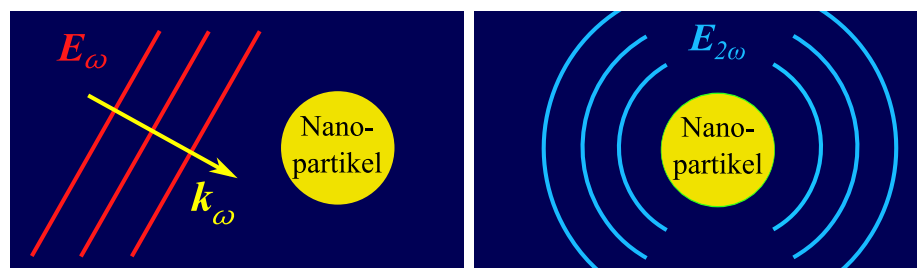


Abb. 1.1: Frequenzverdopplung an einem Nanopartikel: Das Nanopartikel wird von einfallendem Licht der Feldstärke \mathbf{E}_ω und der der Frequenz ω getroffen. Durch die in dem Partikel angeregte quadratische Polarisation $\mathbf{P}_{2\omega}$ wird Strahlung $\mathbf{E}_{2\omega}$ der Frequenz 2ω emittiert.

Eine der ersten Messungen von Frequenzverdopplung an Nanostrukturen fand 1981 an Gold- und Silberinseln sowie an sphäroidischen Nanopartikeln statt [5], wobei die Bedeutung der plasmonischen Resonanz für die Stärke des frequenzverdoppelten Signals deutlich wurde. Die verstärkte Untersuchung von Frequenzverdopplung an Na-

nostrukturen erfolgte seit den neunziger Jahren. Seitdem wurden beispielsweise stäbchenförmige Partikel [6, 7] oder auch speziellere Formen wie L- oder T-förmige Nanostrukturen [8–10] untersucht. Aber auch einfache sphärische Goldpartikel wurden auf die Abstrahlcharakteristik des frequenzverdoppelten Lichts untersucht [11, 12]. Allerdings wurden diese Messungen nicht an einzelnen Partikeln durchgeführt, sondern vielen Partikeln in wässrigen Suspensionen. Mit Hilfe von Nahfeldrastersonden wurden andererseits auch schon räumlich hochaufgelöste Messungen von frequenzverdoppeltem Licht an einzelnen Partikeln durchgeführt [13–15].

In dieser Arbeit untersuchen wir die Frequenzverdopplung an einzelnen metallischen Partikeln, die mit gepulstem Laserlicht (50-Femtosekunden-Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 790 nm) angeregt werden. Da wir das Licht mit einem Objektiv fokussieren, können einzelne Nanopartikel untersucht werden. Das frequenzverdoppelte Licht wird vom Objektiv wieder eingesammelt und über einen Strahlteiler in einen Detektor geleitet. Wir untersuchten Nanopartikel mit spitzen Enden (Abb. 1.2), denn aufgrund von Feldüberhöhungen an den Spitzen kommt es dort zu besonders starker und räumlich gut lokalisierter Frequenzverdopplung. Dabei konzentrierten wir uns vor allem auf die frequenzverdoppelte Strahlung von den Spitzen dreieckförmiger und kegelförmiger Nanopartikel sowie von Nanostäbchen.

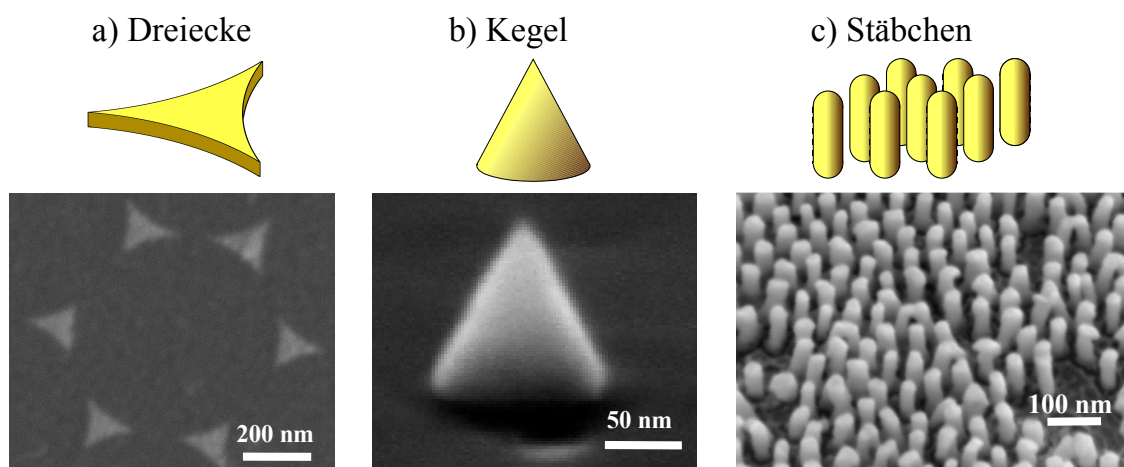


Abb. 1.2: Schemata und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einiger Nanopartikel, die für unsere Untersuchungen zur Verfügung standen. (a) 20 nm hohe dreieckige Goldinseln, sogenannte "Fischer-Pattern" [16], (b) Gold-Nanokegel [17], und (c) gewachsene Stäbchen aus Gold. Alle diese Partikel zeichnen sich durch spitze Enden mit verstärkter Feldüberhöhung aus.

Das Ziel solcher Untersuchungen ist es, das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Frequenzverdopplung, plasmonischen Resonanzen und der Form der Goldnanostrukturen zu verbessern. Mit solchem Wissen ist es möglich, über die Form der Partikel oder über die Art der Anregung die plasmonischen Feldüberhöhungen und damit die Frequenzverdopplung zu steuern.

1.2 Photochemisches Schreiben auf kleinen Längenskalen

Das zweite Thema unserer Arbeit sind photochemische Reaktionen auf kleiner Längenskala zum Zweck der Mikro- und Nanolithographie, und zwar unter Verwendung metallischer Nanopartikel und der Frequenzverdopplung. Zu photochemischen Reaktionen auf μm -Skala wurden bereits Untersuchungen an photolabilen Amin-Schutzgruppen durchgeführt [18, 19], wobei mit einem fokussierten UV-Laserstrahl Strukturen in photolabile Amin-Terpolymere geschrieben wurden. An den auf diese Weise bearbeiteten Stellen wurden Amin-Schutzgruppen zersetzt, wodurch dort lokal Fluoreszenzmarker angebinden wurden. Ein Scan mit einem Fluoreszenzmikroskop zeigt diese Strukturen (Abb. 1.3).

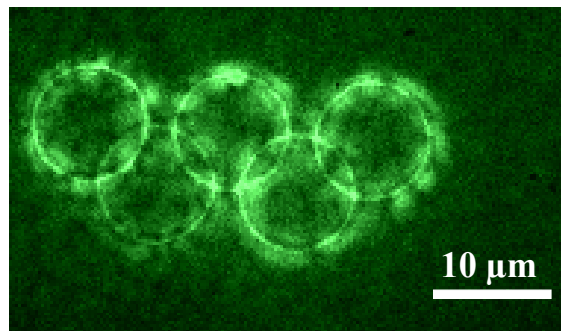


Abb. 1.3: Diese Aufnahme von Braun et al. [18] zeigt Ringe, die mit einem UV-Laser in ein Amin-Terpolymer mit Amin-Schutzgruppen geschrieben wurden. Durch die photochemische Reaktion wurden die Amin-Schutzgruppen aufgebrochen. Diese Reaktion wurde mit Fluoreszenzmarkern sichtbar gemacht, die sich an den photochemisch behandelten Stellen anbinden und deren Fluoreszenz in einem konfokalen Scan aufgezeichnet wurde.

Durch die Verwendung von Nanoantennen sollen nun Strukturen auf der Nanometer-Skala geschrieben werden, mit einer Auflösung unterhalb der Wellenlänge bis hin zu unter 100 nm. Bestrahlt man aber ein metallisches Nanopartikel, so gibt es durch die Feldüberhöhungen verstärkte photochemische Reaktionen in der Nähe des Partikels. Jedoch wird die Lokalisierung dadurch beeinträchtigt, daß auch gesamten restlichen Bereich des Fokus (welcher infolge der Beugungsbegrenzung eine Ausdehnung von ca. $\lambda/2$ hat) die Reaktion stattfinden kann.

Dieses Problem soll mit Hilfe der Frequenzverdopplung an Nanopartikeln umgangen werden. Für unsere Versuche wurden Polymermatrizen synthetisiert, die bei der von uns verwendeten Laserwellenlänge von 790 nm transparent, dagegen aber bei der halben Wellenlänge (395 nm) photoreaktiv sind. Ein in eine solche Polymermatrix eingebettetes Nanopartikel, das kleiner als 100 nm ist, wird eine gut lokalisierte Quelle frequenzverdoppelten Lichts darstellen. Dieses frequenzverdoppelte Licht bewirkt die photochemische Reaktion in einer unmittelbaren Umgebung des Nanopartikels,

d. h. vor allem im Nahfeld (Abb. 1.4). Der Fokus bei 800 nm würde dann keine weitere Reaktionen auslösen. Das Ziel unserer Versuche soll ein Nachweis solcher durch die zweite Harmonische ausgelöster Reaktionen sein. Dabei soll insbesondere versucht werden, die Reaktionen in Bereichen kleiner als 100 nm auszulösen und nachzuweisen.

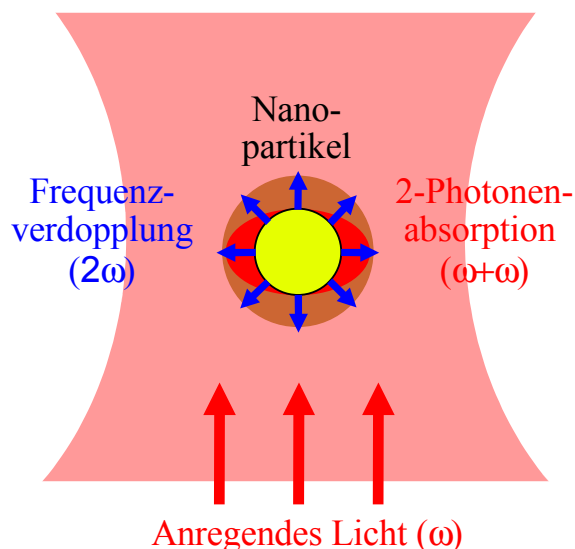


Abb. 1.4: Ein Nanopartikel in einer Polymermatrix, die bei 800 nm transparent und bei 400 nm photoreaktiv ist. Das Partikel wird mit einem fokussierten Laserstrahl bei 800 nm angeregt und emittiert bei 400 nm frequenzverdoppeltes Licht. Durch dieses Licht findet in unmittelbarer Nähe des Partikels eine photochemische Reaktion statt (braun). Aber auch das anregende Feld (ω) ist dort verstärkt (rotes Oval), wodurch es zur Reaktion infolge von 2-Photonen-Absorption kommen kann.

Die von uns verwendeten Polymermatritzen bestehen aus PMMA, an dessen Polymerketten ein Azobenzol bzw. ein Azosulfonat angebunden ist (Abb. 1.5). Sie wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit von Ulrike Georgi aus der Forschungsgruppe von Prof. Voit am Leibniz-Institut für Polymerforschung synthetisiert. Beide Substanzen sind photoreaktiv bei Wellenlängen unter 400 nm, mit Absorptionsmaxima bei 380 nm.

Die Photoreaktion der Azobenzole besteht in einer cis-trans-Isomerisierung, die reversibel ist und nach wenigen Stunden aufgrund thermischer Rückreaktionen wieder rückgängig gemacht wird. Durch diese Photoreaktion findet eine Verringerung der Absorption im photoreaktiven Wellenlängenbereich statt. Anhand von Messungen der Transmission eines stark abgeschwächten Laserstrahls bei 400 nm können solche Reaktionen nachgewiesen werden. Allerdings ist dieses Verfahren (ohne Verwendung einer optischen Nahfeldsonde mit Apertur) beugungsbegrenzt.

Bei Azosulfonaten dagegen findet ein irreversibler Zerfall unter Freisetzung von Stickstoff statt. Die am PMMA verbleibenden Reste können sich dann untereinander

und mit anderen PMMA-Ketten verbinden. Dadurch werden zwischen den PMMA-Polymerketten weitere Verbindungen geschaffen und die Polymermatrix wird steifer. Solche Änderungen der Elastizität können mittels Rasterkraftmikroskopie mit einer Auflösung deutlich unter 100 nm nachgewiesen werden. Somit wären Azosulfonate Kandidaten, um auch lokalisierte Photoreaktionen in der Umgebung von Nanopartikeln nachzuweisen.

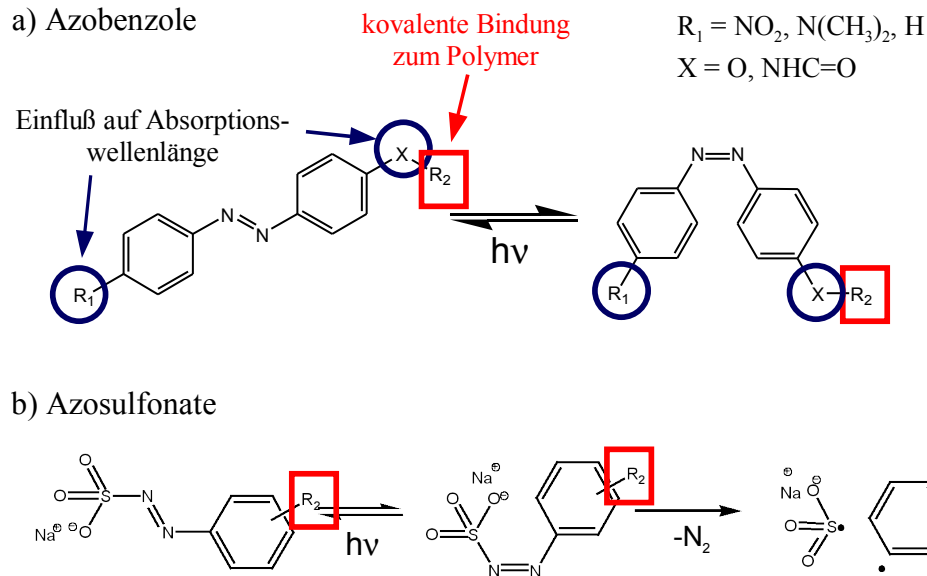


Abb. 1.5: Azobenzol (a) und Azosulfonat bei den für die photochemischen Reaktionen verwendeten Polymermatrizen. Die Gruppen X und R_1 bestimmen die Absorptionseigenschaften des Azosulfonats. Über die Gruppe R_2 wird das Azobenzol bzw. Azosulfonat ans PMMA angebunden.

Wenn die Substanzen bei 790 nm transparent sind, bedeutet das, daß dort keine Ein-Photonen-Absorption stattfindet. Es können aber immer noch Zwei-Photonen-Absorptionen stattfinden, die der Absorption eines Photons bei 395 nm entsprechen und die gleiche photochemische Reaktion auslösen. Auch bei 790 nm zeigen sich in der Umgebung des Partikels Feldüberhöhungen, wodurch solche Zwei-Photonen-Absorptionen stärker auftreten als im restlichen Bereich des anregenden Fokus. Da die Wahrscheinlichkeit für Zwei-Photonen-Absorptionen aber quadratisch mit der Intensität des anregenden Lichts skaliert, wird die Photoreaktion in Bereichen des Fokus, die sich in größerem Abstand zum Partikel befinden, besonders vernachlässigbar sein gegenüber der Photoreaktion im verstärkten Nahfeld des Partikels. Die Zwei-Photonen-Absorption würde also eine ebenso gute Lokalisierung auf der sub-100-nm-Skala erlauben. Es existieren bereits Untersuchungen an Photolacken, die im Nahfeld von metallischen Nanopartikeln Zwei-Photonen-Photopolymerisation aufwiesen [20, 21].

Aufgrund dieser aufgeworfenen Frage war es zunächst unsere Aufgabe, die syntheti-

sierten Polymermatrizen sowie zwei zur Verfügung stehende Photolacke dahingehend zu untersuchen, ob die Reaktion infolge von frequenzverdoppeltem Licht oder diejenige infolge von Zwei-Photonen-Absorption dominant ist.

Zu diesem Zweck haben wir die Polymere auf Lithiumniobat (ein sehr guter Frequenzverdoppler) und auf Glas (keine Frequenzverdopplung) aufgetragen, dann mit dem fokussierten Laserstrahl bei 790 nm bestrahlt und zuletzt Messungen zum Nachweis der Reaktion durchgeführt. Neben diesen Tests wurde das azosulfonathaltigen PMMA auf die oben erwähnten dreieckigen Goldinseln aufgetragen und mit dem Laser bestrahlt, um die Reaktion in der Nähe der Partikel zu untersuchen. Dieses Experiment haben wir auch mit den beiden Photolacken durchgeführt.

Neben unseren Experimenten untersuchten wir auch theoretisch die konstruktive Überlagerung frequenzverdoppelter Strahlung mehrerer gleichzeitig angeregter Nanopartikel zu einem Feldmaximum, in dem eine durch frequenzverdoppeltes Licht ausgelöste photochemische Reaktion ebenfalls bevorzugt würde und dessen Position durch Modifikationen des anregenden Lichts beeinflusst werden kann (Abb. 1.6).

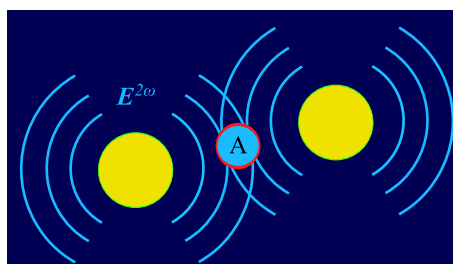


Abb. 1.6: Die frequenzverdoppelte Strahlung zweier (oder mehrerer) Nanopartikel könnte konstruktiv zu einem Feldmaximum A überlagert werden, in dem die photochemische Reaktion besonders bevorzugt wird.

Unsere Arbeit umfaßt also folgende Untersuchungen:

1. Messungen der frequenzverdoppelten Strahlung einzelner Nanopartikel, die mit fokussiertem Laserlicht (50-fs-Pulse bei ca. 790 nm) bestrahlt werden. Ausführlichere Untersuchungen widmeten wir dabei dreieckigen Goldinseln, kegelförmigen Nanopartikeln, welche mit einem z-polarisierten Fokus vermessen wurden sowie stäbchenförmigen Goldstrukturen. Unser Ziel dabei war es, die Abhängigkeit der frequenzverdoppelten Strahlung von der Gestalt der Partikel besser zu verstehen und Partikel mit optimalen Eigenschaften herauszufinden.
2. Numerisch und analytisch untersuchten wir die Überlagerung von mehreren Dipolquellen frequenzverdoppelter Strahlung, wodurch sich ein räumlich verschiebbares Feldmaximum ergibt.

3. Schließlich untersuchten wir an Photolacken und an für unsere Experimente synthetisierten Polymermatrizen, ob photochemische Reaktionen über frequenzverdoppeltes Licht ausgelöst werden können oder ob nicht doch Zwei-Photonen-Absorptionen die dominante Rolle spielen. Dazu trugen wir die Substanzen auf Lithiumniobat und auf Glas auf und verglichen die Ergebnisse der Bestrahlung. Zudem wurden mit den Photolacken und dem Azosulfonat erste Versuche durchgeführt, Reaktionen in der Umgebung kleiner eingebetteter Nanopartikel nachzuweisen.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die physikalischen Mechanismen der Frequenzverdopplung insbesondere bei Metallen beleuchtet. Am Beispiel sphärischer, stäbchenförmiger und kegelförmiger Partikel wird ausgeführt, wie diese Mechanismen bei metallischen Nanoantennen zum Tragen kommen und auf welche Weise diese Partikel frequenzverdoppeltes Licht emittieren. Zuletzt wird die konstruktive Überlagerung der frequenzverdoppelten Strahlung untersucht, die von einer kreisförmigen Anordnung von emittierenden Nanopartikeln ausgeht.

2.1 Nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung

Die gewöhnliche dielektrische Suszeptibilität χ beschreibt die Polarisierung \mathbf{P} eines Mediums, die proportional zum angelegten elektrischen Feld \mathbf{E} ist: $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$. In der Regel ist χ eine Funktion $\chi(\omega)$ der Frequenz des elektrischen Feldes. In Medien mit anisotroper Kristallstruktur (die doppelbrechenden Kristalle) tritt χ als Tensor auf: $P_i = \chi_{ij}E_j$. Bei hohen Feldintensitäten ist $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ in der Regel keine lineare Funktion von \mathbf{E} mehr, so daß (unter Verwendung der Summenkonvention) folgende Reihenentwicklung gilt:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)}E_j + \chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + O(E^4), \quad (2.1)$$

Das erste Glied enthält die gewöhnliche dielektrische Suszeptibilität, das zweite Glied die quadratischen Terme und das dritte Glied die kubischen Terme. Die quadratischen Terme sind nun verantwortlich für Phänomene wie die Frequenzverdopplung und die Summenfrequenzbildung. Ein transparentes Medium mit quadratischen Nichtlinearitäten sei nun von zwei sich überlagernden ebenen Wellen durchquert: $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}^{\omega_1}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}^{\omega_2}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1 \cos(\mathbf{k}_1\mathbf{r} - \omega_1 t) + \mathbf{E}_2 \cos(\mathbf{k}_2\mathbf{r} - \omega_2 t)$. Diese anregenden Wellen werden als Fundamentale bezeichnet. Dadurch werden, in frequenzabhängigen Suszeptibilitäten ausgedrückt, die folgenden Beiträge zur quadratischen

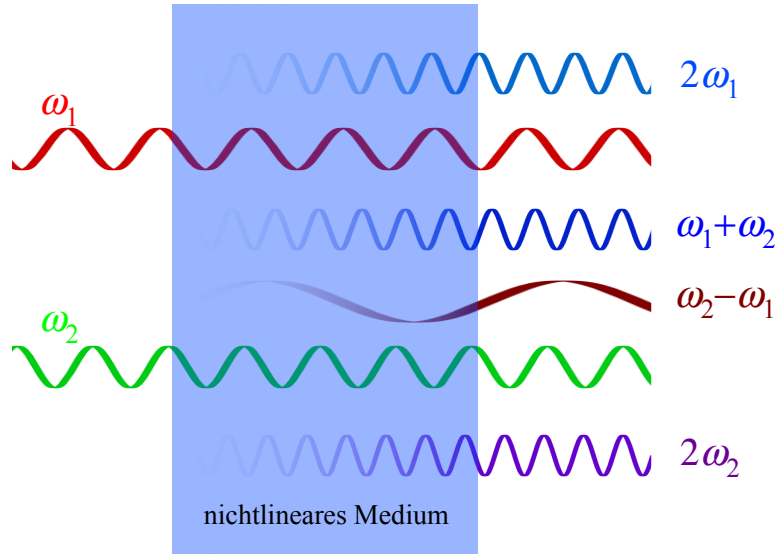


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung, Summen- und Differenzfrequenzbildung in einem Medium mit quadratischen Nichtlinearitäten.

Polarisation hervorgerufen (siehe Abb. 2.1):

$$\begin{aligned}
P_i^{(2)} &= \chi_{ijk}(\omega_1, \omega_1) E_j^{\omega_1}(\mathbf{r}, t) E_k^{\omega_1}(\mathbf{r}, t) + \chi_{ijk}(\omega_2, \omega_2) E_j^{\omega_2}(\mathbf{r}, t) E_k^{\omega_2}(\mathbf{r}, t) \\
&\quad + 2\chi_{ijk}(\omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1}(\mathbf{r}, t) E_k^{\omega_2}(\mathbf{r}, t) \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \chi_{ijk}(\omega_1, \omega_1) E_{1j} E_{1k} + \chi_{ijk}(\omega_2, \omega_2) E_{2j} E_{2k} \right\} \\
&\quad + \frac{1}{2} \chi_{ijk}(\omega_1, \omega_1) E_{1j} E_{1k} \cos(2\mathbf{k}_1 \mathbf{r} - 2\omega_1 t) \\
&\quad + \frac{1}{2} \chi_{ijk}(\omega_2, \omega_2) E_{2j} E_{2k} \cos(2\mathbf{k}_2 \mathbf{r} - 2\omega_2 t) \\
&\quad + \chi_{ijk}(\omega_1, \omega_2) E_{1j} E_{2k} \cos[(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \mathbf{r} - (\omega_1 + \omega_2) t] \\
&\quad + \chi_{ijk}(\omega_1, \omega_2) E_{1j} E_{2k} \cos[(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{r} - (\omega_2 - \omega_1) t]
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Dabei wurde die trigonometrische Beziehung $\cos(x) \cos(y) = \frac{1}{2} [\cos(x+y) + \cos(x-y)]$ verwendet, die zu den fünf angegebenen Termen führt. Der erste Term ist eine Konstante, die von der Quadrierung der Kosinusfunktionen herrührt ($\cos^2(x) = 1/2 + \cos(2x)/2$). Dieser Effekt heißt *optische Gleichrichtung*. Der zweite und dritte Term der Polarisation haben die doppelte Frequenz und die halbe Wellenlänge wie je eine der beiden Fundamentalen $\mathbf{E}^{\omega_1}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{E}^{\omega_2}(\mathbf{r}, t)$. Dies sind die zweiten Harmonischen. In einem transparenten Medium muß aber aufgrund der Dispersion eine Lichtwelle der doppelten Frequenz nicht exakt die halbe Wellenlänge haben. Wird dies aber z.B. unter Ausnutzung von Doppelbrechung erreicht, so spricht man von *Phasenanpassung*, und auf Längskalen $\gg \lambda$ wird durch die frequenzverdoppelte Polarisation optimal frequenzverdoppeltes Licht erzeugt.

Der vierte Term mit der Frequenz $\omega_1 + \omega_2$ beschreibt den Effekt der Summenfrequenzbildung, der letzte Term mit der Frequenz $\omega_2 - \omega_1$ die Differenzfrequenzbildung.

Übrigens kann man die Frequenzverdopplung und optische Gleichrichtung als Spezialfall der Summen- und Differenzfrequenzbildung für den Fall $\omega_1 = \omega_2$ betrachten. Die vier dabei entstehenden Frequenzen sind in Fig 2.1 veranschaulicht.

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen wurde mit Hilfe der Strahlung eines Rubinlasers zum ersten Male Anfang der sechziger Jahre beobachtet [1], wenig später erfolgten auch erste Beobachtungen von Summenfrequenzbildung [22]. Erste theoretische Beschreibungen finden sich z. B. in [23]. Beide Effekte wurden für viele Untersuchungen genutzt, z. B. für Spektroskopie von Molekülschichten auf Oberflächen [24, 25]. Insbesondere findet die Frequenzverdopplung verbreitete Anwendung in der Lasertechnik, vor allem der Erzeugung von 532-nm-Laserlicht aus dem 1064-nm-Laserlicht des Nd:YAG-Lasers.

Neben diesen Effekten, die quantenmechanisch als Zwei-Photonenprozesse beschrieben werden können, tritt in vielen Fällen auch die *Zwei-Photonen-Photolumineszenz* (2PPL) auf. Sie entsteht durch die Abregung eines durch eine Zwei-Photonen-Absorption angeregten Systems. Absorbiert ein solches fluoreszentes System bei 400 nm, so können über Zwei-Photonen-Absorption auch Photonen bei 800 nm absorbiert werden - vorausgesetzt, die Intensität des angeregten Lichts ist groß genug. Der Unterschied zur Frequenzverdopplung besteht dann darin, daß das Licht nicht bei der doppelten Frequenz 2ω , sondern in einem breiten Frequenzband mit $\omega_{2PPL} \leq 2\omega$ emittiert wird. Diese Zwei-Photonenabsorption tritt in Metallen auf, wenn die Energie zweier Photonen für einen Interbandübergang ausreicht. Dies ist bei Gold schon bei Anregungswellenlängen $\lesssim 1000$ nm der Fall. Bei metallischen Nanopartikeln wurde die 2-Photonenlumineszenz bereits studiert [26–28], und in dieser Arbeit wird die 2PPL zusammen mit der SHG gemessen.

2.2 Frequenzverdopplung in Metallen

Bei der oben beschriebenen Erzeugung zweiter Harmonischer muß nun aber festgestellt werden, daß sie in dieser Form nicht bei Metallen auftreten kann, da diese Form eine nichtzentrosymmetrische Kristallstruktur voraussetzt. Nehmen wir an, der Tensor $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega)$ wäre in j und in k symmetrisch, und wir würden ihn auf Hauptachsenform bringen, so daß $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$ wäre für $j \neq k$, so wäre $P_i^{2\omega} = \chi_{ijj}^{(2)}(E_j^\omega)^2$. Da das Quadrat immer positiv ist, gäbe es zwar bei E_j^ω einen periodischen Vorzeichenwechsel, nicht aber bei $P_i^{2\omega}$, das immer in die gleiche Richtung zeigen würde (frequenzverdoppelter oszillierender Term + konstanter Term der optischen Gleichrichtung). Bei isotropen Materialien, die eine Zentrosymmetrie aufweisen, ist dies aber ausgeschlossen, so daß nur antisymmetrische $\chi_{ijk}^{(2)}$ auftreten können. Antisymmetrische $\chi_{ijk}^{(2)}$ wurden allerdings bei der Summenfrequenzerzeugung in optisch aktiven Flüssigkeiten beob-

achtet [22, 29], aber Frequenzverdopplung bei einer einzelnen ebenen Welle ist durch ein solches $\chi_{ijk}^{(2)}$ verboten.

Dennoch tritt auch bei Metallen Frequenzverdopplung auf und wurde seit 1965 beobachtet [2], und schon 1962 wurde Frequenzverdopplung auch am zentrosymmetrischen Calcit beobachtet [30]. Woher stammt also diese Frequenzverdopplung? Zum ersten stammt die Frequenzverdopplung zu großen Teilen von den Oberflächen. An den Grenzflächen ist die Dichte der freien Ladungsträger nicht homogen, sondern fällt vom Wert im Inneren des Metalls auf Null ab. Dadurch wird die Zentrosymmetrie lokal gebrochen und Frequenzverdopplung wie in Gleichung (2.2) möglich.

Zum zweiten treten auch im Inneren des Metalls nichtlineare Polarisierungen zweiter Ordnung auf. Diese haben aber nicht die Form $P^{(2)} = \chi E^2$, sondern, schematisch dargestellt, die Form $P^{(2)} = \chi E \nabla E$. In Abb. 2.2 ist dies veranschaulicht: Das Quadrat $\cos^2(x)$ oszilliert nicht um den Nullpunkt, sondern um einen konstanten positiven Wert. Wie oben dargelegt, bedeutet das die Auszeichnung einer bestimmten Richtung. Dagegen ist der Ausdruck $\cos(x) d \cos(x) / dx = -\cos(x) \sin(x) = -\frac{1}{2} \sin(2x)$ symmetrisch um den Ursprung und die Wellenlänge ist ebenfalls halbiert. Nichtlineare Terme dieser Art wurden zum ersten Mal erwähnt in [31].

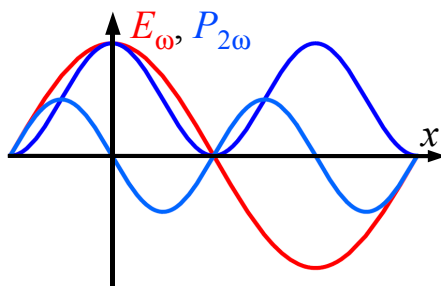


Abb. 2.2: Darstellung von $\cos(x)$, $\cos^2(x)$ und $\cos(x) d \cos(x) / dx$. Der letzte Ausdruck stellt auch eine zweite Harmonische von $\cos(x)$ dar, oszilliert aber um den Nullpunkt.

Modelle für Frequenzverdopplung im Inneren Metallen wurden ebenfalls in den sechziger Jahren entwickelt [3, 4], dabei handelte es sich um klassische Freie-Elektronengas-Modelle. Die Herleitung eines solchen Modells ist in [32] aufgeführt:

Für das Elektronengas, dessen Ladungsträger die Ladung q tragen und dessen Bewegung durch das Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} beschrieben wird, gilt die Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{q}{m} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (2.3)$$

und hinzu kommt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (2.4)$$

Die elektromagnetischen Felder, das auf der rechten Seite von 2.3 eingehen, seien die Fundamentale \mathbf{E}^ω und \mathbf{B}^ω , die mit der Frequenz ω oszillieren. Die daraus resultierenden zeitabhängigen Geschwindigkeits- und Dichteverteilungen kann man als Reihe von Fundamentale und höheren Harmonischen entwickeln:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}^\omega + \mathbf{v}^{2\omega} + \dots = \mathbf{v}^{(1)}e^{\omega t} + \mathbf{v}^{(2)}e^{2\omega t} + \dots \quad (2.5)$$

$$\varrho(\mathbf{r}, t) = \varrho^0 + \varrho^\omega + \varrho^{2\omega} \dots = \varrho^0 + \varrho^{(1)}e^{\omega t} + \varrho^{(2)}e^{2\omega t} + \dots \quad , \quad (2.6)$$

wobei die Konstante ϱ^0 die Ladungsdichte (*nicht* Ladungsträgerdichte) des ungestörten Gases ist. Die fundamentale elektrische Stromdichte und die zweite Harmonische der Stromdichte können dann wie folgt entwickelt werden:

$$\mathbf{j}^\omega = \varrho^0 \mathbf{v}^\omega \quad (2.7)$$

$$\mathbf{j}^{2\omega} = \varrho^\omega \mathbf{v}^\omega + \varrho^0 \mathbf{v}^{2\omega} \quad (2.8)$$

$\varrho^\omega, \varrho^{2\omega}, \mathbf{v}^\omega$ und $\mathbf{v}^{2\omega}$ lassen sich dann aus der Bewegungsgleichung 2.3 ermitteln. Die Zeitableitungen der fundamentalen Größen ϱ^ω und \mathbf{v}^ω sind proportional zu Ausdrücken, die linear in den fundamentalen Feldern sind (und mit ω oszillieren), während die Zeitableitung von $\mathbf{v}^{2\omega}$ proportional zu Produkten dieser Felder ist (welche mit 2ω oszillieren):

$$\frac{\partial \mathbf{v}^\omega}{\partial t} = -i\omega \mathbf{v}^\omega = \frac{q}{m} \mathbf{E}^\omega \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}^{2\omega}}{\partial t} = -2i\omega \mathbf{v}^{2\omega} = -(\mathbf{v}^\omega \cdot \nabla) \mathbf{v}^\omega + \frac{q}{m} (\mathbf{v}^\omega \times \mathbf{B}^\omega) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \varrho^\omega}{\partial t} = -i\omega \varrho^\omega = -\varrho^0 \nabla \cdot \mathbf{v}^\omega. \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.9 in 2.10 und 2.11 und Verwendung von $\nabla \times \mathbf{E} = -d\mathbf{B}/dt$ erhält man die Stromdichten, und über $\mathbf{j}^\omega = -i\omega \mathbf{P}^\omega$ usw. die Polarisationen¹:

$$\mathbf{P}^\omega = -\frac{\varrho^0 q}{m\omega^2} \mathbf{E}^\omega \quad (2.12)$$

$$\mathbf{P}^{2\omega} = -\frac{\varrho^0 q^2}{m^2 \omega^4} \mathbf{E}^\omega (\nabla \cdot \mathbf{E}^\omega) - \frac{\varrho^0 q^2}{2m^2 \omega^4} \{(\mathbf{E}^\omega \cdot \nabla) \mathbf{E}^\omega + \mathbf{E}^\omega \times (\nabla \times \mathbf{E}^\omega)\} \quad (2.13)$$

$$= -\frac{\varrho^0 q^2}{m^2 \omega^4} \left\{ \mathbf{E}^\omega (\nabla \cdot \mathbf{E}^\omega) + \frac{1}{4} \nabla (\mathbf{E}^\omega \cdot \mathbf{E}^\omega) \right\}, \quad (2.14)$$

¹ Hier muß noch hinzugefügt werden, daß in dieser Ableitung komplexe Größen multipliziert wurden, um die 2ω -Terme zu erhalten, wobei auch die zweiten Harmonischen wie die Fundamentale reelle Größen sind. Multipliziert man nicht die reellen Werte zweier oszillierender Größen (wie $E_0 \cos(kx - \omega t)$) miteinander, sondern ihre komplexen Darstellungen (wie $E_0 e^{i(kx - \omega t)}$), und bildet dann den Realteil, so gehen die konstanten Terme der optischen Gleichrichtung verloren und man erhält nur die mit 2ω oszillierenden Terme.

wobei in der letzten Zeile die *bac – cab*-Regel angewendet wurde. Diese nichtlinearen Terme enthalten Ableitungen elektrischer Felder. Sie stammen unter anderem von der Lorentzkraft (der Term $\mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E})$), aber auch die Veränderung der Polarisierbarkeit des Plasmas durch die Schwankungen $\delta\varrho \propto \nabla \mathbf{E}$ führen zum nichtlinearen Term $\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E})$. Dieser Term verschwindet aber strenggenommen im Inneren des Metalls, weil dort $\nabla \cdot \mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ ist. Deswegen bleibt im Inneren von Metallen die Lorentzkraft als nichtlinearer Effekt übrig.

Jedoch sind gerade bei Metallen auch die Oberflächeneneffekte von größter Bedeutung für die Frequenzverdopplung. Dort wird insbesondere der Term $\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E})$ von Null verschieden, da das Elektronengas durch die Normalkomponente E_\perp des elektrischen Feldes gegen die Oberfläche gedrückt und komprimiert wird (oder bei umgekehrter Feldrichtung auch zurückgezogen und verdünnt, siehe Abb. 2.3). Nach Gleichung 2.12 ist die lineare Polarisierbarkeit des Plasmas proportional zur Ladungsdichte ρ . Setzen wir also in erster Näherung $\delta\varrho \propto E_\perp$, so erhalten wir (mit der Oberflächenssuszeptibilität χ_O) quadratische Terme der Form

$$\mathbf{P} = \chi_O E_\perp \mathbf{E}. \quad (2.15)$$

Dies entspricht dem nichtverschwindenden Term $\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E})$ wegen $\nabla \cdot \mathbf{E} = \delta\varrho/\varepsilon_0$.

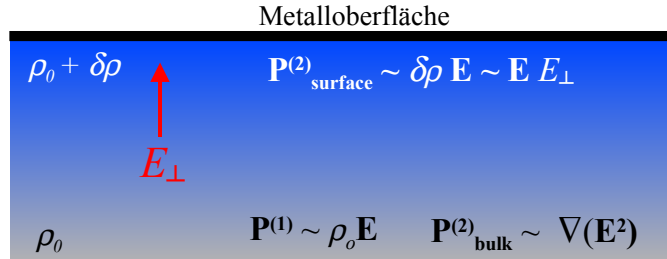


Abb. 2.3: Lineare Polarisierung im Metall aufgrund der homogenen Ladungsdichte ρ_0 im Metall und nichtlineare Polarisierungen an der Metalloberfläche aufgrund dort auftretender, durch E_\perp hervorgerufener, Ladungsdichteschwankungen $\delta\rho$.

In [33] wurde dieses Modell noch verfeinert und auch durch quantenmechanische Rechnungen verifiziert. Angegeben wurde das Integral der nichtlinearen Ströme von der Oberfläche ($z = 0$) bis in eine gewisse Tiefe δz , in welche die Oberflächeneffekte des Plasmas reichen:

$$\int_{-\delta z}^0 P_z^{2\omega} dz = -\frac{\varrho^0 q^3 a}{4m^2 \omega^4} (E_z^{(i)})^2 \quad (2.16)$$

$$\int_{-\delta z}^0 \mathbf{P}_{\parallel}^{2\omega} dz = -\frac{\varrho^0 q^3 b}{4m^2 \omega^4} E_z^{(i)} \mathbf{E}_{\parallel}^{(i)}, \quad (2.17)$$

Die z -Achse ist senkrecht zur Oberfläche, „ \parallel “ bezeichnet die Vektorgrößen parallel zur Oberfläche. a und b sind dimensionslose Parameter von der Größenordnung 1.

a beschreibt die Nichtlinearität der Normalkomponente des Oberflächenstroms. Der Parameter b kann wegen Oberflächenrauigkeiten, welche die parallelen Oberflächenströme stören können, kleiner sein als a . Durch Anwendungen eines hydrodynamischen Modells auf diese Parameter konnte die Theorie dieser Parameter weiterentwickelt werden [34]; insbesondere kann demnach a deutlich größer als 1 werden, wenn sich die Frequenz 2ω der zweiten Harmonischen im Bereich der Plasmafrequenz ω_p des Metalls befindet. Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 1060 nm bestätigten das Modell, und Untersuchungen mit Dichtefunktionaltheorie [35] oder einem Weizsäcker-Thomas-Fermi-Modell [36] sowie weitere Messungen [37] führten zu ähnlichen Ergebnissen. Eine neuere Meßreihe [38] bei einer Anregungswellenlänge von 810 nm ergab für Gold und Silber a -Werte von 5-20 (deutlich größer als 1, $\lambda_{2\omega} = 405$ nm liegt in der Nähe der Plasmawellenlänge) und b -Werte zwischen 0.3 und 0.5. Ein exaktes Verständnis der Frequenzverdopplung ist allerdings vor allem bei der Normalkomponente der Oberflächenpolarisation schwierig, weil dafür der genaue Verlauf der Elektronendichte im Bereich der Oberfläche bekannt sein muß. Dieser wird wiederum durch die Bandstruktur der Oberflächenenergie beeinflusst [39–41]. Zudem modifiziert die Anwesenheit von adsorbierten Schichten auf Metalloberflächen die elektronischen Eigenschaften und beeinflusst damit die Frequenzverdopplung [42]. In dieser Arbeit sollen aber nicht diese detaillierten Modelle der Frequenzverdopplung untersucht werden, sondern nur Zusammenhänge zwischen Frequenzverdopplung und plasmonischen Feldüberhöhungen beleuchtet werden. Diese Modelle wurden hier erwähnt, um einen Überblick über die zugrundeliegenden frequenzverdoppelten Mechanismen zu geben.

Da Metalle eine (in der Regel kubische) Kristallstruktur haben, kommt es darüber hinaus auch noch zu Anisotropien, welche an glatten Si(001)-Oberflächen [43] oder an Gold-(110)-Oberflächen gemessen wurden. Diese Anisotropien sind z.B. von der Form $\mathbf{P}_{\text{anis}}^{2\omega} = \sum_{i=1}^3 E_i \partial_i E_i \mathbf{e}_i$, wobei die Richtungen \mathbf{e}_i die Kristallachsen bezeichnen [43]. Da die von uns verwendeten Nanopartikel aber in der Regel polykristallin sind und bei der Präparation der Nanopartikelproben keine Kontrolle über die Kristallorientierung in den Nanopartikeln möglich war, werden derartige Anisotropien bei unseren Untersuchungen nicht berücksichtigt.

2.3 Frequenzverdopplung bei metallischen Nanopartikeln

2.3.1 Sphärische und stäbchenförmige Nanopartikel

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen in Metallen kann gemäß 2.2 beschrieben werden durch zwei Oberflächensuszeptibilitäten $\chi_{\perp\perp\perp}$ und $\chi_{\parallel\perp}$ sowie einer Volumenssuszeptibilität χ_V im Inneren des Metallvolumens:

$$\mathbf{P}_V^{2\omega} = \chi_V \nabla(\mathbf{E}^2) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{\Pi}_{\parallel}^{2\omega} = \int_{-\delta z}^0 \mathbf{P}_{\parallel}^{2\omega} dz = \chi_{\parallel\perp} E_{\perp} \mathbf{E}_{\parallel} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{\Pi}_{\perp}^{2\omega} = \int_{-\delta z}^0 \mathbf{P}_{\perp}^{2\omega} dz = \chi_{\perp\perp\perp} E_{\perp}^2 \mathbf{n}. \quad (2.20)$$

Die Suszeptibilitäten $\chi_{\perp\perp\perp}$ und $\chi_{\parallel\perp}$ sowie die Volumenssuszeptibilität χ_V haben die gleiche physikalische Einheit und sind nach den vorangegangenen Ausführungen von der Größenordnung $n_e e^3 / m_e^2 \omega^4$ (mit der Dichte der Leitungselektronen n_e und der Elektronenmasse m_e). $\mathbf{\Pi}$ stellt eine Flächendipoldichte der (Dipolmoment pro Fläche), während im Gegensatz dazu die gewöhnlichen Polarisierung \mathbf{P} eine Volumendipoldichte darstellt. \mathbf{n} ist der aus dem Metall herauszeigende Normaleneinheitsvektor. In allen Ausdrücken sind mit den \mathbf{E} -Feldern die Felder im Inneren des Metalls gemeint; auch bei der Oberflächenpolarisation sind die Oberflächenfelder auf der Innenseite der Metalloberfläche einzusetzen. Gegenstand dieses Abschnittes soll sein, wie sich diese nichtlinearen Polarisierbarkeiten bei metallischen Nanopartikeln äußern.

Dabei gehen wir zunächst auf die plasmonischen Resonanzen von kugel- und stäbchenförmigen Nanoantennen ein. Denn Nanopartikel aus Edelmetallen wie Gold und Silber weisen starke plasmonische Resonanzen auf, welche sich auch in hohem Maße auf die Frequenzverdopplung auswirken. Daß optische Resonanzen bei ω und auch bei 2ω für die Frequenzverdopplung wichtig sind, wurde in den sechziger Jahren schon in [44] und [2] erkannt. Weiterhin wurde bei Nanopartikeln festgestellt, daß die Volumenssuszeptibilitäten χ_V aus Gleichung 2.18 in der gleichen Größenordnung zur frequenzverdoppelten Strahlung beitragen wie die Oberflächensuszeptibilitäten $\chi_{\parallel\perp}$ und $\chi_{\perp\perp\perp}$ aus Gl. 2.19-20 [12, 45], daß also der Volumenbeitrag nicht zu vernachlässigen ist. Dagegen hat sich bei einer Untersuchung an einem flachen Goldfilm der Oberflächenbeitrag als dominant herausgestellt [46]. Dies ist wahrscheinlich auch auf die lokalisierten Feldüberhöhungen zurückzuführen, wodurch im Inneren der Partikel in der Nähe der Feldüberhöhungen auch stärkere Feldgradienten (d. h. Gradienten $\nabla \mathbf{E}^2$) auftreten als an einer ebenen Grenzfläche.

Abb. 2.4 zeigt nun exemplarisch die Feldüberhöhungen an der Oberfläche eines von

einer ebenen Welle angeregten sphärischen Goldnanopartikels. Die Kurve stammt aus früheren Arbeiten [47, 48].

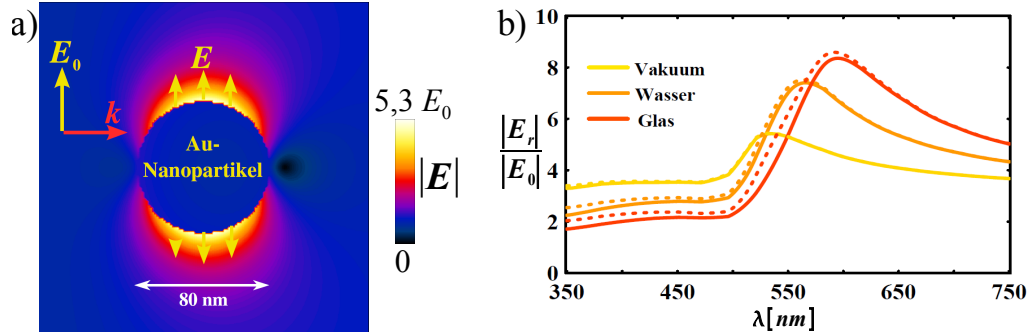


Abb. 2.4: Darstellung der Feldüberhöhungen an einem sphärischen Goldnanopartikel mit 80 nm Durchmesser, das von links von einer ebenen Welle beleuchtet wird. (a) Darstellung der relativen Feldüberhöhung (zeitlicher Mittelwert des Betrages $|\mathbf{E}_\omega|$) auf einer Schnittebene durch den Mittelpunkt des Partikels. Das Partikel wird bei einer Wellenlänge von 532 nm angeregt und befindet sich in einem Medium mit $n = 1$. (b) Maximale Feldüberhöhung (maßgeblich ist die radiale Feldkomponente E_r) auf der Oberfläche des 80-nm-Goldpartikels in Abhängigkeit von der Wellenlänge und bei verschiedenen Umgebungsmedien [47, 48]: Vakuum ($n = 1$), Wasser ($n = 1,3$) und Glas (bzw. Immersionsöl, $n = 1,5$).

Die spektralen Feldüberhöhungen wurde mit Hilfe der Mie-Theorie [49, 50] berechnet, für die Darstellung der Feldverteilung wurde die Software Max-1 [51] herangezogen, die nach der in Anhang B dargestellten MMP-Methode arbeitet [52]. Die Daten für die dielektrische Funktion von Gold stammen aus [53]. Die Feldüberhöhungen stammen von einem im Goldpartikel angeregten Dipolmoment, das parallel zum anregenden Feld \mathbf{E}_0 oszilliert. Es werden Feldüberhöhungen mit Maximalwerten von 5 bis 8 bei den jeweiligen plasmonischen Resonanzfrequenzen erreicht. Mit zunehmender optischer Dichte des Mediums (d. h. kleinerer effektiver Wellenlänge λ/n) werden die Resonanzen stärker und aufgrund von Retardierungseffekten ins Rote verschoben. Das gleiche tritt auf, wenn das angeregte Partikel größer wird.

Die Bedeutung der Resonanzen für die Frequenzverdopplung ist leicht einzusehen: Wenn eine fundamentale Feldkomponente E_i um einen Faktor f verstärkt wird, wird eine in E_i quadratische Polarisation um f^2 verstärkt, und die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung skaliert mit f^4 . Die zweite Harmonische wird aber auch verstärkt, wenn 2ω mit einer Resonanzfrequenz zusammenfällt [2, 44].

Ein Effekt, der bei metallischen Nanopartikeln ebenso bedeutsam ist, ist der „Lightning-rod-Effekt“, der auch für die statische Elektrizität bekannt ist: die Feldüberhöhung an spitzen Enden eines Partikels. Aus diesem Grunde sind auch stäbchenför-

mige Nanopartikel ein beliebter Gegenstand von Untersuchungen geworden [54–57]. In Abb. 2.5 geben wir eine weitere eine Rechnung aus [47] an: Bei einem 30 nm breiten und 60 nm langen Stäbchen aus Gold wird wie in der Kugel ein Dipolmoment angeregt, und zwar parallel zur Achse des Stäbchens, aber man erreicht viel stärkere maximale Feldüberhöhungen (bis zu Faktor 30) als für das sphärische Partikel. Werden die Stäbchen parallel zur Längsachse angeregt, so bezeichnet man die auftretenden Resonanzen als *langachsige* Resonanzen. Die langachsigen Resonanzen der Stäbchen hängen von der Länge und der Breite der Stäbchen ab. Bei längeren Stäbchen werden die Resonanzen weiter ins Rote verschoben und fallen noch stärker aus. Aber auch bei einer Verringerung der Breite eines Stäbchens wird die langachsige Resonanz rotverschoben.

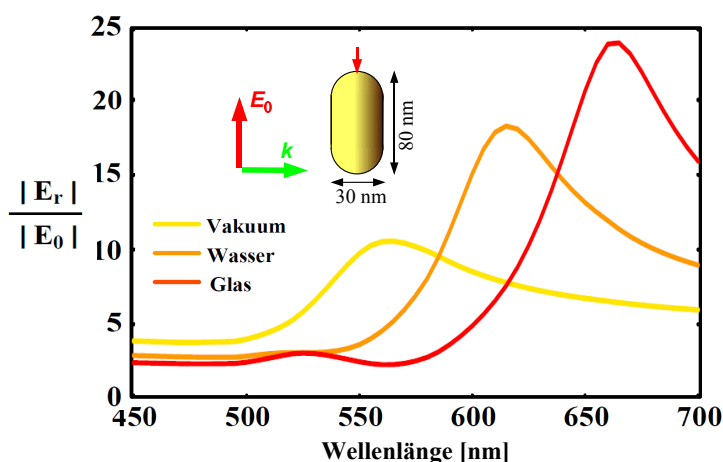


Abb. 2.5: Spektrale Feldüberhöhung an der Spitze (markiert durch einen roten Pfeil) eines 30 nm breiten und 60 nm langen Nanostäbchens aus Gold, das von einer ebenen Welle in Richtung seiner Längsachse angeregt wird. Die Resonanzen verhalten sich ähnlich wie beim sphärischen Nanopartikel, aber die Feldüberhöhungen sind bis zu dreimal stärker.

Daneben tritt auch eine *kurzachsige* Resonanz auf, wenn das anregende elektrische Feld senkrecht zur Stäbchenachse oszilliert. Diese kurzachsige Resonanz tritt bei kleineren Wellenlängen auf als die langachsige Resonanz.

Somit sind sowohl die spektrale Lage der Plasmonenresonanzen als auch die Feldüberhöhungen an Spitzen bedeutsam für die Frequenzverdopplung an metallischen Nanopartikeln. Gerade bei Gold liegen die Resonanzwellenlängen meistens im sichtbaren Bereich; deshalb und auch aufgrund der chemischen Stabilität werden überwiegend Goldpartikel in der Forschung verwendet. Allerdings wäre auch Silber interessant für die Frequenzverdopplung, da hier die plasmonischen Resonanzen im Bereich von 400 nm angesiedelt sind (das entspricht $\lambda_{2\omega}$ in unserem Versuchsaufbau).

Neben diesen Fällen rein metallischer Partikel gibt es auch Untersuchungen an Core-Shell-Nanopartikeln, in welchen Metalle mit plasmonischen Resonanzen und nichtzentrosymmetrische frequenzverdoppelnde Materialien miteinander kombiniert werden, z.B. in Form eines Kerns aus BaTiO_3 mit einer wenige Nanometer dicken Goldschale. Solche Strukturen sind als besonders gute Emittler frequenzverdoppelter Strahlung bekannt [58]. Im Rahmen der Diplomarbeit [59] durchgeführte Modellrechnungen werden in 2.4 vorgestellt.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen betrachten wir die Frequenzverdopplung beim einfachsten Fall eines sphärischen Partikels. Dabei müssen wir bedenken, daß das Partikel eine zentrosymmetrische Form hat und aus einem zentrosymmetrischen Material besteht. In einem homogenen Feld (Partikel $\ll \lambda$) der Feldstärke \mathbf{E}_0 hätte das Partikel ebenfalls eine Feldverteilung, die zentrosymmetrisch zur Kugelmitte ist. Die frequenzverdoppelte Polarisation nach den Ausdrücken 2.18-20 muß demnach die gleiche Symmetrie aufweisen. Am oberen und unteren Teil der Kugel, wo die Feldüberhöhungen des fundamentalen Feldes lokalisiert sind, werden stärkere frequenzverdoppelte Polarisationen hervorgerufen (Abb. 2.6 (a)), die aber oben und unten entgegengesetzt sind. Das Ergebnis ist ein rotationssymmetrisches Quadrupolmoment, dessen Symmetrieachse parallel zu \mathbf{E}_0 ist (Abb. 2.6 (e)). Im Gegensatz zur gewöhnlichen Rayleigh-Streuung gibt es bei der Frequenzverdopplung kein dominantes Dipolmoment parallel zum anregenden Feld. Ein solches Quadrupolmoment wurde schon aus einem hydrodynamischen Modell für das Elektronengas abgeleitet [60].

Ein Dipolmoment kann allerdings in Ausbreitungsrichtung (\mathbf{k}) der anregenden Welle auftreten, wenn es aufgrund der Größe des Partikels zu Retardierungseffekten kommt. Dadurch kommt es bei der frequenzverdoppelten Polarisation zu einer Symmetriebrechung zwischen dem vorderen und dem hinteren Teil der Kugel (Abb. 2.6 (b)), was zu einem Dipolmoment in \mathbf{k} -Richtung führt (Abb. 2.6 (d)). Ebenso treten natürlich Dipolmomente bei einer Abweichung des Nanopartikels von der idealen Kugelform auf, wodurch die Zentrosymmetrie gebrochen wird. Dipolare und quadrupolare Anteile in der frequenzverdoppelten Strahlung wurden in verschiedenen theoretischen Untersuchungen diskutiert [12, 61, 62], welche die frequenzverdoppelte Strahlung von sphärischen Partikeln bei gegebenen Volumen- und Oberflächenssuszeptibilitäten χ_V , $\chi_{\perp\perp\perp}$ und $\chi_{\parallel\perp}$ berechnen. Gemessen wurden dagegen das Quadrupolmoment sowie Dipolmomente, die von der Symmetriebrechung herrühren [11, 12, 63].

Bei Messungen an Suspensionen von sphärischen Partikeln mit verschiedenen Radien r zeigte die durch Symmetriebrechung induzierte Dipolstrahlung eine r^4 -Abhängigkeit [64]. Dies kann man dadurch verstehen, daß das Dipolmoment als Oberflächeninte-

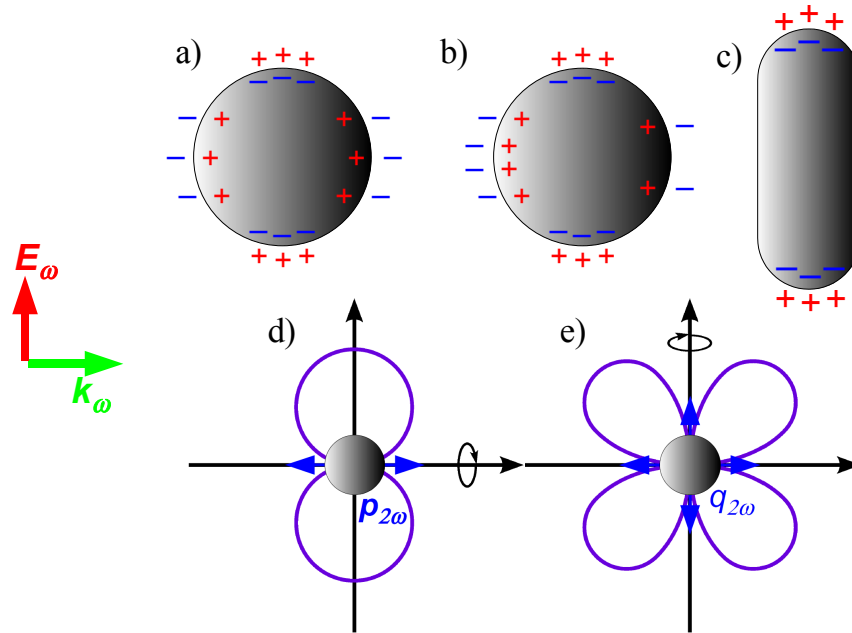


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der frequenzverdoppelten Polarisation an einer Kugel und an einem Stäbchen, die von einer ebenen Welle mit der elektrischen Amplitude \mathbf{E}_0 und dem Wellenvektor \mathbf{k} angeregt werden. (a) Polarisationen zentrosymmetrisch zur Kugelmittle (Quadrupol), (b) Asymmetrie in \mathbf{k} -Richtung aufgrund von Retardierungseffekten, (c) die Polarisationen an den Enden des zu \mathbf{E}_0 parallelen Stäbchens, (d) Abstrahlcharakteristik des Dipolmoments der Kugel, (e) Abstrahlcharakteristik des Quadrupolmoments der Kugel.

gral von $\mathbf{\Pi}$ aus Gleichung 2.18-19 im elektrostatischen Grenzwert mit r^2 skaliert, so daß $P \propto p^2 \propto r^4$ ist. Das gleiche gilt für die Volumenpolarisation, da zwar übers Volumen integriert wird, doch aufgrund der Ortsableitung ∇ skaliert der gesamte Ausdruck auch mit r^2 . Dies gilt aber für die Dipolstrahlung im quasistatischen Grenzwert. Dagegen skaliert die Intensität der Quadrupolstrahlung und der durch Retardierung induzierten Dipolstrahlung mit r^6 [62]. In [64] wurde bei einer Partikelgröße von 20 nm ein Übergang zwischen einem durch Symmetriebrechung bedingten r^4 - und einem r^6 -Regime gemessen.

Bei Nanostäbchen, die wie in Abb. 2.6 angeregt werden und die schmäler als 30 nm sind, sind Retardierungseffekte in \mathbf{k} -Richtung vernachlässigbar. Die stärkeren und besser lokalisierten Feldüberhöhungen an den Enden führen zu nichtlinearen Polarisationen, die man besonders gut als zwei starke Dipolmomente betrachten kann (welche aber bei einem symmetrischen Stäbchen in der Summe einen Quadrupol ergeben).

2.3.2 Kegelförmige Nanopartikel

Die dargelegten Eigenschaften bedeuten, daß symmetrische Partikel keine optimalen Quellen für frequenzverdoppeltes Licht sind. Die Formel für die Strahlungsleistung eines Quadrupols [65]

$$P_{Quad} = \frac{k^2 Q_0^2}{960\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{n^3\omega^4}{c^3} \quad (2.21)$$

(Q_0 entspricht den Eigenwerten des Quadrupoltensors) besagt, daß die Quadrupolstrahlungsleistung gegenüber der Hertzschen Dipolstrahlung mit $k^2 a^2$ skaliert² (a ist die Größe des strahlenden Partikels) und gerade bei $a \ll \lambda$ gegenüber einem Dipol stark gedämpft ist. Das durch Retardierung zustande kommende Dipolmoment ist wegen seiner Herkunft aber auch schwach und dominiert in seiner Strahlungsleistung laut [62] keinesfalls über das Quadrupolmoment. Außerdem sind Kugeln grundsätzlich schlechtere Frequenzverdoppler, weil sie keine derart starken Feldüberhöhungen aufweisen können wie Nanopartikel mit spitzen Enden.

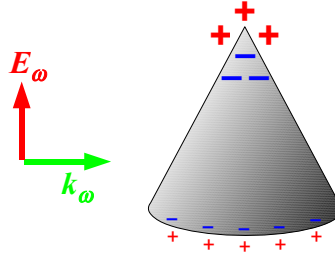


Abb. 2.7: Frequenzverdoppelte Polarisation an einem Kegel. Der Kegel hat nur eine Spitze, wodurch die Zentrosymmetrie gebrochen wird. An dieser Spitze tritt eine viel stärkere Feldüberhöhung auf als am Boden, was zu einem frequenzverdoppelten Dipolmoment führt.

Eine Art von Nanopartikeln, welche die Vorzüge von hoher Feldüberhöhung und Nichtzentrosymmetrie gut vereint, sind kegelförmige Partikel. Sie verfügen über eine einzelne Spitze, und metallische Spitzen haben sich als gute Dipolemitter für frequenzverdoppeltes Licht erwiesen [66]. Zur Herstellung solcher Partikel existieren bereits Techniken, z. B. [17]. An der Spitze eines solchen Kegels kommt es zu einer Feldüberhöhung bei ω und einem Dipolmoment bei 2ω (siehe Abb. 2.7).

Um die Auswirkung der Partikelgestalt auf die Frequenzverdopplung genauer zu beschreiben, sollen im folgenden die Dipol- und Quadrupolmomente der zweiten Harmonischen bei einem sphärischen, einem stäbchenförmigen und einem kegelförmigen

² Aufgrund der Definition des Quadrupoltensors kann man die Größenordnung seiner Eigenwerte mit ap abschätzen (p ist der Betrag des Dipolmoments des Teilchens der Größe a). Dann ist $P_{Quad} \approx \frac{k^2 a^2}{80} P_{Dipol}$.

Nanopartikel gleicher Größe abgeschätzt werden. Somit gehen wir im ersten Schritt von der Kugel zu einem länglichen Stäbchen über (siehe Abb. 2.6 (c)), um in einem weiteren Schritt zu einer nichtzentrosymmetrischen Kegelstruktur zu kommen. Die Nanopartikel bestehen aus Gold, dessen dielektrische Funktion aus [53] entnommen wurde. Die Kugel hat einen Durchmesser von 40 nm; das Stäbchen hat eine Länge von 75 nm, eine Breite von 25 nm und runde Enden. Der Kegel ist 40 nm hoch und hat einen Spitzenradius von 2,5 nm. Die untere Kante des Kegels wird abgerundet mit einem Radius von 8 nm.

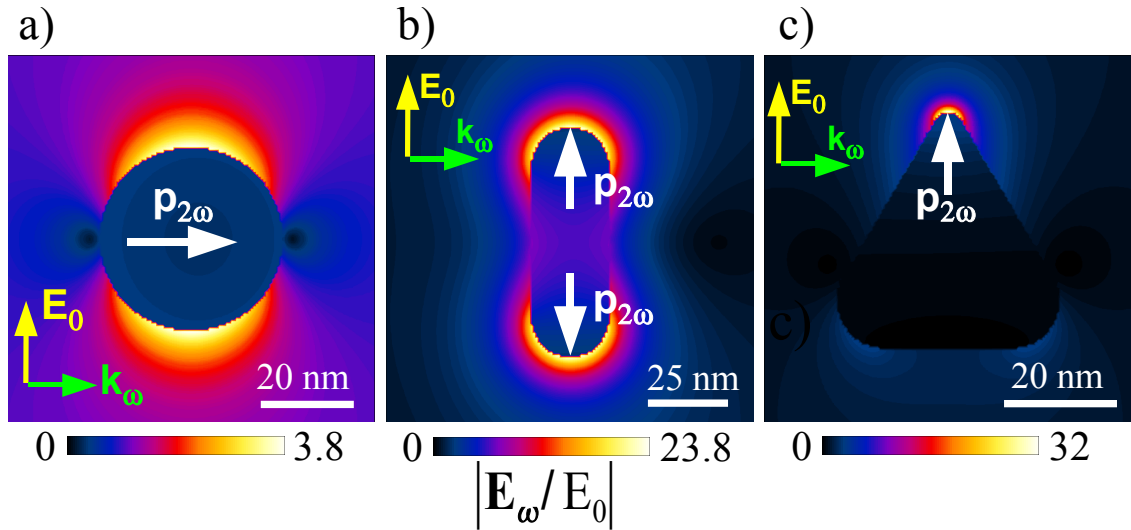


Abb. 2.8: Darstellung der mit der MMP-Methode berechneten Feldüberhöhungen eines sphärischen (a), eines stäbchenförmigen (b) und eines kegelförmigen (c) Nanopartikels in einem Medium mit $n = 1.5$. Dargestellt ist der zeitliche Mittelwert von $|\mathbf{E}_\omega|$ in einer Ebene, welche die Partikel in gleiche Hälften teilt. Die Partikel werden von einer von links kommenden ebenen Welle angeregt (800 nm). Dargestellt ist der zeitlich gemittelte Betrag der elektrischen Feldstärken in einer Schnittebene durch den Mittelpunkt der Partikel. Der Kegel und das Stäbchen weisen deutlich stärkere Feldüberhöhungen auf. Die zu erwartenden frequenzverdoppelten Dipolmomente $\mathbf{p}_{2\omega}$ sind als weiße Pfeile dargestellt.

Die Partikel befinden sich in einem Medium mit $n = 1,5$. Denn im Experiment werden sich diese Partikel auf Glasoberflächen befinden. Die Rechnung ist wiederum am einfachsten, wenn die Partikel vollständig von einem Medium mit $n = 1,5$ umgeben sind. Experimentell ist dies realisierbar durch Indexanpassung (Benetzung mit einem Immersionsöl mit gleichem Brechungsindex). Sollen durch die frequenzverdoppelte Strahlung photochemische Reaktionen ausgelöst werden, werden die Nanopartikel ohnehin von organischen Substanzen mit einem Brechungsindex im Bereich von 1,5 umgeben sein³.

³ Der Brechungsindex von PMMA, das bei unseren photochemischen Experimenten zum Einsatz kommt, liegt bei 1,49

Alle drei Partikel werden von einer ebenen Welle beleuchtet (800 nm), deren elektrisches Feld in z -Richtung zeigt, und die z -Achse ist dabei die Symmetrieachse der Stäbchen und des Kegels (Abb. 2.8).

Die Feldverteilungen wurden mit Hilfe der Software Max-1 [51] berechnet, die nach der MMP-Methode [52, 67] arbeitet (siehe Anhang B)⁴. Sowohl beim Stäbchen als auch beim Kegel sind die Feldüberhöhungen deutlich größer als bei der Kugel und auch stärker lokalisiert. An der Kegelspitze mit dem kleinsten Krümmungsradius sind die stärksten Feldüberhöhungen auf kleinstem Raum lokalisiert.

Aus den derart ermittelten Feldern können die Dipol- und Quadrupolmomente der Partikel über Oberflächenintegrale ermittelt werden. Dabei bewegen wir uns im quasistatischen Grenzfall (Partikelgröße $\ll \lambda$). Wir ermitteln das Dipolmoment in \mathbf{k} -Richtung und das Quadrupolmoment der Kugel, das Dipolmoment in z -Richtung und das Quadrupolmoment des Kegels und das Dipolmoment in z -Richtung vom oberen Ende des Stäbchens. Das frequenzverdoppelte Dipolmoment berechnet sich dann als die „Summe“ der Oberflächenpolarisation:

$$\mathbf{p}^{2\omega} = \oint_{\partial N} \boldsymbol{\Pi}^{2\omega} d\mathbf{o} + \int_N \mathbf{P}_V^{2\omega} dV. \quad (2.22)$$

Der Volumenanteil \mathbf{p}^V kann ebenfalls komponentenweise in ein Oberflächenintegral überführt werden:

$$p_i^V = \chi_V \int_N \partial_i \mathbf{E}_\omega^2 dV = \chi_V \oint_{\partial N} (\mathbf{E}_\omega^2) \mathbf{e}_i \cdot d\mathbf{o}. \quad (2.23)$$

Für die Berechnung der (nicht durch Retardierung induzierten) Dipolmomente des Kegels und der oberen Stäbchenspitze können wir die Feldverteilung als rotations-symmetrisch um die z -Achse annehmen, da die Partikelgröße klein gegenüber der Wellenlänge ist (quasistatischer Grenzfall). Deswegen reicht es aus, die Feldwerte von der Oberflächenlinie auf den zweidimensionalen Felddarstellungen (Abb. 2.8) zu ermitteln, um die Integrale zu bestimmen.

Bei den Quadrupolmomenten ermitteln wir lediglich die Komponente Q_{zz} , dies entspricht dem für die Kugel bereits angeführten zur z -Achse rotationssymmetrischen Quadrupol:

$$Q_{zz} = 2 \oint_{\partial N} (2z\Pi_z - x\Pi_x - y\Pi_y) d\mathbf{o} + 2 \int_N (2zP_z^{2\omega} - xP_x^{2\omega} - yP_y^{2\omega}) dV. \quad (2.24)$$

Die $P_i^{2\omega}$ sind die Komponenten von $\mathbf{P}_V^{2\omega}$. Aufgrund der Rotationssymmetrie verschwinden die Integrale über alle Terme außer über zP_z und $z\Pi_z$. Das Volumenintegral kann ebenfalls wieder umgeformt werden:

$$\int_N (z\partial_z \mathbf{E}_\omega^2) dV = \oint_{\partial N} z\mathbf{E}_\omega^2 \mathbf{e}_z \cdot d\mathbf{o} - \int_N \mathbf{E}_\omega^2 dV. \quad (2.25)$$

⁴ Aus den in Anhang B angegebene Gründen werden unsere MMP-Rechnungen für den einfachen Fall eines homogenen umgebenden Mediums durchgeführt.

Ohne die Wechselwirkung dieser nichtlinearen Multipolmomente mit den Partikeln zu berücksichtigen, wollen wir daraus das Verhältnis von p und q ermitteln, wobei p und q die Koeffizienten der durch die Momente \mathbf{p} und \mathbf{Q} abgestrahlten Dipol- und Quadrupolstrahlung darstellen, ausgedrückt in den normierten Multipolfunktionen [65]. Folgt man den Definitionen in [65], ergibt sich zwischen diesen Zahlen folgendes Verhältnis:

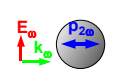
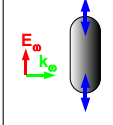
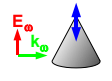
$$\frac{q}{p} = \frac{1}{12} \frac{k_\omega Q_{zz}}{p_{\text{stat}}^{2\omega}}. \quad (2.26)$$

Da die Suszeptibilitäten etwa von der Größenordnung $n_e e^3 / m_e^2 \omega^4$ sind, während sich die Ermittlung genauer Werte als relativ schwierig herausgestellt hat, wurde bei unseren Rechnungen der Einfachheit halber $\chi_{\perp\perp\perp} = \chi_{\parallel\perp} = \chi_V$ gesetzt, und die Dipol- und Quadrupolkoeffizienten p und q der zweiten Harmonischen wurden so normiert, daß der $\chi_{\perp\perp\perp}$ -Beitrag der Kugel gleich 1 ist. Quadrupolkoeffizienten wurden allerdings nur für die Kugel und den Kegel berechnet, da beide Spitzen eines Stäbchens bereits ein starkes Gesamtquadrupolmoment ergeben. Für das Stäbchen wiederum wurde die Integration über die obere runde Stäbchenspitze ausgeführt, da jedes Stäbchenende für sich ein frequenzverdoppeltes Dipolmoment trägt und wir dieses ermitteln wollen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 dargestellt, wo auch Vergleiche mit Größe und Volumen der Partikel sowie der maximalen Feldüberhöhung angestellt werden.

Wenn wir zunächst die Dipol- und Quadrupolkoeffizienten p und q miteinander vergleichen, so sind diese bei der Kugel (außer bei den χ_V -Beiträgen) von der gleichen Größenordnung, während beim Kegel der Dipolkoeffizient bei den Beiträgen aller drei Suszeptibilitäten ein bis zwei Größenordnungen größer ist als der Quadrupolkoeffizient. Die Symmetriebrechung gibt also dem Dipolmoment einen klaren Vorrang. Ebenso wie die Feldüberhöhung ist dieses Dipolmoment gut im Bereich der Spitze lokalisiert, wie die in Tabelle 2 aufgeführten Zahlen belegen.

Vergleichen wir nun die Dipolmomente der Partikel untereinander, so ist das Dipolmoment der Kugel auch deutlich schwächer als das Dipolmoment des Kegels. Das Dipolmoment der Stäbchenspitze ist dagegen noch eine weitere Größenordnung stärker als das Dipolmoment des Kegels. Obwohl die Feldüberhöhung an der Stäbchenspitze geringer ist, sind die verstärkten Felder über einen viel größeren Bereich verteilt als bei der Kegelspitze, was zu größeren Werten der Integrale führt. Die geringere Lokalisierung der Nahfelder ist für die frequenzverdoppelte Dipolstärke durchaus von Vorteil.

Zwar befindet sich auf der entgegengesetzten Seite des Stäbchens ein genau entgegengesetztes Dipolmoment, so daß sich ein resultierendes Quadrupolmoment mit einer viel geringeren Gesamtstrahlungsleistung ergibt. In Abständen zum Nanopartikel, die dessen Längenausdehnungen entsprechen, kann man die Stäbchenenden als gute Dipolemitter betrachten.

Partikel	Au-Kugel	Au-Stäbchen (Spitze)	Au-Kegel
Größe/nm	40	75	40
Volumen/(10 nm) ³	33,5	32,7	16,8
$ \mathbf{E}_{\max} /E_0$	3,8	23,8	32
$\chi_{\perp\perp\perp} = 1$	p q	i $0,9+0,0i$	$-92,2+167,3i$ $10,2+1,4i$ $0,3+0,1i$
$\chi_{\parallel\parallel} = 1$	p q	$0,3+4,6i$ $1,5+0,0i$	$-27,4+43,3i$ $38,2+3,7i$ $-0,6+0,3i$
$\chi_V = 1$	p q	$-0,7-6,8i$ $-0,2+0,0i$	$474-3554i$ $70,1+7,0i$ $-4,9-2,0i$
Konfiguration			

Tab. 2.1: Größe, Volumen, Feldüberhöhung $|\mathbf{E}_{\max}|/E_0$ und frequenzverdoppelte Dipol- und Quadrupolkoefizienten p und q für Kugel, die obere Kappe des Stäbchens und die Kegel.

Suszeptibilität		$\chi_{\perp\perp\perp} = 1$	$\chi_{\parallel\parallel} = 1$	$\chi_V = 1$
$ p_{\text{Spitze}} / p $	obere 5 nm	82%	41%	41%
	obere 10 nm	99%	68%	73%

Tab. 2.2: In den oberen 10 nm bzw. 5 nm des Kegels lokalisierte Anteile des Dipolmoments $p_{2\omega}$, das von der jeweiligen Suszeptibilität hervorgerufen wird.

Nach dieser Rechnung, welche die Vorteile von Nanopartikeln mit spitzen Enden verdeutlicht, haben wir in einigen weiteren Rechnungen die geometrischen Parameter variiert. So haben wir die Feldüberhöhungen auf der Oberfläche der Kegelspitzen und die frequenzverdoppelten Polarisierungen für Kegel mit verschiedenen Spitzenradien von 1,5 bis 10 nm ermittelt. Die Feldüberhöhungen \mathbf{E}/E_0 in Abhängigkeit vom Spitzenradius r sind in Abb. 2.9 (a) dargestellt, wobei \mathbf{E} die Feldstärke an der Kegelspitze bedeutet. Dabei fällt auf, daß auch der Ausdruck $\mathbf{E}^2 r^2$ nahezu konstant bleibt, d. h. $|\mathbf{E}|$ ungefähr mit $1/r$ skaliert. Die frequenzverdoppelten Dipolmomente $p_{\perp\perp\perp}$, $p_{\parallel\parallel}$, und p_V , die von den entsprechenden Suszeptibilitäten herrühren, nehmen ebenfalls mit wachsendem Spitzenradius ab, dabei zeigen alle drei Größen das gleiche Verhalten (Abb. 2.9 (b)) und nehmen von $r_{\text{Spitze}} = 1,5$ nm bis $r_{\text{Spitze}} = 10$ nm um den Faktor 3 ab. Bei den Kegeln die wir experimentell untersuchen und deren Spitzenradien zwischen 5 nm und 10 nm variieren, bedeutet dieses Ergebnis eine Variation der Frequenzverdopplung um höchstens Faktor zwei.

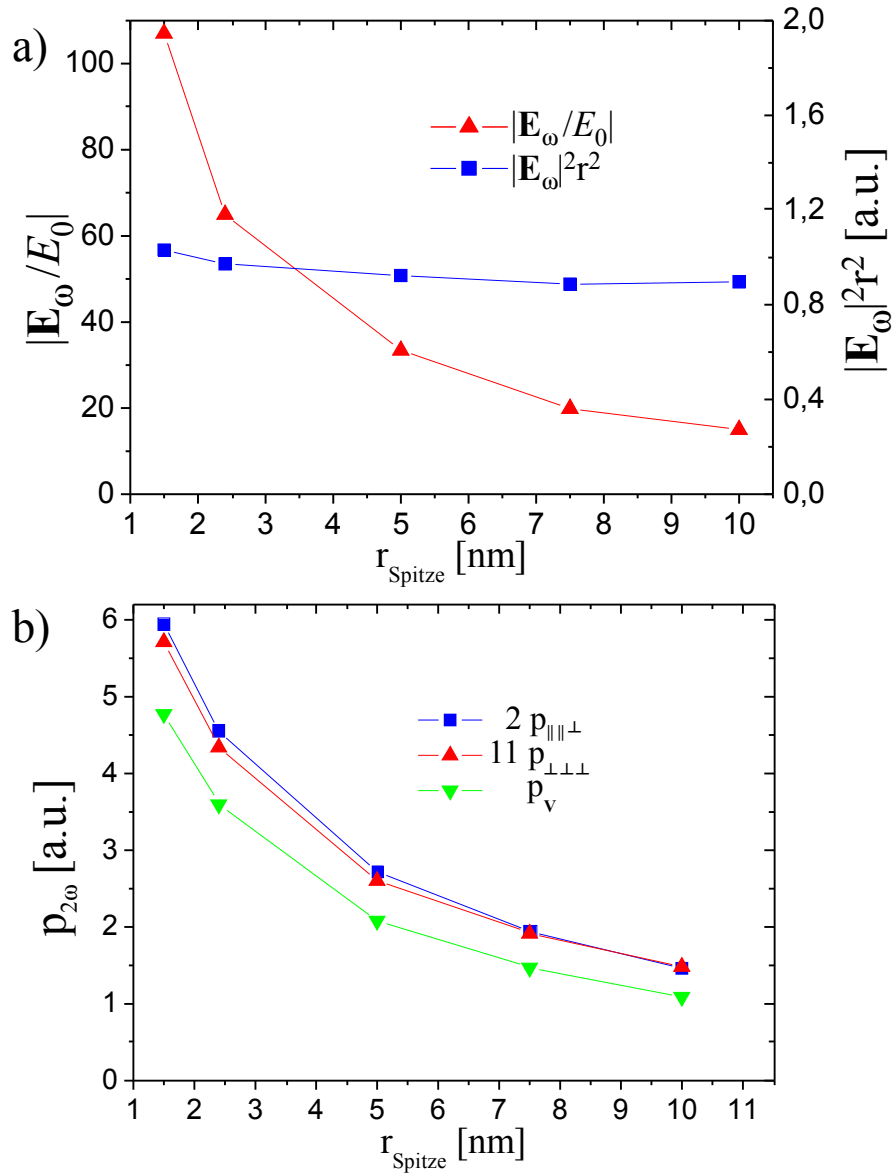


Abb. 2.9: (a) Feldüberhöhung $|E_{\omega}/E_0|$ der Fundamentalen an der Kegelspitze und $E^2 r^2$ bei gleichen Kegeln (40 nm hoch) mit unterschiedlichen Spitzenradien r_{Spitze} . Die anregende Wellenlänge beträgt 800 nm in einem Umgebungsmedium mit $n = 1,5$. (b) Frequenzverdoppelte Dipolmomente $p_{\perp\perp\perp}$, $p_{\parallel\perp}$, und p_v in Abhängigkeit von r_{Spitze} bei diesen Kegeln. Zwei Ausdrücke wurden mit Vorfaktoren multipliziert, um das Verhalten der drei Größen vergleichbar darzustellen.

Daraufhin haben wir für Kegel mit verschiedenen Öffnungswinkeln zwischen 30° und 90° die Feldüberhöhungen ermittelt (Abb. 2.10), wobei der Kegel mit 60° Öffnungswinkel dem bisher untersuchten Fall entspricht. Die Maße der Kegel (Abb. 2.10 (a)) haben wir derart ermittelt, daß das Volumen der Kegel das gleiche bleibt, und auch der Krümmungsradius der Kegelspitzen war bei allen Kegeln gleich 1,5 nm. Das Ergebnis der Rechnungen ist eine dramatische Zunahme der Feldüberhöhung

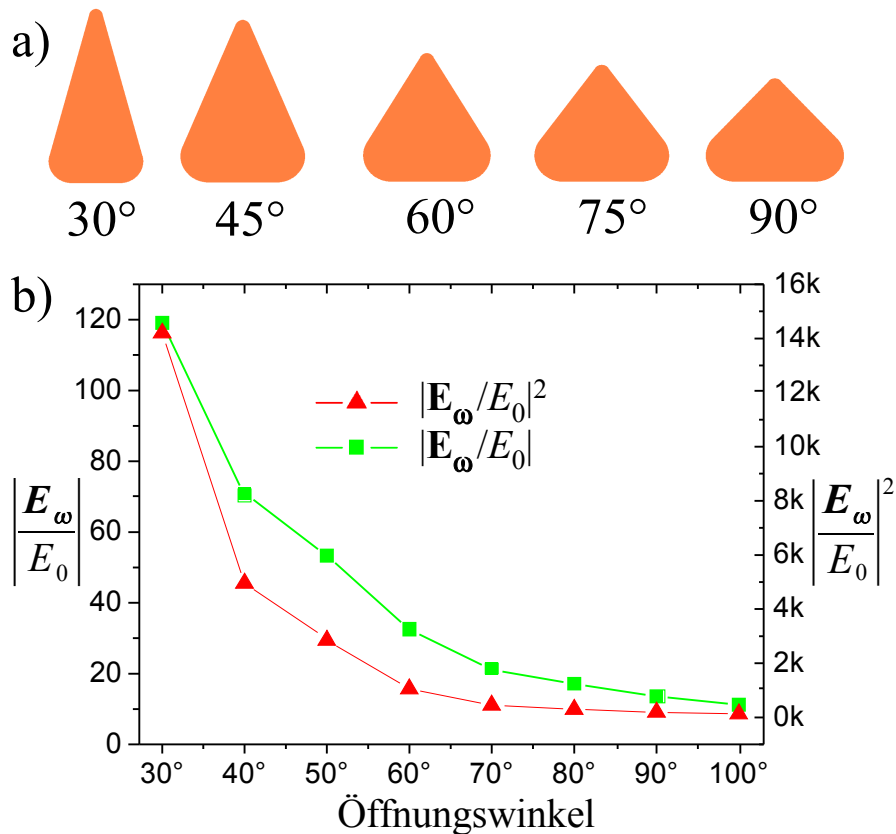


Abb. 2.10: (a) Kegel gleichen Volumens mit unterschiedlichem Öffnungswinkel. (b) Feldüberhöhungen $|E_\omega/E_0|$ und Quadrate der Feldüberhöhungen $|E_\omega/E_0|^2$ an der Spitze dieser Kegel bei einer anregenden Wellenlänge von 800 nm. Bei Öffnungswinkeln unter 60° nimmt die Feldüberhöhung dramatisch zu.

bei kleinen Öffnungswinkeln. Das Ergebnis bedeutet, daß steile Kegel für die Frequenzverdopplung am besten sind.

Die von uns untersuchten Nanokegel stammen aus der Forschungsgruppe um Dr. Monika Fleischer [17] und sind in verschiedenen Größen herstellbar. Allerdings haben aufgrund des Herstellungsverfahrens alle diese Kegel einen gleichen Öffnungswinkel von 60° . Um für diese Art von Kegeln die für die Feldüberhöhung optimale Größe zu ermitteln (plasmonische Resonanz), haben wir weitere Rechnungen an Kegeln verschiedener Größe durchgeführt (Abb. 2.11). Da die hergestellten Kegel Spitzenradien zwischen 5 und 10 nm haben, wurde bei den Rechnungen ein Spitzenradius von 10 nm verwendet.

Um der experimentellen Konfiguration näherzukommen, wurden diese Kegel in der Rechnung nicht mit von der Seite kommenden ebenen Welle, sondern mit einem z-polarisierten Fokus angeregt. Es handelt sich um einen fokussierten radial polarisierter Strahl, und in der Mitte des Fokus oszilliert das elektrische Feld in der

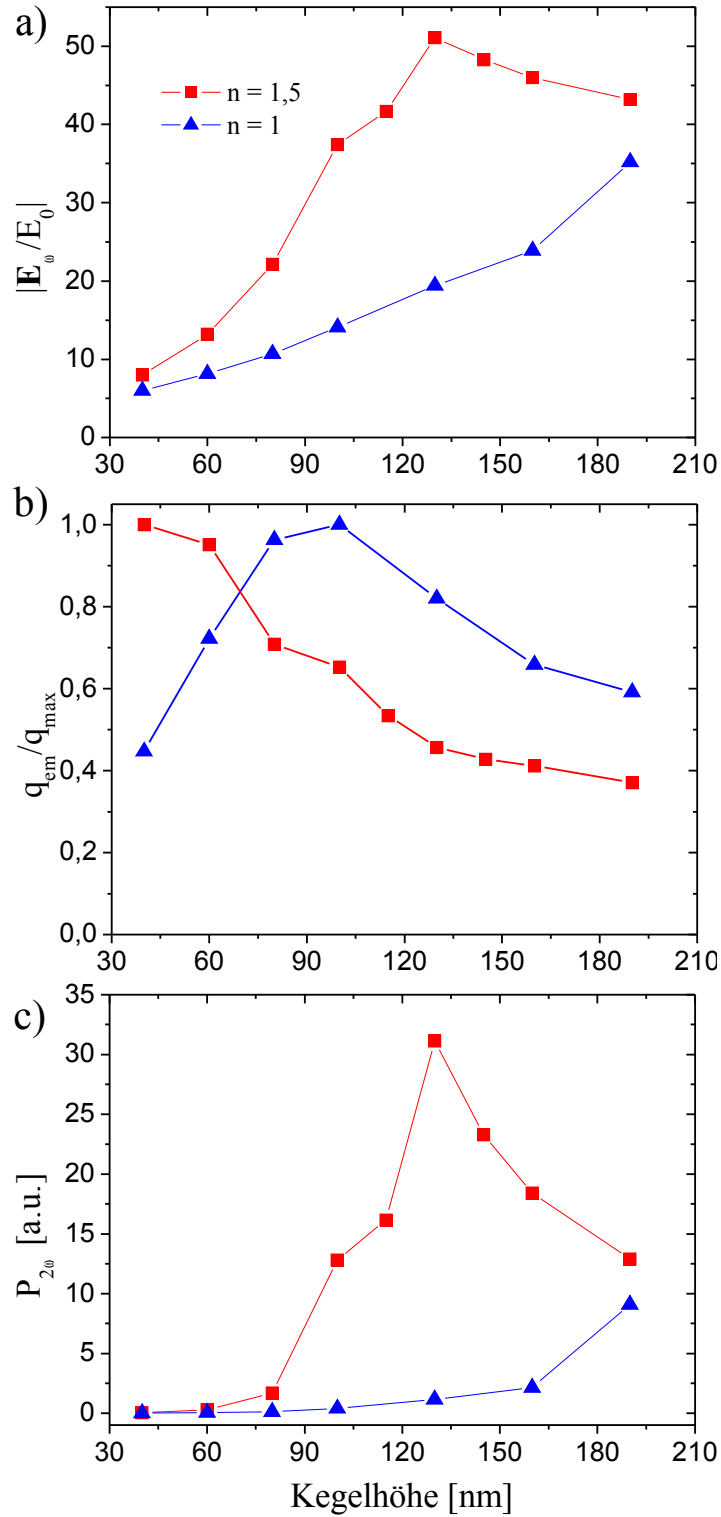


Abb. 2.11: (a) Feldüberhöhungen $|\mathbf{E}_\omega/E_0|$ von Kegeln verschiedener Höhe mit einem Spitzenradius von 10 nm. (b) Abstrahlungsleistung eines in der Dipolspitze lokalisierten Dipols bei 2ω , normiert auf den maximalen Wert. (c) Abschätzungen der frequenzverdoppelten Strahlungsleistung $P_{2\omega}$ bei diesen Kegeln. Für $n = 1,5$ erreichen die Feldüberhöhung $\mathbf{E}_{\text{max}}/E_0$ und die abgeschätzte Strahlungsleistung $P_{2\omega}$ ein Maximum bei 130 nm hohen Kegeln, während sie für $n = 1$ monoton ansteigen.

Ausbreitungsrichtung des Strahls. Auf diese Weise kann man einen auf einem Glassubstrat stehenden Kegel von unten beleuchten und ihn trotzdem parallel zu seiner Kegellachse anregen. Wie dieser Fokus experimentell realisiert wird, wird im nächsten Kapitel beschrieben. Simuliert haben wir diesen fokussierten Strahl als eine Vektor-kugelfunktion erster Ordnung ($L=1$, $M=0$), die auf einer sphärischen Besselfunktion basiert [65], wobei diese Besselfunktion einen *imaginären Ursprung* hat [68], in unserem konkreten Fall $x_0 = 0$, $y_0 = 0$, $z_0 = (500 \text{ nm})$ i. Diese Art von Funktion ist in Anhang A.2 dargestellt; die zugehörige Feldverteilung des elektrischen Feldes ist in Abb. A.2 gegeben.

Abb. 2.11 zeigt die Feldüberhöhungen $|E_{\max}^\omega/E_0^\omega|$ an den Kegelspitzen in einem homogenen Medium mit $n = 1$ bzw. $n = 1,5$. Bei $n = 1,5$ zeigt sich die stärkste Feldüberhöhung bei einer Kegelhöhe von 130 nm, während bei $n = 1$ streng monoton bis 190 nm ansteigt. Um den Verlauf der Strahlungsleistung der zweiten Harmonischen als Funktion der Kegelhöhe zu approximieren, wurde folgende Abschätzung zugrundegelegt:

$$P_{2\omega} \propto |E_{\max}^\omega/E_0^\omega|^4 q_{\text{em}}^{2\omega}. \quad (2.27)$$

$q_{\text{em}}^{2\omega}$ gibt dabei an, wieviel Strahlung von einem in der Kegelspitze lokalisierten Dipolmoment vom System abgestrahlt wird und nicht im Kegel absorbiert wird. Dieses Dipolmoment selber wird proportional zu $|E_{\max}^\omega/E_0^\omega|$ angenommen. Zur Abschätzung von q_{em} wurde ein Hertzscher Dipol der Frequenz 2ω in das Innere der Kegelspitze gesetzt (einen Spitzenradius unterhalb des obersten Punktes der Kegelspitze) und die entstehende Feldverteilung mit MMP berechnet. Die von diesem nach außen abgestrahlte Leistung ($\propto q$, Abb. 2.11 (b)) fällt in Öl monoton ab, während sie in Luft bei 90 nm Kegelhöhe ein Maximum erreicht.

Die geschätzte Strahlungsleistung der Frequenzverdopplung $P_{2\omega}$ aus Gleichung 2.27 wird im wesentlichen aber vom Verlauf der Feldüberhöhung $|E_{\max}^\omega/E_0^\omega|$ bestimmt und verhält sich vergleichbar wie jene. Bei $n = 1,5$ ist also die Frequenzverdopplung maximal bei 130-nm-Kegeln, da die plasmonische Resonanz bei dieser Kegelgröße der anregenden Wellenlänge von 800 nm am nächsten ist. Bei 80 nm ist die Frequenzverdopplung in Öl sehr klein, während sie bei 180 nm immer noch die Hälfte des Maximums beträgt.

Zusätzlich wurde für $n = 1,5$ auch noch die frequenzverdoppelte Strahlungsintensität winkelaufgelöst dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die Abstrahlcharakteristik des Gesamtsystems „Frequenzverdoppelter Dipol + Kegel“ keine reine Dipolstrahlung darstellt und gerade bei den größeren Kegeln ein überwiegender Teil der Strahlung nach unten abgestrahlt wird (Abb. 2.12).

Im Experiment stehen die Kegel immer auf einem Glassubstrat, und für den Fall, daß sich die Kegel nicht unter Immersionsöl befinden, müßte die Grenzfläche mitbe-

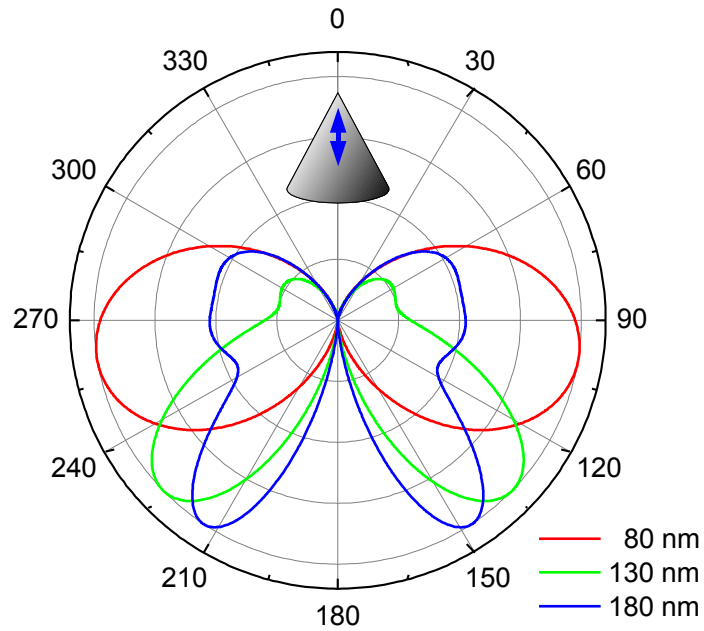


Abb. 2.12: Winkelabhängige Strahlungsintensität $I_{2\omega}(\alpha)$ der zweiten Harmonischen für einen aufrecht stehenden Kegel in einem Medium mit $n = 1,5$, in dessen Spitze ein frequenzverdoppeltes Dipolmoment (blau) lokalisiert ist.

rücksichtigt werden. Da dies die Rechnungen viel aufwendiger macht (siehe Anhang B), wurden nur die Abstrahlcharakteristiken für $n = 1,5$ (indexangepaßter Fall) dargestellt, und die Feldüberhöhungen und Strahlungsleistungen in Abb 2.10 (a-b) wurden für ein homogenes Medium mit $n = 1$ berechnet.

Als Konsequenz dieser Rechnungen ließen wir für die in Kap. 4 dargestellten Messungen Kegel in 3 Höhen anfertigen: 80 nm, 130 nm und 180 nm. Noch größere Kegel sind nicht mehr sinnvoll, weil wir uns bei unseren Untersuchungen nicht zu weit vom 100-nm-Bereich entfernen wollen.

2.4 Überlagerung der Strahlung mehrerer frequenzverdoppelter Dipole

Nach den Ausführungen über einzelne Partikel als Quellen von frequenzverdoppeltem Licht sollen noch einige Überlegungen über die Feldverteilungen der zweiten Harmonischen folgen, die durch das Zusammenwirken mehrerer Nanopartikel zustandekommen. Die Steuerung von Feldern, die von Nanoantennen emittiert werden, wird seit mehreren Jahren aktiv untersucht, wobei insbesondere die „kohärente Kontrolle“ der Nahfelder einer Nanostruktur durch unterschiedliche Formung anregender Femtosekundenpulse hervorzuheben ist [69–71]. Wir haben dagegen den Fall untersucht, in dem die frequenzverdoppelte Strahlung mehrerer Emittoren zu einem Feldmaximum überlagert wird, das sich außerhalb der Nahfelder irgendeines Emittors befindet und dessen räumliche Position gesteuert werden soll. Außerdem wird bei unseren Betrachtungen die nichtlineare Strahlung verwendet. Unsere Untersuchungen hierzu sind allerdings rein theoretischer Natur geblieben. Aus Gründen, die weiter unten klar werden, sind dazu keine Experimente durchgeführt wurden.

Die Emittoren sind im Fall unserer Untersuchungen in einem Kreis angeordnet, so daß das Feldmaximum der zweiten Harmonischen in der Mitte des Kreises liegt. (Abb. 2.13). Als Emittoren nehmen wir 40 nm hohe Kegel bzw. 100 nm hohe Stäbchen an, die in z -Richtung orientiert sind. Um diese in Richtung ihrer Achse anzuregen, sollen sie mit einem z -polarisierten Fokus angeregt werden. Auf diese Weise können alle Partikel in gleicher Phase angeregt werden, was die Ausbildung eines Feldmaximums in der Mitte des Kreises ermöglicht.

Im Fall stäbchenförmiger Emittoren schneidet die xy -Ebene die Stäbchen in der Mitte durch, so daß die Dipole an den Enden den gleichen Abstand von dieser Ebene haben. Dabei haben die Dipole an entgegengesetzten Enden eines Stäbchens auch eine entgegengesetzte Polarisierung. In einem plasmonisch angeregten realen Stäbchen würden die Dipole - mit entgegengesetztem Vorzeichen - auch synchron oszillieren. Im Fall der kegelförmigen Emittoren sind die Dipole auf der xy -Ebene selber lokalisiert. Gemäß der in Abb. 2.12 angegebenen Abstrahlcharakteristik sollten Kegel dieser Größe tatsächlich Dipolstrahlung emittieren.

Prinzipiell müßten wir bei unseren Rechnungen auch Mehrfachstreuung berücksichtigen: Anregendes Licht, das an einem Nanopartikel gestreut wird bzw. frequenzverdoppeltes Licht, das von einem Nanopartikel erzeugt wird, kann an den anderen Nanopartikeln gestreut werden. Wir haben eine Rechnung durchgeführt mit Dipolen, deren Polarisierbarkeit mit den Kegeln oder Stäbchen vergleichbar ist und die bei 800 nm bzw. 400 nm angeregt werden. Diese Rechnung zeigte, daß solche Streueffekte höherer Ordnung vernachlässigbar sind. Aus diesem Grund werden wir diese

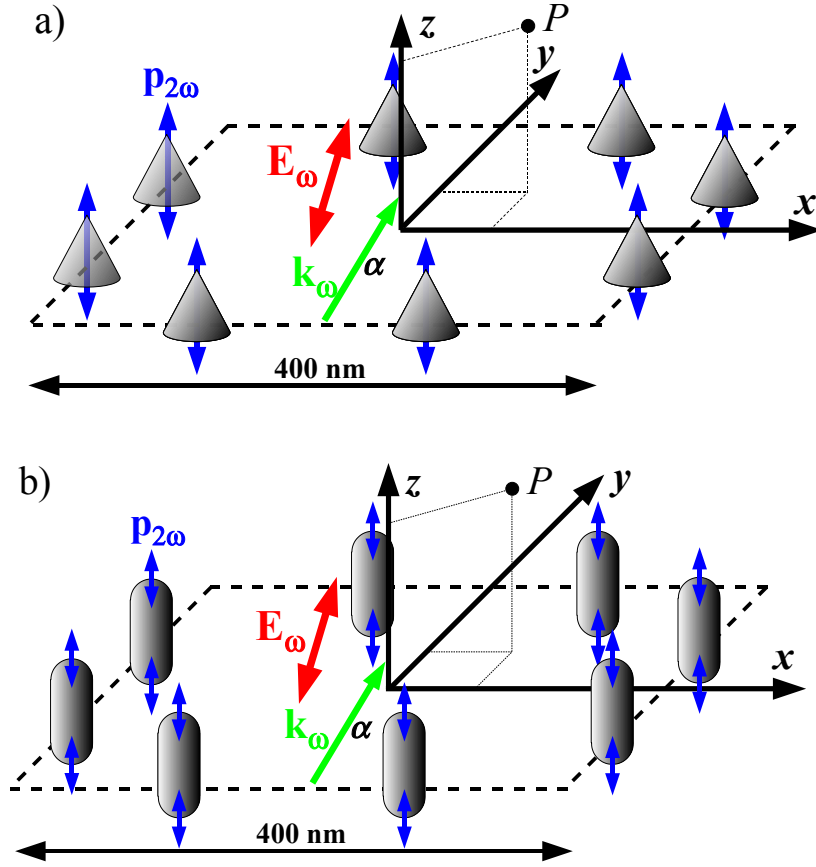


Abb. 2.13: Ein Kreis von Nanokegeln (a) oder Nanostäbchen (b) als Emittter frequenzverdoppelter Dipolstrahlung wird von einem z -polarisierten Fokus angeregt. Der fokussierte Strahl zielt auf die Mitte des 400 nm großen Kreises und trifft ihn unter einem Einfallswinkel α ($\alpha = 0^\circ$ bedeutet senkrechten Einfall). Die Enden der Nanostäbchen werden als strahlende Dipole betrachtet, während jedem Kegel ein einzelner Dipol zugeordnet wird. Durch die Superposition der Dipolstrahlung kann man das Strahlungsfeld in jedem Punkt P des Koordinatensystems berechnen.

Wechselwirkung der Emittter untereinander vernachlässigen.

Für die Feldverteilung im z -polarisierten Fokus verwenden wir nicht die in A.2 gegebene Vektorkugelfunktion, sondern das einfacher zu handhabende Modell eines radial polarisierten Bessel-Strahls [72], das in Anhang A.1 gegeben ist:

$$\begin{aligned}
 E_{\parallel}(r, z, t) &= -J_0(k_r r) e^{i(k_{\parallel} z - \omega t)}, \\
 E_r(r, z, t) &= \frac{ik_{\parallel}}{k_r} J_1(k_r r) e^{i(k_{\parallel} z - \omega t)}, \\
 k_r^2 + k_{\parallel}^2 &= \frac{n\omega}{c}.
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Dieser Strahl propagiert in die z -Richtung. Im Gegensatz zum Anhang A.1 nennen wir die Komponente parallel zur Strahlrichtung E_{\parallel} statt E_z , da weiter unten dieser Strahl im Raum verdrehen wird.

Wir definieren $k_r = k \sin\beta$ und $k_{\parallel} = k \cos\beta$ (siehe Anhang A.1). Der Winkel β bestimmt also das Verhältnis der radialen Wellenzahl k_r und der Wellenzahl k_{\parallel} in Ausbreitungsrichtung. Für unsere Rechnung wählen wir $\beta = 30^\circ$. r ist der Abstand

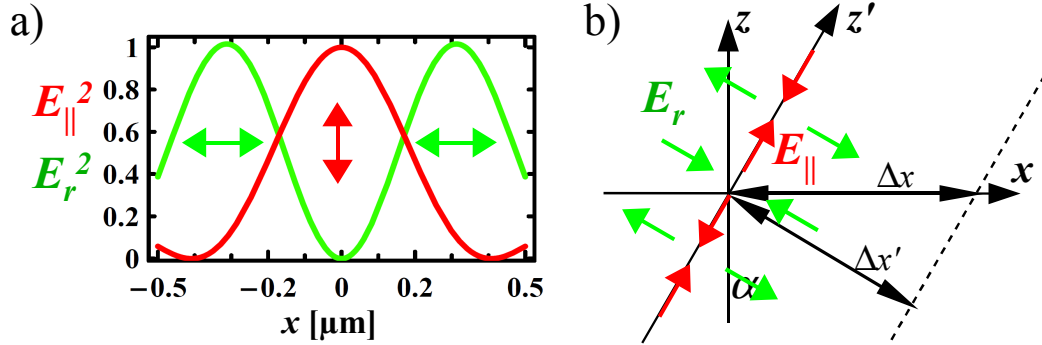


Abb. 2.14: (a) Feldverteilung der quadratischen Feldstärken von E_r^2 und E_{\parallel}^2 . (b) Koordinatensystem und Schema der Feldlinien des gedrehten anregenden Strahls

von der Strahlachse. E_{\parallel} ist die Komponente parallel zur Ausbreitungsrichtung des Strahls, E_r diejenige, die senkrecht von der Strahlachse wegzeigt.

Mit einer Fundamentalwellenlänge von $\lambda = 800$ nm und einem umgebenden Medium mit einem Brechungsindex von $n = 1,5$ ergibt sich eine Feldverteilung von E_r und E_{\parallel} , die in Abb. 2.14 (a) dargestellt wird. Das Maximum der für die Anregung der Emitter relevanten Feldgröße E_{\parallel}^2 hat eine volle Halbwertsbreite von ca. 200 nm, entsprechend dem Radius des Emitterkreises. Ein kleineres β würde zwar die Breite des Maximums erhöhen, aber das Verhältnis E_r/E_{\parallel} verringern. Dieser parallele Strahl entspricht der in Abb. A.2 dargestellten Feldverteilung eines z -polarisierten Fokus - aber nur im unmittelbaren Fokusbereich. Dies reicht jedoch aus, da sich der gesamte Emitterkreis im Fokus befinden soll.

Die Feldverteilung der zweiten Harmonischen kann nun durch Verkippen des anregenden Strahls verändert werden. Wenn der Strahl um die y -Achse um den Winkel α verkippt wird (siehe Abb. 2.14), dann bekommt die z -Komponente des \mathbf{E} -Feldes den Wert

$$E_z(x, y, z = 0) = E_{\parallel}(r', z', t) \cos \alpha - E_r(r', z', t) \sin \alpha. \quad (2.29)$$

Für die Felder E_r und E_{\parallel} müssen nun (siehe Abb. 2.14 (b)) neue Argumente eingeführt werden: x muß durch $x' = x \cos \alpha - z \sin \alpha$ und z durch $z' = z \cos \alpha + x \sin \alpha$ ersetzt werden, und entsprechend $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ durch $r' = ((x \cos \alpha - z \sin \alpha)^2 + y^2)^{1/2}$. Das in der xy -Ebene lokalisierte frequenzverdoppelte Dipolmoment der Kegel kann dann gleich

$$p_z^{2\omega} \propto (E_z^\omega)^2 \quad (2.30)$$

gesetzt werden, wobei E_z^ω am Ort des jeweiligen Dipols genommen wird. Im Falle stäbchenförmiger Emitter (Paare von Dipolen) wird E_z^ω für jedes Dipolpaars in der

Mitte desselben genommen, und die Dipolmomente sind dann

$$p_z^{2\omega} \propto \pm(E_z^\omega)^2, \quad (2.31)$$

wobei + für den Dipol oberhalb und – für den Dipol unterhalb der xy -Ebene gilt. Mit E_z^ω meinen wir das ungestörte anregende Feld, das durch Gleichung 2.28 definiert ist. Dann führt die Verkippung für einen Dipolemitter an der mit der x -Koordinate x_0 zu einer Phasenverschiebung

$$\Delta\phi = 2k_{\parallel}x_0 \sin \alpha. \quad (2.32)$$

Um die Amplituden und Phasen der frequenzverdoppelten Dipolmomente $\mathbf{p}_{2\omega}$ mit-

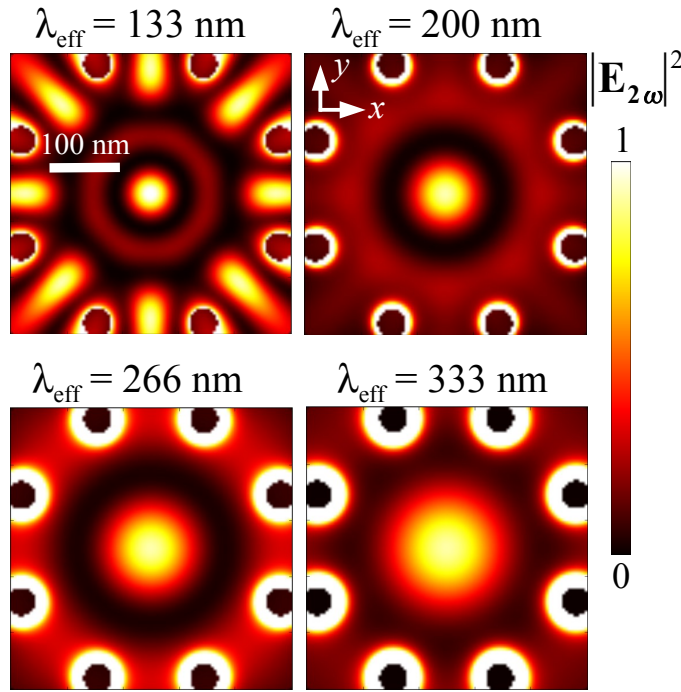


Abb. 2.15: Intensitätsverteilung $|\mathbf{E}_{2\omega}|^2$ der zweiten Harmonischen auf der durch die acht Dipolemitter definierten Ebene. Dargestellt sind die Feldintensitäten für verschiedene effektive Wellenlängen $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{2\omega}/n$. Der radial fokussierte Strahl fällt hier senkrecht auf den Kreis ($\alpha = 0^\circ$). In der Nähe der starken Dipolquellen sind sehr hohe Feldstärken vorhanden; innerhalb eines Umkreis von 20 nm um die Dipole wurden die Dipolfelder aber gleich Null gesetzt (in den Abbildungen als dunkle Kreise zu sehen, welche die Position der Dipolemitter markieren). In der Mitte des Kreises entsteht aufgrund einer konstruktiven Interferenz ein Intensitätsmaximum. Bei kleineren effektiven Wellenlängen schrumpft dieses Maximum, und es treten weitere Nebenmaxima auf, insbesondere zwischen den Dipolen. Bei größeren Wellenlängen wird das Maximum breiter.

tels der Gleichungen 2.28 und 2.30-31 auszudrücken, kann man die allgemeine Beziehung

$$(A \cos \delta + B \sin \delta)^2 = \text{Re} \left\{ \left(\frac{1}{2}(A^2 - B^2) - iAB \right) e^{2i\delta} \right\}, \quad (2.33)$$

verwenden: A , B and δ entsprechen $J_0(k_r r') \cos \alpha$, $\frac{k_{\parallel}}{k_r} J_1(k_r r') \sin \alpha$ und $(k_{\parallel} z' - \omega t)$.

Der Fall kegelförmiger Emitter ist der einfachere Fall, da er auf einem Kreis einzelner Dipole hinausläuft, und soll deswegen zuerst betrachtet werden. In Abb. 2.15 sind Feldintensitätsverteilungen von $\mathbf{E}_{2\omega}$ zu sehen, die von einem Kreis von acht Dipolemittern erzeugt werden. Der Kreis hat einen Durchmesser von 400 nm, befindet sich in einem Medium mit $n = 1.5$ und wird von dem z -polarisierten Strahl angeregt, welcher senkrecht von oben ($\alpha = 0^\circ$) auf die Mitte des Kreises gerichtet ist. Angegeben sind die Feldverteilungen für verschiedene effektive Wellenlängen $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{2\omega}/n$ der emittierten Strahlung. Neben den starken Feldern in der Nähe der Dipolquellen zeigt sich als Ergebnis konstruktiver Interferenz ein starkes Feldmaximum in der Mitte des Kreises. Die effektive Wellenlänge von $\lambda_{\text{eff}} = 266$ nm, welche $\lambda_{2\omega} = 400$ nm und $\lambda_{\omega} = 800$ nm entspricht, stellt dabei einen guten Mittelweg dar. Deswegen können wir in unseren weiteren Rechnungen mit $\lambda_{2\omega} = 400$ nm und $\lambda_{\omega} = 800$ nm arbeiten.

Die Lage des Feldmaximums innerhalb des Dipolkreises kann man verschieben, wenn man den einfallenden fokussierenden Strahl verkippt. Dies zeigen die in Abb. 2.16 dargestellten Intensitätsverteilungen. Die Verschiebung des Feldmaximums ist eine direkte Folge der in Gleichung 2.32 angegebenen Phasenverschiebung. Abb. 2.17 zeigt zusätzlich eine Darstellung der Feldintensitäten entlang der durch den Kreismittelpunkt verlaufenden x -Achse. Die vollen Halbwertsbreiten der Feldmaxima bewegen sich bei 100 nm. Diese Auflösung liegt allerdings nicht weit unterhalb der maximalen beugungsbegrenzten Auflösung, wie wir weiter unten sehen werden. Dies liegt daran, daß hier letztendlich auch propagierende Strahlung überlagert wird. Eine wesentlich bessere Lokalisierung dagegen findet sich nur in den Nahfeldern von Partkeln selbst, welche durch Methoden der kohärenten Kontrolle [70, 71] gesteuert werden können.

Wenn wir nun die Kegel durch 100 nm lange Stäbchen ersetzen, so erhalten wir einen Kreis von Paaren entgegengesetzter Dipole. Die resultierende Feldverteilung ist in Abb. 2.18 dargestellt. Aufgrund der entgegengesetzten Polarisierung der Dipole verschwindet in diesem Fall die z -Komponente des \mathbf{E} -Feldes in der xy -Ebene. In einer Ebene 100 nm oberhalb der Stäbchenenden dagegen tauchen Feldmaxima auf, welche durch Verkipfung des anregenden Strahls in der gleichen Weise in dieser Ebene bewegen können.

Wenn nun der einfallende Strahl um beliebige Winkel verkippt werden kann, kann man das Feldmaximum innerhalb des Dipolkreises bewegen, aber nicht über diesen hinaus. Nimmt man aber einen Kreis von sechs statt acht Dipolen an, ist eine hexagonale Anordnung von Dipolen über die gesamte Ebene fortsetzbar (Abb. 2.19), und der fokussierte Strahl könnte auf jedes Hexagon gerichtet werden, um in dessen Inneren das frequenzverdoppelte Feldmaximum zu bewegen.

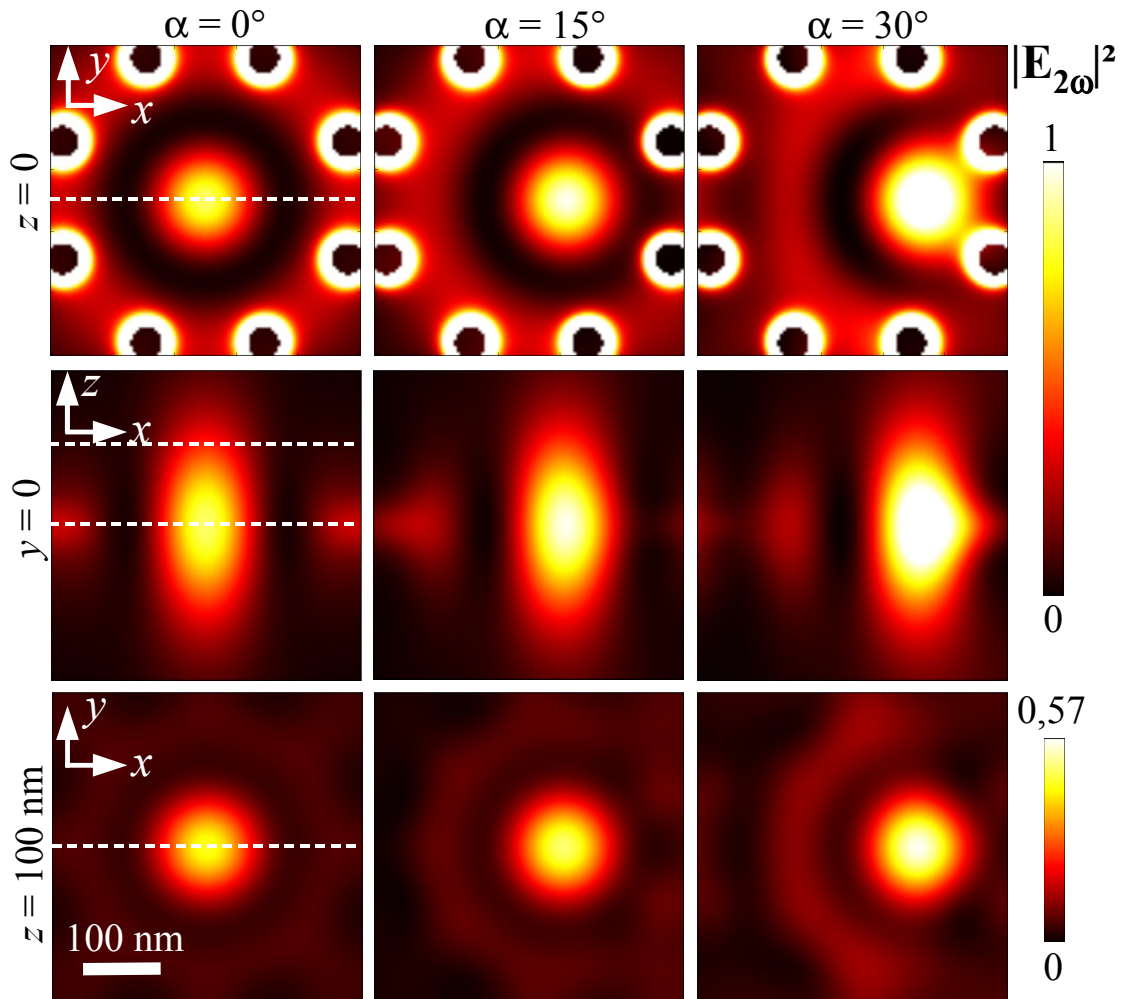


Abb. 2.16: Intensitätsverteilung $|\mathbf{E}_{2\omega}|^2$ der zweiten Harmonischen innerhalb der Dipolemitter, $\lambda_{2\omega} = 400 \text{ nm}$, $n = 1,5$, $\lambda_{\text{eff}} = 266 \text{ nm}$. Durch Verkippung des anregenden Strahls um die y -Achse (Definition von α siehe Abb. 2.13-14) verschiebt sich das Feldmaximum aus der Mitte nach rechts. Oberste Zeile: Darstellung der Feldintensitäten in der Ebene der Dipolemitter. Mittlere Zeile: Darstellung auf der dazu senkrechten xz -Ebene, die die xy -Ebene entlang der links oben eingezeichneten gestrichelten Linie schneidet. Man sieht, daß das Feldmaximum um ca. 100 nm nach oben und nach unten aus dem Dipolkreis herausragt. Die gestrichelten Linien in der linken Abbildung zeigen die Schnittebenen der yz -Ebene mit der xy -Ebene (obere Zeile) und der Bildebene der untersten Zeile. Unterste Zeile: Feldintensitäten auf einer Ebene 100 nm oberhalb der xy -Ebene. Die Nahfelder der emittierenden Dipole tauchen auf dieser Ebene nicht mehr auf, aber das Feldmaximum in der Mitte ist noch fast genauso stark ausgeprägt.

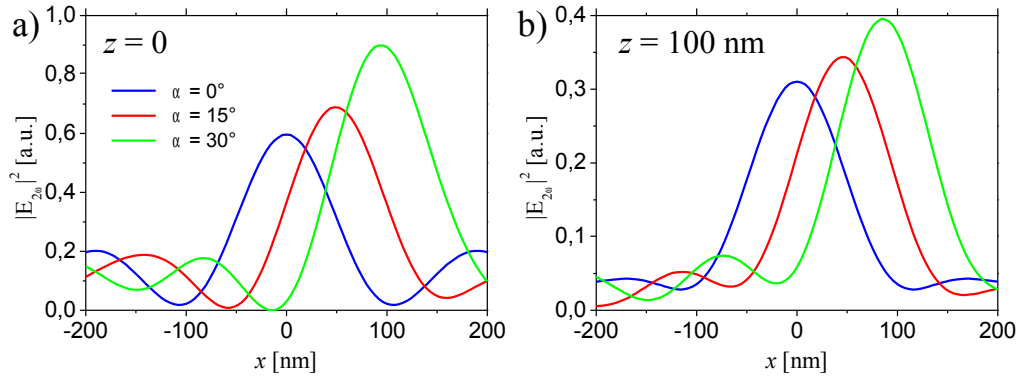


Abb. 2.17: Intensitätsverteilung $|E_{2\omega}|^2$ der zweiten Harmonischen entlang der x -Achse für verschiedene Einfallswinkel α bei $z = 0$ (a) und $z = 100$ nm (b). Der Koordinatenursprung liegt in der Mitte des Kreises der Dipolemitter. Man sieht, daß die Intensität der Feldmaxima mit α leicht zunimmt. Die volle Halbwertsbreite der Maxima schwankt um einen Wert von 100 nm.

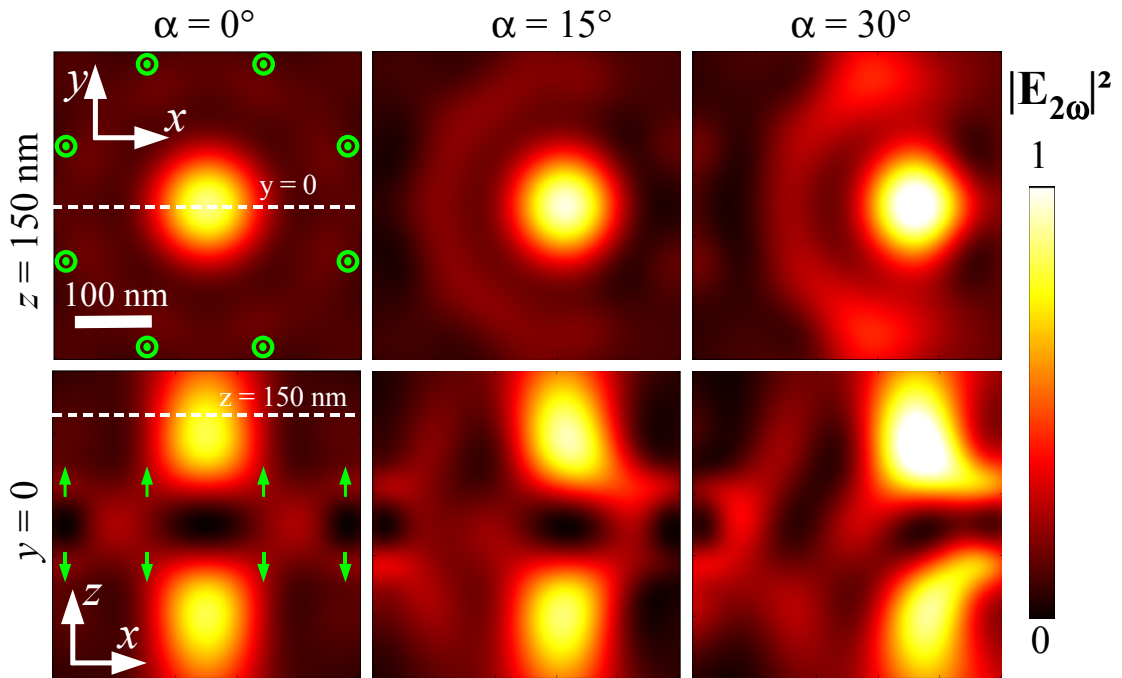


Abb. 2.18: Intensitätsverteilung $|E_{2\omega}|^2$ der zweiten Harmonischen, die von Dipolmomenten an den Enden von 100-nm-Stäbchen erzeugt werden. Die emittierenden Dipole sind grün markiert. In der yz -Ebene (obere Zeile) sieht man, daß die Feldstärken in der xy -Ebene verschwinden, da sich die Dipolbeiträge dort aufheben. Darüber und darunter tauchen jedoch Feldmaxima auf. 150 nm oberhalb der xy -Ebene (untere Zeile) sieht man das Feldmaximum, das sich mit zunehmender Verkippung des anregenden Strahls von der Mitte fortbewegt.

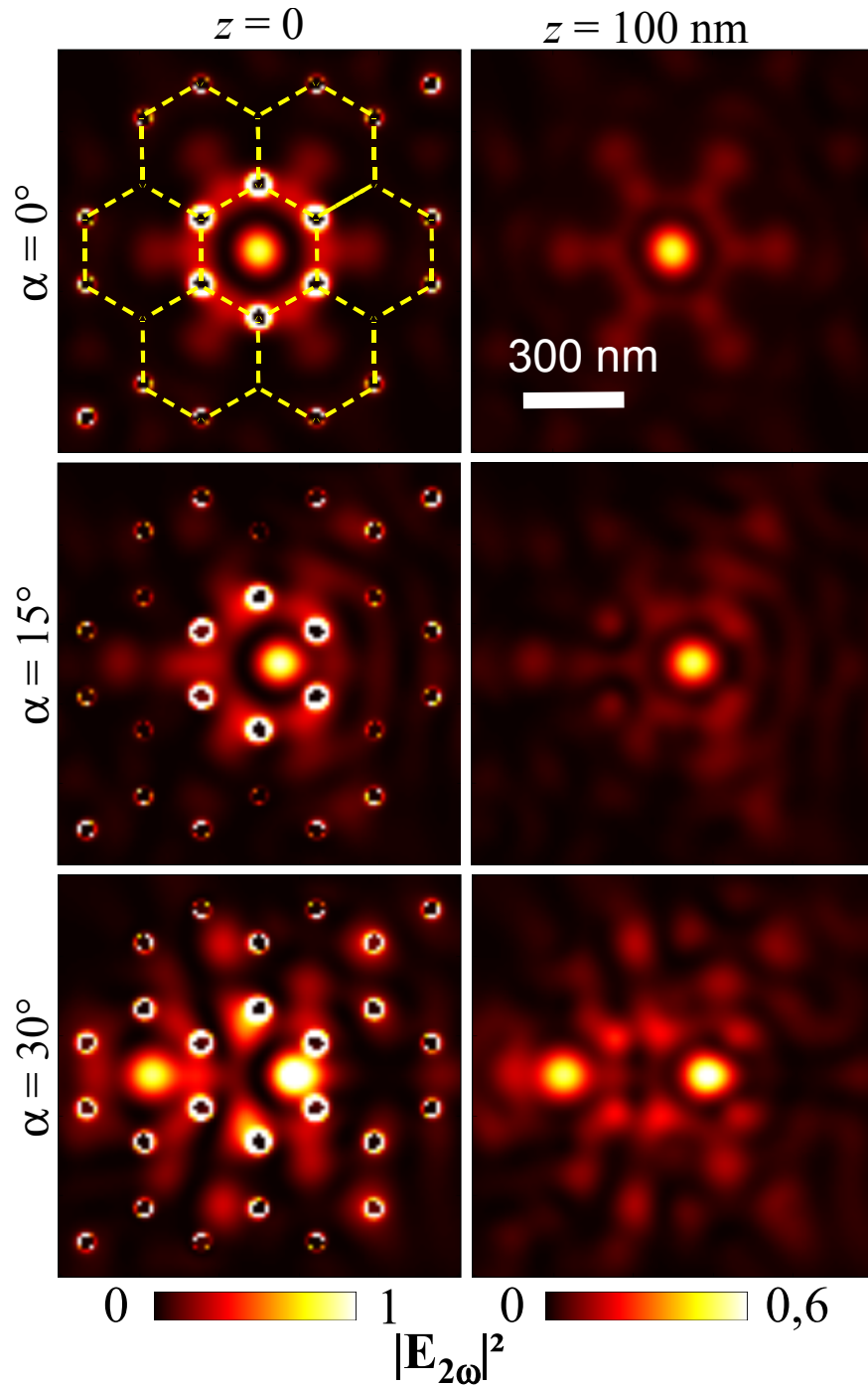


Abb. 2.19: Intensitätsverteilung $|\mathbf{E}_{2\omega}|^2$ der zweiten Harmonischen einer hexagonalen Anordnung (angedeutet durch gelbe Linien) von einzelnen Dipolemittern. Eine solche Anordnung ist periodisch über die gesamte Ebene fortsetzbar, und die Dipole eines einzelnen Hexagons eignen sich zur Fokussierung der zweiten Harmonischen ähnlich gut wie ein Kreis von acht Emitttern. Der Radius eines einzelnen Hexagons ist auch hier etwa so groß wie die Halbwertsbreite des E_{\parallel} -Feldes im anregenden Strahl. Bei $\alpha = 0^\circ$ werden einige Emittter überhaupt nicht angeregt, weil sie genau auf der Kreislinie liegen, wo die anregende Feldstärke $E_{\parallel} \propto J_1(k_r r)$ verschwindet.

Welche Art von Experimenten, insbesondere photochemischen Experimenten, ließen sich mit diesen Feldmaxima durchführen? Es könnten Kegel (deren Strahlung der Dipolstrahlung ähnelt) oder aufrecht stehende Stäbchen in einem durchsichtigen Substrat eingebettet werden, auf dessen Oberfläche eine photoreaktive Schicht aufgetragen ist (Abb. 2.20). Die Partikel würden von unten mit dem fokussierten Strahl angeregt werden, und die Reaktion würde auf einer Ebene oberhalb der Partikel stattfinden, wo die Partikelnahfelder nicht mehr ins Gewicht fallen.

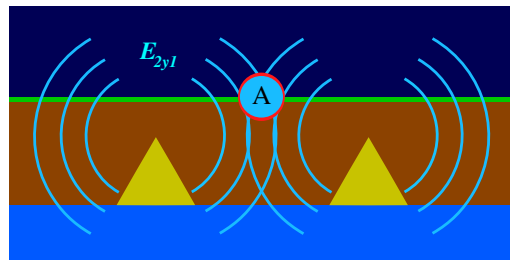


Abb. 2.20: Mögliche Anwendung des frequenzverdoppelten Feldmaximums: Wenn emittierende Kegel in einer transparenten Polymermatrix (ockerbraun) eingebettet sind, dessen Oberfläche 100 nm höher als die Kegelspitzen ist, dann würde auf der Oberfläche dieser Matrix das Feldmaximum der zweiten Harmonischen im Punkt A auftreten und könnte photochemische Reaktionen in einer dort aufgetragenen photoreaktiven Schicht (grün) auslösen.

Die Auflösung der frequenzverdoppelten Feldmaxima von 100 nm kann allerdings auch mit bestimmten Konfigurationen auch durch Fokussierung eines Laserstrahls bei 400 nm erreicht werden. Würde man Licht von 400 nm Wellenlänge mit einem Objektiv für $n = 1,5$ und mit der Apertur 1,4 auf die Probe fokussieren, so bekäme man bei voller Ausnutzung dieser Apertur eine Auflösung von $0,6\lambda/NA = \frac{0,6 \cdot 400 \text{ nm}}{1,4} = 170 \text{ nm}$. Mit z-polarisierten Foki können sogar Auflösungen von $0,36\lambda/NA$ erreicht werden [73], was in unserem Fall 103 nm bedeutet. Durch die Überlagerung von Dipolstrahlung können die Feldstärken nicht auf kleinere Bereiche lokalisiert werden, als durch Fokussierung mit einem Objektiv möglich ist. Dennoch besteht immer noch der Unterschied, daß das frequenzverdoppelte Licht *in situ* erzeugt wird. Dieser Unterschied wird bedeutsam, wenn man eine anregende Wellenlänge von 500 nm anstatt von 800 nm wählen würde, und auch die Emitter und ihre Anordnung um den Faktor 5:8 verkleinern würde. Dann käme es zu einer Superposition frequenzverdoppelter Strahlung im Ultravioletten (250 nm), welche für Photoreaktionen verwendet werden könnte. Zum einen wäre der Fokusbereich kleiner als 100 nm, und zum anderen würde ultraviolettes Licht vor Ort erzeugt werden, das mit Objektiven nur schwer zu handhaben ist.

Andererseits wäre auch bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm die lokale Auflösung von Photoreaktionen durch ein solches Feldmaximum eine gute Gelegenheit,

die nichtlineare Strahlung von Nanopartikeln zu studieren.

Zusammenfassend kann man sagen: Die Superposition frequenzverdoppelter Dipolstrahlung von einem Kreis von Dipolemittern ermöglicht die Erzeugung eines Intensitätsmaximums, das eine Ausdehnung von 100 nm hat und sich damit an den äußersten Grenzen des Beugungslimits bewegt. Setzt man die Möglichkeit des photochemischen Schreibens durch frequenzverdoppeltes Licht voraus, kann man mit diesem Feldmaximum photochemisch in eine photoreaktive Schicht schreiben, die sich oberhalb der Dipolemitter befindet, und auf diese Weise die Überlagerung der frequenzverdoppelten Strahlung nichtlinearer Nanopartikel studieren. Durch eine fortgesetzte hexagonale Anordnung der Emitter kann ein solcher Versuch auf eine größere Ebene ausgedehnt werden.

2.5 Core-Shell-Nanopartikel mit nichtzentrosymmetrischem Kern

Zuletzt betrachten wir Core-Shell-Nanopartikel, die aus einem runden Kern eines optisch-nichtlinearen Materials mit großem χ_2 und einer Metallschicht von wenigen Nanometern Durchmesser bestehen. Diese interessante Art frequenzverdoppelnden Emittlern wurde im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht [59].

Bei dem betrachteten Modell besteht der Kern aus Bariumtitanat (BaTiO_3), welches ein transparentes nichtzentrosymmetrisches Material mit einem Brechungsindex von $n = 2,4$ [74] und ein sehr guter Frequenzverdoppler ist. Die Vorteile eines solchen Materials werden mit den plasmonischen Feldüberhöhungseigenschaften einer Goldschale verknüpft, und aufgrund dieser Eigenschaften haben sich solche Core-Shell-Partikel bereits zu einem attraktiven Forschungsgegenstand entwickelt [58, 75, 76]. Das Ergebnis ist eine Feldüberhöhung $|\mathbf{E}/E_0| \approx 10$ bei $\lambda_\omega = 800$ nm für ein 90 nm großes Partikel mit einer 10 nm dicken Schale (Abb. 2.21).



Abb. 2.21: Darstellung des Betrages der fundamentalen elektrischen Feldstärke \mathbf{E}_ω bei einem Goldpartikel von 90 nm Durchmesser (a), einem BaTiO_3 -Partikel ($n=2,4$) von 70 nm Durchmesser (b) und einem Core-Shell-Nanopartikel mit einem 70 nm großen Kern aus BaTiO_3 und einer 10 nm dicken Goldschale (c). Die Partikel befinden sich in einem Medium mit $n = 1$ und werden von einer ebenen Welle (800 nm) angeregt. Deutlich zu sehen ist an diesem Beispiel die Feldüberhöhung innerhalb des BaTiO_3 -Kerns, welche viel höhere Feldstärken als innerhalb des reinen BaTiO_3 -Partikels erzeugt.

Abb. 2.22 zeigt die Feldüberhöhungen im Partikel bei $\lambda_\omega = 800$ nm in Abhängigkeit vom Radius des Kerns und der Dicke der umhüllenden Goldschicht. Es zeigt sich ein resonanter Bereich, der die Form einer nach unten gebogenen Linie hat. Die größten Feldüberhöhungen von Faktor 10 werden bei kleinen Kernradien bis zu 20 nm erreicht. Da die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung proportional zu \mathbf{E}_ω^4 im Kern ist, bedeutet eine fünffache Feldüberhöhung im Kern mindestens eine $5^4 = 625$ -fache Feldüberhöhung gegenüber einem reinen BaTiO_3 -Partikel. Weil die elektrischen Felder im reinen BaTiO_3 -Partikel aber kleiner sind als E_0 , ist die Frequenzverdopplung im Core-Shell-Partikel gegenüber einem reinem BaTiO_3 -Partikel noch größer. Aufgrund dieser Feldüberhöhungen sind diese Core-Shell-Partikel besonders hervorragende Quellen frequenzverdoppelten Lichts. Da solche Frequenzverdoppler außerdem - im Gegensatz zu Farbstoffmolekülen - nicht ausbleichen, sind

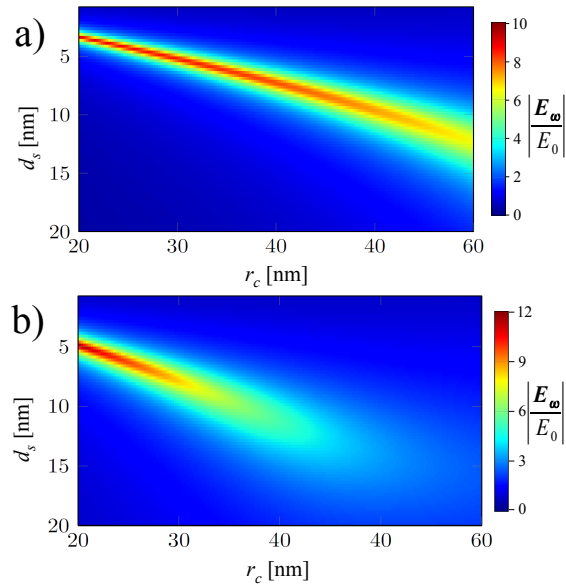


Abb. 2.22: Feldüberhöhung in einem Core-Shell-Partikel bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm und verschiedenen Kernradien r_c und Schichtdicken d_s . (a) Partikel in Medium mit $n = 1$, (b) in Medium mit $n = 1,5$.

sie auch attraktiv als Marker für Bildgebung in biologischen Systemen [77]. Im Rahmen der Diplomarbeit [59] ist auch die Synthese solcher Partikel durchgeführt worden, allerdings konnten wir noch keine klaren experimentellen Resultate bezüglich starker SHG-Signale erzielen, da die hergestellten Core-Shell-Partikel noch zu unregelmäßig in ihrer Form und Größe waren. Laut Abb. 2.22 hingegen müssen für eine optimale Resonanz Größe und Dicke der Goldschicht sehr genau abgestimmt sein.

3. EXPERIMENTELLER AUFBAU

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau erläutert und auf die Spezifikationen der verwendeten Geräte eingegangen. Insbesondere wird beschrieben, wie der z -polarisierte Fokus realisiert wird.

3.1 Beleuchtung der Proben und Detektionspfad

Um optische Frequenzverdopplung und andere nichtlineare Effekte auszulösen, werden in der Regel gepulste Laserstrahlen verwendet. In Abb. 3.1 (a) wird demonstriert, warum: Wechselt die anregende Intensität zwischen $2I_0$ und 0 anstatt konstant bei I_0 zu bleiben, so bleibt die mittlere Intensität gleich I_0 , aber die mittlere Intensität der zweiten Harmonischen verdoppelt sich. Verallgemeinert man dies auf den Fall, daß die Intensität für die Zeitspanne Δt den Wert nI_0 annimmt und danach für die Zeitspanne $(n-1)\Delta t$ gleich Null ist, so bleibt der Mittelwert ebenfalls gleich I_0 , aber die Intensität der zweiten Harmonischen wechselt zwischen $n^2\chi_2 I_0^2$ und 0, so daß der zeitliche Mittelwert gleich $n\chi_2 I_0^2$ wird (gegenüber dem Mittelwert der fundamentalen Intensität, der bei I_0 bleibt.) Bei einer periodischen Folge von Pulsen mit der Wiederholfrequenz ν_r und der Pulsdauer τ_p kann man dann $n = \frac{1}{\nu_r \tau_p}$ setzen.

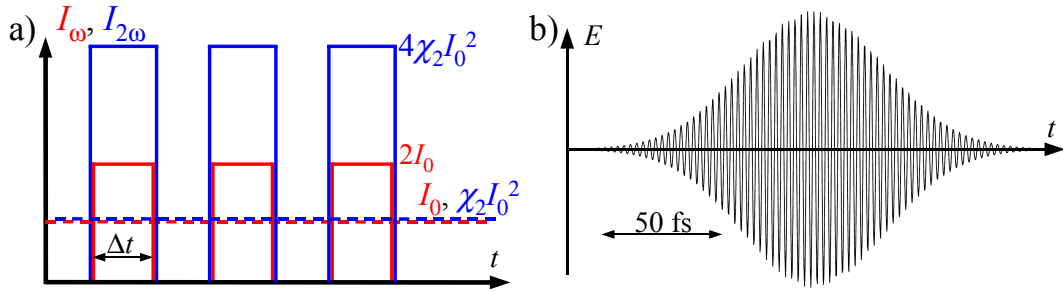


Abb. 3.1: (a) Eine konstante Intensität I_0 ruft die zweite Harmonische $\chi_2 I_0^2$ hervor. Wechselt dagegen die Intensität nach jedem Zeitintervall Δt zwischen 0 und $2I_0$ (was im Mittel immer noch I_0 ergibt), so wechselt die zweite Harmonische zwischen 0 und $4\chi_2 I_0^2$, was im Mittel $2\chi_2 I_0^2$ ergibt. Dabei sei Δt groß gegenüber der Periodendauer $1/\omega$. (b) Zeitentwicklung der elektrischen Amplitude bei einem 50-fs-Puls (FWHM der Intensität = 50 fs).

In unserem Aufbau verwenden wir einen Titan-Saphir-Femtosekundenlaser vom Typ „TiF-50“ vom der russischen Hersteller Avesta. Er liefert Pulse mit einer Pulsdauer von 50 Femtosekunden bei einer Wiederholrate von 75 Mhz und einer Zentralwell-

Wellenlänge von 790 nm. Typischerweise arbeiten die Titan-Saphir-Femtosekundenlaser bei 800 nm, und bei dieser Wellenlänge wurden auch die Berechnungen in Kapitel 2 durchgeführt. Bei unserem System stellte sich heraus, daß es bei 790 nm optimal arbeitet.

Allerdings verbreitern sich die Pulse infolge von Dispersion, wenn er Linsen oder andere Objekte aus Glas durchquert. Nach unseren Messungen reduziert sich das frequenzverdoppelte Signal um die Hälfte, wenn das anregende Laserlicht 1 cm BK7-Glas durchquert. Das entspricht einer Verbreiterung des Pulses auf 100 fs. Beim Durchgang des Strahls durch das weiter unten beschriebene Immersionsobjektiv, das den Laserstrahl auf die Nanopartikel fokussiert, ist deshalb ebenfalls einer Verbreiterung des Pulses auf um die 100 fs auszugehen.

Die angegebene Pulsdauer von 50 fs bezeichnet die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Intensität im Zeitverlauf. Die Verstärkung n der zweiten Harmonischen würde dann ca. $2,67 \cdot 10^5$ betragen. Die zeitlich gemittelte Leistung des Lasers liegt bei ca. 500 mW. Damit liegt die Energie pro Puls bei ca. 6,7 nJ. Bei einer mittleren Leistung von 1 mW haben die Pulse eine Energie von ca. 13 pJ.

Im Resonator des Lasers befindet sich von ein Titan-Saphir-Kristall, der von einem Nd-YAG-Laser vom Typ „Verdi-V10“ von Coherent mit einer Leistung von 5 W bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt wird. Der Resonator ist so eingestellt, daß aufgrund des bei den Pulsen auftretenden Kerr-Linsen-Effekts im Titan-Saphir-Kristall die gepulste Laserstrahlung (Modenkopplung zwischen vielen Moden) gegenüber der Resonanz einer einzigen Mode bevorzugt wird.

Abb. 3.1 (b) zeigt den zeitlichen Verlauf der Amplitude bei einem solchen Puls. Da die Einhüllende sich nur langsam ändert verglichen mit der Oszillation des Feldes, kann man bei theoretischen Rechnungen ein Nanopartikel in diesem Feld in guter Näherung so behandeln, als ob es von einer ebenen Welle angeregt wird, und die auf diese Weise errechneten Feldüberhöhungen mit den Feldstärken innerhalb des Pulses multiplizieren. Deshalb können Rechnungen des letzten Kapitels (Anregung durch ebene Welle) auf solche Femtosekundenpulse übertragen werden.

Im Folgenden wird der in Abb. 3.2 dargestellte Versuchsaufbau sowie dessen Justage beschrieben:

1. Als Laserquellen stehen der von einem Verdi-V-10-Laser gepumpte Titan-Saphir-Femtosekundenlaser sowie ein einfacher Helium-Neon-Laser zur Verfügung. Letzterer dient vor allem der Justage. Der Titan-Saphir-Laserstrahl ist horizontal polarisiert, der He-Ne-Laserstrahl vertikal. Durch Klappspiegel kann einer von beiden Laserstrahlen in den Strahlengang eingekoppelt werden.

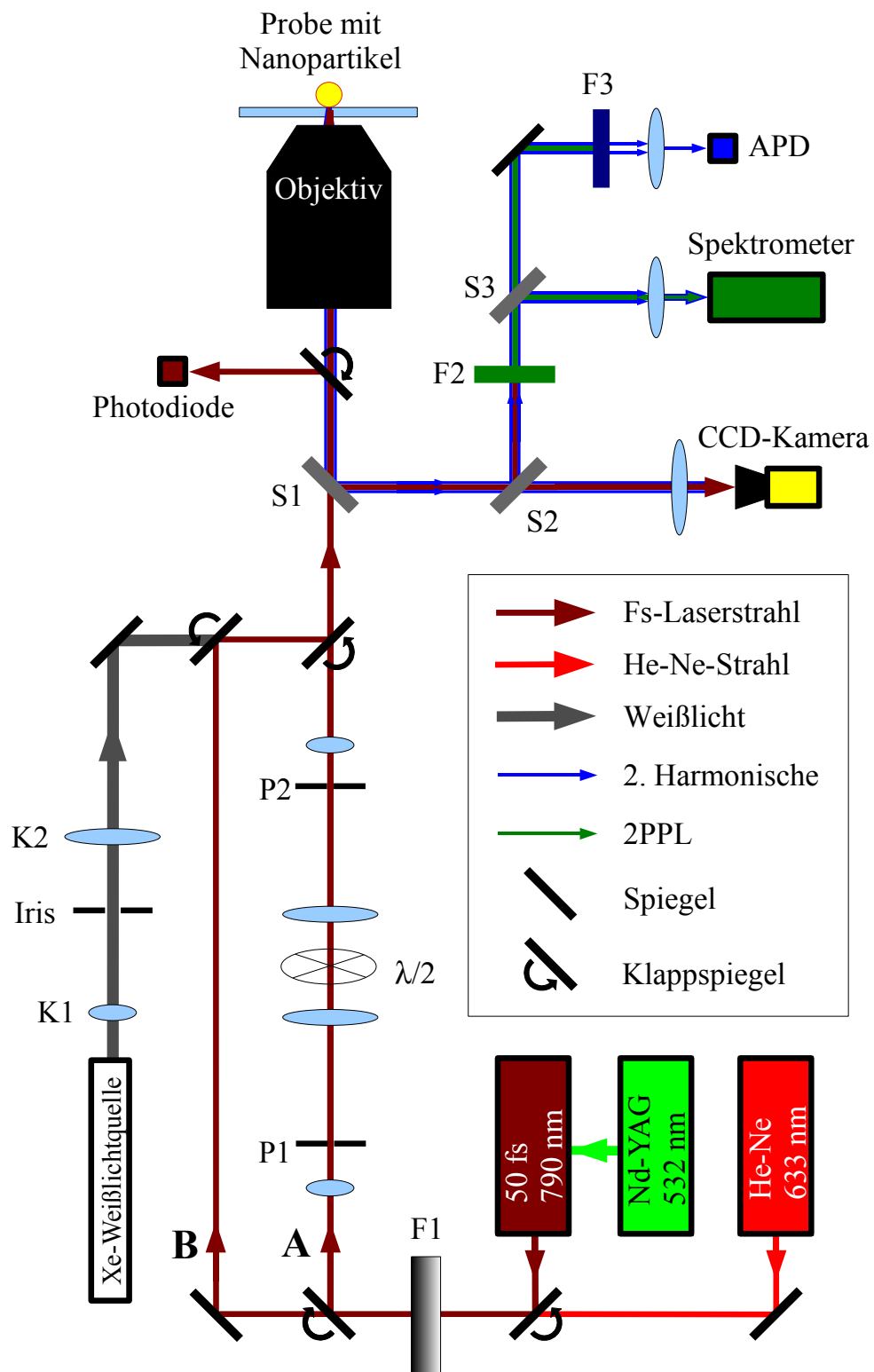


Abb. 3.2: Skizze des Versuchsaufbaus: Lichtquellen, Strahlengang und Detektionsinstrumente. F1-F3 sind Filter, S1-S3 Strahlteiler, und P1 sowie P2 sind Lochblenden. Der Strahlengang A enthält den Aufbau zur Erzeugung einer radialen Mode. Das Weißlicht kommt aus der Faser und wird von den Linsen K1 (1,5 cm Brennweite) und K2 (10 cm Brennweite) und einer Irisblende kollimiert.

2. Ein stufenloser Gradientenfilter (F1) dient dazu, die Laserleistung auf verschiedene Werte einzustellen. Zusammen mit weiteren Filtern, die in Abb. 3.2 nicht eingezeichnet sind, wird der Laserstrahl mit einer Ausgangsleistung von 500 mW auf Leistungen in der Größenordnung von 1 mW oder darunter reduziert, wie sie für unsere Experimente benötigt werden.
3. Durch Klappspiegel kann der Laserstrahl durch eine Anordnung zur Erzeugung eines radial polarisierten Strahls geschickt werden (Strahlengang B, siehe nächster Abschnitt), oder der Strahl wird an dieser Anordnung vorbeigeführt (Strahlengang A).
4. Am Ende dieser getrennten Wege A und B kann auch ein Weißlichtstrahl in den Strahlengang eingekoppelt werden, welcher von einer fasergekoppelten 75-W-Xenonbogenlampe vom Hersteller LOT-Oriel stammt. Der aus der Faser kommende Strahl wird mit einer Linse mit 1,5 cm Brennweite auf eine fast geschlossene Irisblende fokussiert. Das dort hindurchgelangende Licht wird mit einer weiteren Linse mit 10 cm Brennweite in einen Parallelstrahl überführt.
5. Der Strahlengang führt von unten in ein aufrecht stehendes Objektiv mit einer hohen numerischen Apertur: ein Immersionsobjektiv vom Typ „Apochromat TIRF“ von Nikon mit 100-facher Vergrößerung, einer numerischen Apertur von 1,49 und einer effektiven Brennweite von 2 mm. Seine Transmission beträgt ca. 70% bei 800 nm und ca. 50% bei 400 nm (Angaben des Herstellers). Zwischen Objektiv und Probe muß sich Immersionsöl mit einem Brechungsindex von $n = 1,5$ befinden. Dieses Objektiv fokussiert die Strahlen auf die darüber stehende Probe. Da sich die Nanopartikel in der Regel auf der Oberseite der Probe befinden, verwenden wir Deckgläser als Probensubstrate. Dann kann der Laserstrahl durch das Deckglas hindurch auf dessen Oberseite fokussiert werden.
6. Durch einen Piezo-Verschiebetisch kann die Probe in beide horizontalen Richtungen gegen das Objektiv bewegt werden, wodurch verschiedene Bereiche der Probe nacheinander bestrahlt werden können (Abb. 3.3). Durch eine elektronische Steuerung des Systems mit LabView können automatische Scans durchgeführt und dabei Messungen durchgeführt werden. Das Objektiv selber ist auf einem weiteren Piezoelement mit einer Stellweite von 400 μm aufgebracht und kann damit in seiner Höhe verstellt und auf die Probenoberfläche fokussiert werden. Dieser Teil des Aufbaus wird weiter unten genauer beschrieben.
7. Durch die Bestrahlung der Probe (bzw. der Nanopartikel auf ihr) entsteht vor allem Rückstreulicht, aber auch frequenzverdoppeltes Licht und Zwei-Photonen-Photolumineszenz. Der Teil der Strahlung, welcher von der Probe

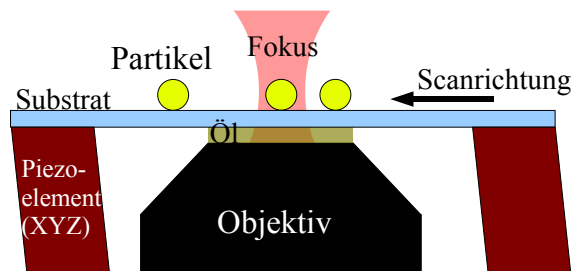


Abb. 3.3: Die Skizze zeigt, wie das Glassubstrat mittels der tragenden Piezoelemente über das Objektiv und die Nanopartikel auf ihm durch den Fokus bewegt werden. Zwischen dem Deckglas und dem Objektiv befindet sich Immersionsöl. Die Objektivhöhe ist so eingestellt, daß der Laserstrahl auf die Oberseite des Deckglases fokussiert ist, auf der sich die Nanopartikel befinden.

nach unten emittiert wird, wird vom Objektiv wieder gesammelt und durchläuft den Strahlengang der ankommenden Laserstrahlung in entgegengesetzter Richtung. Am farbneutralen Strahlteiler S1, welcher ein Reflexions/Transmissionsverhältnis von 50%/50% hat, wird die Hälfte dieser Strahlung aus dem Strahlengang des einfallenden Laserlichts ausgekoppelt und in den Detektionspfad geleitet.

8. Der Strahlteiler S2 ist ein dichroitischer Strahlteiler vom Typ „695DCXR“ von LOT-Oriel. Oberhalb von ca. 700 nm hat er eine Transmission von über 95%; bei Wellenlängen bis 670 nm hat er dagegen eine Reflexion von über 95%. Auf diese Weise werden nur 5% des infraroten Rückstreulichts, aber 95% der zweiten Harmonischen und der 2PPL in den Detektionspfad (Spektrometer und APD) reflektiert.
9. Das Licht, das von S2 transmittiert wird, wird von einer Linse mit einer Brennweite von 10 cm auf einen CCD-Kamerachip mit einer Abmessung von 2 mm × 3 mm fokussiert. Mit Hilfe dieser Kamera und der Weißlichtbeleuchtung können die auf der Probe befindlichen Strukturen beobachtet werden. Der Strahlteiler S2 kann für diese Zwecke auch herausgenommen werden, was aber in der Regel nicht notwendig ist. Der Abstand der Kamera zur Linse wurde auf die folgende Weise eingestellt: Der He-Ne-Laserstrahl wurde an der Oberfläche eines über dem Objektiv befindlichen Deckglases reflektiert, und das Objektiv wurde in seiner Höhe so eingestellt, daß der zurücklaufende reflektierte Strahl ein Parallelstrahl mit konstantem Strahldurchmesser wurde. Dann wurde die Kamera so lange verschoben, bis der auf die CCD-Fläche fokussierte Parallelstrahl von der Kamera als ein runder Fleck von kleinstmöglichem Durchmesser abgebildet wurde.

10. Abb. 3.4 zeigt eine Weißlichtaufnahme von 80-nm-Goldpartikeln auf einer Glasoberfläche unter Immersionsöl. Man sieht, daß am Rande des Blickfeldes die Abbilder der Partikel vom Mittelpunkt weg in die Länge gezogen sind. Dies ist auf optische Aberrationseffekte zurückzuführen, die bei größeren Abständen von der optischen Achse auftreten.

Durch diesen Effekt kann die Kamera auf die Mitte des Blickfeldes (optische Achse) des Objektivs justiert werden. Beim Justieren des Laserstrahls auf das Objektiv wird oberhalb des Objektivs ein Deckglas plaziert, an dem der Laserstrahl reflektiert wird. Der Laserstrahl wird dann so auf das Objektiv justiert, daß das Abbild des Reflexes in der Kamera in der Mitte des Blickfeldes erscheint. Verstellt man die Höhe des Objektivs, vergrößert oder verkleinert sich das Abbild des Reflexes (Fokussierung und Defokussierung). Der Laserstrahl wird so justiert, daß der Reflex bei Veränderung der Höhe des Objektivs immer symmetrisch zu einem feststehenden Mittelpunkt bleibt. Dies bedeutet, daß der Strahl aus dem Objektiv nicht schräg auf die horizontal liegende Probe auftrifft.

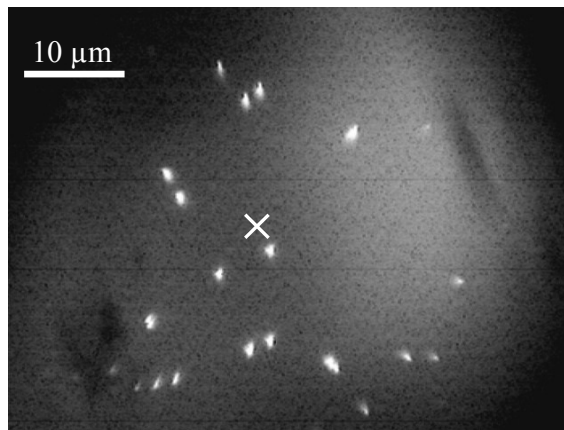


Abb. 3.4: *Dunkelfeldaufnahme von 80 nm großen Goldpartikeln im Weißlicht. Die Goldpartikel sind auf einem Deckglas aufgebracht und von Immersionsöl bedeckt, so daß keine stark reflektierende Grenzfläche vorhanden ist. Infolge chromatischer Aberration zeigt das Abbild der Partikel am Rande des Blickfeldes eine radiale Unschärfe. Die ungefähre Mitte des Blickfeldes ist mit einem weißen Kreuz markiert worden.*

11. Das von S2 reflektierte Licht wird nach Passieren des Filters F2 zu einer APD („avalanche photo diode“) und zu einem Spektrometer geführt. F2 ist ein Bandpaß-Filter vom Typ „FF01-680/SP“ vom Hersteller Semrock, welcher von ca. 360 nm bis 640 nm eine Transmission von 90% hat, aber bei Wellenlängen darüber eine sehr hohe Blockung aufweist ($OD > 8$, d.h., das Rückstreulicht von der Fundamentalen wird um mehr als 8 Größenordnungen gedämpft). Eine derart starke Dämpfung ist auch nötig, weil das Rückstreulicht eine viele

Größenordnungen höhere Intensität besitzt als die zweite Harmonische; und insbesondere in der APD soll nur die zweite Harmonische gemessen werden.

12. Der Strahlteiler S3 ist ein farbneutraler Strahlteiler, welcher $2/3$ des Lichts in Richtung APD (Avalanche Photo Diode) transmittiert und $1/3$ in Richtung Spektrometer reflektiert.

13. Diese APD ist das wichtige Meßinstrument zur Detektion der zweiten Harmonischen. Es handelt sich um einen Photoelektronendetektor aus der PDM-Serie des Herstellers Micro Photon Devices. Die Detektorfläche ist ein Quadrat mit $100\ \mu\text{m}$ Seitenlänge und hat bei $400\ \text{nm}$ (Wellenlänge der zweiten Harmonischen) eine Quanteneffizienz von 25%, d. h., jedes vierte eintreffende Photon dieser Wellenlänge wird gezählt. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit wird diese APD in einem lichtundurchlässigen Karton vom Umgebungslicht abgeschirmt, welcher nur eine kleine Einlaßöffnung für den zu detektierenden Strahl hat. Die APD hat eine Dunkelzählrate von ca. 100 Counts/s. Die APD wird elektronisch über eine PCI-6733-Karte von National Instruments und über die Software LabView ausgelesen, so daß eine automatische Datenerfassung möglich ist.

14. Das Licht wird mit Hilfe einer Linse mit 3 cm Brennweite auf diese APD fokussiert. Vergleicht man das mit der effektiven Brennweite von 2 mm beim Objektiv, so wird ein Fleck von $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser auf einen $15\ \mu\text{m}$ großen Fleck auf der APD abgebildet. Somit ist die APD groß genug, um die im Laserfokus erzeugte und durchs Objektiv zurück gelangende zweite Harmonische zu detektieren.

Unmittelbar vor der APD befindet sich noch Filter F3, ein Bandpaßfilter vom Typ F37-395 vom Hersteller Semrock. Dieser Filter transmittiert über 90% im Wellenlängenbereich zwischen $390\ \text{nm}$ und $400\ \text{nm}$. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) dieses Transmissionsbereichs beträgt $16\ \text{nm}$. Außerhalb dieses Bereiches (z.B. bei $790\ \text{nm}$) ist die Transmission kleiner als OD 3. Durch diesen Filter wird gewährleistet, daß nur die zweite Harmonische bei einer Zentralwellenlänge von $395\ \text{nm}$ von der APD detektiert wird. Trotz der Abschirmung muß der Filter unmittelbar vor der APD so angebracht werden, damit von der Seite kein weiteres Licht auf die APD fällt.

Der letzte Spiegel vor dieser Linse befindet sich innerhalb des Kartons und der Strahl wird mittels eines elektronisch gesteuerten motorisierten Spiegelhalters auf die APD ausgerichtet.

15. Der Strahlengang zur APD wird wie folgt justiert.

- Zunächst wird der Reflex des Helium-Neon-Lasers an einem über dem Objektiv liegenden Deckglas auf die APD justiert. Während dieser Justage darf die APD auf keinen Fall unter Spannung stehen. Dann wird die Linse ($f = 30 \text{ mm}$) 30 mm vor die APD gestellt, und zwar so, daß der Reflex die Linse im Zentrum trifft und auf die APD fokussiert wird. Danach wird der Filter F3 eingebaut und die APD kann unter Spannung gesetzt werden. Für die nächsten Justageschritte muß aber das Labor verdunkelt werden.
- Die vor der APD befindliche Linse befindet sich in einer Halterung, die man mit Schrauben senkrecht zur optischen Achse verschieben kann. Außerdem wird die Halterung in einer Schiene befestigt, so daß man den Abstand der Linse zur APD manuell verschieben kann.
- Auf das Objektiv wird ein flacher y-cut-Lithiumniobat-Kristall¹ gelegt und der fs-Laserstrahl wird darauf fokussiert, so daß es zur Erzeugung der zweiten Harmonischen kommt.
- Durch Drehen der Schrauben an der Linsenhalterung und Verschiebung entlang der Schiene wird die Detektion des frequenzverdoppelten Signals an der APD optimiert. Zwischendurch wird auch die Höhe des Objektivs auf maximale Signalstärke nachjustiert, danach wird erneut die Linse justiert.

16. Das verwendete Spektrometer ist ein hochempfindliches „Maya 2000 Pro“-Spektrometer von Ocean Optics. Die Strahlung wird durch eine Linse mit 10 cm Brennweite auf den 25 μm breiten Spektrometerspalt fokussiert. Mit diesem Spektrometer kann die spektrale Zusammensetzung des zurückkommenden Lichtes bestimmt werden. Bei den nichtlinearen Messungen an Nanopartikeln dient es hauptsächlich zur Messung des 2PPL-Signals, (wofür das Spektrum zwischen 420 nm und 640 nm summiert wurde) oder zur Messung des Rückstreulichts (780-800 nm). Auch dieses Spektrometer kann automatisch über LabView ausgelesen werden.

17. Die Empfindlichkeit der APD wurde wie folgt abgeschätzt: Die Transmission des Objektivs beträgt bei 400 nm 50% (Angabe des Herstellers), der Strahlteiler S1 koppelt ebenfalls 50% aus, durch die Verluste an den Spiegeln und

¹ y-cut bedeutet: Die ferroelektrische Polarisierung liegt parallel zur Oberfläche. Wenn senkrecht zur Oberfläche ein linear polarisierter Strahl einfällt, so wird die zweite Harmonische maximal, wenn die Polarisation des Strahls in die Richtung der ferroelektrischen Polarisierung gedreht wird. Deswegen eignet sich y-cut-Lithiumniobat gut zur Justage des Detektionspfades.

Strahlteilern auf dem Weg von S1 zur APD verbleiben davon noch ca. 35%², F3 läßt davon noch einmal 90% durch, und 25% davon werden detektiert. Insgesamt werden damit ca. 2% aller frequenzverdoppelten Photonen detektiert, welche ins Objektiv zurückgestreut werden. Das Spektrometer ist unempfindlicher: Wird infolge der Frequenzverdopplung an einer Lithiumniobatprobe an der APD ein Signal von 100.000 Counts/s gemessen, so wird im Spektrometer (wenn man das Spektrum von 390-400 nm aufsummiert) ein Signal von 6000 Counts/s gemessen. Das entspricht 6% der Empfindlichkeit der APD.

18. Wenn man den auf einer Dreifußauflage installierten Strahlteiler S2 herausnimmt, so kann auch das von Nanopartikeln zurückgestreute Weißlicht vollständig gemessen werden. Mit Hilfe der Beziehung

$$R(\lambda) = \frac{I_{\text{Partikel}}(\lambda) - I_0(\lambda)}{I_{\text{Hintergrund}}(\lambda) - I_0(\lambda)} \quad (3.1)$$

kann dann das Rückstreupektrum von Nanopartikeln ermittelt werden, die sich auf dem Probendeckglas und unter einem Tropfen Immersionsöl befinden. I_{Partikel} ist das gemessene Signal, wenn sich das zu messende Nanopartikel im Fokus des Weißlichtstrahls befindet, $I_{\text{Hintergrund}}$ ist das ohne das Partikel reflektierte Signal, und I_0 ist das Hintergrundrauschen, das auch ohne Beleuchtung des Spektrometers immer noch vorhanden ist. $R(\lambda)$ gibt dann Auskunft über die spektrale Rückstreuung eines Nanopartikels. Wie schon im vorhergehenden Kapitel beschrieben, haben die Partikel abhängig von Größe, Gestalt, Umgebung usw. eine plasmonische Resonanz mit einem Resonanzmaximum bei einer bestimmten Wellenlänge. Dieses Maximum tritt auch beim Spektrum des rückgestreuten Weißlichts in Erscheinung und erlaubt z.B. eine Bestimmung des Radius eines sphärischen Goldpartikels anhand des Spektrums des rückgestreuten Weißlichts.

Zur Weißlichtspektroskopie ist noch anzumerken, daß dafür eine Einbettung von Partikeln in Immersionsöl (oder anderen Flüssigkeiten mit ähnlichem Brechungsindex) notwendig ist, da sonst die Reflexion des Weißlichts an der Grenzfläche so stark wird, daß der Kontrastunterschied bei Anwesenheit ein Nanopartikels kaum noch meßbar ist.

² Dies wurde nachgemessen anhand des Rückreflexes des He-Ne-Laserstrahls, dessen Leistung nach S1 und kurz vor F3 gemessen wurde und dessen Transmission durch S2, S3 und F2 mit der Transmission bei 395 nm vergleichbar ist.

3.2 Objektiv und Probenhalter

Das Objektiv und der darüber angebrachte Probenhalter sind in Abb. 3.5 abgebildet. Der gesamte Aufbau befindet sich auf einer quadratischen, $25\text{ cm} \times 25\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$ großen Platte, die auf vier Füßen oberhalb der Strahlhöhe im optischen Aufbau ruht. Der anregende Laserstrahl wird durch einen Spiegel unterhalb der Platte durch ein Loch ins Objektiv geleitet, und die Meßsignale gelangen auf dem gleichen Weg wieder zurück. Das Objektiv ist auf einem PIFOC-P721-Piezsystem von Physik Instrumente aufgeschraubt und kann durch diesen über einen Bereich von $400\text{ }\mu\text{m}$ in der Höhe verstellt werden. Dadurch kann der Fokus des Objektivs auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe eingestellt werden. Der Probenhalter dagegen wird von einem P517-Piezorahmen vom gleichen Hersteller getragen. Mit diesem Piezorahmen kann der Probenhalter horizontal $100\text{ }\mu\text{m}$ in x - und $100\text{ }\mu\text{m}$ in y -Richtung, und vertikal $20\text{ }\mu\text{m}$ in z -Richtung bewegt werden. Die Genauigkeit des Piezorahmens liegt im Nanometerbereich.

Der Aufsatz des Probenhalters ist auf der beweglichen Oberfläche des Piezorahmens festgeschraubt und hat in der Mitte ein Loch mit 42 mm Durchmesser und darunter eine 35 mm lange Aluminiumröhre. An deren Unterseite ist eine Platte aus Macor festgeschraubt. Innerhalb der Aluminiumröhre befindet sich ein röhrenförmiges Piezoelenent mit einem Außendurchmesser von 40 mm , einer Wandstärke von 1 mm und einer Höhe von 40 mm . Diese integrierte Piezoröhre soll bei späteren Anwendungen Verschiebungen der Probe mit einer Genauigkeit im Angströmbereich ermöglichen. Sie ist auf die Macorplatte geklebt, und oben ist (getrennt durch einen Macor-Isolerring) ein Stahlring aufgeklebt. Auf diesem Stahlring liegt der aus Aluminium bestehende Probenhalter mitsamt der Probe Dreipunktaufgabe³ auf. Im Probenhalter befinden sich an den entsprechenden Stellen Gewinde, in denen sich (mit Kontermuttern befestigte) Kugeldruckschrauben befinden. Diese Kugeldruckschrauben liegen dann auf der Dreipunktaufgabe auf. Auf den Kugeldruckschrauben befinden sich kleine Magnete, welche die Schrauben magnetisieren und den Probenhalter auf dem Stahlring festhalten.

Der Fokusbereich (FWHM) des fokussierten fs-Laserstrahls wurde mittels Rückstreuung gemessen. Beim Immersionsobjektiv wurde ein 80 nm großes Goldpartikel in x - und in y -Richtung durch den Fokus geführt und das Rückstreusignal mit dem Spektrometer aufgezeichnet (Abb. 3.6 (a-c)). Die volle Halbwertsbreite des Fokus beträgt in x -Richtung $0,5$ und in y -Richtung $0,7\text{ }\mu\text{m}$. Die Unterschiede sind durch

³ Eine Dreipunktaufgabe besteht aus einer punktförmigen, einer schlitzförmigen und einer flachen Vertiefung, die in Form eines Dreiecks angeordnet sind. Würden drei punktförmige Vertiefungen angebracht werden, könnte der Fall eintreten, daß die Kugeldruckschrauben von oben nicht ganz genau in die Löcher passen. Die Dreipunktaufgabe ist ebenfalls mechanisch stabil.

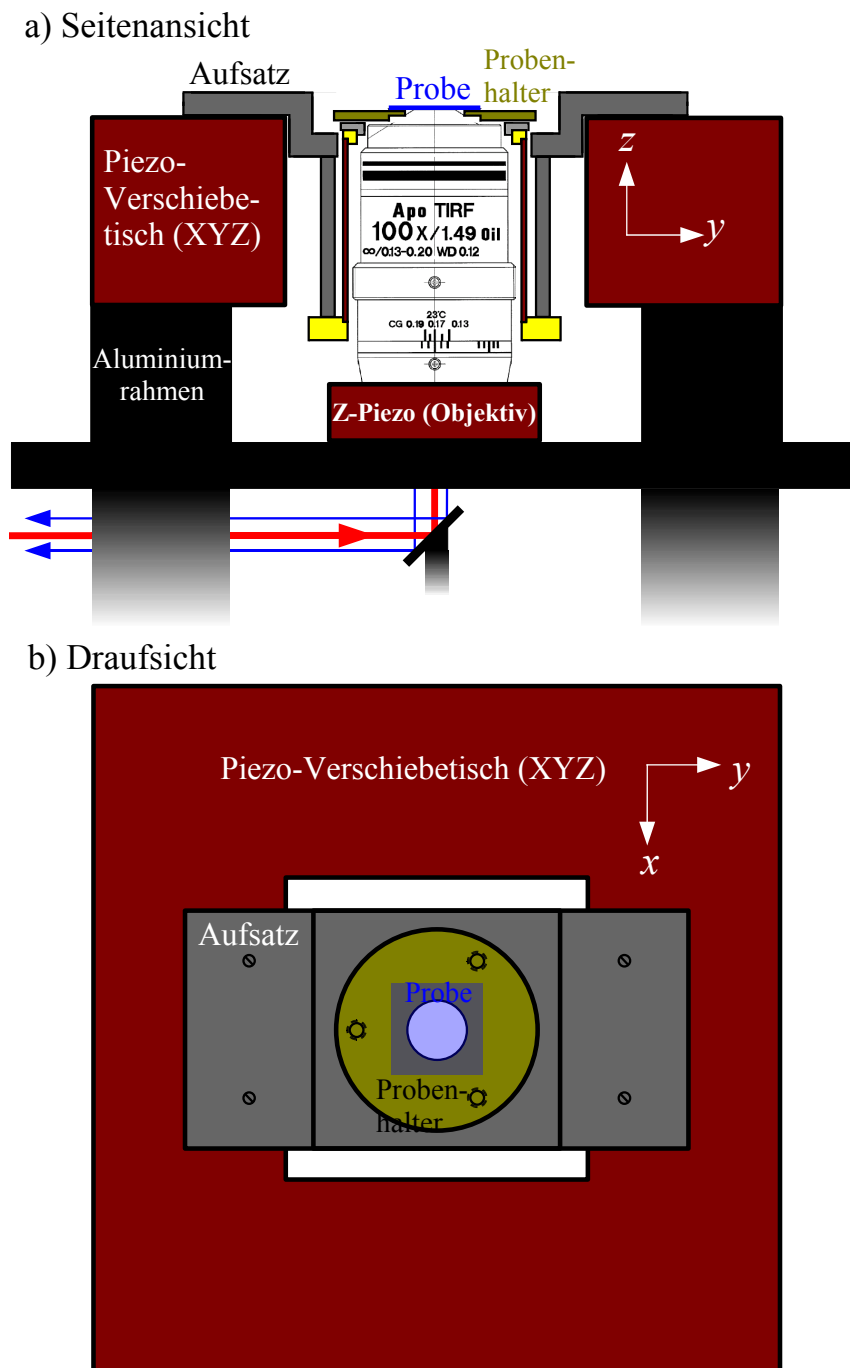


Abb. 3.5: Maßstabgetreue Skizze des Aufbaus mit dem Objektiv und dem darüber angebrachten Probenhalter. Die Aluminiumteile sind grau dargestellt, der kleine Stahlring ist hellgrau, das Macor ist gelb, und alle Piezoelemente sind dunkelrot dargestellt. Der runde Probenhalter ist ockerfarben dargestellt und die drei gestrichelten Ringe auf ihm bezeichnen die Stellen der Kugeldruckschrauben.

das nicht völlig kreisrunde Laserstrahlprofil zu erklären.

Da wir in unseren Experimenten auch ein zweites Objektiv für Luft verwendet haben (40x, NA = 1,3), wurde der Fokusbereich auch für dieses bestimmt (Abb. 3.6 (b)), indem der Rand einer flachen quadratischen Goldstruktur über den Fokus gefahren wurde, wobei auch der Rand dieses Quadrates schärfer definiert ist als $\lambda/2$. Aufgrund der Reflexion von der Glasoberfläche ist ein 80-nm-Goldpartikel infolge des geringen Kontrasts kaum noch detektierbar, so daß zu dieser Möglichkeit gegriffen werden mußte. Aus der Breite des Übergangs von geringerer Rückstreuung (Glasoberfläche) zu hoher Rückstreuung (Gold) läßt sich schließen, daß der Fokusbereich bei ca. 1 μm in x - und 1,3 μm in y -Richtung liegt. Verwendet wurde dabei die Tatsache, daß das Integral $I(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^y \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx$ einer normierten Gaußverteilung bei den vollen Halbwertsbreiten $y = \pm FWHM/2$ die Werte 0,12 bzw. 0,88 annimmt. Fährt der gerade Rand der Metalloberfläche über den gaußförmigen Fokus, so ändert sich die Rückstreuleistung von P_0 auf $P_0 + \delta P$. Die Kante befindet sich dann bei den Halbwertsbreiten, wenn $P_0 + 0,12\delta P$ bzw. $P_0 + 0,88\delta P$ erreicht sind.

Setzt man für den Fokusbereich den Wert 0,6 μm an und nimmt an, daß die gesamte Leistung des fs-Laserstrahls durch eine Kreisfläche von diesem Radius hindurchgeht, so führt eine zeitlich gemittelte Leistung von 1 mW im Fokus zu einer zeitlich gemittelten Intensität von $2,5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ bzw. einer Spitzenintensität von $6,6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei jedem Puls. Pro Puls gelangen dann $3,3 \text{ mJ/cm}^2$ durch den Fokusbereich ⁴.

Nach der Einführung über die Spezifikationen kommen wir nun zu einigen Anwendungsbeispielen. Abb. 3.7 (a) zeigt ein typisches Spektrum der von einem 130 nm großen Goldkegel erzeugten zweiten Harmonischen und die Zwei-Photonen-Photolumineszenz. Die zweite Harmonische zeigt sich als ein spektrales Maximum mit einer Halbwertsbreite, die etwa der Hälfte der Halbwertsbreite der Fundamentalen (Abb. 3.7 (b)) entspricht. Bei 400 nm setzt auch die Photolumineszenz ein, die sich über einen größeren Wellenlängenbereich bis über 650 nm erstreckt. Die Fundamentale umfaßt einen größeren Wellenlängenbereich, dessen Moden zu den Femtosekundenpulsen überlagert sind, und hat eine FWHM von etwa zu 20 nm.

Abb. 3.8 zeigt ein erstes Beispiel für einen Scan der zweiten Harmonischen über einer Bariumtitanat-Oberfläche. Der anregende Laserstrahl wurde auf die Probenoberfläche fokussiert, und die Probe wurde zeilenweise mit Hilfe des Piezorahmens durch den Fokus bewegt, und bei jedem Scanpunkt wurde 0,1 s lang das Signal APD integriert.

⁴ Die Leistung von 1 mW ist die Leistung, die ins Objektiv eintritt. Also muß noch die Transmission von 70% des Objektivs berücksichtigt werden

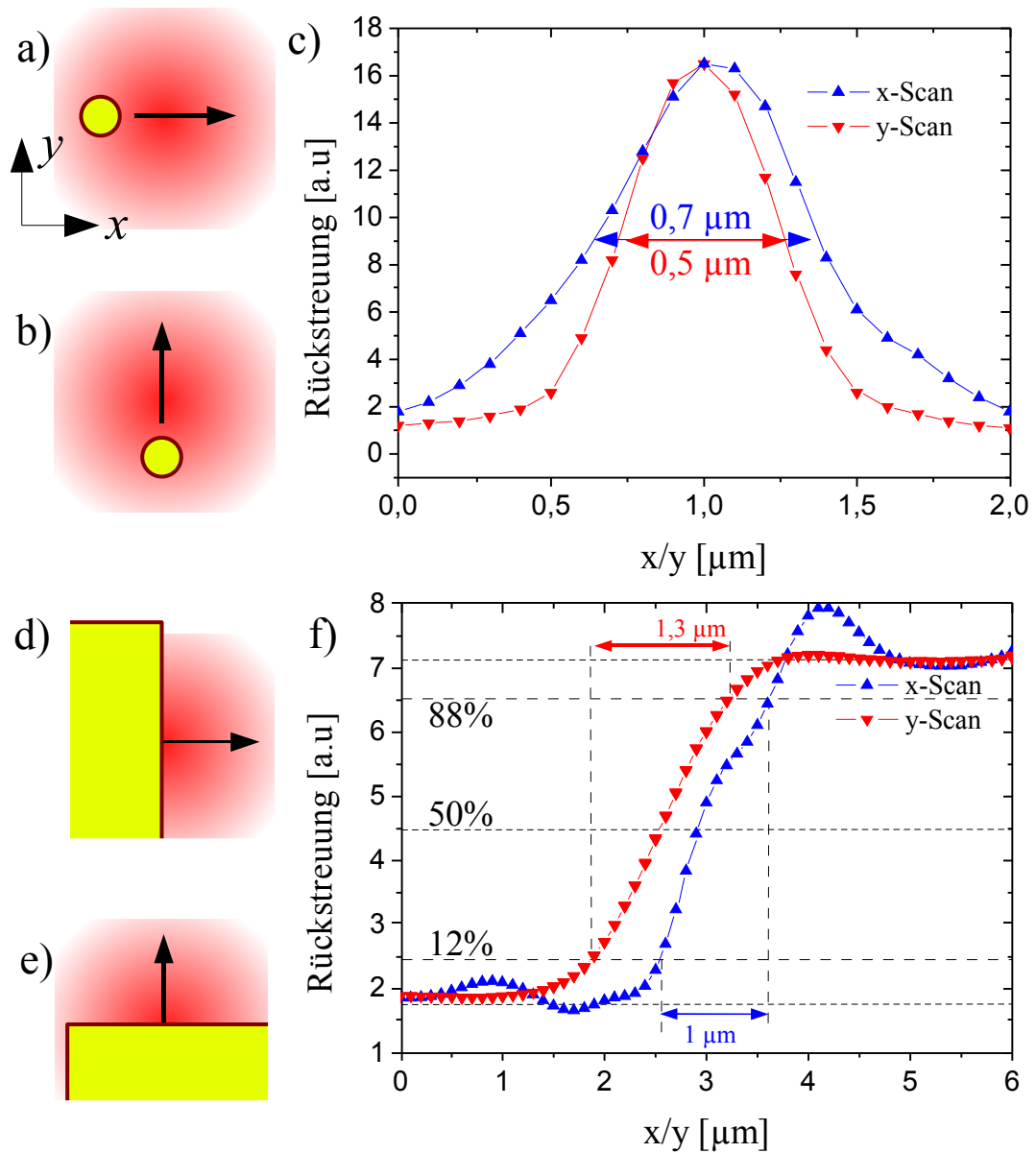


Abb. 3.6: Bestimmung der Fokusbereichs an Immersions- und Luftobjektiv. Die Kurven (c) zeigen das Rückstreusignal von einem 80-nm-Goldpartikel, das in x -Richtung (a) und in y -Richtung (b) durch den Fokus bewegt wird. Die volle Halbwertsbreite liegt bei $0,5$ bzw. $0,7 \mu\text{m}$. In (f) ist das Rückstreusignal von einem Goldquadrat dargestellt, dessen Rand in x -Richtung (d) bzw. in y -Richtung (e) über den Fokus gefahren wurden. Die horizontalen gestrichelten Linien kennzeichnen das minimale und das maximale Streusignal und 12%, 50% sowie 88% des Signalanstiegs. Wenn das Maximum des Fokus genau auf dem Rand liegt bei Erreichen des Punktes $1/2$, so kann der Abstand zwischen den Punkten 12% und 88% als die volle Halbwertsbreite des Fokus interpretiert werden.

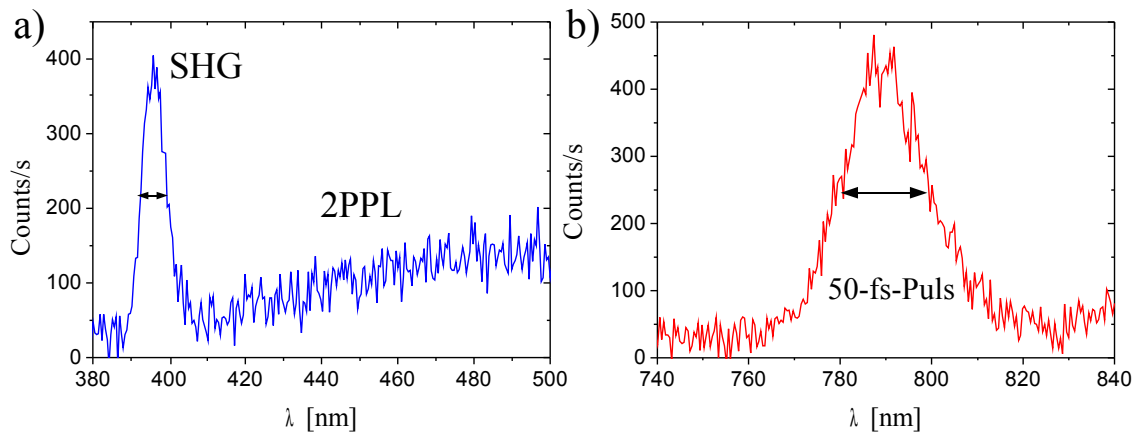


Abb. 3.7: (a) Spektrum der Zweiten Harmonischen und Zwei-Photonen-Photolumineszenz von einem 130 nm hohen Goldkegel, der bei einer mittleren Leistung von 3 mW angeregt wird. (b) Spektrum der Fundamentalen mit Maximum bei 790 nm.

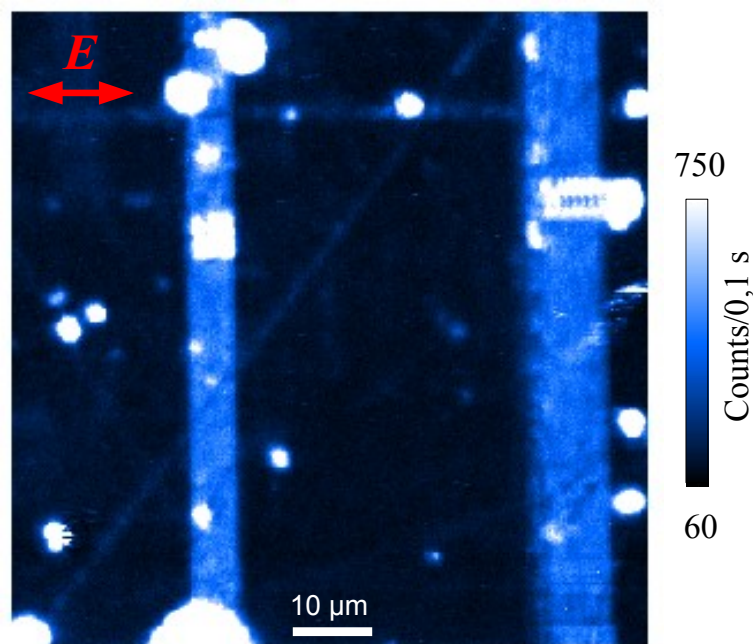


Abb. 3.8: Ein SHG-Scan über einen Bereich von $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ über eine Bariumtitanat-Oberfläche, wobei die frequenzverdoppelte Strahlung mit der APD gemessen wurde. Die Integrationszeit für jeden Scanpunkt betrug 0,1 s. Die Probe wurde mit einer mittleren Leistung von 10 mW bestrahlt. Die hellen Streifen stammen von Domänen, in denen die ferroelektrische Polarisation parallel zur Oberfläche orientiert ist, während sie in den dunklen Streifen senkrecht zur Oberfläche polarisiert ist. Die hellen Punkte, in denen ein noch stärkeres Signal auftritt, rühren wahrscheinlich von der Frequenzverdopplung an vereinzelten, an der Oberfläche haftenden Bariumtitanat-Kristallsplittern her. Der Femtosekundenstrahl ist horizontal polarisiert (roter Pfeil).

Bariumtitanat (BaTiO_3) ist ein Ferroelektrikum mit einer permanenten elektrostatischen Polarisation. Innerhalb verschiedener Domänen zeigt die Polarisation in eine einheitliche Richtung. Die Probe wies verschiedene streifenförmige Domänen auf. Aufgrund der Struktur des zugehörigen $\chi_{ij}^{(2)}$ -Tensors kommt bei jeder Polarisationsrichtung des Laserstrahls mehr Signal von den parallel zur Oberfläche ausgerichteten Domänen als von den senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Domänen.

3.3 Realisierung der radial polarisierten Mode

Nach der allgemeinen Darstellung des Meßaufbaus soll die Erzeugung eines z-polarisierten Fokus erläutert werden, wie er in 2.3.2 beschrieben worden ist. Mit einem solchen Fokus sollen Nanokegel angeregt werden, die auf der Oberfläche eines Deckglases aufrecht stehen und von unten durchs Objektiv bestrahlt werden.

Dafür muß der in das Objektiv einfallende Laserstrahl radial polarisiert sein. Die Herstellung einer solchen Mode ist mittels einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte aus vier Segmenten möglich [78]. Für unsere Messungen an den Nanokegeln wurde weiterhin eine azimutale Mode verwendet, welche ebenfalls mit dieser Platte erzeugt werden kann.

In Abb. 3.9 ist die Herstellung einer radialen sowie einer azimutalen Mode mit einer Verzögerungsplatte genauer skizziert. Der linear polarisierte Strahl wird zunächst aufgeweitet und dann durch die Verzögerungsplatte geführt, wodurch in jedem Segment die Polarisation gedreht wird. Dann wird der Strahl auf eine Lochblende („Pin-hole“) von $25\ \mu\text{m}$ Durchmesser fokussiert, wodurch höhere Moden herausgefiltert werden und eine reine radiale Mode zurückbleibt.

Die Richtung des elektrischen Feldes innerhalb einer den Strahlquerschnitt durchziehenden Wellenfront wird durch rote Pfeile dargestellt. Durch Verschiebung dieser Ebene um $\lambda/2$ würden sich alle diese Pfeile umkehren.

Eine Verzögerungsplatte besteht aus einem doppelbrechenden Material, dessen optische Achse senkrecht zur Strahlrichtung steht und dessen Dicke so gewählt ist, daß ein senkrecht zur optischen Achse polarisierter Strahl gegenüber einem parallel zu dieser Achse polarisierten Strahl eine Phasenverschiebung von $\lambda/2$ erfährt und dadurch im allgemeinen Fall die Polarisationsrichtung eines linear polarisierten Strahls an der optischen Achse gespiegelt wird. In dem von uns verwendeten Bild bedeutet das, daß die roten Pfeile an den optischen Achsen der Segmente gespiegelt werden. Im Fall der radialen Mode zeigen dadurch die Feldlinien von innen nach außen (bzw. bei Phasenverschiebung von π von außen nach innen), während sie bei der azimutalen Mode im Kreis um die optische Achse herumlaufen. Aber diese Strahlquerschnitte stellen noch nicht die radialen bzw. azimutalen Moden im eigentlichen

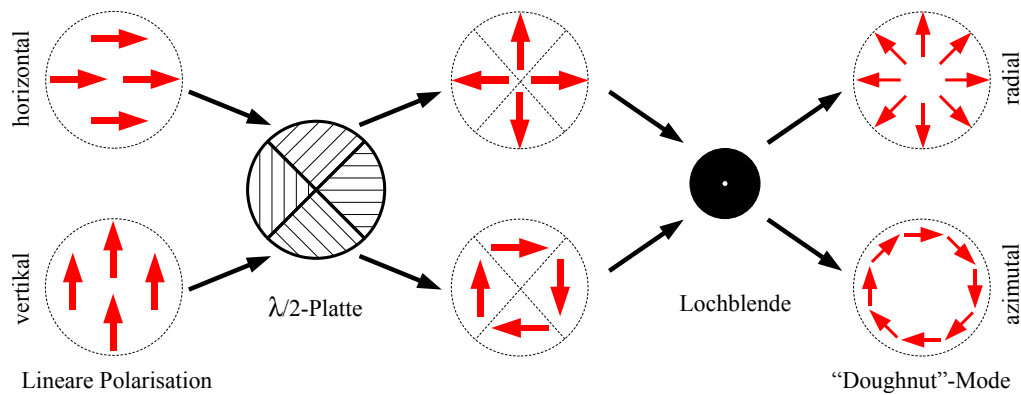


Abb. 3.9: Erzeugung einer radialen Mode (oben) sowie einer azimutalen Mode (unten). Der Querschnitt des Laserstrahls wird durch einen Kreis gekennzeichnet, und die roten Pfeile symbolisieren die Richtung des elektrischen Feldes auf der Fläche einer Wellenfront innerhalb des Strahlquerschnitts. Die obere Reihe von Feldlinienbildern skizziert die Herausbildung einer radialen Mode, die untere Reihe die Herausbildung einer azimutalen Mode. Bei der $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte sind die optischen Achsen jedes Segments durch Schraffurlinien gekennzeichnet. Bei gleichbleibender Ausrichtung der Verzögerungsplatte kann man von der radialen zur azimutalen Mode wechseln, wenn man die Polarisation des einfallenden Strahls um 90° dreht.

Sinne dar, sondern sie bestehen aus vier scharf begrenzten Segmenten mit gedrehter Polarisation. Würde man diese Strahlen im Sinne von Anhang A.1 [72] nach Moden entwickeln, so würden sie sich aus einer azimutalen bzw. radialen Mode sowie Moden höherer Ordnung zusammensetzen. Indem man den Strahl durch die Lochblende schickt, filtert man die höheren Moden heraus und es verbleiben die reinen radialen und azimutalen Moden. Diese Art von Filterung durch ein Lochblende ist dadurch möglich, daß die Moden niedrigster Ordnung stärker im Bereich der optischen Achse lokalisiert sind als Moden höherer Ordnung und letztere am Loch eine stärkere Streuung erfahren.

Bei der radialen Mode zeigen die Feldlinien immer genau von der Mitte weg (bzw. auf sie zu), während in der Mitte das Feld verschwindet. Diese radiale Mode entspricht dem radialen Bessel-Strahl aus Gleichung 2.28 (siehe Anhang A.1) für sehr kleine β , wodurch $E_{\parallel} \ll E_r$ und $k_r \ll 1/\lambda$ wird. Bei der azimutalen Mode bilden die elektrischen Feldlinien Kreislinien um das Zentrum, und auch hier verschwindet das elektrische Feld im Zentrum.

Abb. 3.10 verdeutlicht, welche Feldverteilung im Fokus entsteht, wenn ein radial polarisierter Strahl fokussiert wird. Wird ein linear polarisierter Strahl fokussiert, so oszilliert das elektrische Feld im Fokus auch senkrecht zur optischen Achse. Wird aber ein radial polarisierter Strahl fokussiert, so kommt es im Zentrum des Fokus zu einer Auslöschung der zur optischen Achse senkrechten Feldkomponenten. Der

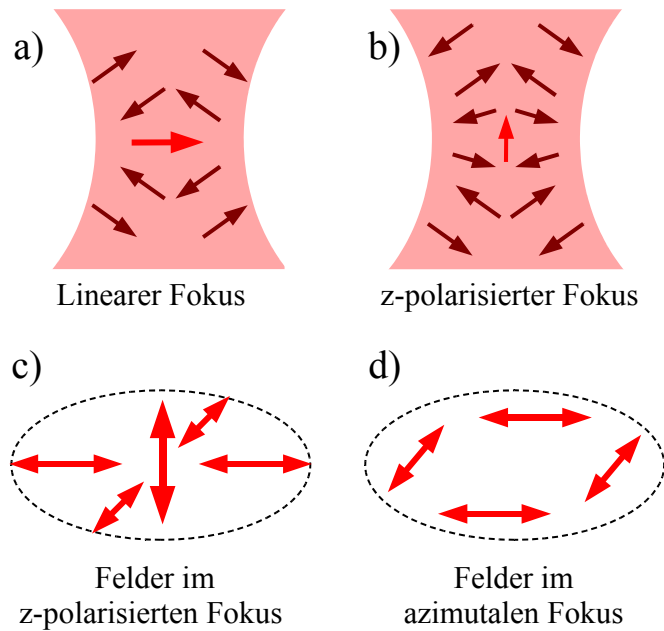


Abb. 3.10: Skizze der Feldverteilung in den zusammenlaufenden Wellenfronten und im Zentrum des Fokus bei einem (a) linear polarisiertem Strahl und (b) einem radial polarisierten Strahl. (c) und (d) verdeutlichen die Feldverteilung in einem radialen und azimuthalen Fokus.

Grund liegt in der Symmetrie der Feldverteilung der radialen Mode. In der Richtung der optischen Achse kommt es dagegen zu einer konstruktiven Überlagerung der Felder aus den schräg zusammenlaufenden Wellenfronten. Das Resultat ist eine Feldverteilung, die der in Abb. A.2 dargestellten Feldverteilung des z-polarisierten Fokus entspricht: Im Zentrum des Fokus oszilliert das elektrische Feld parallel zur optischen Achse. In der Umgebung dieses zentralen Bereichs gibt es jedoch eine Randzone, in der das elektrische Feld auch senkrecht zur optischen Achse oszilliert. Man kann sich das auf folgende Weise plausibel machen: Sind die elektrischen Felder entlang eines Abschnitts $d > \lambda$ der optischen Achse mit einer Periode von $\lambda/2$ in Propagationsrichtung oder entgegengesetzt gerichtet, so ist dies nur möglich, wenn es abwechselnd elektrische Quellen und Senken gibt (was nicht der Fall ist) oder wenn die Feldlinien von der Seite kommen bzw. wieder zur Seite ausweichen.

Abb. 3.11 zeigt eine Skizze der für diese Modifikation des Laserstrahls verwendeten optischen Elemente (entsprechend Pfad B in Abb. 3.2). Bevor der Strahl aufgeweitet wird, wird er bereits durch eine erste $20 \mu\text{m}$ große Lochblende geführt, damit der aufgeweitete Strahl ein ideal rundes Profil bekommt, welches der ursprüngliche Laserstrahl noch nicht besitzt. Danach wird er durch eine achromatische 4-Segment- $\lambda/2$ -Platte von B. Halle geführt. Diese besteht aus eine Kombination doppelbrechender Materialien, wodurch sie über einen Wellenlängenbereich von 500 nm bis

900 nm in der oben angegebenen Weise funktioniert. Nach der Passage der zweiten Lochblende wird die fertige radiale Mode auf eine Strahlbreite von ca. 4 mm aufgeweitet. Das Strahlprofil dieser Mode ist mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen worden, welche in den Strahl gehalten wurde, und ist in Abb. 3.12 (a) zu sehen. Mit Hilfe einer einfachen Verzögerungsplatte von ähnlicher Bauart, die vor der Linse L1 eingebaut werden kann, kann der einfallende Strahl um 90° gedreht werden, um eine azimutale Mode zu erzeugen (siehe Abb. 3.9).

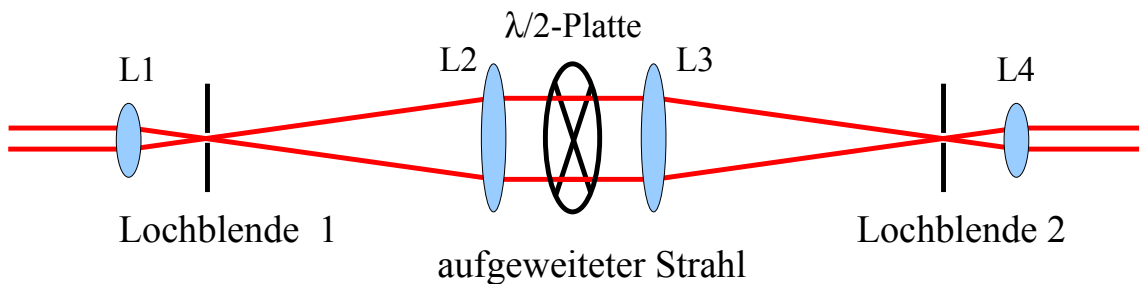


Abb. 3.11: Skizze des optischen Strahlengangs für die Erzeugung der radialen Mode. Der Laserstrahl wird mit einer Sammellinse L1 mit 15 mm Brennweite auf Lochblende 1 fokussiert (Durchmesser $20\ \mu\text{m}$) und weitet sich danach auf. Linse L2 mit 160 mm Brennweite führt den jetzt ca. 1,5 cm breiten Strahl in einen Parallelstrahl über, der unmittelbar danach die 4-Segment-Verzögerungsplatte passiert. Linse L3 mit ebenfalls 160 mm Brennweite fokussiert den Strahl anschließend auf Lochblende 2 ($25\ \mu\text{m}$ Durchmesser). Hinter der Lochblende wird der radial polarisierte Strahl von Linse L4 (40 cm Brennweite) in einen Parallelstrahl überführt.

Die Justage des in Abb. 3.11 dargestellten Aufbaus findet wie folgt statt:

1. Zunächst wird der Strahl durch den Strahlengang B richtig auf das Objektiv justiert. Dadurch wird eine optische Achse ξ definiert.
2. Dann werden nacheinander die Linsen eingesetzt, und zwar derart, daß der Strahl die Linsen mittig passiert und auch hinter den Linsen symmetrisch zur optischen Achse ξ verläuft.
3. Vor Einsetzen der letzten Linse L4 läuft ein divergenter Strahl in das Objektiv hinein. Dennoch kann man durch Einstellen der Objektivhöhe den Strahl auf die Oberfläche eines aufgelegten Deckglases fokussieren und in der Kamera ein Abbild des Reflexes an einer bestimmten Stelle A beobachten. Die letzte Linse L4 wird so eingesetzt, daß der divergente Strahl zu einem Parallelstrahl mit konstantem Strahldurchmesser wird, dessen Fokus im Kamerabild an eben jener Stelle A zu sehen ist.
4. Einsetzen der ersten Lochblende zwischen L1 und L2, die mit Schrauben senkrecht zur optischen Achse bewegt werden kann. Justage der Lochblende, bis

ca. 50% der Strahlungsleistung hindurchgelangt und der aufgeweitete Strahl noch eine runde Form behält.

5. Einsetzen der Verzögerungsplatte. Sie wird so ausgerichtet, daß der Reflex des Strahls in der Kamera eine symmetrische Form wie in Abb. 3.12 (b) annimmt.
6. Einsetzen und Justage der zweiten Lochblende zwischen L3 und L4, welche mit Hilfe eines Positioniertisches in allen drei Achsen bewegt werden kann. Justage auf den Fokus des von L3 gebündelten Strahls. Um die höheren Moden optimal herauszufiltern, sollte die Lochblende in Richtung der optischen Achse etwas aus dem Fokus herausbewegt werden.

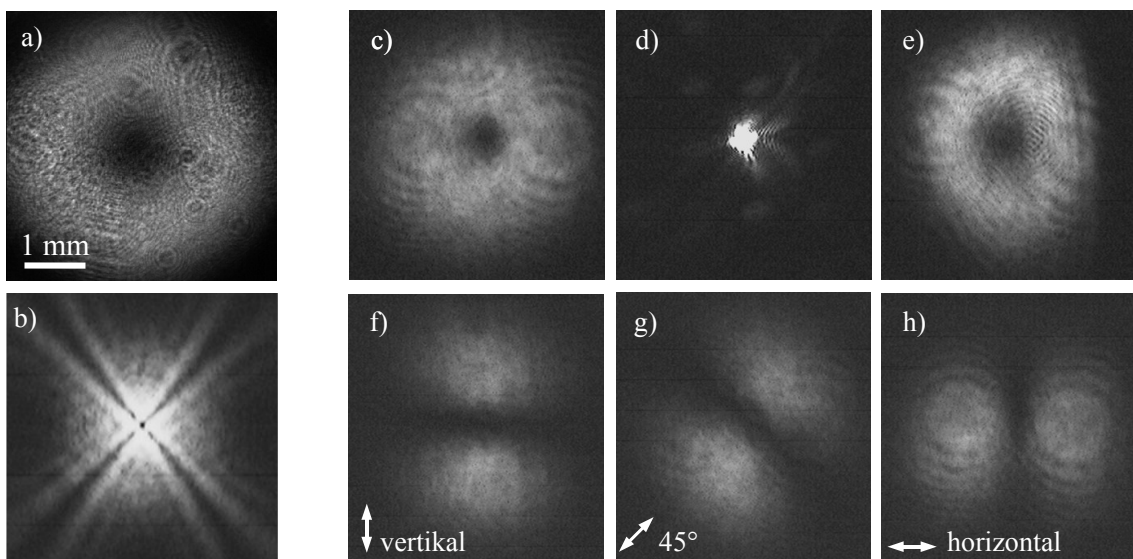


Abb. 3.12: (a) Aufnahme des radialen Strahlprofils mit einer CCD-Kamera, die in den Strahl gehalten wurde, wobei der Strahl mit einem Graufilter um Faktor 100 gedämpft wurde. In den anderen Bildern wurde der Reflex des Strahls an der Deckglasoberfläche auf die im Versuchsaufbau integrierte Kamera abgebildet. (b) Reflex des Strahls nach Modifikation durch die Verzögerungsplatte, jedoch ohne die zweite Lochblende. Man sieht deutlich vier Segmente und Interferenzmuster an den Grenzen, aber keine ringförmiges Strahlprofil. (c-e) Reflex der radialen Mode (c) $10\ \mu\text{m}$ im Überfokus, (d) im Fokus, (e) $10\ \mu\text{m}$ im Unterfokus. (f-h) Reflex der radialen Mode $10\ \mu\text{m}$ im Überfokus, wobei der radiale Strahl zusätzlich einen Polarisationsfilter passiert, der in (f) vertikal eingestellt ist (d. h. die vertikal polarisierten Komponenten des Strahls werden transmittiert), in (g) in einem Winkel von 45° und in (h) horizontal eingestellt ist.

In Abb. 3.12 (c-e) wurde der Reflex des radialen Strahls an einer Deckglasoberfläche mit der Kamera im Unterfokus, im Fokus und im Überfokus aufgenommen. In (f-h) wurde ein Polarisationsfilter in den Strahl gestellt und verschiedene Polarisationswinkel durchgelassen. Damit läßt sich die Polarisation der Felder in der radialen Mode gut nachvollziehen.

Zuletzt folgen einige Abschätzungen darüber, mit welcher effektiven Apertur dieser radiale Strahl fokussiert wird. Der ca. 4 mm breite radial polarisierte Strahl trifft ins Immersionsobjektiv (NA = 1,49), welches eine Eintrittspupille mit einem Durchmesser von $d = 5,95$ mm hat (Abb. 3.13). Ein zur optischen Achse paralleler Strahl, der am Rand der Eintrittspupille eintritt (d. h. in einem Abstand von $d/2 \approx 3$ mm zur optischen Achse), wird beim Austritt aus dem Objektiv die optische Achse im Fokus unter einem Winkel von $\alpha_{\max} = \arcsin(\frac{1,49}{1,51}) = 80^\circ$ schneiden (1,49 ist die numerische Apertur und 1,51 der Brechungsindex des Immersionsöls). Parallelstrahlen, die in einem kleineren Abstand s zur optischen Achse in das Objektiv eintreten, werden unter einem Winkel α auf die optische Achse fokussiert, für den gilt:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha_{\max}} = \frac{s}{d/2}. \quad (3.2)$$

Wenn der ringförmige Bereich der maximalen Feldstärke der eintretenden radialen Mode einen Abstand von 1,5 mm zur optischen Achse hat, so hat die Ausbreitungsrichtung dieser Wellenfronten beim Verlassen des Objektivs einen Winkel von $\alpha = 30^\circ$ zur optischen Achse (Abb. 3.13). Daraus folgt eine effektive Apertur von $NA = \sin \alpha \cdot n = 0,5 \cdot 1,51 = 0,75$.

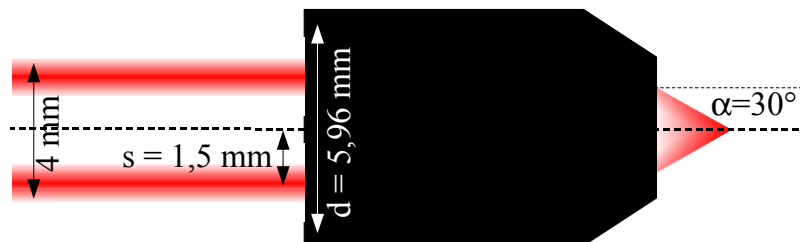


Abb. 3.13: Skizze des Immersionsobjektivs, in dessen Rückseite der radial polarisierte Strahl eintritt. Der ringförmige Bereich maximaler Feldstärke hat einen Abstand s von ca. 1,5 mm von der optischen Achse. Die Wellenfronten maximaler Feldstärke werden dann unter einem Winkel α von ca. 30° zur optischen Achse fokussiert.

4. MESSUNGEN DER ZWEITEN HARMONISCHEN AN NANOSTRUKTUREN

In diesem Kapitel werden die Messungen der zweiten Harmonischen und der Zwei-Photonen-Photolumineszenz an unterschiedlichen Nanostrukturen vorgestellt. Untersucht wurden neben kolloidalen Goldpartikeln vor allem Nanostrukturen mit spitzen Enden: Nanodreiecke, Teppiche von Goldstäbchen und kegelförmige Goldpartikel. Insbesondere bei den Kegeln, die mit verschiedenen Laserstrahlmoden optisch angeregt wurden, haben wir ein frequenzverdoppeltes Signal sowohl von der Spitze als auch von der Bodenkante nachgewiesen.

Wie in der Einleitung bereits dargestellt wurde, gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen zur Frequenzverdopplung an metallischen Nanostrukturen, insbesondere Goldstrukturen. Die Vielfalt der untersuchten Strukturen schließt kugelförmige kolloidale Partikel [12, 63], stäbchenförmige Partikel [6, 14, 79], Nanodrähte [80] oder auch unregelmäßigen Nanostrukturen [81] ein, deren Dimensionen meistens im Bereich von 100 nm und darunter liegen. Die Rolle verstärkter Felder, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde, zeigt sich unter anderen bei Partikelpaaren mit einer hohen Feldüberhöhung zwischen den beiden Partikeln [82, 83]. Die Möglichkeiten der Probenherstellung ermöglichen aber auch eine umgekehrte Variante; Paare von kreisrunden Löchern [84, 85], die mit einem fokussierten Ionenstrahl in einen Goldfilm geschrieben wurden, relativ präzise herstellbar sind und bei gegenseitiger Überlapung zur Entstehung von zwei gegenüberliegenden scharfen Goldspitzen führen [85].

Bei der Frequenzverdopplung spielen aber auch Symmetriebrechungen eine zentrale Rolle, z. B. wurde an den Löcherpaaren die zweite Harmonische durch Brechung der Zentrosymmetrie der Struktur weiter verstärkt [86]. Regelmäßige Anordnungen aus dreieckigen (nichtzentrosymmetrischen) Nanostrukturen eignen sich als Quelle frequenzverdoppelter Strahlung [87]. Von Bedeutung sind aber nicht nur Symmetriebrechungen, die absichtlich in die Nanostrukturen eingebaut werden, sondern auch solche, die aufgrund zufälliger Ungenauigkeiten und Defekte bei der Herstellung von Nanostrukturen entstehen. Das zeigt sich an den bereits erwähnten Dipolmomenten, die an kugelförmigen Nanopartikeln infolge kleiner Abweichungen von der Kugelgestalt auftreten [12, 88]. Auch an Nanoscheiben [89] und an L-förmigen

Nanostrukturen aus Gold [8, 9, 90, 91] zeigte sich, daß kleine zufällige Unregelmäßigkeiten in diesen Strukturen meßbare Auswirkungen auf die zweite Harmonische haben.

Bei unseren eigenen Messungen frequenzverdoppelter Strahlung gehen wir zunächst auf die Messungen an einzelnen sphärischen und stäbchenförmigen Nanopartikeln ein, ehe wir zu den komplexeren Strukturen wie Nanodreiecke oder Nanokegel kommen.

In unseren Versuchen wurde zum einen die Frequenzverdopplung gemessen, und zwar über den Wellenlängenbereich von 390-400 nm des vor der APD stehenden Filters¹. Scans der zweiten Harmonischen werden immer in blauen Farben dargestellt. Zum anderen wurde in der Regel auch die Zwei-Photonen-Photolumineszenz (2PPL) gemessen, welche durch Interbandübergänge via Zwei-Photonen-Absorption ausgelöst wird. Die Scanbilder des 2PPL-Signals werden immer in grünen Farben dargestellt. Die 2PPL wurde im Spektrometer im Wellenlängenbereich von 420-640 nm aufsummiert, wobei (bei der üblichen Integrationszeit von 0,05 s) stets auch ein Dunkelsignal von $1.5 \cdot 10^5$ auftrat. In den angegebenen 2PPL-Scans wird dieses Dunkelsignal stets subtrahiert.

Obwohl die 2PPL meistens mit gemessen wird, richtet sich das Hauptaugenmerk unserer Untersuchungen allerdings mehr auf die Frequenzverdopplung als auf die Photolumineszenz.

Die typische spektrale Verteilung der SHG- und 2PPL-Signale ist an Abb. 4.1 für einen 130-nm-Kegel und für Fischer-Pattern (20 nm Höhe) dargestellt. Die 2PPL-Flanke setzt sich bis ca. 650 nm fort, wo der Filter F2 aufhört zu transmittieren. Die aufsteigende 2PPL-Flanke beginnt aber schon wie das Maximum der zweiten Harmonischen bei einer Wellenlänge von 390 nm. Deswegen ist ein Teil des zwischen 390 nm und 400 nm emittierten Lichts strenggenommen nicht der Frequenzverdopplung im eigentlichen Sinne, sondern dem Prozeß der Zwei-Photonen-Photolumineszenz zuzuordnen.

Bei den 130-nm- Kegeln ist bei 400 nm die 2PPL gegenüber der SHG zu vernachlässigen. Das insgesamt im Spektrometer gemessene 2PPL-Signal (420-640 nm) hat zum im Spektrometer gemessenen SHG-Signal ein Verhältnis von 16:1. Da das Spektrometer eine Empfindlichkeit von ca. 6% der APD hat, sind das an der APD gemessene Signal und das 2PPL-Signal vom Spektrometer von der gleichen Größenordnung. Bei den Fischer-Pattern ist die 2PPL viel stärker ausgeprägt: Das Verhältnis der im Spektrometer gemessenen Signale 2PPL:SHG \approx 130:1. Das im Spektrometer gemessene 2PPL-Signal ist dann etwa eine Größenordnung stärker als das SHG-Signal an der APD, was bei den Messungen an Fischer-Pattern der Fall war. In diesem Fall

¹ In einigen folgenden Abbildungen wird das an der APD gemessene Signal abgekürzt durch SHG („second-harmonic generation“).

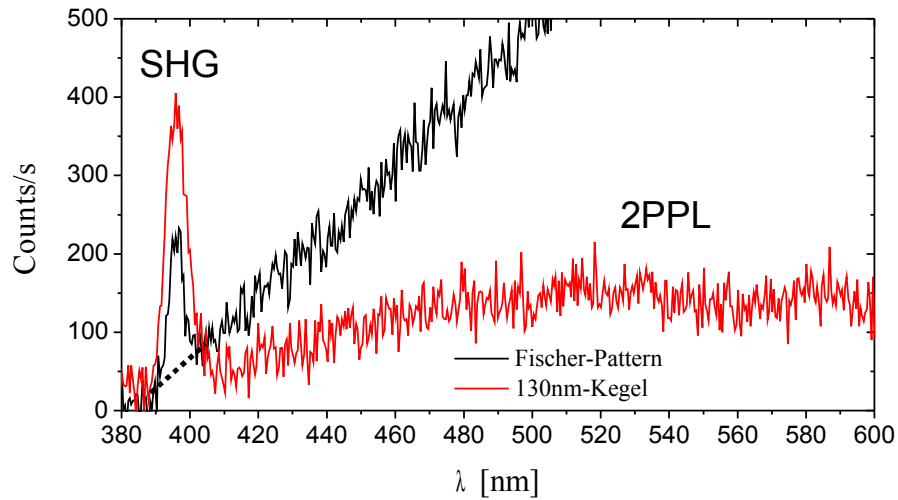


Abb. 4.1: Spektren der frequenzverdoppelte Strahlung (SHG) und der Zwei-Photonen-Photolumineszenz (2PPL) von Fischer-Pattern, die mit 2 mW bestrahlt wurden (schwarze Linie) und an 130 nm hohen Kegeln, die mit 3 mW bestrahlt wurden (rote Linie). Die Integrationszeit beträgt jeweils 1 s. Die gestrichelte Linie markiert den Beitrag der 2PPL zum Spektrum zwischen 390 nm und ca. 405 nm.

liefert die 2PPL einen größeren Beitrag zu dem an der APD gemessenen Beitrag. Wenn nun im folgenden Text von Messungen der zweiten Harmonischen die Rede ist, so sind dabei immer Messungen mit der APD im Wellenlängenbereich von 390 nm bis 400 nm gemeint, bei denen stets ein gewisser im gleichen Wellenlängenbereich liegender 2PPL-Anteil enthalten ist.

4.1 Einzelne kugel- und stäbchenförmige Goldnanopartikel

Partikel von einfachster Gestalt wie z.B. Kugelform sind in der Regel in kolloidalen Suspensionen erhältlich. Die Suspensionen sphärischer Goldpartikel haben wir von British Biocells bezogen, die Suspensionen stäbchenförmiger Partikel dagegen bei Strem Chemicals. Die Partikel wurden auf Deckgläschen oder andere Probensubstrate aus Glas aufgebracht, indem ein Tropfen der Suspension auf die Glasoberfläche gegeben wurde und dort anschließend einige Minuten hin- und her geblasen wurde. Durch die Bewegung des Tropfens über das Glas setzen sich immer mehr Partikel auf die Glasoberfläche ab. Um die Partikel an der Oberfläche zu fixieren, wurde das Glassubstrat zuvor in eine wässrige Lösung von APTMS (3-Aminopropyltrimethoxysilan) getaucht. Der Silananteil des APTMS-Moleküls bindet sich an die Glasoberfläche, so daß eine APTMS-Monolage das Glas bedeckt. Goldpartikel werden dann durch Adhäsionskräfte an dieser Schicht festgehalten [92].

4.1.1 Sphärische Goldpartikel

Wie wir schon im zweiten Kapitel bemerkten, sind die sphärischen Goldpartikel die schwächsten Emittler frequenzverdoppelter Strahlung unter den Nanopartikeln. Während wir an den anderen Nanostrukturen Frequenzverdopplung bei Anregungsleistungen in der Größenordnung von 1 mW gemessen haben, mußte der anregende Laserstrahl bei den sphärischen Partikeln über eine Größenordnung mehr Leistung haben², d.h. über 20 mW. Unter diesen Umständen waren auch keine sinnvollen Messungen an sphärischen Nanopartikeln möglich, wenn sich diese unter Immersionsöl befanden, da bei Anregungsleistungen von einigen mW beim angeregten Partikel pyrolytische Reaktionen des Immersionsöls einsetzen. Das Abbild des Fokus im Kamerabild fängt an zu fluktuieren, und an der APD wird ein sehr stark veränderliches Signal gemessen, das offenbar von den Reaktionsprodukten stammt. So verwundert es auch nicht, daß Messungen der zweiten Harmonischen an sphärischen Nanopartikeln bisher hauptsächlich an kolloidalen Lösungen durchgeführt wurden wie in [12, 64], indem ein Fokus mit einigen μm Ausdehnung auf eine Partikelsuspension gerichtet wurde und im Prinzip die mittlere Strahlung einer Vielzahl vorbeidiffundierender Partikel gemessen wurde.

Sinnvolle Messungen an einzelnen kugelförmigen Nanopartikeln waren dagegen an Luft oder unter einer Schicht Polymethylmethacrylat (PMMA) möglich. Mit unserem Aufbau wurden im Rahmen der Diplomarbeit [59] einzelne sphärische Partikel verschiedener Größe vermessen, welche nach dem Aufbringen auf die Glasoberfläche mit einer dicken PMMA-Schicht bedeckt wurden³. Da PMMA einerseits einen Brechungsindex im Bereich von 1,49-1,52 besitzt und andererseits thermisch stabil ist, kann auf diese Weise Indexanpassung mit Messung der Frequenzverdopplung verknüpft werden. Bei diesen in einem indexangepaßten Medium befindlichen Nanopartikeln ist die Aufnahme von Weißlichtspektren möglich, um für jedes zu vermessende Partikel den Radius zu kontrollieren. Denn viele Partikel sind offenbar

Partikelradius r	Zählrate an APD
50 nm	nicht detektierbar
80 nm	120 \pm 10/s
150 nm	4990 \pm 120/s

Tab. 4.1: *Frequenzverdoppeltes Signal der zweiten Harmonischen von Au-Nanopartikeln verschiedener Größe in PMMA bei einer Anregungsleistung von 25 mW.*

² Wenn wir beim gepulsten Laserstrahl von der Leistung sprechen, so meinen wir immer die zeitlich gemittelte Leistung, welche ins Objektiv eingestrahlt wird.

³ Eine 5%-ige Lösung von PMMA in Methylethylketon (MEK) wurde über die Partikel getropft und getrocknet; durch 30 min Heizen bei 80°C wurden letzte Lösungsmittelreste verdampft.

nicht wirklich kugelförmig, da sie keine für Kugeln typische Resonanz, sondern unterschiedlich deformierte Spektren zeigen. Deshalb müssen für frequenzverdoppelte Messungen Partikel mit einem passenden Spektrum ausgewählt werden. Die bei einer Anregungsleistung von 25 mW an der APD gemessenen Werte der zweiten Harmonischen an verschiedenen Partikelgrößen sind in Tab. 4.1 angegeben. Diese Messungen sind mit der theoretischen r^6 -Abhängigkeit der Frequenzverdopplung konsistent.

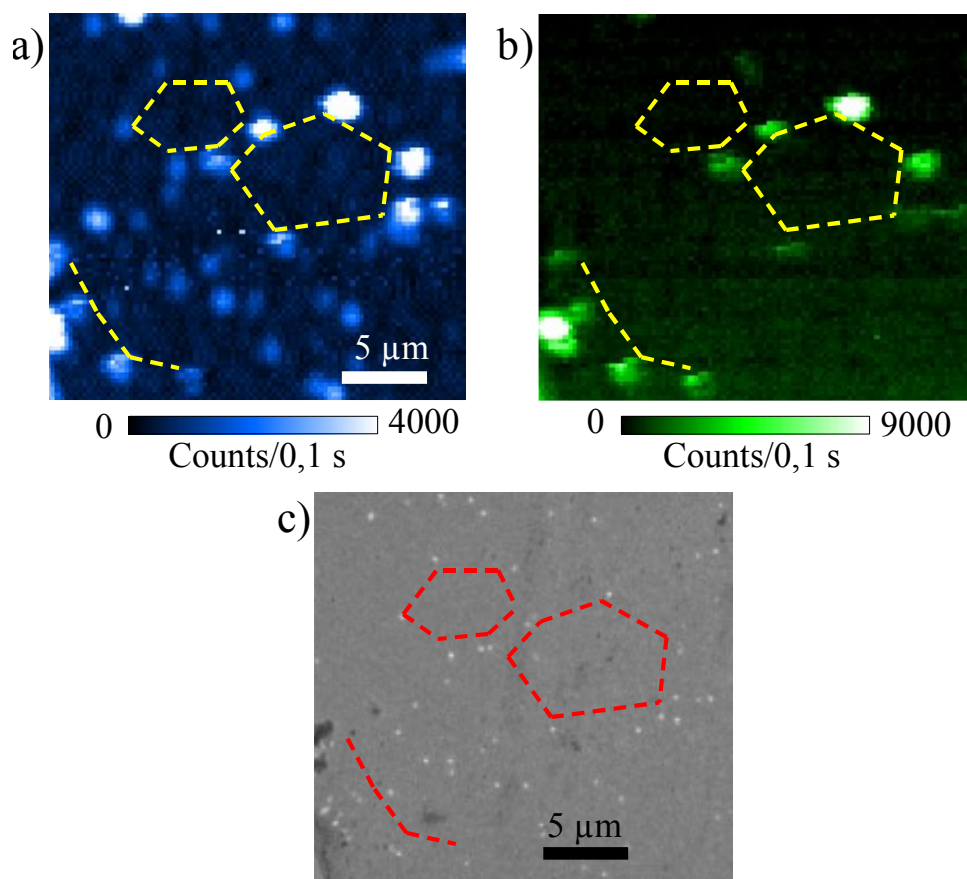


Abb. 4.2: Vergleichende Messungen von 150-nm-Goldpartikeln: (a) Frequenzverdoppeltes Signal an der APD bei einer Anregung mit 28 mW. (b) 2PPL-Signal. (c) REM-Aufnahme der gleichen Stelle. Die gestrichelten gelben Linien markieren die Stellen von mehreren Partikeln, die auf allen drei Darstellungen zu sehen sind. Jedoch haben nicht alle Partikel, die im REM-Bild zu sehen sind, die gleiche Stärke der Frequenzverdopplung.

Bei einer weiteren Messung haben wir ähnlich wie in [79] Aufnahmen von Partikeln mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit den Messungen der zweiten Harmonischen verglichen. Dafür benutzten wir ein Glassubstrat mit einer leitfähigen, ca. 100 nm dicken Schicht aus Indiumzinnoxid (ITO). Auf diesem Substrat befindet sich eine großflächige photolithographisch erzeugte Goldstruktur, deren Merkmale dazu dienen bestimmte Stellen der Probe wiederzufinden. Auf diese Probe wurden 150 nm große Goldpartikel aufgebracht. Anstelle des Immersionsobjektivs wurde nun ein Luftobjektiv eingesetzt (40-fache Vergrößerung, NA=1,4 von Zeiss) und die

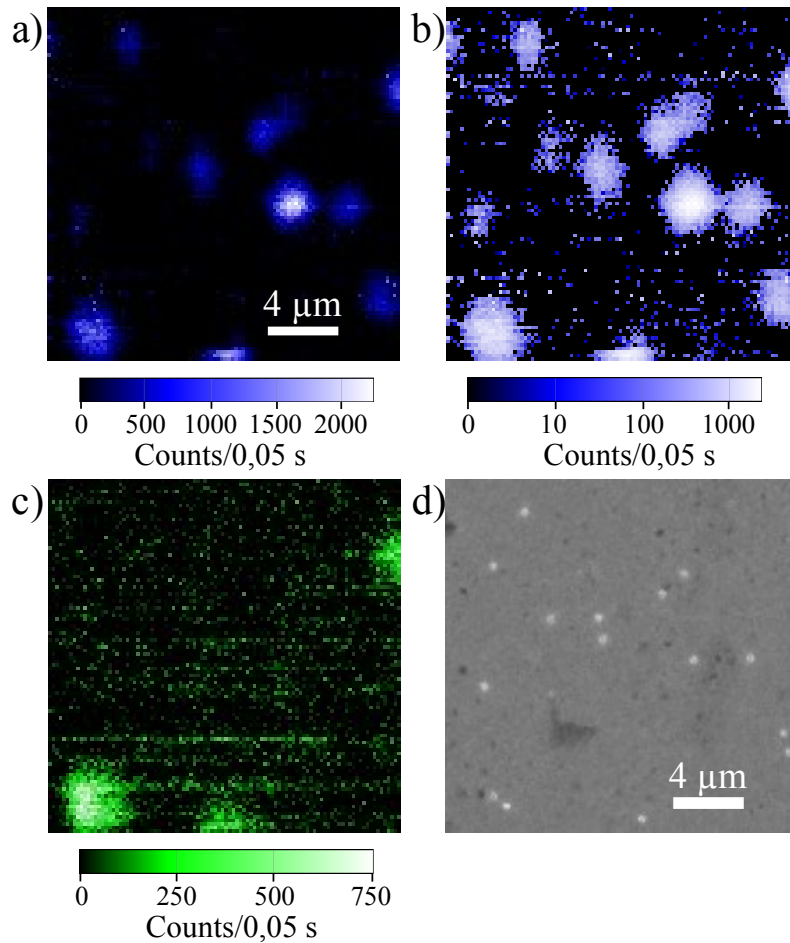


Abb. 4.3: Messungen an 150-nm-Goldpartikeln an einem kleineren Ausschnitt bei einer Anregungsleistung von 28 mW und an Luft. (a) Frequenzverdopplung mit linearer Skala, (b) Frequenzverdopplung mit logarithmischer Skala, (c) 2PPL in linearer Skala, (d) REM-Bild von dieser Stelle.

Probe wurde mit der zu vermessenen Seite nach unten auf den Probenhalter aufgelegt. Die Nanopartikel wurden wieder mit der relativ hohen Leistung von 28 mW bestrahlt.

Das Ergebnis der daran erfolgten Messungen ist in Abb. 4.2 zu sehen. Einerseits erkennt man viele Partikel als Muster im SHG- und 2PPL-Scan wieder, aber man sieht auch, daß die Signale höchst unterschiedlich sind, obwohl die zugehörigen Partikel im REM-Bild sehr ähnlich aussehen. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß viele der Partikel nicht wirklich kugelförmig sind, wie wir bereits an Weißlichtspektren gesehen haben. Daß solche Abweichungen einen großen Einfluß auf die Frequenzverdopplung haben, wurde u.a. bereits in [12, 64, 88] erkannt.

Anhand der Weißlichtspektren von Partikeln haben wir aber auch bei vielen dieser 150-nm-Partikel deutliche Abweichung von einer Kugelform gesehen, d.h., das ent-

sprechende Spektrum paßte nicht zu einer Kugelform.

In Abb. 4.3 ist die gleiche Art von Messung in einem kleineren Scanbereich dargestellt. Auch hier sieht man Unterschiede in der Intensität der zweiten Harmonischen, und bei etlichen Partikeln war auch kein 2PPL-Signal meßbar. Bei den Partikeln mit schwächerem Signal liegt die Signalstärke im Bereich von 1000 Counts/0,05 s oder 20.000 Counts/s und damit in der Größenordnung der in der Tabelle angegebenen Werte (wobei allerdings die Tabellenwerte in PMMA und die Scans an Luft gemessen wurden).

4.1.2 Stäbchenförmige Goldpartikel

Nach den sphärischen Goldpartikeln wurden Nanostäbchen mit einem Durchmesser von 25 nm und einer Länge von 65 nm untersucht. Messungen in PMMA waren aber nicht mehr möglich, weil es in diesem Fall zu Blasenbildung und Pyrolyse auch im PMMA kam. Dies liegt daran, daß bei den Nanostäbchen der Absorptionsquerschnitt im Verhältnis zum Partikelvolumen größer ist als bei den sphärischen Nanopartikeln, was eine wesentlich stärkere Aufheizung der Stäbchen zur Folge hat. Deswegen können die Nanostäbchen nur an Luft vermessen werden. Abb. 4.4 zeigt einen solchen Scan. Die Messungen an den Nanostäbchen wurden mit einem Immersionsobjektiv durchgeführt; dazu wurden die Stäbchen auf ein einfaches dünnes Deckglas aufgebracht. Diese Nanostäbchen wurden bei einer Leistung von 18 mW bestrahlt (d.h. 18 mW wurden ins Objektiv eingestrahlt), und die Frequenzverdopplung zeigte Werte von über 1000 Counts/0,1 s. Damit die Messungen nicht von der

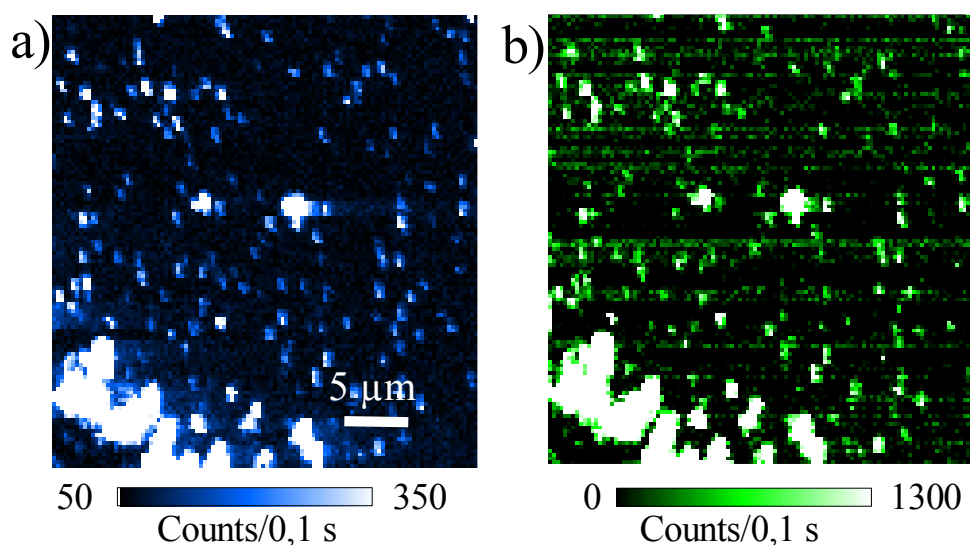


Abb. 4.4: Messungen an Nanostäbchen an Luft. Scan der Frequenzverdopplung (a) und 2PPL (b).

Ausrichtung der Partikel abhängen, wurde der Laserstrahl mit einer $\lambda/4$ -Platte in eine zirkulare Polarisation überführt.

In Abb. 4.5 wurde ein einzelnes Stäbchen mit 5 mW und linearer Polarisation bestrahlt und die Polarisation des einfallenden Lichts mit einer unsegmentierten $\lambda/2$ -Platte gedreht. Nach jeder weiteren Drehung der Polarisation wurde ein Scan über das Partikel durchgeführt (Integrationszeit 0,1 s, Pixelgröße $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) und das Maximum als Meßwert aufgenommen. Das Resultat zeigt eine deutliche $\cos^4(\varphi)$ -Abhängigkeit des Signals, wobei φ der Winkel zwischen der optischen Polarisation des anregenden Lichts und der Längsachse des Stäbchens ist. Die Frequenzverdopplung findet bei dem Stäbchen im Wesentlichen über die langachsige Resonanz statt, und diese wird proportional zu $\mathbf{E}_0 \cos(\varphi)$ angeregt. Die Strahlungsleistung der zweiten Harmonischen ist dementsprechend proportional zu $\cos^4(\varphi)$.

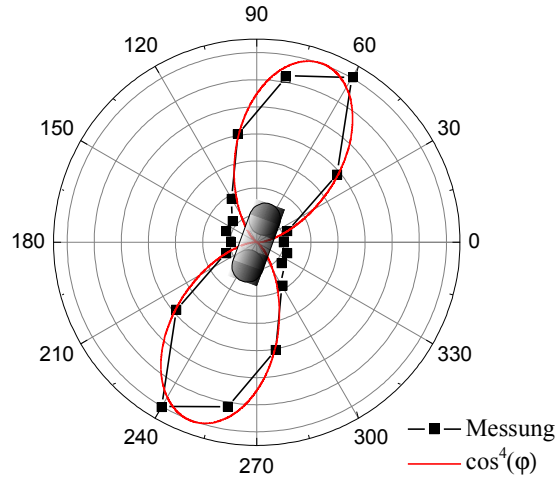
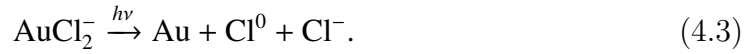


Abb. 4.5: Frequenzverdopplung an einem Nanostäbchen in Abhängigkeit von der Polarisation des anregenden Lichts. Das maximale Signal beträgt 7020 Counts/s. Die Meßreihe (schwarz), die über einen Winkelbereich von 180° gemessen wurde, wurde in der Abbildung noch auf den fehlenden Winkelbereich gespiegelt. Das Stäbchen und seine Ausrichtung ist in der Mitte angedeutet. Zusätzlich wurde eine zu $\cos^4(\varphi)$ proportionale Kurve (rot) zum Vergleich darübergelegt, die mit den Meßwerten gut übereinstimmt. Bei einer Anregung senkrecht zur Stäbchenachse tritt allerdings auch noch ein schwaches Signal auf (kurzachsige Anregung).

Da wir für eine Variation der Stäbchenwellenlänge und damit der langachsigen Resonanzen nicht beliebige Formen von Stäbchen zur Verfügung hatten, haben wir versucht, mit Hilfe der von Thomas Härtling ausgearbeiteten Methode des photochemisch induzierten Wachstums [93,94] von Goldnanopartikeln die Resonanzen der Stäbchen zu manipulieren. Die Methode besteht darin, daß in dem Immersionsöl, in dem das Goldpartikel sich befindet, Tetrachloroaurat (HAuCl_4) gelöst ist. Beleuch-

tet man das Nanopartikel mit einem fokussierten Laserstrahl im sichtbaren Wellenlängenbereich, so werden innerhalb des Fokus photochemisch folgende Reaktionen ausgelöst [94]:



Das am Ende entstehende elementare Gold wird dann an das Nanopartikel angebunden, wodurch es wächst und sich seine plasmonische Resonanz ändert. Um in verschiedenen Schritten das Partikel vergrößern und die Frequenzverdopplung messen zu können, wurde folgender Trick angewendet: Das HAuCl_4 wurde in Glycerin gelöst, und ein Tropfen Glycerin wurde auf die Nanopartikel gegeben. Die Konzentration des HAuCl_4 im Glycerin betrug 1 mM; zusätzlich wurde zur Stabilisierung dieser Lösung noch 1 mM Salzsäure (HCL) hinzugefügt. In diesem Zustand kann ein ausgewähltes Nanopartikel mit dem He-Ne-Laserstrahl zum Wachsen gebracht werden. Dann kann man den Tropfen zur Seite blasen (dafür ist Glycerin im Gegensatz zu Immersionsöl gut geeignet) und mit Bestrahlung durch den fs-Laser einen Scan des Nanopartikels durchführen.

Bei einer ersten Meßreihe wurden Nanostäbchen lediglich in mehreren Schritten photochemisch zum Wachsen gebracht. Im Ergebnis zeigt sich eine Verstärkung und Rotverschiebung der Rückstreuresonanzen. Da die Lage der Resonanzen von dem Verhältnis der Länge zum Durchmesser abhängt, wachsen die Stäbchen offenbar hauptsächlich in die Längsrichtung (Abb. 4.6 (b)). Denn bei einem gleichmäßigen Wachstum in Länge und Breite würde sich das Länge-Breite-Verhältnis verringern und die Resonanz müßte blauverschoben werden. Letzteres war bei den in [93–95] untersuchten Goldstrukturen der Fall; bei diesen wurde gleichmäßiges Wachstum in alle Richtungen beobachtet.

In Abb. 4.6 (c) wird eine Reihe von Spektren eines solchen photochemisch gewachsenen Stäbchens dargestellt. Nach der ersten Bestrahlung wurde die Leistung der He-Ne-Laserstrahlung von 2 mW auf 0,4 mW gedrosselt. Die Resonanz verschiebt sich nach jeder Bestrahlung mit dem He-Ne-Laser weiter ins Rote und wird dabei immer breiter. Es treten nunmehr zwei Maxima auf: aus: neben der Resonanz der langen Achse wird auch die Resonanz der kurzen Achse bei kleineren Wellenlängen sichtbar. Bei weiterem Wachstum des Partikels sind keine klaren Resonanzen mehr zu sehen, sondern ein breites Plateau. Letzteres könnte von während des Wachstums entstandenen Deformationen der Partikel herrühren.

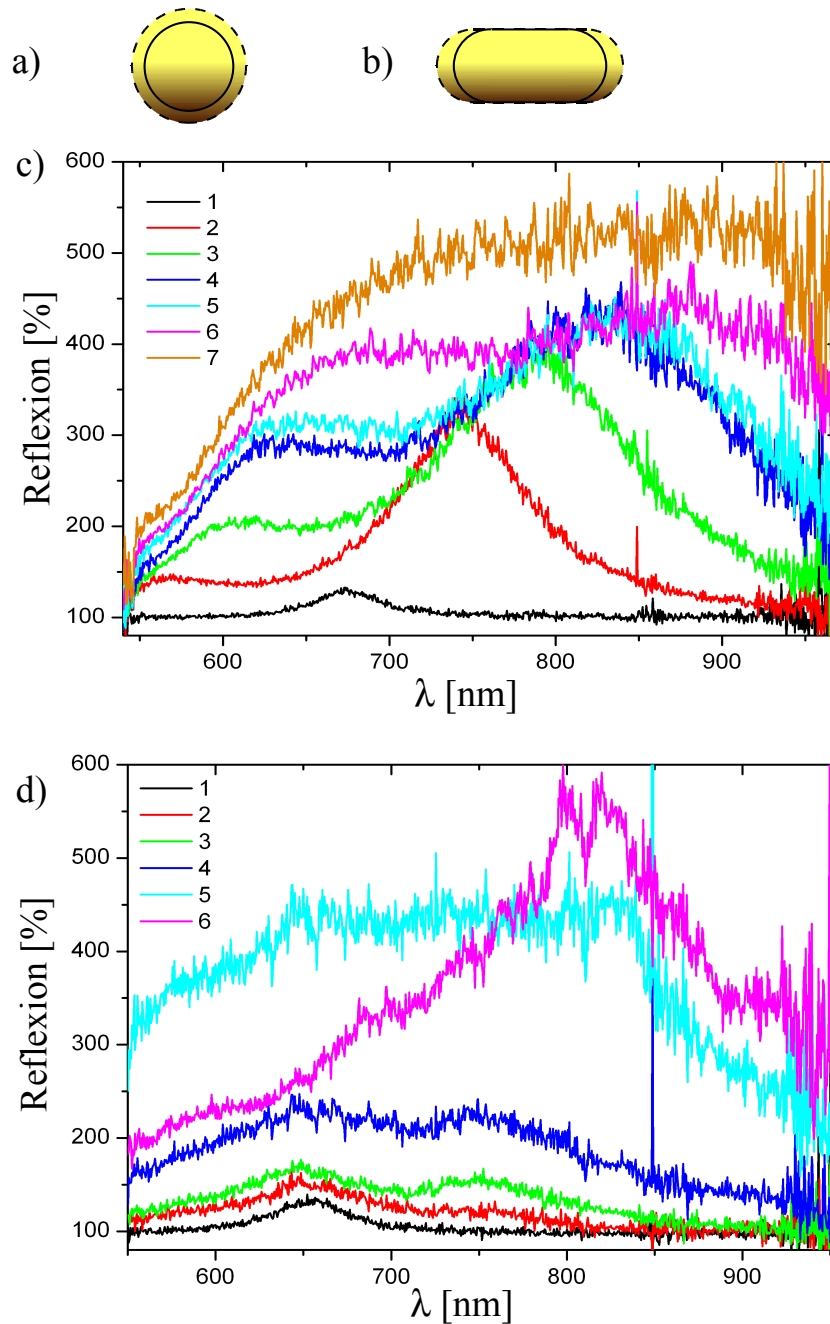


Abb. 4.6: (a-b) Schema des photochemischen Wachstums an einem kugelförmigen Goldpartikel (a) und einem Stäbchen (b). Während die Goldkugel gleichmäßig in alle Richtungen wächst, wächst das Stäbchen bevorzugt in die Länge. (c) Rückstreuungsspektrum eines Nanostäbchens im Weißlicht, das unter Bestrahlung mit einem He-Ne-Laser vergrößert wird. 1 - ursprüngliches Stäbchen, 2 - nach 40 s Bestrahlung mit 2 mW, 3-7 Partikel nach weiteren Bestrahlungen von jeweils 40 s bei 0,4 mW. (d) Resonanzen eines Nanostäbchens, das abwechselnd mit dem He-Ne-Laser bestrahlt und mit dem fs-Laser vermessen wurde. 1 - ursprüngliches Partikel, 2, 4 und 5: Spektrum nach 20 s Wachsen mit 0,65 mW aus dem He-Ne-Laser, 3 und 6: Spektrum nach Messung der Frequenzverdopplung.

Anschließend haben wir Versuche durchgeführt, bei denen zwischen den Bestrahlungen mit dem He-Ne-Laser der Glycerintropfen zur Seite geblasen und die Frequenzverdopplung gemessen wurde. Nach der Messung der Frequenzverdopplung wurde der Glycerintropfen wieder an seine ursprüngliche Stelle über dem Partikel zurückgeblasen, um das Partikel zu spektroskopieren und photochemisch weiter wachsen zu lassen.

In Abb. 4.6 (d) sind die Spektren aus einer solchen Versuchsreihe dargestellt. Nach dem ersten und dem dritten photochemischen Wachsen wurde der Glycerintropfen zur Seite geblasen und bei 1 mW, 0,1 s Integrationszeit und einer Pixelgröße von 50 nm ein Scan von $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ über das Stäbchen ausgeführt. Dabei war der fs-Laserstrahl wieder zirkular polarisiert, und die Zählrate betrug bei der ersten Messung ca. 700/0.1s und bei der zweiten Messung ca. 1050/0.1s. Nach dem Scan wurde das Glycerin wieder über das Partikel zurückgeblasen. Obwohl für den Scan das HAuCl_4 -haltige Glycerin weggeblasen wurde, haben möglicherweise verbleibende Reste im Verlauf der Bestrahlung mit dem fs-Laser photochemisches Wachstum ausgelöst. Denn auch den Scans mit dem fs-Laserstrahl zeigten sich ebenfalls regelmäßig Veränderungen im Spektrum, vergleichbar mit den Änderungen infolge eines der photochemischen Wachstumsschritte. Aufgrund dieser Schwierigkeiten, das Wachsen von der Messung der Frequenzverdopplung sauber zu trennen, haben wir diese Versuche nicht mehr weiterverfolgt.

Weitere Messungen der Frequenzverdopplung an stäbchenförmigen Strukturen verschiedener Länge haben wir hingegen an speziell präparierten Teppichen von Nanostäbchen durchgeführt (siehe Abschnitt 4.4).

4.2 Nanodreiecke (Fischer-Pattern)

4.2.1 Eigenschaften

Die dreieckförmigen Nanopartikel, die nach [16] als Fischer-Pattern bezeichnet werden, sind Gegenstand unserer Untersuchungen geworden, weil sie relativ einfach herzustellen sind (das Verfahren wird in Anhang C.1 beschrieben) und sehr scharfe Spitzen haben (Spitzenradius von wenigen Nanometern). Abb. 4.7 zeigt Bilder von Fischer-Pattern, die mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und mit der CCD-Kamera (siehe Aufbau) bei Weißlichtbeleuchtung aufgenommen wurden. Es handelt sich um flache dreieckförmige Strukturen aus Gold. Die Zwischenräume zwischen den Dreiecken sind kreisrund, und stellen die Schatten der Polystyrolkugeln dar, die sich während des Bedampfens der Probe mit Gold auf der Oberfläche befanden. Der genaue Herstellungsvorgang der Fischer-Pattern ist in Anhang C.1 beschrieben. Für die hier vermessenen Proben wurden Polystyrolkugeln mit einem Radius von ca. 600 nm verwendet, und die Goldstrukturen hatten eine Höhe von 20 nm.

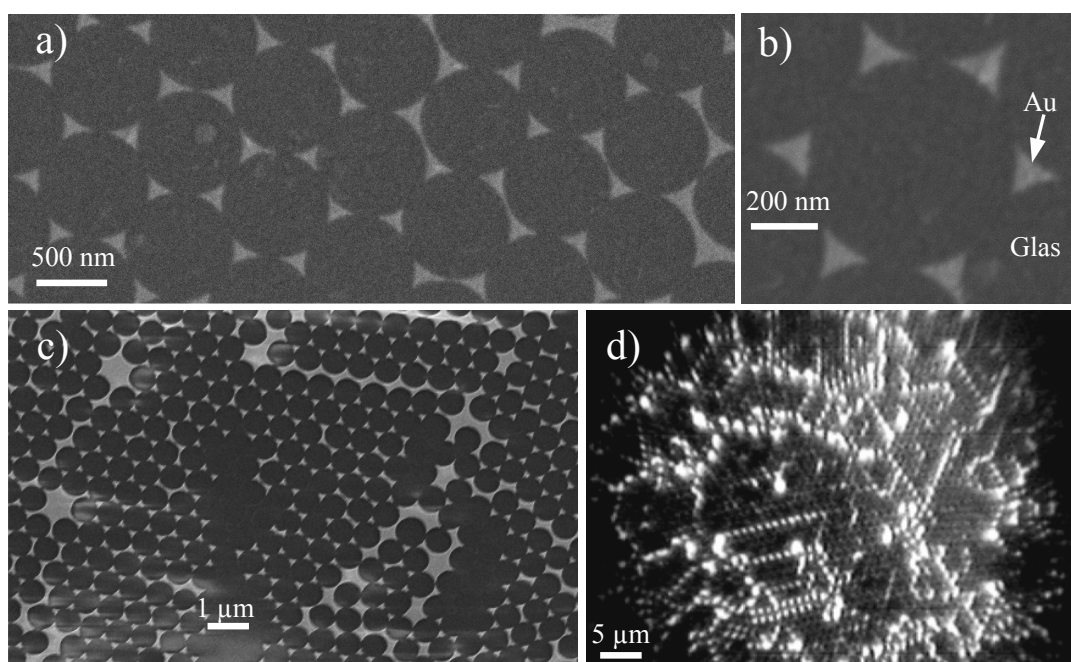


Abb. 4.7: (a) REM-Bild von Fischer-Pattern auf einem Glassubstrat mit ITO, das am Rande auch einige Unregelmäßigkeiten der Struktur zeigt (zusammengewachsene Dreiecke). (b) REM-Bild eines einzelnen Hexagons mit sechs dreieckigen Goldinseln. (c) Aufnahme eines größeren Bereichs, in dem auch diverse Fehlstellen und Domänengrenzen (breitere Goldstreifen) zu sehen sind. (d) Bild von Fischer-Pattern auf der CCD-Kamera des Aufbaus (mit Weißlichtbeleuchtung und unter Immersionsöl). Hier sind auch die regelmäßig strukturierten Domänen gut zu sehen, deren Grenzen (breitere Goldstreifen) besonders hell hervortreten.

Die Betrachtung der Fischer-Pattern-Strukturen mit der CCD-Kamere bei Beleuchtung mit Weißlicht zeigt, daß im Gegensatz zum Idealfall nur sehr kleine Bereiche von einigen μm Ausdehnung regelmäßige Strukturen zeigen (Abb. 4.7 (d)). Diese sind von Domänengrenzen umrandet, welche in den Mikroskopbildern als ausgeprägte unregelmäßige Linien zu sehen sind. An diesen Grenzen und in den anderen unregelmäßigen hellen Bereichen lagen die Polystyrolkugeln nicht mehr dicht, so daß dort durch den Herstellungsprozeß größere unregelmäßige Goldflächen entstanden sind (Abb. 4.7 (c)).

Abb. 4.8 zeigt einen SHG-Scan über eine Fischer-Pattern-Struktur bei einer Bestrahlung mit 1 mW. Die Frequenzverdopplung und die Zwei-Photonen-Photolumineszenz zeigen deutlich die hexagonale Struktur der Fischer-Pattern. Mit umgerechnet einigen 1000 Counts/s bei einer ins Objektiv eingestrahnten Leistung von 1 mW ist die Frequenzverdopplung erheblich stärker als bei den in 4.1.1 angesprochenen kolloidalen Goldpartikeln - was eine deutliche Auswirkung des „lightning-rod“-Effekts darstellt. Für die Messung der Rückstreuung der Fundamentalen wurden der Filter F2 ausgebaut und das einfallende Laserlicht mit einem Graufilter um den Faktor 1000 gedämpft. Im Rückstreubild sind die hexagonalen Strukturen nicht so deutlich zu erkennen.

In der Regel sind solche größeren hexagonal geordneten Domänen, wie sie in Abb. 4.7 (a-b) und 4.8 dargestellt wurden, eher selten. Unregelmäßigkeiten und mit Defekten durchsetzte Domänen sind vorherrschend.

Beobachtet man das SHG-Signal von einer festen Stelle der Struktur (bei einer Anreizleistung von 0,1 bis 1 mW), so ist dieses Signal instabil und ändert im Verlauf von einer halben Minute seinen Wert. Dies ist sowohl im Immersionsöl als auch an Luft der Fall. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf eine Erhitzung der Nanopartikelspitzen oder einen nichtthermischen Effekt, der die angeregten Partikelspitzen deformiert. In [96] wurde das Schmelzen der Spitzen von Fischer-Pattern beobachtet, allerdings bei anderen Pulsdauern und -energien als hier. Wenn wir nun die Temperaturerhöhung in einem Golddreieck in Folge eines einzelnen fokussierten Pulses abschätzen wollen, so nehmen wir an, daß dessen Streuquerschnitt dessen Fläche entspricht, so daß die gesamte auf die Fläche fallende Intensität absorbiert würde. Bei einer mittleren Leistung von 1 mW gelangt pro Puls eine Energie von $3,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ durch den Fokus (siehe 3.1). Fällt diese Energiedichte auf eine 20 nm dicke Goldschicht (die Fischer-Pattern sind 20 nm hoch), so erhitzt sich diese bei vollständiger Absorption dieser Energie um 670 K. Die Temperatur der Fischer-Pattern nach Absorption eines Pulses befände sich also in der Größenordnung des Schmelzpunktes. Hinzu kommt noch die Wärme, die noch von den vorangegangenen Pulsen stammt. Untersuchungen an Goldpartikeln zeigen allerdings, daß an der

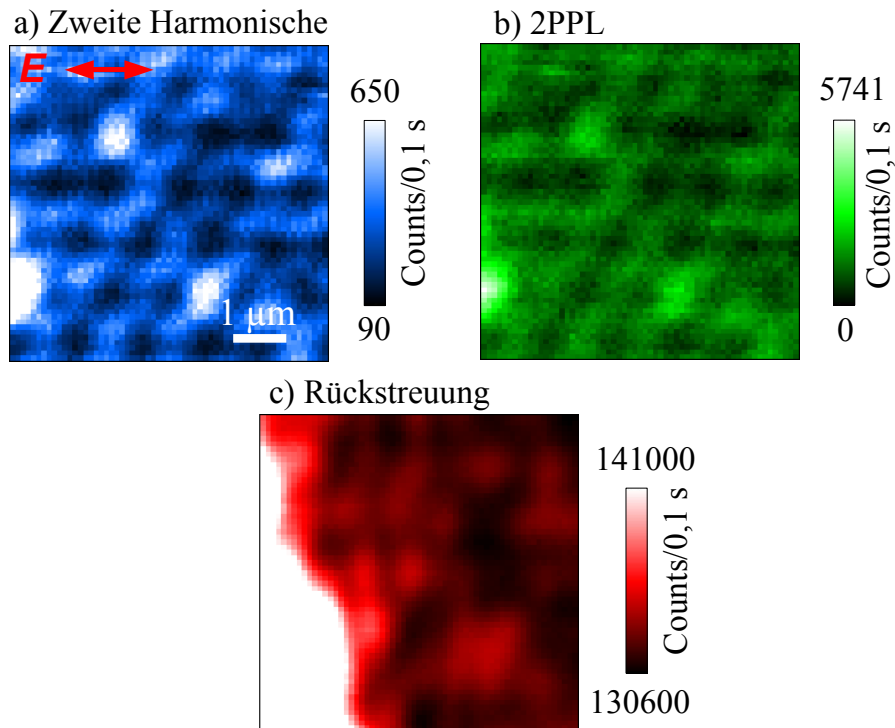


Abb. 4.8: Scans an einer Fischer-Pattern-Struktur bei 1 mW Anregungsleistung. Hexagonale Strukturen sieht man deutlich in der zweiten Harmonischen (a) und der Zwei-Photonen-Photolumineszenz (b), weniger gut dagegen in der Rückstreuung der Fundamentalen (c), wo einige Stellen besonders viel Licht reflektieren.

Oberfläche von Goldnanopartikeln ein Aufschmelzen des Materials bereits unterhalb der Schmelztemperatur auftritt [97]. Aus diesen Gründen auftretende Veränderungen der Dreieckspitzen könnten für die Instabilitäten verantwortlich sein. Deswegen sollten bei den Scans die Integrationszeiten möglichst klein sein (0,1 s oder darunter). Dann kann man hintereinander einige Scans einer Struktur reproduzierbar durchführen.

4.2.2 Messungen an Fischer-Pattern in verschiedenen Umgebungen

Für weitergehende Untersuchungen dieser Strukturen haben wir diese bei verschiedenen Leistungen an Luft und unter Immersionsöl bestrahlt (Abb. 4.9 (a-b)), um qualitative Aussagen über das Verhalten der Strukturen unter diesen unterschiedlichen Bedingungen zu gewinnen. Zusätzlich dazu zeigt Abb. 4.9 (c) Messungen an Silberstrukturen und Abb. 4.9 (d) Messungen an Au-Fischer-Pattern auf einem LiNbO_3 -Substrat.

Um die plasmonische Feldüberhöhung an den Spitzen mit den guten Frequenzverdopplungseigenschaften nichtzentrosymmetrischer Materialien zu verknüpfen, haben wir nämlich die gleichen Strukturen auch auf einem y-cut-Lithiumniobat-Substrat aufgebracht, dessen ferroelektrische Polarisierung parallel zur Oberfläche ausgerich-

tet ist. Da Lithiumniobat (LiNbO_3) selber ein guter Frequenzverdoppler ist, besteht die Möglichkeit, daß die Frequenzverdopplung im LiNbO_3 durch die Nahfelder von den Partikelspitzen verstärkt wird. Das Lithiumniobat wird parallel zur ferroelektrischen Polarisierung angeregt, wodurch die Frequenzverdopplung maximal wird. Zuletzt haben wir Fischer-Pattern der gleichen Art (mit 600 nm Kugeldurchmesser, 20 nm Strukturhöhe) aus Silber hergestellt und vermessen, um bei der Frequenzverdopplung Unterschiede gegenüber Gold herauszufinden. Um Meßzeit zu sparen, haben wir nicht über Flächen, sondern über einzelne Linien gescannt. Aufgrund der vorherrschenden Unregelmäßigkeiten sind keine quantitativen Analysen möglich, aber es zeichnen sich für alle diese unterschiedlich präparierten Strukturen deutliche Tendenzen ab:

- Die frequenzverdoppelten Signale nehmen mit der Leistung mehr als linear zu. Vergleich man die für 0,5 mW, 1 mW und 2 mW gemessenen Kurven, so führt eine Verdopplung der Leistung zu einer Zunahme des Signals um deutlich mehr als Faktor 2.
- Die Frequenzverdopplung ist an Luft um etwa eine Größenordnung stärker als unter Immersionsöl. Möglicherweise liegt bei diesen Fischer-Pattern die anregende Wellenlänge unter Luft näher an einer plasmonischen Resonanz als unter Immersionsöl. Zweidimensionale MMP-Rechnungen⁴ konnten diesen Unterschied nicht bestätigen. Dreidimensionale Rechnungen an den Fischer-Pattern unter Berücksichtigung der Glas-Luft-Grenzfläche überstiegen allerdings die zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten (Anhang B).
- Die Frequenzverdopplung an den Fischer-Pattern aus Silber (Abb. 4.9 (c)) befindet sich an Luft und unter Öl in der gleichen Größenordnung wie bei den Goldstrukturen. Bei Silber kommt es hier zu keinen großen Veränderungen.
- Bei den auf einer LiNbO_3 -Oberfläche aufgetragenen Fischer-Pattern (Abb. 4.9 (d)) wurde die LiNbO_3 -Probe mit der präparierten Oberfläche nach unten übers Immersionsobjektiv gelegt. Die Messungen sind also mit den Zählraten an reinen LiNbO_3 und den Signalen von Fischer-Pattern unter Immersionsöl zu vergleichen. Wenn man die Zählraten des reinen LiNbO_3 von den Signalen subtrahiert, so unterscheiden sich die Signalstärken nicht mehr auffällig von den in Immersionsöl auf Glas gemessenen Signalstärken. Dies liegt vermutlich

⁴ Hier wurde eine dreieckförmige Fläche aus Gold in einer zweidimensionalen Umgebung angenommen. Physikalisch entspricht dieser Fall einem unendlich langen Goldzylinder mit dreieckförmigem Querschnitt, mathematisch vereinfacht er sich auf die zwei Dimensionen in der Querschnittsebene.

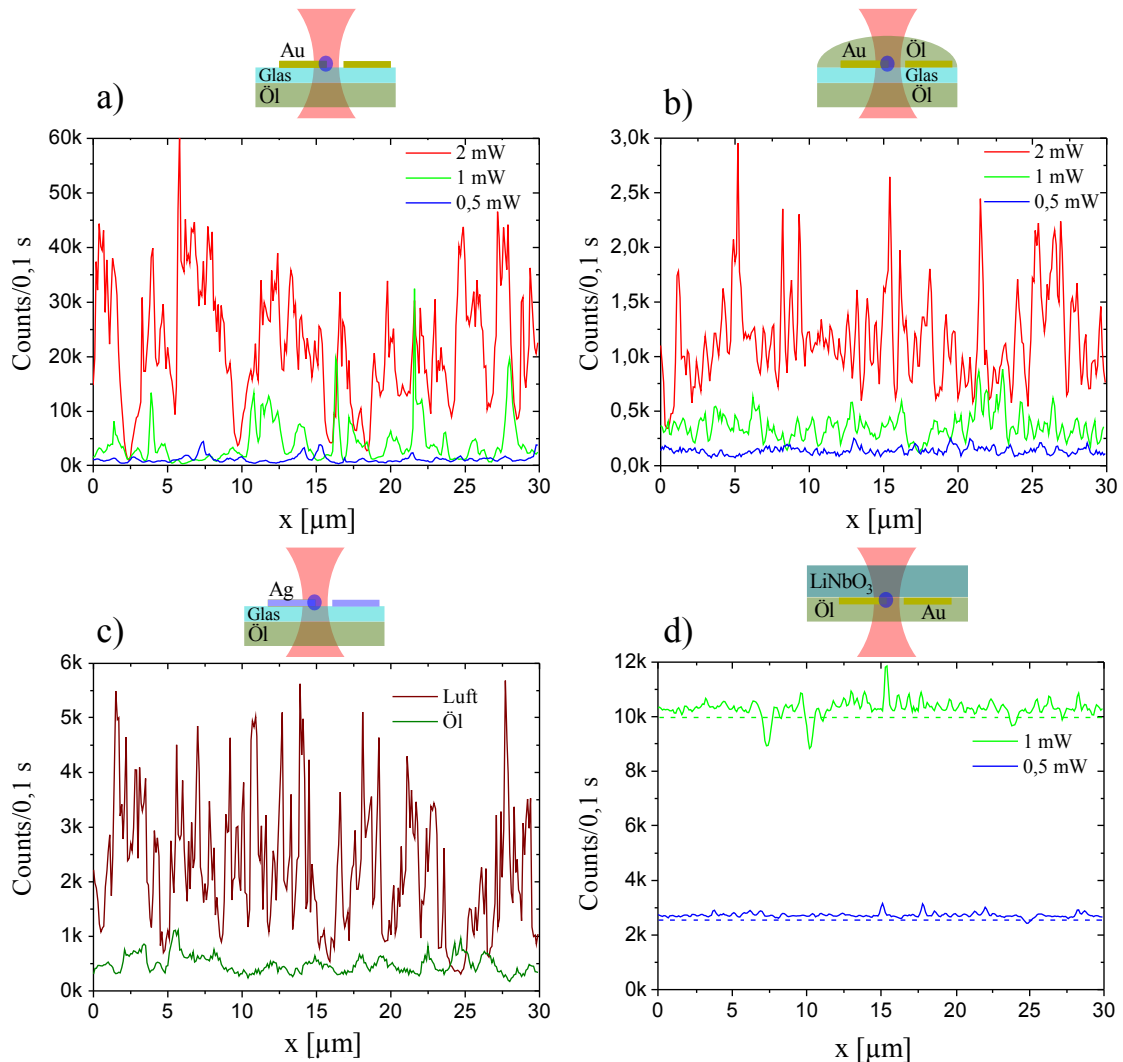


Abb. 4.9: Scans der zweiten Harmonischen über 30 μm lange Linien auf Fischer-Pattern-Proben (Höhe der Goldstrukturen 20 nm) bei einer Integrationszeit von 0,1 s.

(a) Gold-Fischer-Pattern auf Glas und an Luft,

(b) Gold-Fischer-Pattern auf Deckglas und unter Immersionsöl,

(c) Silber-Fischer-Pattern (Höhe 20 nm) auf Glas und an Luft bzw. unter Öl bei einer anregenden Leistung von 1 mW,

(d) Fischer-Pattern aus Gold auf LiNbO_3 ; die mit Fischer-Pattern bedeckte Oberfläche ist nach unten gekehrt und liegt im Immersionsöl direkt über dem Objektiv. Die gestrichelten Linien in (d) entsprechen den Zählraten einer reinen LiNbO_3 -Oberfläche. An den Stellen, wo die Meßkurven unterhalb dieser Linien liegen, befinden sich wahrscheinlich größere Goldflächen, welche etwas vom LiNbO_3 -Signal absorbieren.

daran, daß die Nahfelder an den Spitzen der 20 nm hohen Dreiecke hauptsächlich seitlich aus den Strukturen austreten und nur zu einem geringen Teil in das tragende LiNbO_3 -Substrat eintreten.

- Bei den LiNbO_3 -Messungen kann man einwenden, daß die Fischer-Pattern dort mit ihrer Oberseite nach unten gekehrt waren. Aber entsprechende Messungen mit Fischer-Pattern auf Glas haben keine Unterschiede zu dem Fall in Abb. 4.9 (b) ergeben. Dies ist nicht verwunderlich, da die Strukturen ihrer Form nach keine wesentliche Asymmetrie bezüglich Ober- und Unterseite aufweisen.

Messungen dieser Art könnte man theoretisch an Fischer-Pattern durchführen, die mit Kugeln von vielen verschiedenen Radien erzeugt wurden. Auf diese Weise könnte man aus den Mittelwerten der Scans plasmonische Resonanzkurven ermitteln. Allerdings wäre dafür eine zu große Zahl an Suspensionen zu beschaffen. Außerdem trifft man bei den Scans auch sehr häufig auf strukturelle Unregelmäßigkeiten, bei denen das Ergebnis von einer idealen Fischer-Pattern-Struktur abweicht.

4.2.3 *Polarisationsabhängige Messungen*

An den Fischer-Pattern haben wir weiterhin die Abhängigkeit der Frequenzverdopplung von der optischen Polarisation des einfallenden Lichts untersucht (Abb. 4.10). Durch verschiedene Polarisierungen können verschiedene Dreieckspitzen unterschiedlich stark angeregt werden, und dies könnte eine Steuerung der Frequenzverdopplung auf lokaler Ebene ermöglichen.

Die Polarisation wird mittels einer $\lambda/2$ -Platte in 30° -Schritten gedreht. Die Messungen beginnen bei 0° (horizontale Polarisation), die Polarisationsrichtung fällt dabei mit einer der Symmetrieachsen des lokalen hexagonalen Gitters zusammen. Da die Reproduzierbarkeit der Scans aufgrund der Erhitzung der Strukturen beschränkt ist, wurde zur Kontrolle ein letzter Scan wieder bei 0° ausgeführt. Die hexagonalen Strukturen in der Mitte des Bildes bleiben bei allen Polarisierungen sichtbar. Bei einigen unregelmäßigen Strukturen am Rand des Scanbereichs kommt es zu stärkeren Änderungen der zweiten Harmonischen aufgrund der Drehung der Polarisation.

Bei der Struktur der regelmäßigen hexagonalen Muster sind jedoch keine signifikanten Änderungen zu sehen. Abb. 4.11 zeigt, welche nichtlinearen Polarisierungen theoretisch an den Spitzen der Dreiecke zu erwarten wären. Bei 30° und 90° sind die starken Polarisierungen an weniger Stellen konzentriert als bei 0° und 90° . Allerdings ist eine solche Tendenz in den Messungen in Abb. 4.10 nicht zu sehen. Hierzu ist aber zu bemerken, daß das in Abb. 4.11 dargestellte Modell nicht berücksichtigt, daß die Fischer-Pattern nicht von einer ebenen Welle, sondern einem fokussierten Laserstrahl endlicher Ausdehnung angeregt werden. Dessen Durchmesser entspricht dem Durchmesser kreisförmigen Zwischenräume zwischen den Dreiecken.

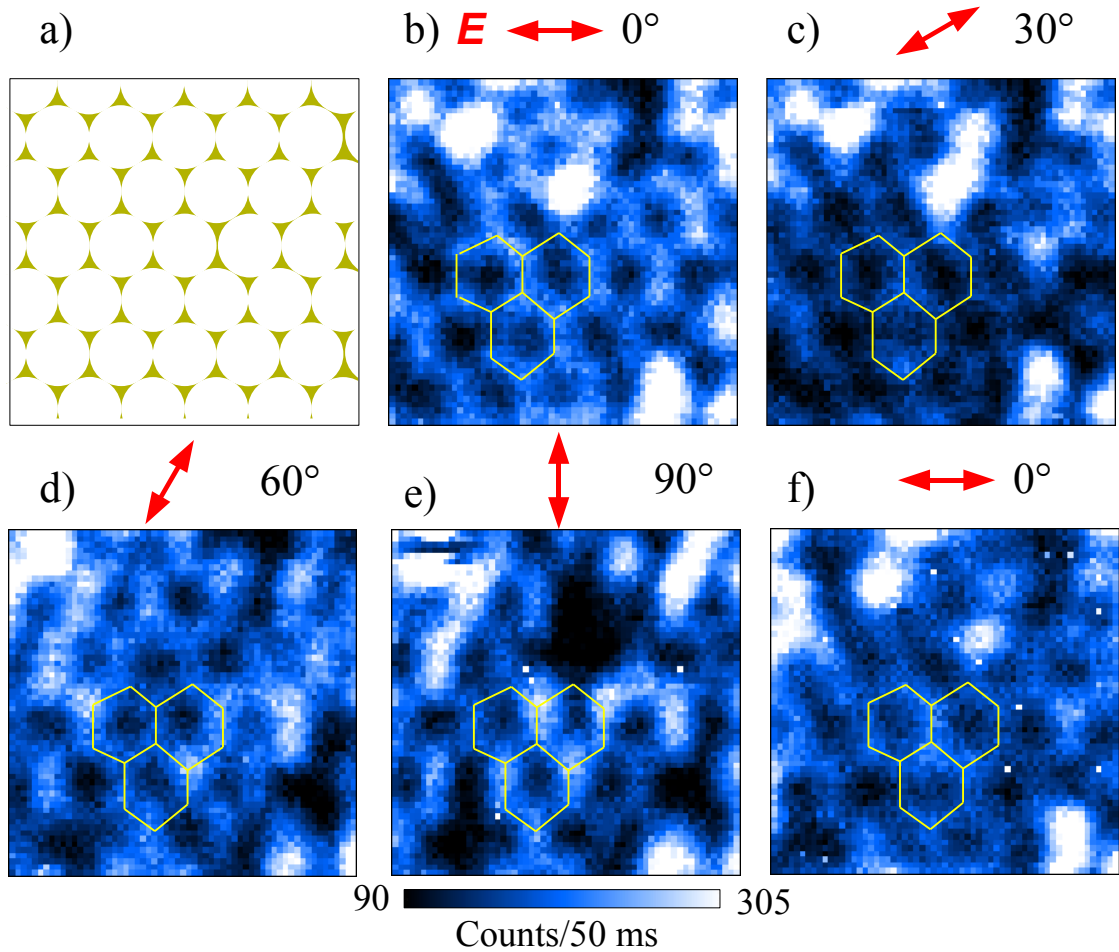


Abb. 4.10: Frequenzverdopplung an Fischer-Pattern bei verschiedenen Polarisierungen des anregenden Feldes. (a) Schema der Struktur, (b-e) Frequenzverdopplungs-Scans bei verschiedenen Polarisierungen des anregenden Laserstrahls. Bei 0° ist die Polarisation parallel zu einer der Achsen des lokalen hexagonalen Gitters. Bei allen Polarisierungen ist das hexagonale Gitter in der zweiten Harmonischen deutlich sichtbar. Je drei Hexagone sind mit gelben Linien nachgezeichnet. Nach Durchlaufen von vier verschiedenen Winkeln wurde noch eine letzte Kontrollmessung (f) in der ursprünglichen Polarisation durchgeführt.

Abb. 4.11 zeigt weiterhin, daß zu jedem frequenzverdoppelten Dipolmoment einer Spitze ein zweites, entgegengesetzt gerichtetes Dipolmoment bei einer zweiten Spitze in der unmittelbaren Nachbarschaft existiert. Diese Dipolpaare emittieren im Ergebnis Quadrupolstrahlung. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der in Abb. 4.12 dargestellten Messung wider. Dort wurden die horizontal und vertikal polarisierte Komponente der zweiten Harmonischen aufgenommen, wobei das anregende Licht horizontal polarisiert ist. Die zweite Harmonische vom Gitter zeigt keine signifikanten Unterschiede in den beiden Polarisierungen. Daraus läßt sich z.B. ableiten, daß es keine zum anregenden Feld parallelen Dipolquellen gibt, denn solche wären nur in einer der beiden Polarisierungen sichtbar. Als Fazit ergibt sich, daß eine gute

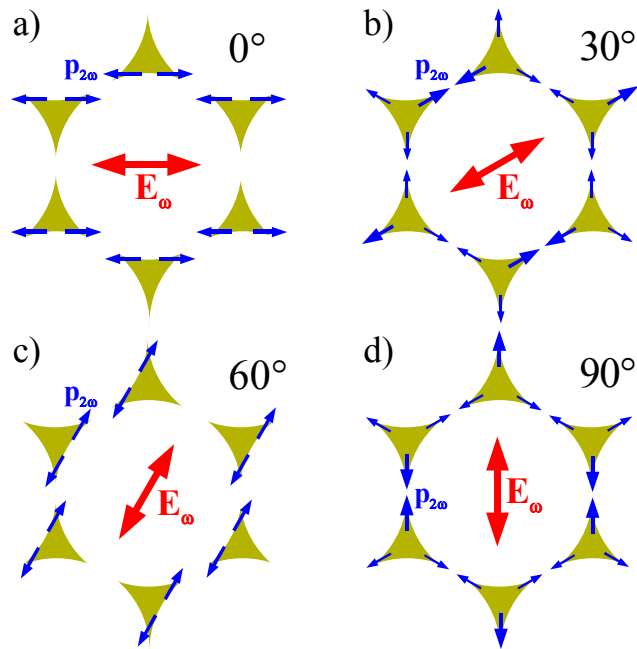


Abb. 4.11: Schema der zu erwartenden frequenzverdoppelten Polarisierungen bei Anregung der Fischer-Pattern mit unterschiedlicher optischer Polarisation. Je kleiner der Winkel ist zwischen dem \mathbf{E} -Feld und der Richtung, in die eine Spitze zeigt, desto größer ist die zu erwartende Polarisation $\mathbf{p}_{2\omega}$ in dieser Spitze.

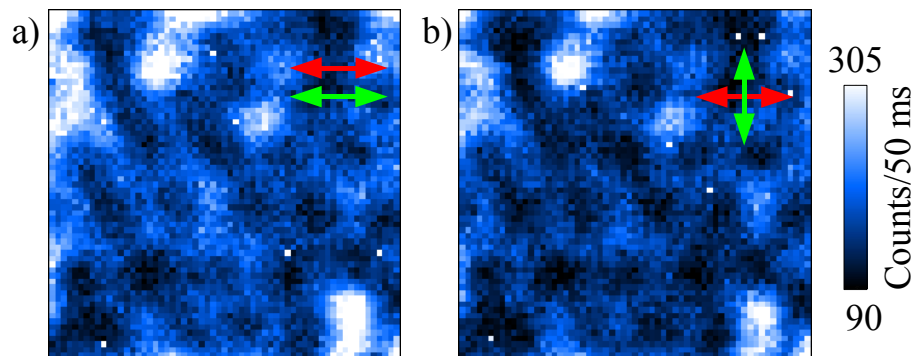


Abb. 4.12: Horizontale Komponente (a) und vertikale Komponente (b) der zweiten Harmonischen von den Fischer-Pattern. Die detektierte Polarisation (grüner Pfeil) wird mittels eines Polarisationsfilters ausgewählt, der in den Detektionspfad gestellt wird. Das anregende Licht ist horizontal polarisiert (roter Pfeil).

lokale Steuerung der Frequenzverdopplung mit den angegebenen Messungen nicht nachgewiesen werden konnte. Anhand von Abb. 4.11 kann man aber auch absehen, daß man die Frequenzverdopplung an einzelnen Dreiecken durch keine Drehung der Polarisation „abschalten“ kann, da stets mindestens eine Spitze angeregt wird.

4.3 Nanokegel

4.3.1 Erste Resultate an 80 nm hohen Kegeln

In diesem Abschnitt stellen wir die Messungen vor, die an Nanokegeln durchgeführt wurden. Das Ziel dieser Messungen war der Nachweis eines frequenzverdoppelten Signals von der Kegelspitze. Die von uns verwendeten Nanokegel wurden in der Nachwuchsgruppe von Monika Fleischer in Tübingen hergestellt. Abb. 4.13 zeigt eine REM-Aufnahme eines ca. 130 nm hohen Kegels. Eine Beschreibung der Herstellung dieser Strukturen auf einem Si-Substrat findet sich in [98], Untersuchungen der Feldüberhöhungen an Kegeln mit Hilfe eines z-polarisierten Fokus wurden bereits in [17] durchgeführt, während in [99] die Herstellung von Kegeln auf Glassubstraten beschrieben wurde. Weitere Untersuchungen umfaßten noch die Herstellung verschiedener Formen von Kegelstümpfen [100]. Frequenzverdopplung an diesen Kegeln wurde auch von der Gruppe um Alfred Meixner gemessen, die Ergebnisse werden demnächst zusammen mit unseren veröffentlicht. Eine Arbeitsgruppe in Finnland hatte bereits Frequenzverdopplung an eigenen Nanokegelstrukturen beobachtet und diese auch mit einem z-polarisierten Fokus bestrahlt [101, 102]. Allerdings sind die verwendeten Kegel deutlich größer als die von uns untersuchten, und es wurden auch nicht Kegel verschiedener Größen untersucht.

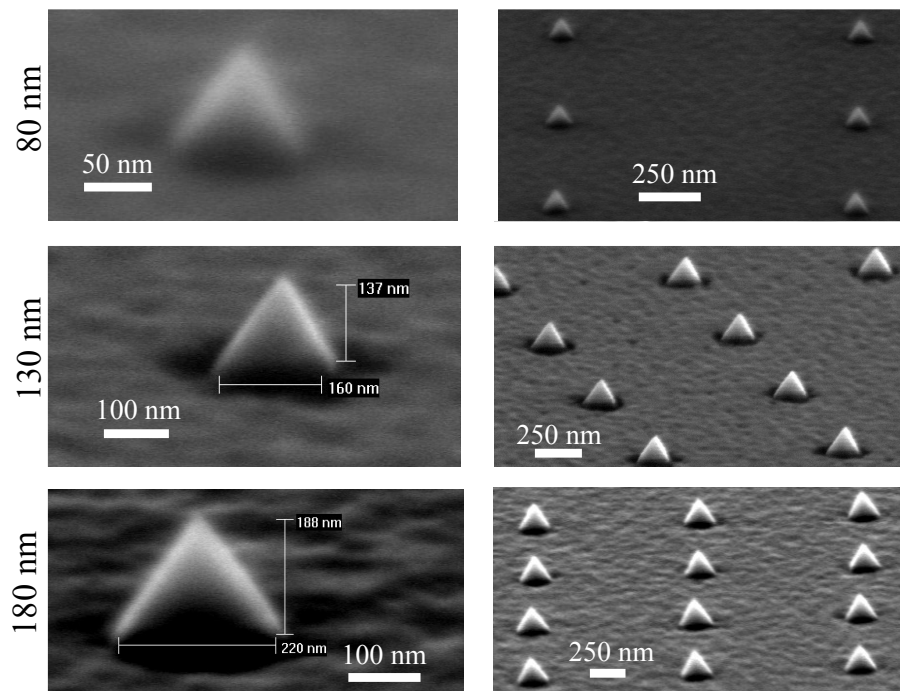


Abb. 4.13: REM-Aufnahmen von 80-nm-Kegeln (a), 130-nm-Kegeln (b) und 180-nm-Kegeln (c). Oben sind Gruppierungen von Kegeln zu sehen, unten einzelne Kegel.

Wir haben aufgrund der in Abb. 2.11 dargestellten Rechnungen Kegel mit Höhen

von 80 nm, 130 nm und 180 nm herstellen lassen. Diese Kegel sind in quadratischen Rastern mit Abständen von jeweils $2\ \mu\text{m}$ auf der Oberfläche von Deckgläsern mit einer 50 nm dicken ITO-Schicht angeordnet. Die Kegel stehen aufrecht auf dem Glas-ITO-Substrat und können dabei von unten durch das Deckglas mit dem Immersionsobjektiv bestrahlt werden. Dabei befinden sie sich an Luft, aber sie können auch mit Immersionsöl bedeckt werden.

Wir haben einerseits die üblichen Scans durchgeführt, bei denen die Probe horizontal gegen den Fokus bewegt wird, also senkrecht zur Strahlachse. Diese bezeichnen wir als xy -Scans. Als xz -Scans bezeichnen wir dagegen die Scans, bei denen die Probe in einer horizontalen (x) und in vertikaler Richtung (z) bewegt wird. Die Kegel wurden stets bei einer Leistung von 3 mW bestrahlt, und die Integrationszeit pro Abtastpunkt betrug bei unseren Scans 0,05 s.

Die Messungen an den 80-nm-Kegeln mit dem z -polarisierten Fokus sind in Abb. 4.14 dargestellt. Die xy -Scanbilder der 80-nm-Kegel erweisen sich überraschenderweise als ringförmig - und zwar sowohl bei der Frequenzverdopplung als auch bei der Zwei-Photonen-Photolumineszenz. Scans in der xz -Ebene, bei denen der Piezo in einer horizontalen und in vertikaler Richtung bewegt wird, zeigen eine Fortsetzung dieses Rings in einen Schlauch. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß xy -Scans bei unterschiedlichen z -Werten des z -Piezos Ringe ergeben, solange die Scanebene noch innerhalb des Schlauchs liegt.

Wie erklären sich diese Meßresultate? Zunächst muß darauf hingewiesen werden, daß die Maße des Kegels mit 80 nm eine Fläche von weniger als 2×2 Bildpunkten einnehmen. Das Bild zeigt also nicht einfach ein Abbild der Gestalt des Kegels, sondern es sagt etwas aus über die Feldverteilung des anregenden Fokus, durch den der Kegel beim Scan bewegt wird.

In Abb. 4.15 ist schematisch dargestellt, welche Felder auf den Kegel in den verschiedenen Bereichen des z -polarisierten Fokus einwirken. Im Zentrum des Fokus wird der Kegel parallel zur Kegelachse angeregt und es kommt zu Feldüberhöhungen und frequenzverdoppelten Polarisierungen an der Spitze. Bei horizontaler Anregung treten die Feldüberhöhungen an der Unterkante des Kegels auf. Diese Unterkante haben wir in unseren Rechnungen im 2. Kapitel nicht berücksichtigt: In den MMP-Rechnungen wurde die Unterkante mit einem großen Radius versehen, um in den Rechnungen allzu hohe Feldgradienten zu vermeiden, da diese einen höheren Rechenaufwand darstellen.

Außerdem ist der Rand eines idealen Kegels zentrosymmetrisch, d.h., nach den Ausführungen in Abschnitt 2.3 kann eine wie in Abb. 4.15 (b) angeregte Frequenzverdopplung nur zu Quadrupolstrahlung führen. Dennoch weist die in den Scans

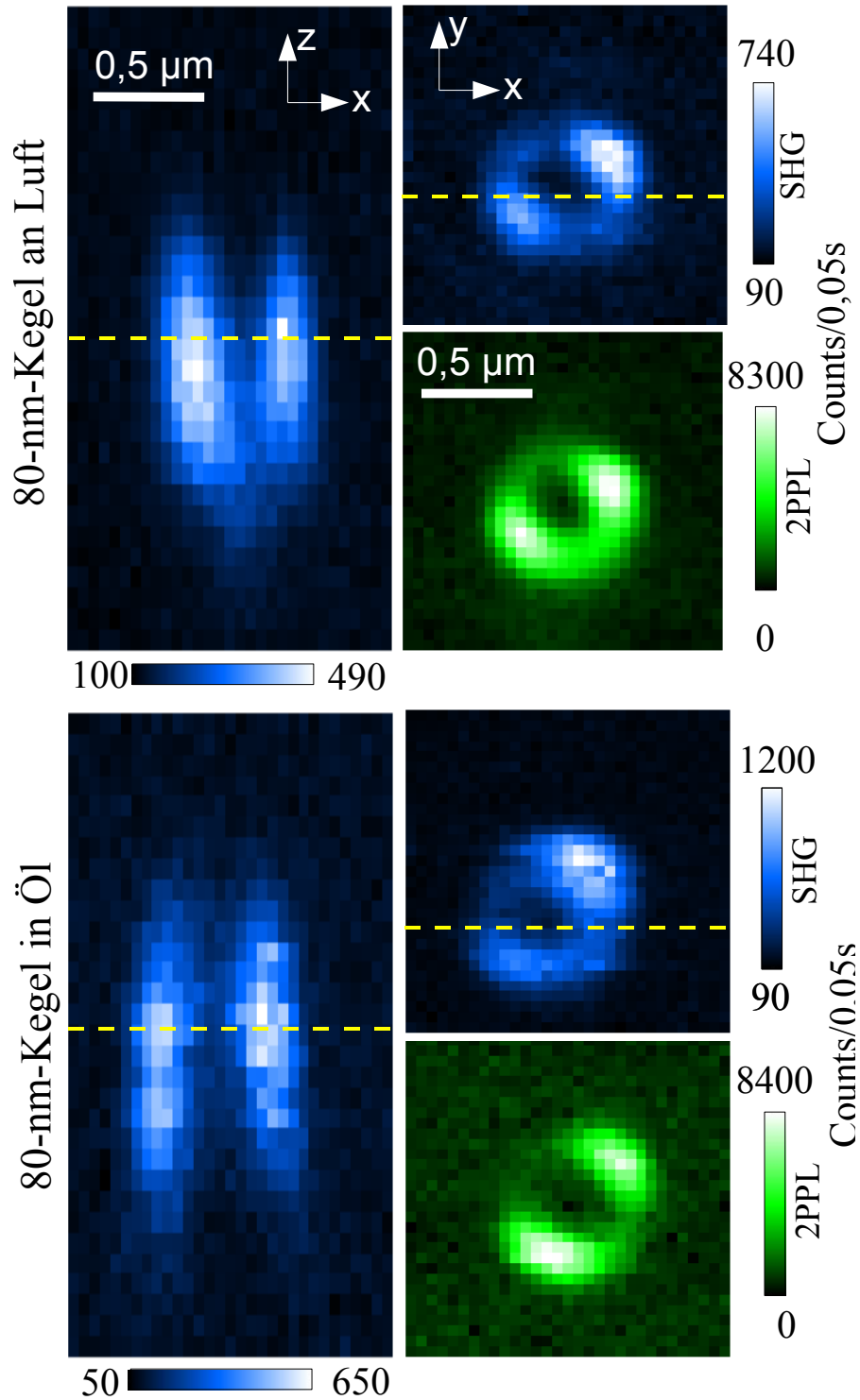


Abb. 4.14: Messungen an 80-nm-Kegeln im z -polarisierten Fokus. Die Scans in der xy -Ebene zeigen Ringe, und zwar sowohl in der zweiten Harmonischen (SHG, blau) als auch in der 2-Photonen-Photolumineszenz (2PPL, grün). Neben den Scans in der horizontalen Ebene wurden auch xz -Scans in der vertikalen Ebene durchgeführt (durch xz -Achsenkreuz gekennzeichnet), welche den xy -Scanbereich entlang der gestrichelten gelben Linie schneiden. Hier sieht man, daß der Ring in drei Dimensionen die Form eines Schlauchs aufweist.

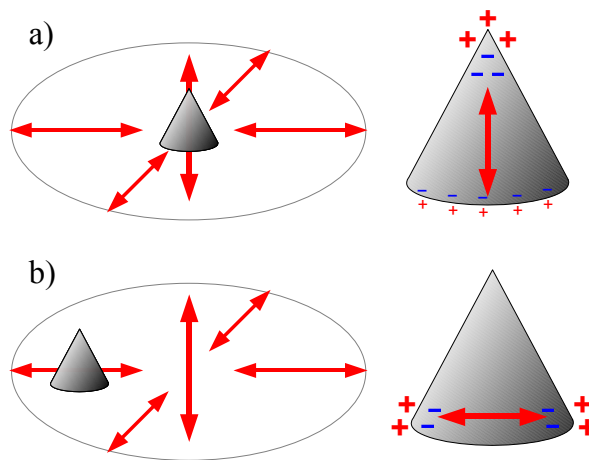


Abb. 4.15: Schematische Darstellung der Anregung eines Kegels in der Mitte (a) und am Rand (b) des z-polarisierten Fokus. Dargestellt sind die Richtung des anregenden Feldes und die durch Feldüberhöhung hervorgerufenen frequenzverdoppelten Polarisierungen.

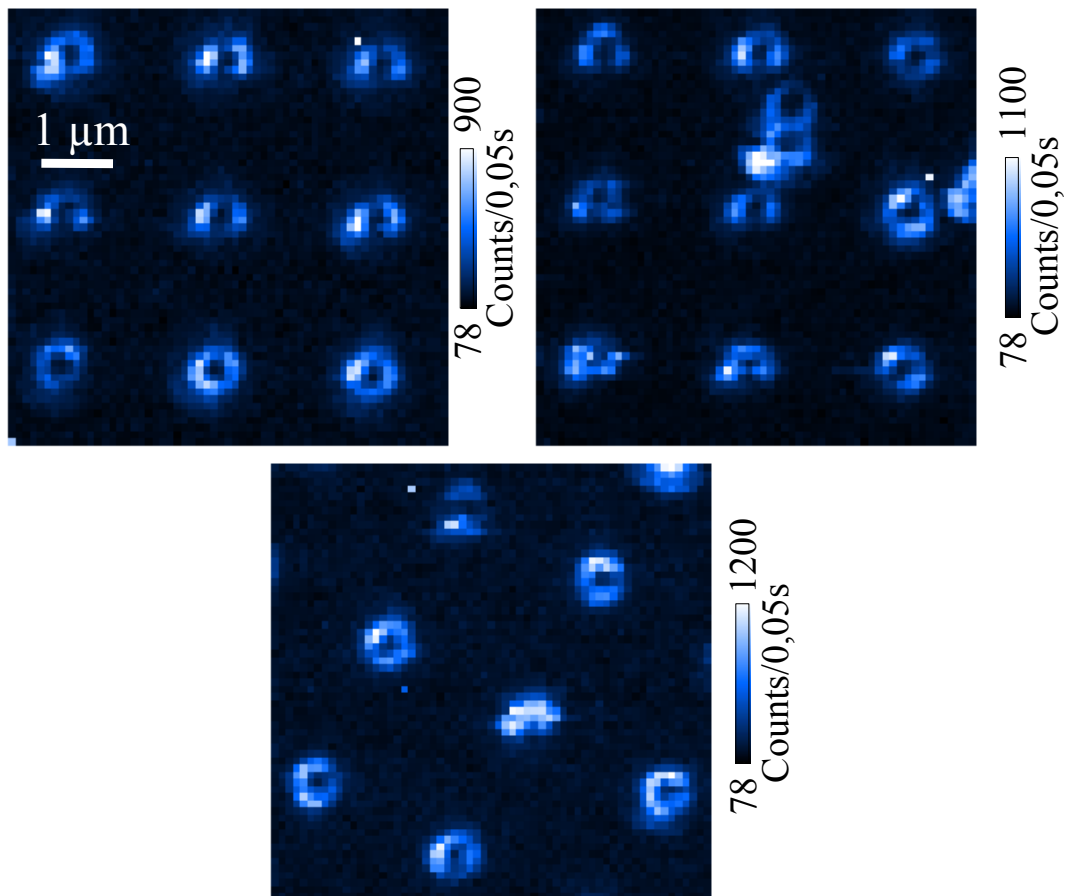


Abb. 4.16: Scans der Frequenzverdopplung von mehreren 80-nm-Kegeln in Öl. Beim mittleren Scan ist die Probe gedreht. Die Signalmaxima auf den Ringen sind nicht überall an der gleichen Stelle der Ringe.

sichtbare ringförmige Struktur darauf hin, daß die horizontal angeregte Unterkante den wesentlichen Anteil der Frequenzverdopplung liefert. Bei den realen Nanokegeln ist nun die untere Kegelkante, bedingt durch die Herstellung, wesentlich schärfer als die Kegelspitze⁵. Während letztere Krümmungsradien von mehreren Nanometern aufweist, liegen die Krümmungsradien der Unterkante wahrscheinlich bei 1 nm oder darunter, weil die Unterkante auf dem Substrat aufliegt und durch Abfräsen einer Goldschicht durch einen Ionenstrahl entstanden ist (siehe Anhang C.2). Die dadurch bedingten Feldüberhöhungen könnten dazu führen, daß die Quadrupolstrahlung vom Kegelrand stärker ist als die Dipolstrahlung von der Kegelspitze.

Zuletzt muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Ringe keine regelmäßige Form haben, sondern daß meistens zwei gegenüberliegende Maxima (Ausbuchtungen) auftreten. In Abb. 4.16 sind drei repräsentative Scans mehrerer Kegel unter Immersionsöl zu sehen, welche in der Regel keine gleichmäßig ausgeformten Ringe darstellen, sondern Maxima aufweisen. Da diese Maxima auch nicht bei allen Ringen an der gleichen Stelle liegen, sind diese Anisotropien offenbar eine Eigenschaft der Kegel und nicht des anregenden Fokus. An den unterschiedlichen Stellen auf einer Ringlinie zeigt die anregende horizontale Feldkomponente in unterschiedliche Richtungen, und Anisotropien in der Gestalt des Kegelbodens führen zu unterschiedlichen Stärken des frequenzverdoppelten Signals.

4.3.2 Messungen an 130 nm und 180 nm großen Kegeln

Die Messungen an den nächstgrößeren Kegeln mit einer Höhe von 130 nm sind in Abb. 4.17 dargestellt. Bei den Messungen an Luft sieht man nach wie vor einen Ring. Die Signalstärke ist bei der Frequenzverdopplung allerdings um eine Größenordnung höher als bei den 80-nm-Kegeln.

Die Messungen unter Immersionsöl ergeben keinen Ring mehr, sondern einen breiten Fleck, der aber ähnlich groß ist wie die Ringe. Dieses Muster kann nicht eindeutig auf die Strahlung von Spitze oder Bodenkante des Kegels zurückgeführt werden, auch wenn das Maximum der 2PPL in der Mitte des Flecks auf Strahlung von der Kegelspitze hindeuten könnte. Ein Vergleich mit einer Messung in einem azimutalen Fokus (siehe weiter unten) wird mehr Aufschluß geben. Daß diese Muster nicht individuell von Kegel zu Kegel variieren, sondern sich bei Messungen mehrerer Kegel gleichen, wird auch weiter unten dargestellt werden.

An den 180 nm großen Kegeln (Abb. 4.18) sieht man an Luft keinen Ring mehr, sondern eine Struktur ähnlich einem vierblättrigen Kleeblatt, wobei das obere und

⁵ Aufgrund der großen Schärfe der Kante würde eine realistische MMP-Berechnung der Kegelunterseite extrem aufwendig werden. Außerdem ist der genaue Krümmungsradius nicht bekannt.

untere Maximum aber wesentlich stärker sind als das linke und rechte Maximum. Wie der xz -Scan zeigt, setzt sich diese Struktur auch parallel zur z -Achse nach unten fort. So zeigen xy -Scans bei anderen z -Werten auch hier die gleiche Struktur. Auch wenn es nicht klar ringförmig ist, so scheint auch dieses Signal in den Randbereichen des Fokus erzeugt zu werden, da sich im Zentrum ein ausgeprägtes Minimum zeigt. Merkwürdigerweise ist aber kein 2PPL-Signal mehr meßbar. Dazu ist anzumerken, daß das 2PPL-Signal schon bei den 130-nm-Kegeln schwächer war als bei den 80-nm-Kegeln.

In Immersionsöl zeigt sich ein Signal, das eindeutig der Kegelspitze zugeordnet werden kann (siehe dazu weitere Messungen weiter unten). Das lokalisierte Signalmaximum in der Mitte, das sowohl in der Frequenzverdopplung als auch in der 2PPL zu sehen ist, setzt sich ebenfalls nach oben und nach unten fort, so daß anstelle eines „Schlauches“ eine „Linie“ zustandekommt. Um das Maximum sieht man im xy -Scan einen schwachen Halo, der dem vormaligen Ring entspricht. Das Signal von der Bodenkante scheint hier deutlich zurückzutreten. Allerdings ist die gemessene Frequenzverdopplung von der Spitze selbst um eine Größenordnung schwächer als das an Luft gemessene Signal von den 180-nm-Kegeln. Somit könnte auch an Luft ein ähnlich starkes Signal in der Mitte des Fokus erzeugt werden, das aber gegenüber den am Rande des Fokus erzeugten Signalen völlig zurücktritt.

Um diese starke Abnahme des Bodenkantensignals zu erklären, haben wir weitere MMP-Rechnungen analog zu Abb. 2.11 durchgeführt, wobei der von unten kommende, fokussierte Strahl diesmal linear polarisiert ist und Feldüberhöhungen am Kegelm Boden hervorruft (Abb. 4.19 (c)). Dafür wurde die Vektorkugelfunktion aus Anhang A.2, Abb. A.3 verwendet. Rechnungen werden an 80 nm, 130 nm und 180 nm hohen Kegeln durchgeführt, wobei für die Bodenkante einen konstanten Krümmungsradius von 6,5 nm angenommen wird⁶. Die Resultate sind in Abb. 4.19 dargestellt. Es zeigt sich dabei, daß die Feldüberhöhungen $|\mathbf{E}_{\max}|/E_0$ an der Bodenkante in einem Medium mit $n = 1$ mit wachsender Kegelgröße zunehmen, während sie bei $n = 1,5$ abnehmen. Besonders markant ist die Abnahme der Feldüberhöhung beim Übergang von den 130-nm-Kegeln zu den 180-nm-Kegeln. Die frequenzverdoppelte Strahlungsleistung wurde (analog zu Abb. 2.11) mit $|\mathbf{E}_{\max}/E_0|^4 h$ abgeschätzt, wobei h die Kegelhöhe darstellt (Abb. 4.19 (b)). Wir haben es mit einem (unabhängig von der Kegelgröße) konstantem Krümmungsradius der Bodenkante zu tun und wir befinden uns im quasistatischen Grenzfall. Deshalb skalieren Oberflächenintegrale über die Bodenkante, in denen über Feldgrößen wie $|\mathbf{E}_{\max}/E_0|^4$ integriert wird, mit der Größe der Kegel h (siehe auch Abb. 4.19 (d)). Die Wechselwirkung der frequenzverdoppelten Strahlung

⁶ In der Realität ist diese Kante natürlich schärfer. Hier geht es aber um die relativen *Änderungen* der Feldüberhöhungen bei unterschiedlichen Kegelgrößen

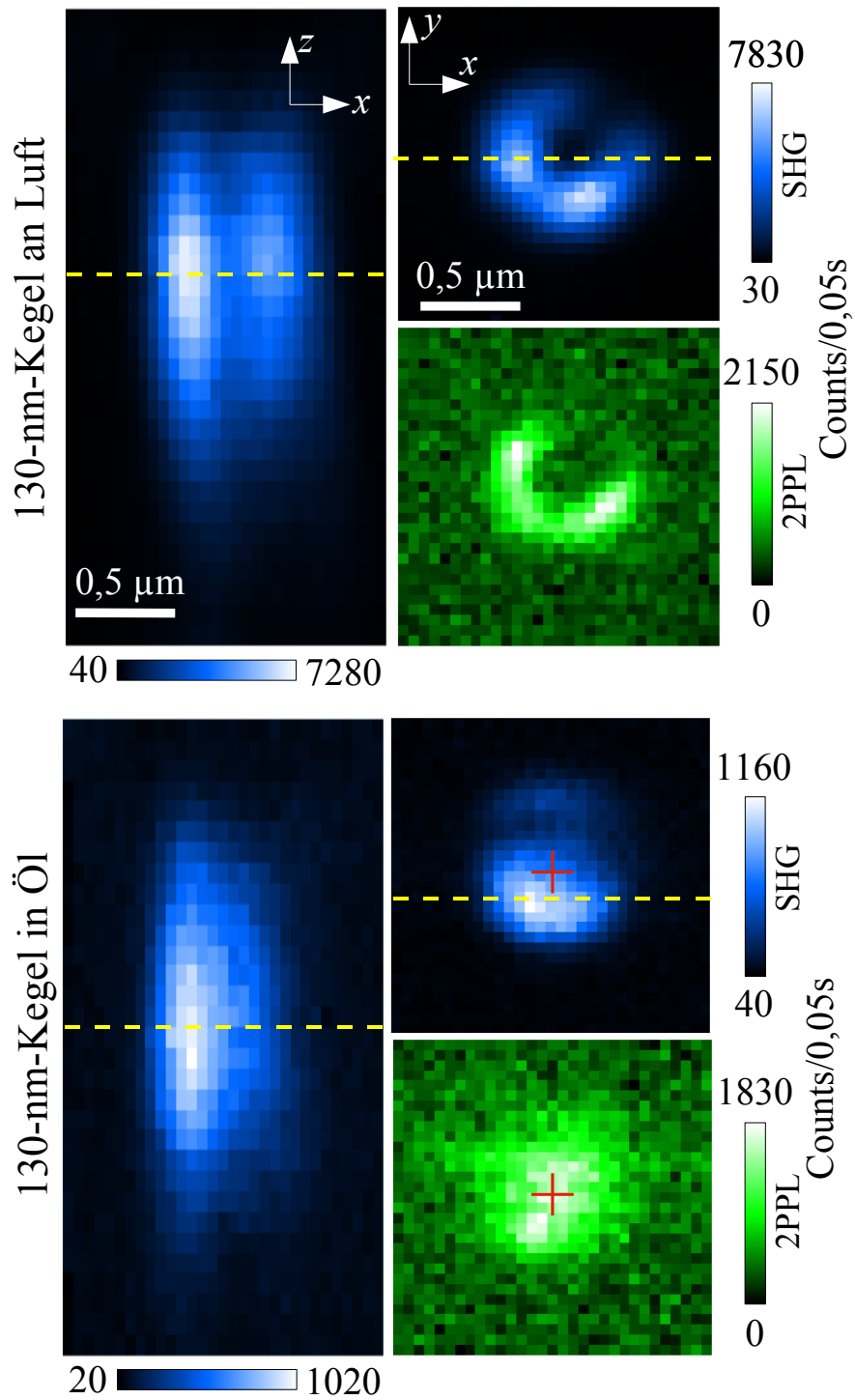


Abb. 4.17: *xy- und xz-Scans an den 130 nm hohen Kegeln. An Luft zeigt sich nach wie vor noch ein Ring. Die Messungen unter Immersionsöl zeigen dagegen keine Ringstruktur mehr, sondern einen breiten Fleck. Die 2PPL hat ein Maximum in der Mitte des Flecks (mit einem roten Kreuz markiert). Die Frequenzverdopplung (SHG) ist dagegen nicht in der Mitte des Flecks maximal, sondern am unteren Rand.*

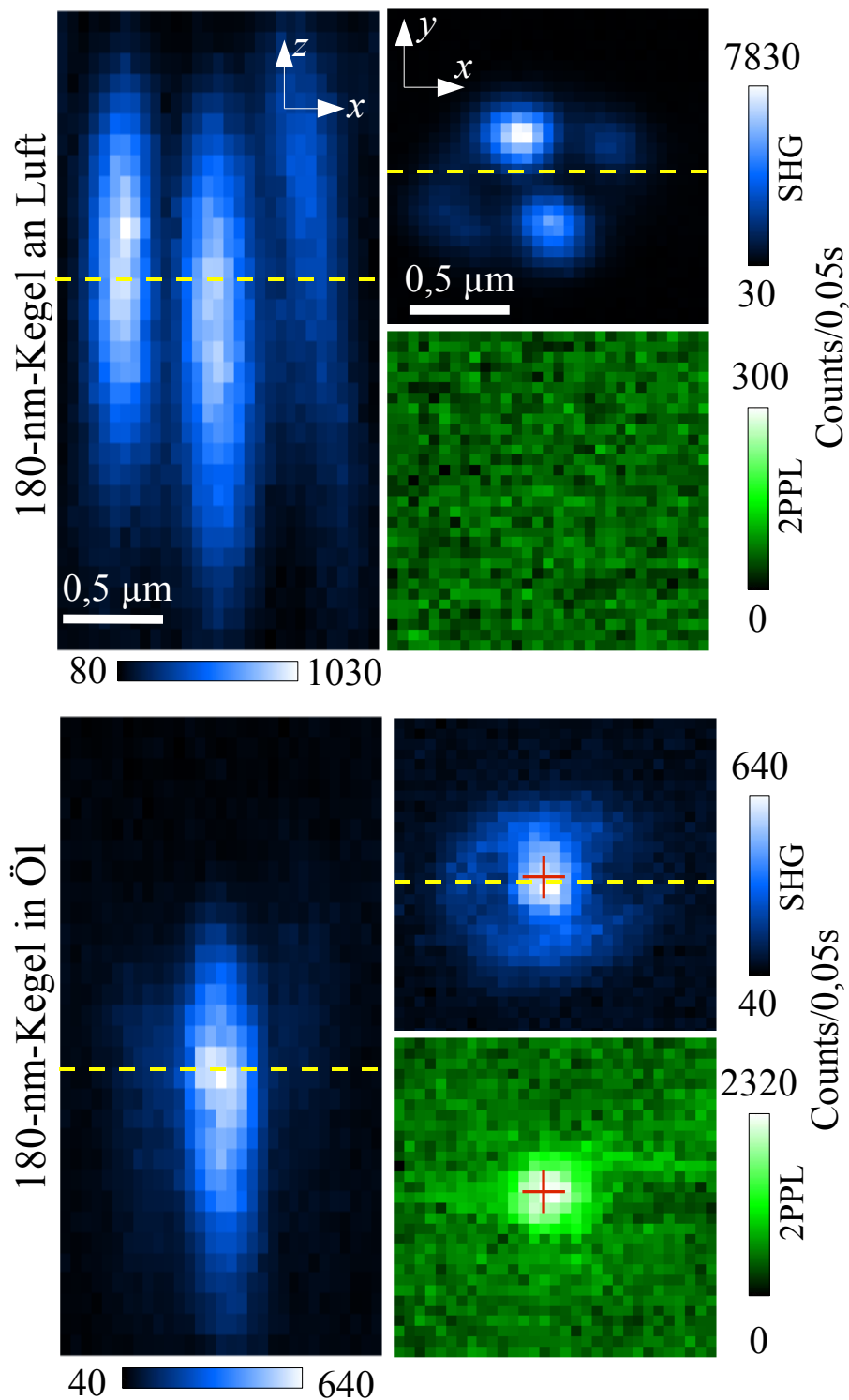


Abb. 4.18: *xy- und xz-Scans an den 180 nm hohen Kegeln. An Luft tritt anstelle des Ringes eine "vierblättrige" Struktur aus zwei starken und zwei schwächeren Maxima auf. Der xz-Scan, der den xy-Scan entlang der gelben Linie schneidet, durchläuft einen Teil der Struktur, wo das Signal relativ schwach ist. Im xz-Scan sind Signalstärken deswegen um eine Größenordnung schwächer, aber es zeigen sich zur z-Achse parallele Linien. Überraschenderweise tritt hier kein meßbares 2PPL-Signal auf. Unter Immersionsöl tritt ein einzelnes klar definiertes Signalmaximum auf, das sich im xz-Scan nach oben und unten fortsetzt.*

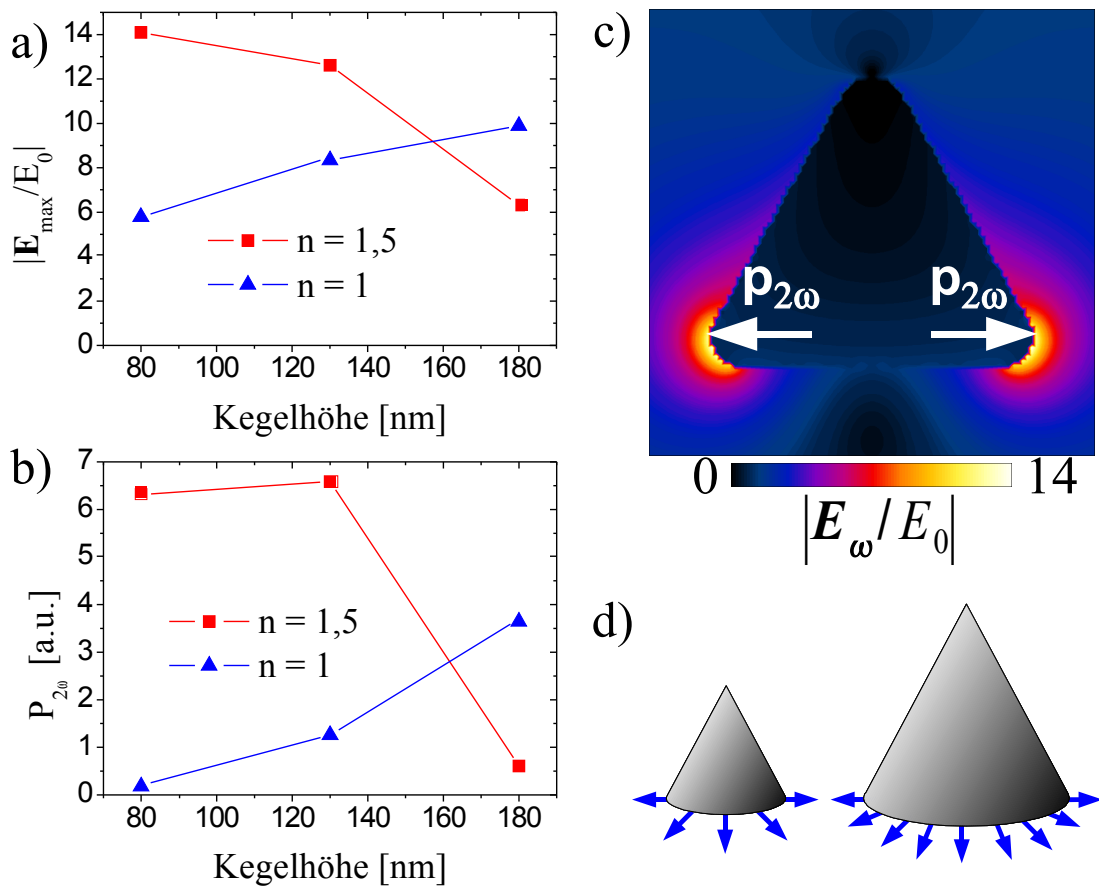


Abb. 4.19: (a) Feldüberhöhung $|\mathbf{E}_{\max}|/E_0$ am Kegelboden (Krümmungsradius der Boden­kante 6,5 nm) für Kegel verschiedener Höhe und in Medien mit $n = 1$ und $n = 1,5$, die von einem linear polarisierten fokussierten Strahl (Anhang A.2) angeregt werden. (b) Die durch $|\mathbf{E}_{\max}/E_0|^4 r$ abgeschätzte frequenzverdoppelte Strahlungsleistung bei diesen Kegeln. (c) Darstellung der Feldverteilung beim 80-nm-Kegel in Öl. (d) Die Länge der Boden­kante, auf der die nichtlinearen Polarisationen verteilt sind, skaliert mit der Größe des Kegels. Bei konstanten frequenzverdoppelten Polarisierungen skaliert damit das Gesamtsignal mit der Kegelgröße.

mit dem Kegel selber, welche die Quanteneffizienz der Abstrahlung bestimmt, wurde im Gegensatz zu Abb. 2.11 hier nicht berücksichtigt.

Diese Rechnungen bestätigen ganz klar das starke Zurücktreten des Bodenkantensignals bei den 180 nm hohen Kegeln in Immersionsöl. Dagegen bestätigen die Rechnungen in Abb. 2.11, daß in Immersionsöl das Signal von der Spitze bei den kleinsten Kegeln viel schwächer ist als bei den größeren Kegeln, während es bei den 130-nm- und den 180-nm-Kegeln in der gleichen Größenordnung liegt. Auch dies stimmt mit den Messungen im Immersionsöl überein, wo bei den 130-nm- und den 180-nm-Kegeln ein Signal von der Spitze zu sehen war, bei den 80-nm-Kegeln aber nicht. In Luft dagegen wurde stets ein dominantes Bodenkantensignal gemessen, welches durchaus ein schwächeres Spitzensignal überdecken konnte. Dieses war bei den 80-nm-Kegeln aber keineswegs soviel schwächer als bei den größeren Kegeln, wie dies Abb. 4.19 (a) nahelegt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Kegel bei den Messungen an Luft immer noch mit der Unterseite auf einer Glasoberfläche standen, was bei unserer Rechnung nicht berücksichtigt wurde. Man könnte vermuten, daß dieser reale Fall zwischen den Fällen $n = 1$ und $n = 1,5$ liegt und dadurch bei keinem Kegel das Bodenkantensignal deutlich schwächer wird⁷.

Das Verschwinden des 2PPL-Signals bei den 180-nm-Kegeln an Luft bleibt bei alledem noch rätselhaft, da es nicht mit dem Verhalten der zweiten Harmonischen übereinstimmt. Allerdings zeigt auch schon der Vergleich der nichtlinearen Spektren von einem 130-nm-Kegels sowie von Fischer-Pattern (Abb. 4.1), daß Frequenzverdopplung und 2PPL nicht bei allen Nanostrukturen im gleichen Verhältnis stehen. Auch bei den 150-nm-Goldpartikeln in Abb. 4.2 und 4.3 zeigten nicht alle Partikel, die im SHG-Bild zu sehen waren, auch ein 2PPL-Signal. Naiverweise müßte man annehmen, daß bei metallischen Nanopartikeln beide nichtlinearen Prozesse stark sein müssen, wenn einer von beiden stark ist, doch offensichtlich liegen hier Phänomene vor, welche theoretisch und experimentell noch grundsätzlicher und eingehender untersucht werden müßten.

Neben diesen Rechnungen haben wir an den Kegeln in Öl Weißlichtspektren aufgenommen, wobei das Weißlicht mit einem Immersionsobjektiv mit $N.A. = 1,45$ auf die Kegel eingestrahlt wurde. Abb. 4.20 zeigt die Rückstreuungsspektren der drei Kegelsorten. Die spektralen Maxima liegen bei ca. 800 nm, die Rückstreuung wird für die 130-nm-Kegel etwas größer als für die 80-nm-Kegel und verschiebt sich bei den 180-nm-Kegeln etwas weiter ins Rote. Obwohl von einer Anregung auch der Bodenkante auszugehen ist, liefert das Verhalten dieser Spektren keine Erklärung

⁷ Aus den in Anhang B genannten Gründen wurden aber dennoch keine Rechnungen unter Berücksichtigung der Grenzfläche durchgeführt.

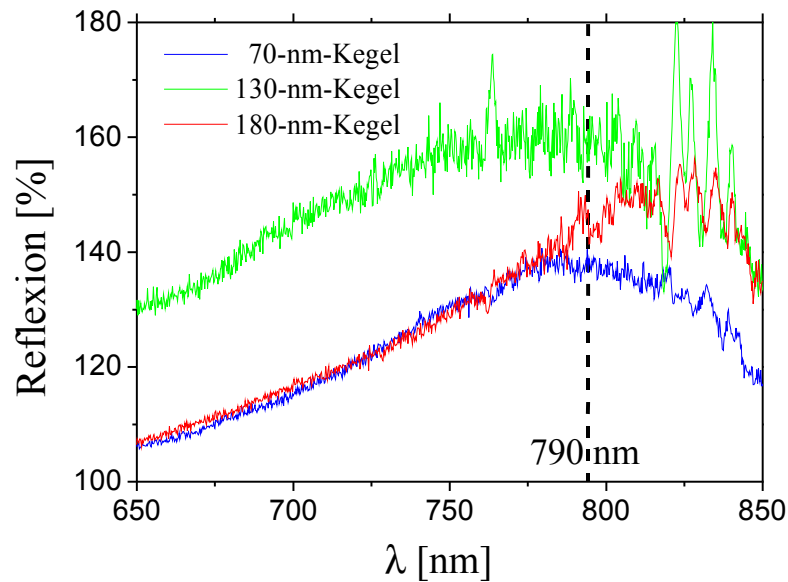


Abb. 4.20: Rückstreuenspektren verschiedener Kegel in Immersionsöl unter Bestrahlung mit Weißlicht. Die Kegel wurden von unten durch ein Objektiv mit einer Apertur von 1.4 bestrahlt und das rückgestreute Licht aufgenommen. Die Anregungswellenlänge des Lasers ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

für das Verhalten des frequenzverdoppelten Bodenkantensignals. Allerdings verhält sich die Rückstreuung bei 800 nm ähnlich wie die in Abb. 2.11 berechnete Spitzenfeldüberhöhung: bei 80-nm-Kegeln am kleinsten, bei 130-nm-Kegeln maximal, bei den 180-nm-Kegeln wieder etwas kleiner. Da das Weißlicht mit einer hohen Apertur von 1.45 auf die Kegel fokussiert wird (Einfallswinkel von bis zu 70° zur optischen Achse und der Kegelachse), ist von einer starken Anregung der Kegel parallel zur Kegelachse auszugehen.

4.3.3 Zu den Anisotropien in den Scanbildern der Kegel

Um zu sehen, ob die Strukturen, welche an Luft gemessen wurden, von Anisotropien in den Kegeln herrühren, wurde die Probe verschiedene Male vermessen und dabei um 35° bzw. um 45° gedreht (Abb. 4.21). Das Ergebnis der Drehung der Probe führt auch zu einer entsprechenden Drehung der Kleeblattstruktur. Die Kleeblattstruktur muß also in der Anisotropie des Kegelbodens begründet liegen, worauf wir weiter unten zurückkommen werden. Die Scans mit mehreren Kegeln zeigen zudem, daß sich die Kleeblattstruktur bei den verschiedenen Kegeln regelmäßig wiederholt.

Abb. 4.22 zeigt Frequenzverdopplungsscans, welche von jedem Kegeltyp mehrere Exemplare zeigt (an Luft und in Öl). Diese Scans zeigen ebenfalls, daß die in den letzten Abbildungen dargestellten Muster ihre Form bei unterschiedlichen Kegeln beibehalten und somit keine Einzelfälle sind.

Bei dieser Gelegenheit haben wir die 80-nm-Kegel und die 180-nm-Kegel auch mit der Spitze nach unten vermessen (d.h., das Glassubstrat mit den Kegeln wurde gewendet und mit den Kegeln nach unten ins Immersionsöl eingetaucht). Auch in diesem Fall wurde bei 80-nm-Kegeln eine ringähnliche und bei 180-nm-Kegel ein scharfes einzelnes Maximum gemessen. Das gemessene frequenzverdoppelte Licht wird von den Kegeln sowohl nach unten (Richtung Unterseite) als auch nach oben (Richtung Spitze) abgestrahlt. Obwohl laut Abb. 2.12 die Abstrahlcharakteristik des Spitzensignals eines 180-nm-Kegels überwiegend nach unten ausgerichtet ist, gelangt immer noch frequenzverdoppeltes Licht in den oberen Halbraum und kann bei umgedrehten Kegeln durch das hochaperturige Objektiv gemessen werden.

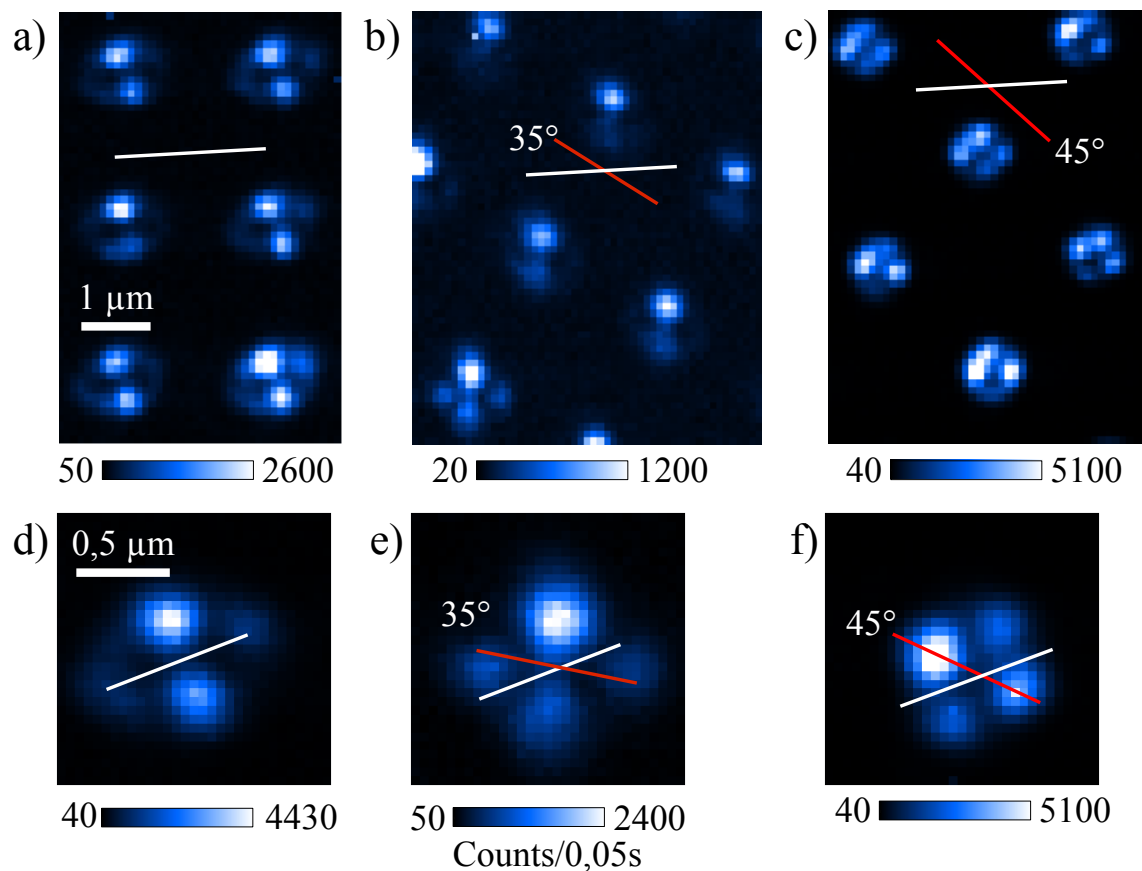


Abb. 4.21: Scans der Frequenzverdopplung an den 180-nm-Kegeln, wobei die Probe um 35° ((b) und (e)) bzw. um 45° ((c) und (f)) gedreht wurde. Gezeigt werden jeweils ein Bereich mit mehreren Kegeln (a-c) und ein einzelner Kegel (d-f). Die Orientierung der Probe in (a) und (d) wird durch einen weißen Strich gekennzeichnet, während die Probenorientierungen in den anderen Scans durch einen roten Strich markiert werden.

Wenn wir in der Betrachtung der Anisotropien fortfahren, so sieht man bei den 130-nm-Kegeln auch hier eine Abweichung des Musters von einer idealen Ringform (eine besonders hohe Zählrate an der unteren Seite der Muster) und bei den 180-

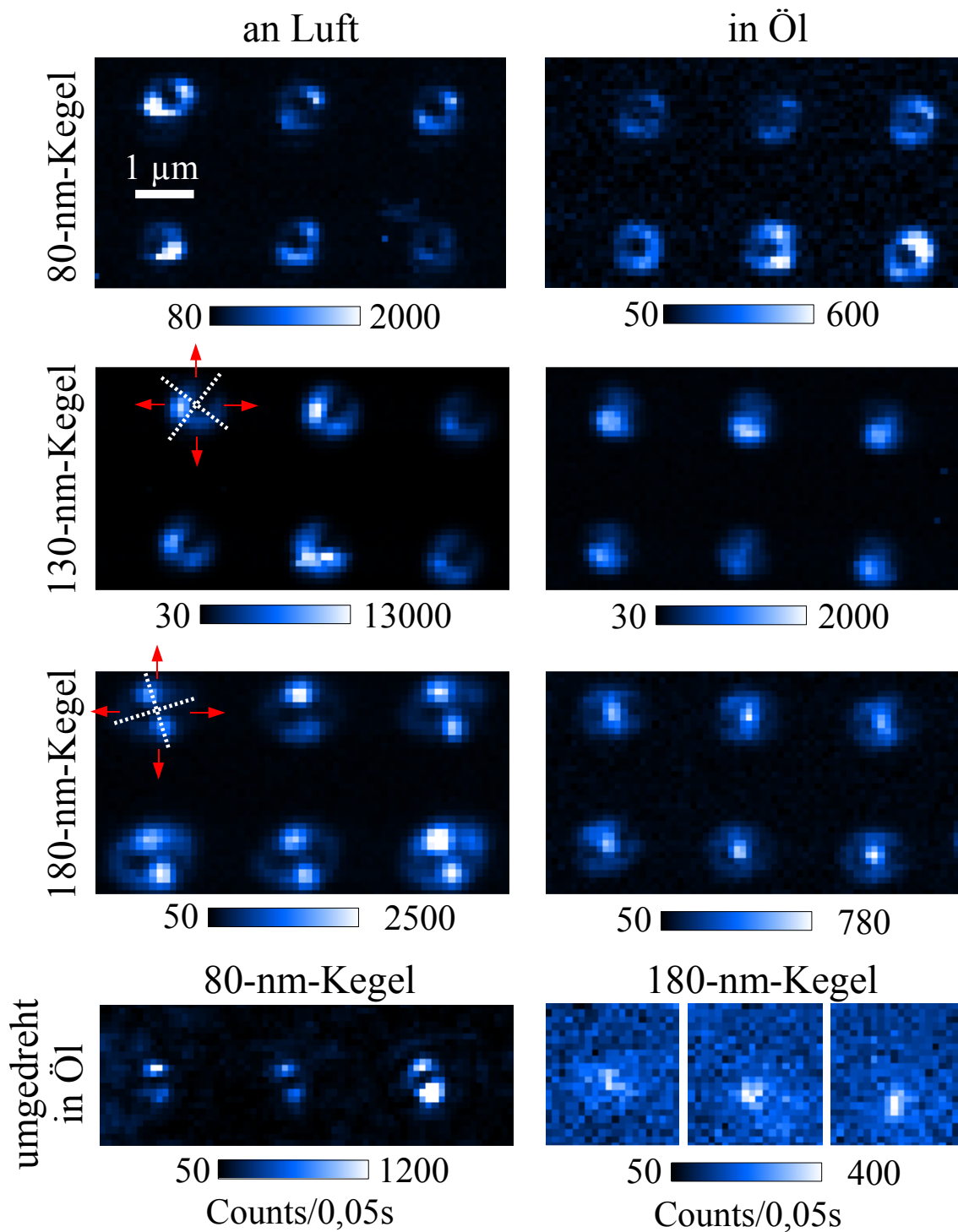


Abb. 4.22: Scans der zweiten Harmonischen von jeweils sechs benachbarten Kegeln der Größen 80 nm, 130 nm und 180 nm an Luft und unter Öl. Bei den an Luft durchgeführten Scans der 130-nm- und der 180-nm-Kegel sind die Symmetrieachsen der Strukturen mit weißen gestrichelten Linien markiert (vgl. die Symmetrieachsen in Abb. 4.23). Die roten Pfeile kennzeichnen die Richtungen der radialen elektrischen Felder im anregenden Fokus, durch den das Partikel beim Scan bewegt wird. Die 80-nm- und die 180-nm-Kegel wurden außerdem mit der Kegelspitze nach unten aufgenommen (letzte Zeile).

nm-Kegeln an Luft sehen wir erneut die Kleeblattstruktur.

Da Anisotropien in der Gestalt der Kegelunterkante dafür verantwortlich sein können, haben wir die Kegel im REM von oben betrachtet (Abb. 4.23). Man sieht, daß die Grundrisse der 130-nm- und der 180-nm-Kegel von einer Kreisform abweichen. Diese Abweichungen sind aber nicht von Kegel zu Kegel zufällig verteilt, sondern sind bei allen Kegeln ähnlich. Die Nierenform der Grundrisse der 130-nm-Kegel ist wahrscheinlich für die Anisotropien in den Scans verantwortlich. Ebenso sind die Grundrisse der 180-nm-Kegel nicht ideal rund, sondern zeigen eine leicht unsymmetrische Ovalform. Diese Formen sind, bedingt durch den Herstellungsprozeß, bei allen Kegeln auf einer Probe ähnlich.

Sowohl bei den Mustern in den Frequenzverdopplungs-Scans als auch bei der Form der Bodenkante in den REM-Bildern kann man bei den 130-nm-Kegeln und den 180-nm-Kegeln Symmetriachsen ausmachen, die bei allen Kegeln einer Probe ungefähr die gleiche Ausrichtung haben (vgl. Abb. 4.22 und 4.23). Für beide Kegeltypen zeigt sich dabei, daß die Symmetriachsen in den REM-Aufnahmen und die Symmetriachsen in den SHG-Scanmustern auffallend deckungsgleich sind. Dies weist deutlich darauf hin, daß die Form des Kegelbodens für die Form der Scanbilder verantwortlich sein muß.

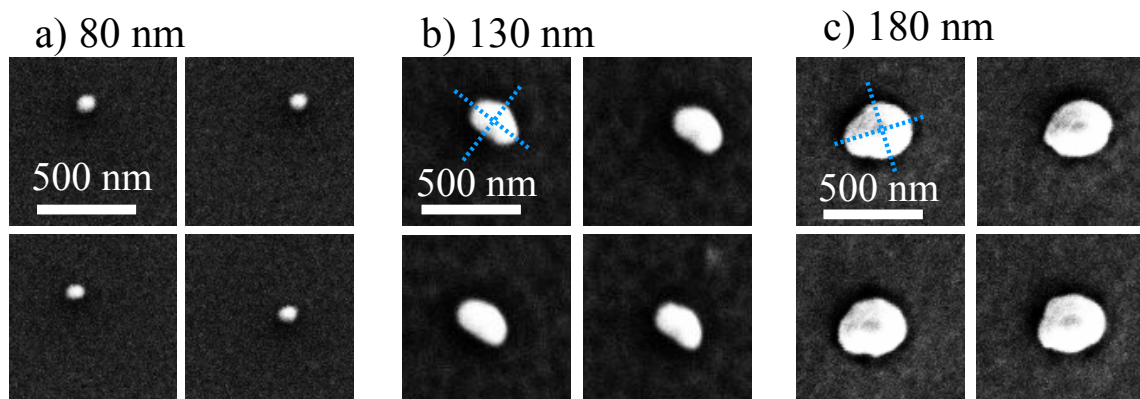


Abb. 4.23: REM-Aufnahmen von (a) 80 nm, (b) 130 nm und (c) 180 nm hohen Kegeln in Draufsicht. Bei den 130-nm- und den 180-nm-Kegeln sind die Grundrisse nicht ideal kreisförmig, aber die Deformationen sind bei allen Kegeln des gleichen Typs ähnlich. Die Symmetriachsen dieser Deformationen sind an je einem der Kegel durch hellblaue gestrichelte Linien markiert (vgl. die Symmetriachsen in Abb. 4.22).

Wie oben gesagt wurde, entspricht der Ring in den Scanmustern der Feldverteilung der radialen Feldkomponente des Fokus. Die Anisotropien in der Bodenkante wirken sich deshalb auf die Form der Scanmuster aus, weil das radial elektrische Feld \mathbf{E}_{xy} , welches die Bodenkante anregt, in verschiedenen Teilen des radial polarisierten Fokus in verschiedene Richtungen zeigt (siehe die roten Pfeile in Abb. 4.22). Bei den

130-nm-Kegeln an Luft ist das SHG-Signal an der Stelle des Rings am stärksten, wo diese anregenden Feldlinien mit der Längsachse der in den REM-Aufnahmen zu sehenden Nierenform zusammenfallen (siehe dazu auch Abb. 4.25 weiter unten). In Längsachse weist die Nierenform an Luft offenbar eine starke Resonanz auf. In Immersionsöl dagegen scheint die Längsachse bei 790 nm nur schwach resonant zu sein, da die Scans in Öl keine Maxima zeigen, welche in die Längsrichtung zeigen. Bei den 180-nm-Kegeln ist die Abweichung der Bodenkante von der Kreisform weniger ausgeprägt als bei den 130-nm-Kegeln. Daß die Anisotropie in den Scanbildern (Kleeblattstruktur) dennoch so stark ausgeprägt ist, kann an der Größe der Kegel liegen. Diese sind nicht mehr so klein gegen λ_ω und $\lambda_{2\omega}$, so daß die Anisotropien durch Retardierungseffekte stärker ins Gewicht fallen könnten. Daß bereits geringe Abweichungen realer Goldnanostrukturen von ihrer idealen Gestalt (und Symmetrie) deutliche Auswirkungen auf die Frequenzverdopplung haben, ist jedenfalls schon aus anderen Untersuchungen bekannt [8, 9, 91].

4.3.4 Anregung der Kegel mit unterschiedlichen Moden

Die mit z -polarisiertem Fokus vermessenen Kegel haben wir zusätzlich einer linear und einer azimuthal polarisierten Mode angeregt. Bei der linearen Anregung wurde der Laserstrahl nach wie vor durch den Strahlengang A geschickt; nur die segmentierte $\lambda/2$ -Platte wurde herausgeklappt. Bei Anregung von 80-nm-Kegeln mit linearer Polarisation (Abb. 4.24) zeigt sich im SHG-Scan ein eindeutiges Maximum, und zwar dort, wo bei der z -polarisierten Anregung des gleichen Kegels das relative Minimum im Inneren des Rings auftaucht. Der xz -Scan des 80-nm-Kegels bei linearer Anregung zeigt die z -Ausdehnung des linear polarisierten Fokus. Diese Messungen sind ein weiterer Beweis dafür, daß eine meßbare Frequenzverdopplung auftritt, wenn das anregende elektrische Feld horizontal (parallel zum Kegelboden) ist. Bei linear polarisierter Anregung eines 180-nm-Kegels fällt das Maximum der Frequenzverdopplung an Luft mit der Mitte der Kleeblattstruktur bzw. unter Öl mit dem bei z -Polarisation auftretenden Maximum zusammen. Dies stützt die These, daß bei 180-nm-Kegeln in Öl ein Signal von der Spitze beobachtet wird. Denn beide Maxima liegen dann der Mitte des Fokus.

In der gleichen Weise haben wir die Messungen mit z -polarisiertem Fokus auch mit Messungen bei azimuthaler Polarisation verglichen (Abb. 4.25). An Luft zeigt sich bei den 130-nm-Kegeln in beiden Fällen ein Ring an der gleichen Stelle. Bei den 180-nm-Kegeln tritt bei azimuthaler Anregung ein Ring auf, dessen Minimum mit dem Minimum der bei radialer Anregung gemessenen Struktur zusammenfällt. Bei den 130-nm-Kegeln und den 180-nm-Kegeln fällt hier besonders auf, daß sich die Signalmaxima auf den Ringen beim Übergang von der radialen zur azimuthalen Anregung um 90° um das zentrale Minimum drehen. Dies liegt wiederum daran, daß bei

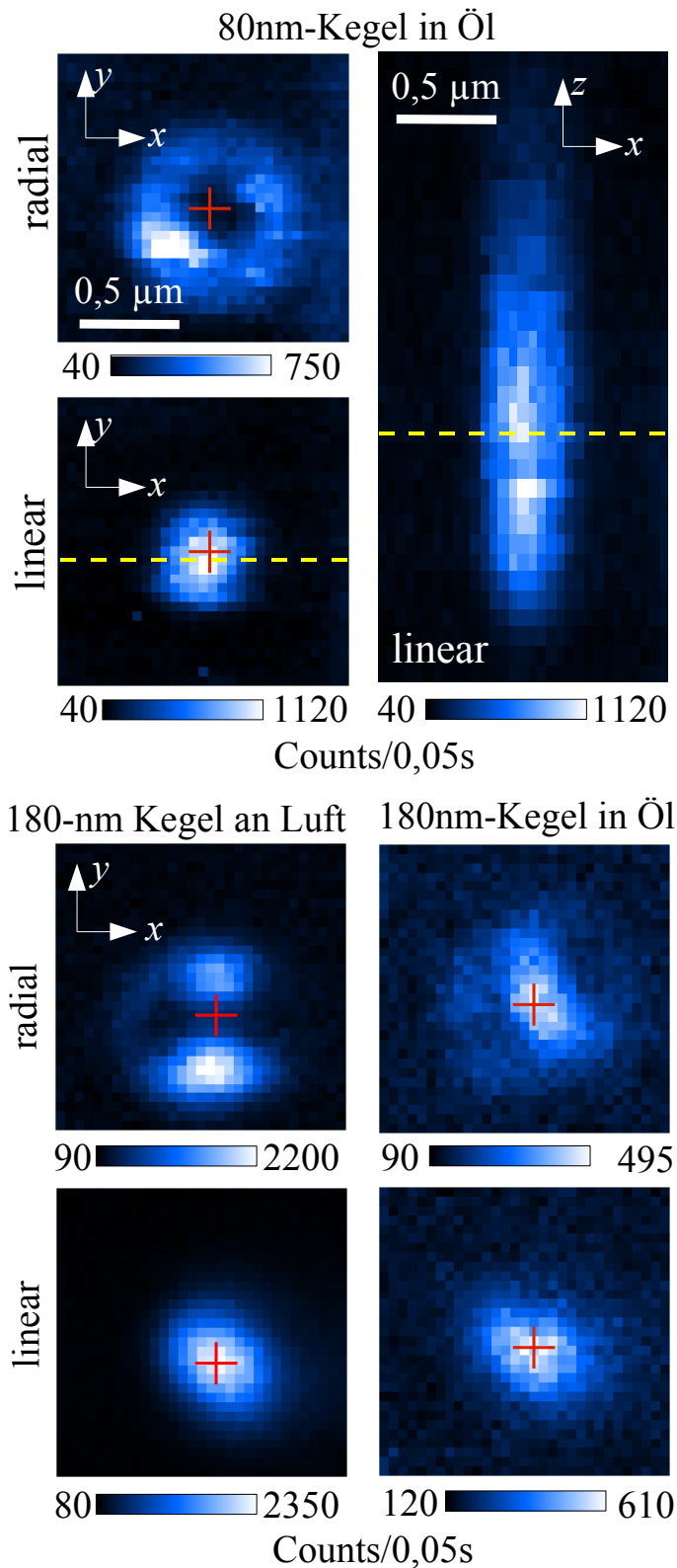


Abb. 4.24: Scans der Frequenzverdopplung an 80-nm-Kegeln in Öl, sowie von 180-nm-Kegeln an Luft und in Öl. Angeregt wird mit z -polarisierter und linear polarisierter Mode. Der xz -Scan bei den 80-nm-Kegeln ist dabei bei linear polarisierter Anregung durchgeführt worden. Die Kreuze markieren die Maximumstellen des SHG-Signals bei linear polarisierter Anregung, sie entsprechen also dem Mittelpunkt des Fokus.

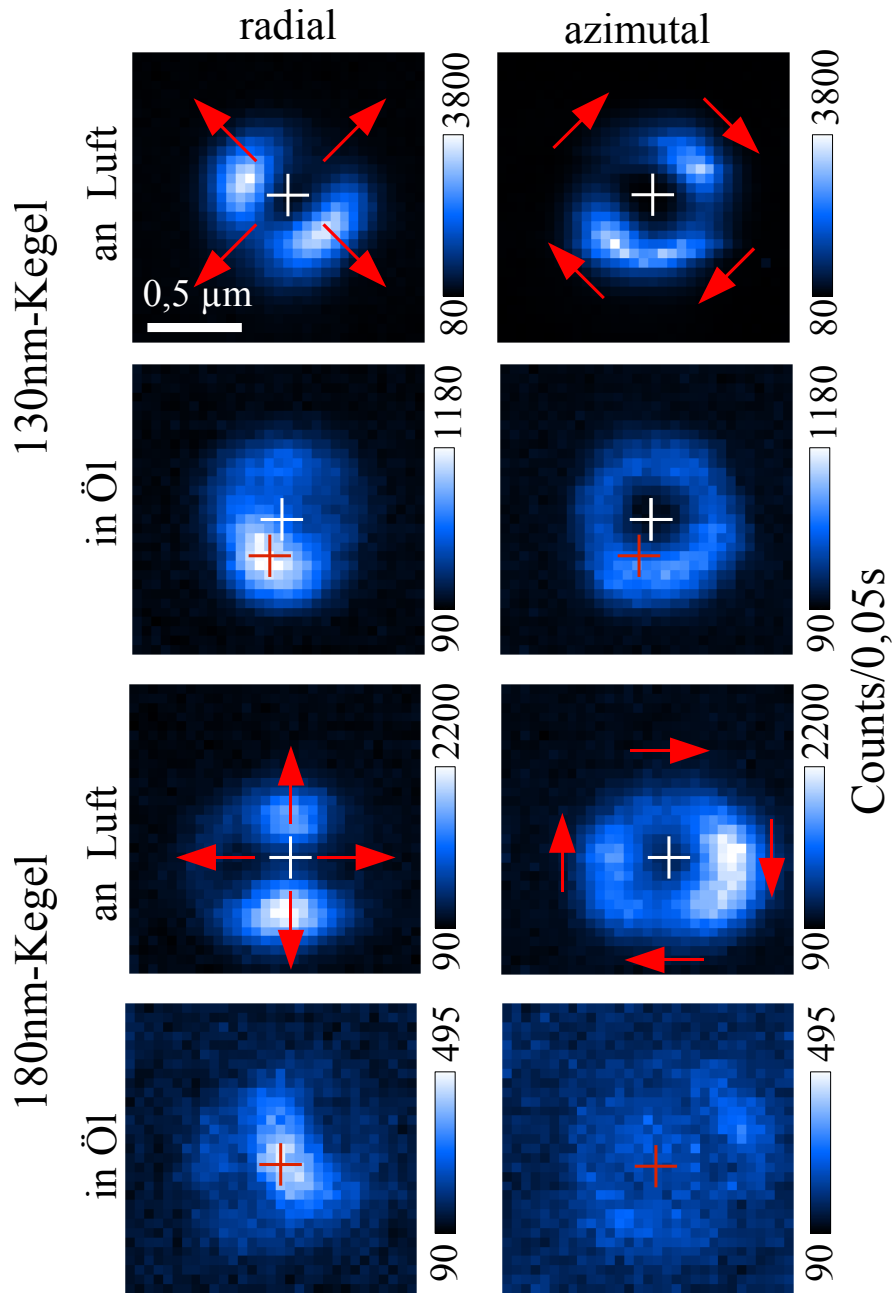


Abb. 4.25: SHG-Scans mit z -polarisierter und azimuthaler Anregung von 130-nm- und 180-nm-Kegeln an Luft und in Öl. Die Stellen, bei denen bei azimuthaler Anregung die Mittelpunkte der Ringe liegen, sind mit einem weißen Kreuz markiert. Bei den Messungen an Luft sind die Richtungen der zur Ebene der Kegel parallelen Feldlinien im Fokus angedeutet. Man sieht, daß die Maxima auf den Ringen in Bereichen des Fokus mit gleicher Richtung der Feldlinien auftreten und sich deswegen beim Übergang zur azimuthalen Anregung um 90° drehen. Bei den Messungen in Öl sind die Stellen der bei z -Polarisation auftretenden Maxima rot markiert.

den Messungen gewissermaßen die Feldverteilung im Fokus durch die Kegel abgetastet wird. Die zur Ebene der Kegel parallelen radialen Feldkomponenten \mathbf{E}_{xy} sind im azimuthalen Fokus und im radialen Fokus um jeweils 90° verschieden. Wenn die Feldkomponente \mathbf{E}_{xy} ein maximales SHG-Signal liefert, sobald sie den Kegelboden in einer bestimmten Richtung anregt, so tritt dieses maximale Signal an entsprechend unterschiedlichen Stellen im radialen und azimuthalen Fokus auf.

Bei 180-nm-Kegeln in Öl dagegen verschwindet das Signal von der Kegelspitze bei azimuthaler Polarisation vollständig, und es verbleibt nur ein schwache umgebender Halo. Bei azimuthaler Polarisation gibt es im Fokus nur horizontale elektrische Felder. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß bei z -Polarisation tatsächlich ein Signal von der (durch vertikal polarisierte Felder angeregten) Kegelspitze gemessen wird.

Bei den 130-nm-Kegeln in Öl sieht das anders aus. Anstelle des breiten Flecks zeigt sich ein Ring mit den gleichen Dimensionen. Das Feldmaximum an der Unterseite des bei radialer Anregung gemessenen Flecks fällt aber nicht mit der Mitte des Rings zusammen. Es entspricht eher einer Unregelmäßigkeit, wie sie bei den an Luft gemessenen Kegeln in den Ringmustern auftritt und ist keinem Signal aus der Mitte des Fokus zuzuordnen. In der Mitte des Flecks (weißes Kreuz) aber verschwindet das Signal nicht - im Gegensatz zum bei azimuthaler Anregung auftretenden Ring. Dies bestätigt, daß bei 130-nm-Kegeln in Öl das horizontal angeregte Signal vom Boden des Kegels noch dominant ist, aber auch schon ein Signal von der Spitze des Kegels zu sehen ist, welches das Loch in der Mitte des Rings ausfüllt.

4.3.5 Abschließende Untersuchungen

Nach diesen qualitativen Analysen vergleichen wir die Messungen mit der Gestalt der in Anhang A.2 gegebenen Feldverteilung eines z -polarisierten Fokus. Dieser Fokus entspricht auch den Parametern unseres Aufbaus, wie am Ende des Abschnitts 3.3 verdeutlicht wurde. Wie in Anhang A.2 erläutert wurde, beträgt die maximale Feldstärke von \mathbf{E}_{xy} ca. 65% der Feldstärke von E_z . Die Tatsache, daß stärkste an Kegelspitzen gemessene Signal deutlich schwächer ist als das stärkste an Bodenkanten gemessene Signal, ist also nicht auf das Verhältnis der Feldstärken zurückzuführen. In Abb. 4.26 vergleichen wir Querschnitte der in den Scans auftretenden Strukturen mit den vierten Potenzen der entsprechenden Feldstärken des theoretischen Fokus. Dabei vernachlässigen wir die räumliche Ausdehnung der Kegel im Fokus, da auch die größten Kegel klein gegenüber der anregenden Wellenlänge sind.

Beispielsweise kommt der Ring, der bei den kleinen Kegeln gemessen wird, durch eine Anregung der Kegelunterkante durch die horizontalen Feldstärken \mathbf{E}_{xy} zustande. In Abb. 4.26 (a) zeigen wir die Meßwerte entlang einer die Mitte des Rings passieren-

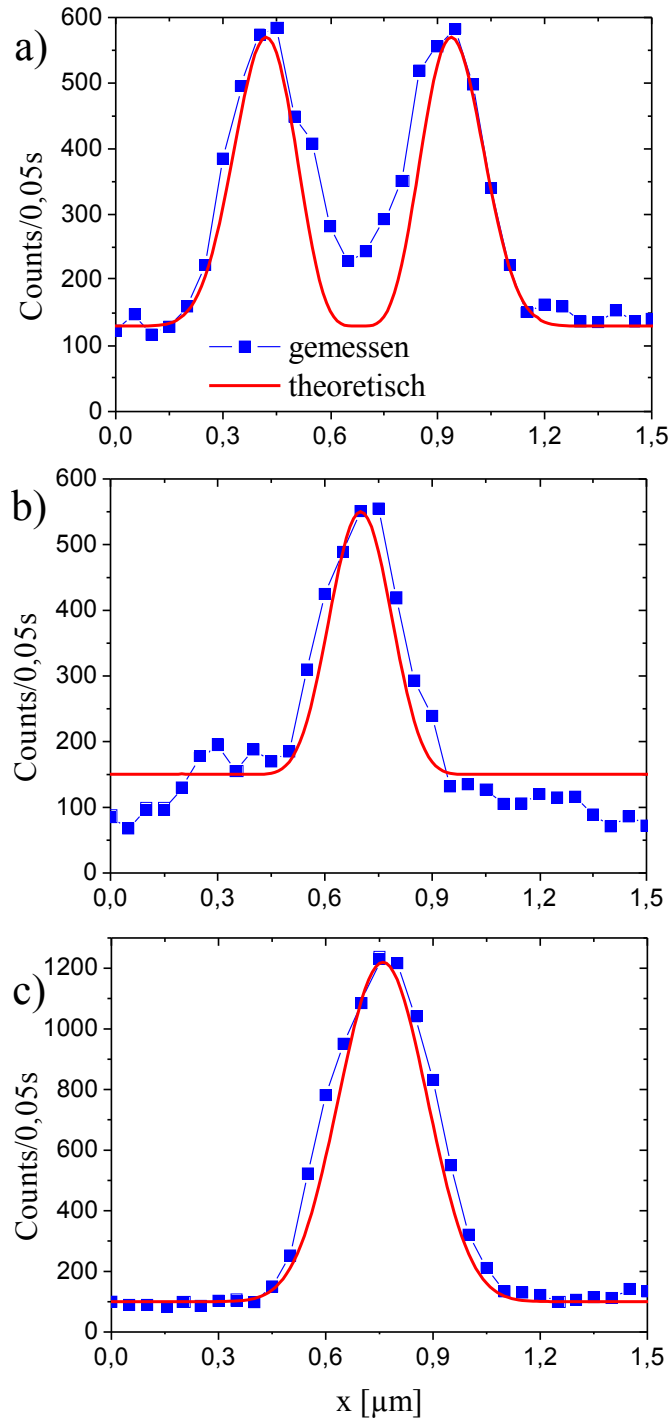


Abb. 4.26: Vergleich der Messungen der zweiten Harmonischen an Kegeln (blaue Kurven) mit dem theoretischen Modell des z -polarisierten Fokus aus Anhang A.2 (rote Kurven). (a) Querschnitt des SHG-Signals von einem 80-nm-Kegel in Öl (entnommen aus dem xz -Scan in Abb. 4.14) und der zeitliche Mittelwert von $|\mathbf{E}_{xy}|^4$. (b) Querschnitt des Signals von der Kegelspitze eines 180-nm-Kegels in Öl aus Abb. 4.18 (blau) und $|E_z|^4$ (rot). (c) Querschnitt des Signals von einem 80-nm-Kegel in Öl bei linearer Polarisation aus Abb. 4.24 (blau) und $|E_x|^4$ aus dem analogen Modell eines linear polarisierten Fokus (rot). Die theoretischen Werte wurden so skaliert, daß sie sich graphisch mit der Meßkurve decken.

den, in x -Richtung orientierten Linie, also den Querschnitt des Rings. Die Intensität der zweiten Harmonischen ist dann proportional zur vierten Potenz der anregenden Feldstärke. Die Funktion $a mbE_{xy}|^4 + c$ wurde an die Meßwerte angepaßt (wobei die Konstante c den Untergrund berücksichtigt), und es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit den Meßdaten. Zwischen den beiden Höckern liegen die Meßdaten etwas oberhalb der theoretischen Kurve, wobei es sich um schwache Signale von der Kegelspitze handeln könnte.

In Abb. 4.26 (b) wird der Querschnitt des von der Spitze herrührenden Signalmaximums beim 180-nm-Kegel in Öl mit der vierten Potenz der vertikalen Feldstärke ($a|E_z|^4 + c$) verglichen und zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die Meßwerte zeigen in der Umgebung des Maximums ein breiteres Plateau - entsprechend dem auf den Scanbildern sichtbaren Halo. In Abb. 4.26 (c) folgt das Analoge für einen mit linearer Polarisation angeregten 80-nm-Kegel in Öl. Verglichen werden die Meßwerte mit den Feldstärken E_x der Vektorkugelfunktion, welche einen linear polarisierten Fokus beschreibt (Abb. A.3 in Anhang A.1). Auch hier besteht eine gute Übereinstimmung.

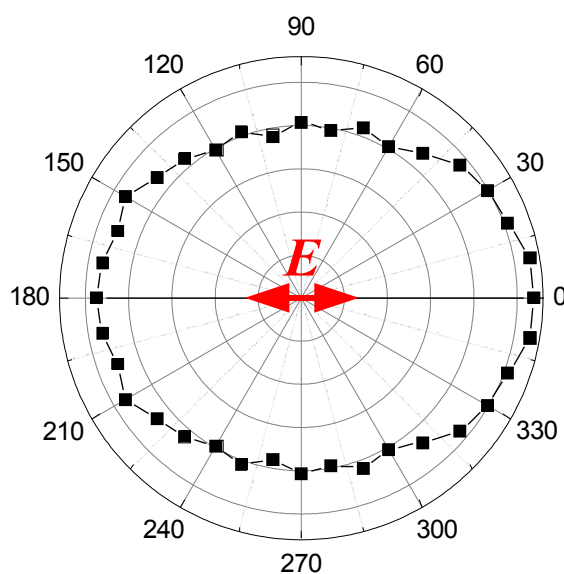


Abb. 4.27: Mit einem Analysator in verschiedenen Stellungen gefiltertes SHG-Signal von einem mit linearer Polarisation (roter Pfeil) angeregten 80-nm-Kegel an Luft. 0° = horizontale Stellung des Analysators. Es wurden Meßwerte von 0 bis 180° aufgenommen, diese Meßkurve wurde dann an der horizontalen Achse gespiegelt.

Zuletzt wurde noch die Polarisation der von der Kegelunterkante emittierten zweiten Harmonischen untersucht, um den Quadrupolcharakter dieser Strahlung zu überprüfen. Dafür wird das Signal mit einem vor der APD stehenden Analysator gefiltert (Abb. 4.27). Das Signal wird an einem mit linearer Polarisation angeregten 80-nm-

Kegel an Luft erzeugt. Bei jeder Stellung des Analysators wird ein Scan über den Kegel ausgeführt und das Maximum ermittelt. Das Signal zeigt bei 90° (vertikale Polarisation des Analysators bei horizontal polarisierter Anregung) ein leichtes Minimum von ca. 80% des Maximums, was mit der linear polarisierten Strahlung einer Dipolquelle nicht vereinbar ist. Aufgrund der zentrosymmetrischen Struktur der Unterseite eines idealen Kegels⁸ ist von dort auch keine Dipolstrahlung zu erwarten. Allerdings zeigt die Polarisationsabhängigkeit auch kein klares Quadrupolmuster. Offenbar treten auch höhere Ordnungen auf. Außerdem wurden SHG- und 2PPL-Scans von 80-nm-Kegeln in Öl bei horizontaler und vertikaler Stellung eines im Detektionspfad befindlichen Analysators aufgenommen, dabei zeigten sich im gemessenen Signal ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Polarisierungen (Abb. 4.28). Dies zeigt erneut, daß weder die zweite Harmonische noch die 2PPL an der Bodenkante Dipolcharakter haben.

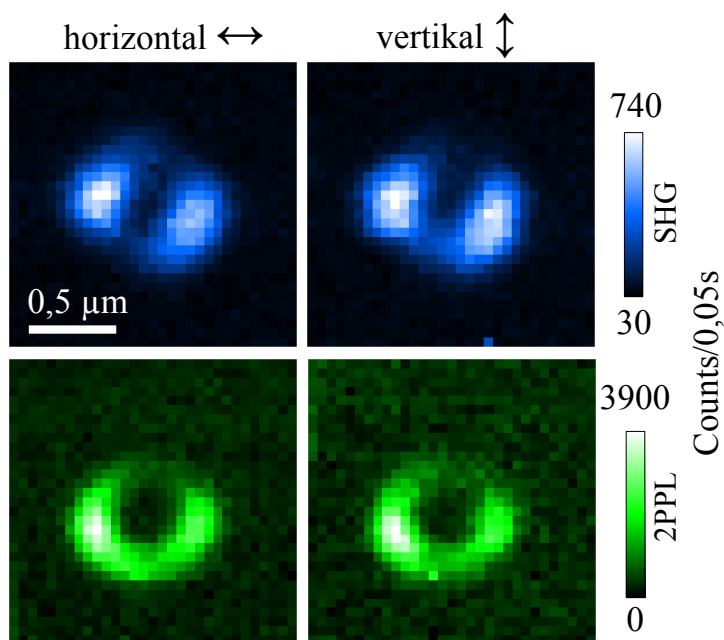


Abb. 4.28: SHG und 2PPL von einem 80-nm-Kegel an Luft und in Öl, angeregt mit radialer Polarisation und gefiltert durch einen Analysator in horizontaler und vertikaler Stellung.

4.3.6 Zusammenfassung zu den Kegeln

Um die Ergebnisse zusammenzufassen, können wir sagen, daß in den meisten Fällen die Frequenzverdopplung an der Bodenkante dominiert, vermittelt durch horizontale Anregung. An Luft ist dies durchgängig der Fall. In Öl tritt mit wachsender Größe der Kegel das Signal von der Spitze in den Vordergrund, während das Signal

⁸ d.h. Zentrosymmetrie bezüglich der horizontalen Ebene.

von der Unterkante bei den 180-nm-Kegeln fast völlig verschwindet. Das Signal von der Spitze bleibt dabei aber stets viel kleiner als die stärksten von der Unterkante gemessenen Signale. Deswegen sind die von uns untersuchten Kegel bei unserem Aufbau nicht optimal geeignet als Quellen einer dominanten frequenzverdoppelten Dipolstrahlung.

In der Forschungsgruppe um Prof. Meixner in Tübingen wurden ebenfalls Messungen der Frequenzverdopplung an Kegeln mit einem z -polarisierten Fokus durchgeführt, welche gemeinsam mit unseren Resultaten veröffentlicht werden sollen. Bei diesen Messungen wurde die radiale Mode nicht mit einem Objektiv, sondern einem Parabolspiegel fokussiert [103], und der Fokus hatte dadurch Öffnungswinkel von bis zu 90° anstelle von ca. 30° . Die dadurch entstehende Feldverteilung weist eine viel dominantere E_z -Komponente auf, während die \mathbf{E}_{xy} -Komponente vernachlässigbar wird. Demzufolge konnten auch bei 100 nm hohen Kegeln Signale von der Spitze nachgewiesen werden, während vom Kegelboden kein Signal gemessen wurde. Diese Resultate sollen zusammen mit unseren in einer gemeinsamen Veröffentlichung erscheinen.

Wenn wir auch bei unserem Aufbau stärkere Signale von den Spitzen erhalten wollen, so wären (nach den Rechnungen aus Abschnitt 2.3) Kegel mit kleineren Öffnungswinkeln als die von uns untersuchten erforderlich. In Zukunft könnten aber auch Kegel mit etwas kleineren Öffnungswinkeln bis zu 40° hergestellt werden, bei denen bereits deutlich stärkere Signale von der Spitze zu erwarten wären.

4.4 Nanostäbchen-Teppiche

Ein weiterer von uns untersuchter Probentyp waren Teppiche von Goldstäbchen, die aufrecht auf einem Glassubstrat stehen und in einer 400 nm dicken Schicht aus Aluminiumoxid eingebettet sind (Abb. 4.29 (a)). Die Herstellung der Probe ist in Anhang C.3 beschrieben. Sie geschieht durch die Abscheidung von Gold in den Poren einer porösen Aluminiumoxidschicht, so daß das Gold die Poren in Form von Nanostäbchen ausfüllt. Abb. 4.29 zeigt REM-Aufnahmen einer solchen porösen Aluminiumoxidschicht sowie eines Goldstäbchent Teppichs nach Entfernung des Aluminiumoxids.

Wie in Abschnitt 2.3.1 ausgeführt wurde, kann die langachsige Resonanz der Stäbchen und damit die Frequenzverdopplung beeinflusst werden. Bei der von uns vermessenen Probe sind die Stäbchen ca. 400 nm lang und ca. 60 nm dick, und auch die Zwischenräume zwischen den Stäbchen sind durchschnittlich 60 nm breit. Während die kurzachsige Resonanz bei ca. 530 nm liegt, wurden die Stäbchen im Laufe des Abscheidungsprozesses auf eine solche Länge gewachsen, daß die langachsige Resonanz im Bereich der Laserwellenlänge von 790 nm liegt. Auf der Probe ist ein

Gradient in der Stäbchenlänge vorhanden (Abb. 4.30 (a)), der zu einer räumlichen Variation der langachsigen Resonanz führt. Wir haben nun die Auswirkung der Position der langachsigen Resonanz auf die Frequenzverdopplung untersucht.

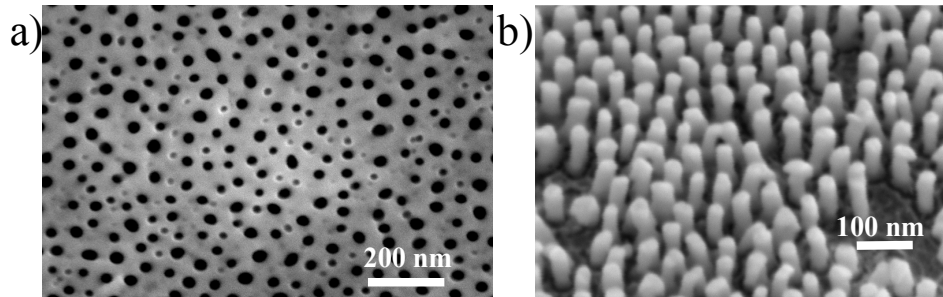


Abb. 4.29: Typische REM-Aufnahmen eines porösen Aluminiumoxid-Substrats (a, siehe [104]) und eines Goldstäbchentepichs (b).

Die Herstellung dieser Art von Nanostäbchen wurde zunächst an der Universität Belfast betrieben [105, 106] und wurde im Rahmen der Diplomarbeit [104] auch an unserem Institut eingeführt. Die optischen Eigenschaften dieser Goldstäbchenstrukturen wurden u.a. in [57, 107, 108] untersucht.

Zur Ermittlung der Resonanzen auf der Probe wurde diese unter einem Winkel von 45° mit einem schmalen Weißlichtstrahl durchleuchtet, der durch einen Schlitz kollimiert wurde und in Richtung des Gradienten der Stäbchenlänge eine Ausdehnung von 1 mm hatte (Abb. 4.30 (a)). Hinter der Probe wurde der Strahl über eine Faser in ein HR-4000-Spektrometer von Ocean Optics eingekoppelt, und die spektrale Absorbanz der Probe wurde ermittelt. Abb. 4.31 zeigt eine typische Absorbanzkurve mit kurz- und langachsiger Resonanz, welche unter einem Winkel von 45° beide angeregt werden. Die Anregung einer Resonanz ist dann durch verstärkte Absorption in dem Wellenlängenbereich meßbar. Auf diese Weise wurden Stellen der Probe ermittelt, welche langachsige Resonanzen bei 760 nm, 780 nm, 800 nm, 820 nm und 840 nm aufwiesen (Abb. 4.32 (a)). Diese Stellen wurden markiert, damit dort Messungen der frequenzverdoppelten Strahlung durchgeführt werden können, um die Auswirkung der Resonanzverschiebung auf die Frequenzverdopplung zu untersuchen.

Für die Messung der Frequenzverdopplung wird die Probe mit dem Stäbchentepich nach unten über das Immersionsobjektiv gelegt. Dabei befindet sich die Probenoberfläche in Kontakt mit Öl, während sie sich bei den spektroskopischen Messungen an Luft befindet. Um zu ermitteln, ob sich die Resonanzen durch die Anwesenheit von Öl verschieben, wurde die Probenoberfläche mit einem Glasplättchen bedeckt und ein Tropfen Öl dazwischen breitgepreßt, um anschließend wieder die Absorbanzspektren der markierten Stellen aufzunehmen. Es zeigten sich nach der Bedeckung

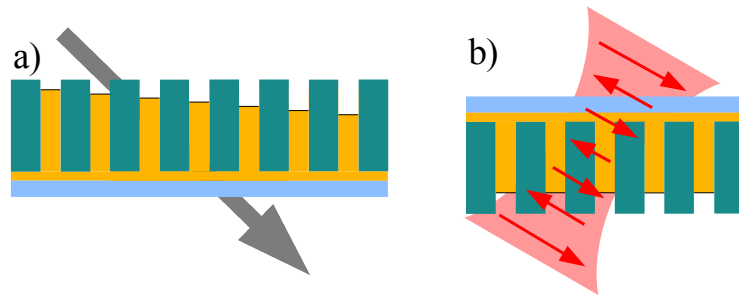


Abb. 4.30: Schema des Goldstäbchentepichs. (a) Goldstäbchentepich mit Gradient in der Länge der Goldstäbchen (gelb), welche in Aluminiumoxid (türkis) eingeschlossen sind und aus einer 10 nm dicken Goldschicht herauswachsen (siehe Anhang C.3 zum Herstellungsverfahren). Zur spektralen Untersuchung wird die Probe unter einem Winkel von 45° mit Weißlicht bestrahlt (grauer Pfeil).

(b) Bestrahlung der Probe mit einem schräg einfallenden fokussierten Laserstrahl zur Messung der Frequenzverdopplung. Die Probe wird dafür mit den Stäbchen nach unten übers Objektiv gelegt.

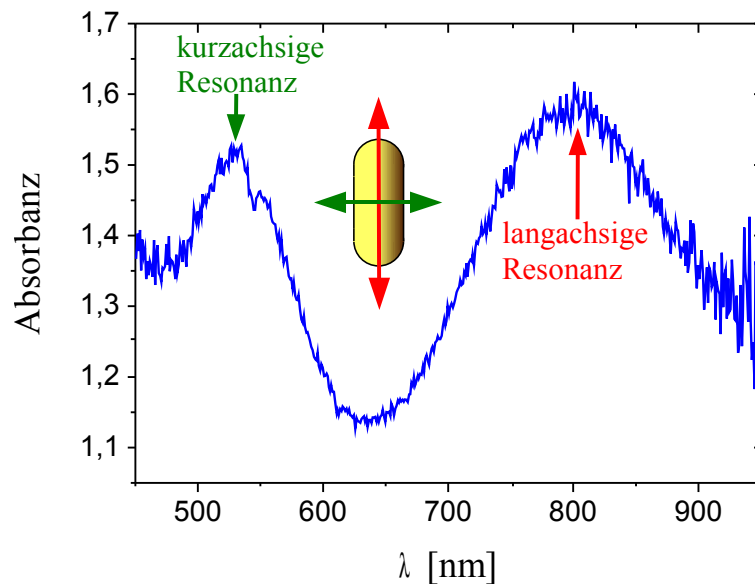


Abb. 4.31: Absorbanzspektrum eines Goldstäbchentepichs mit langachsiger Resonanz bei 800 nm und kurzachsiger Resonanz bei 530 nm.

durch Öl keine feststellbare Verschiebungen der Resonanzen. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die Nanostäbchen fast vollständig vom Aluminiumoxid umschlossen sind und nicht mal aus diesem herausragen.

Bei der Anregung der Probe durch den Laser soll gerade auch die langachsige Resonanz angeregt werden. Dies ist einerseits mit dem z-polarisierten Fokus möglich. Andererseits kann auch der linear polarisierte Laserstrahl um 1,5 mm parallelver-

schoben werden⁹, so daß er (bei einer Strahlbreite von ca. 1,3 mm) ca. 1,5 mm neben der optischen Achse ins Objektiv eintritt und unter einem schrägen Winkel von ca. 30° zur optischen Achse¹⁰ auf die Brennebene und die Probe fokussiert wird (Abb. 4.30 (b)). Auch dann existieren im Fokus Feldkomponenten parallel zu den Nano-stäbchen und die Resonanz wird angeregt.

Bei der Messung des frequenzverdoppelten Signals wurde ein Scan über 150 Punkte auf der Probe durchgeführt (Integrationszeit 0,1 s pro Punkt bei einer Bestrahlung mit 2 mW), und aus den 150 Meßwerten wurden Mittelwert und Standardabweichung ermittelt. In Abb 4.29 (b) sind diese Werte in Abhängigkeit von der (an der jeweiligen Stelle gemessenen) langachsigen Resonanzwellenlänge aufgetragen, und zwar für beide oben genannte Arten der Bestrahlung. Zunächst ist zu bemerken, daß die Standardabweichung in der Größenordnung der Meßwerte liegt und damit sehr groß ist. Auch eine Verzehnfachung der Anzahl der Meßpunkte führt nicht zu einer Verringerung der Standardabweichung. Das frequenzverdoppelte Signal unterliegt räumlich sehr starken Schwankungen; bezüglich der Frequenzverdopplungseigenschaften ist der Goldstäbchentepich sehr inhomogen. Diese Variation der Meßwerte tritt gleichermaßen bei beiden Varianten der Anregung auf. Vergleicht man dies mit der REM-Aufnahme in Abb. 4.29, so kann man die geringen und unregelmäßigen Abstände zwischen den Stäbchen dafür verantwortlich machen, was wir weiter unten weiter ausführen.

Hingegen ist keine Abhängigkeit von der langachsigen Resonanzwellenlänge feststellbar. Die zusätzlich dargestellte Absorbanz bei 790 nm nimmt mit wachsender Resonanzwellenlänge nur leicht ab, wie auch anhand von 4.29 (a) festzustellen ist. Obwohl die langachsige Resonanz über die Wellenlänge von 790 nm wandert, kommt es nicht zu einer starken Zunahme und danach Abnahme der Absorbanz. Dies muß dann auch für die Feldüberhöhung an den Stäbchenenden (langachsige Resonanz) gelten.

Da auch im Aluminiumoxid Frequenzverdopplung stattfinden könnte, wurde auch ein Substrat mit dem porösen Aluminiumoxid untersucht, in dem noch keine Goldstäbchen hineingewachsen waren. Dabei trat ein frequenzverdoppeltes Signal, das eine Größenordnung schwächer war als bei Anwesenheit der Stäbchen. Diese Überprüfung zeigt, daß eine starke Frequenzverdopplung tatsächlich durch die Nanostäbchen stattfindet. Dabei muß die gemessene zweite Harmonische nicht ausschließlich im Stäbchenmetall erzeugt worden sein, sondern kann auch von dort stammen, wo die Nahfelder der Stäbchen ins Aluminiumoxid eindringen.

⁹ Dies ist möglich durch Translation eines der Spiegel, der den Strahl um 90° reflektiert, um 1,5 mm.

¹⁰ Siehe das Ende von Abschnitt 3.3

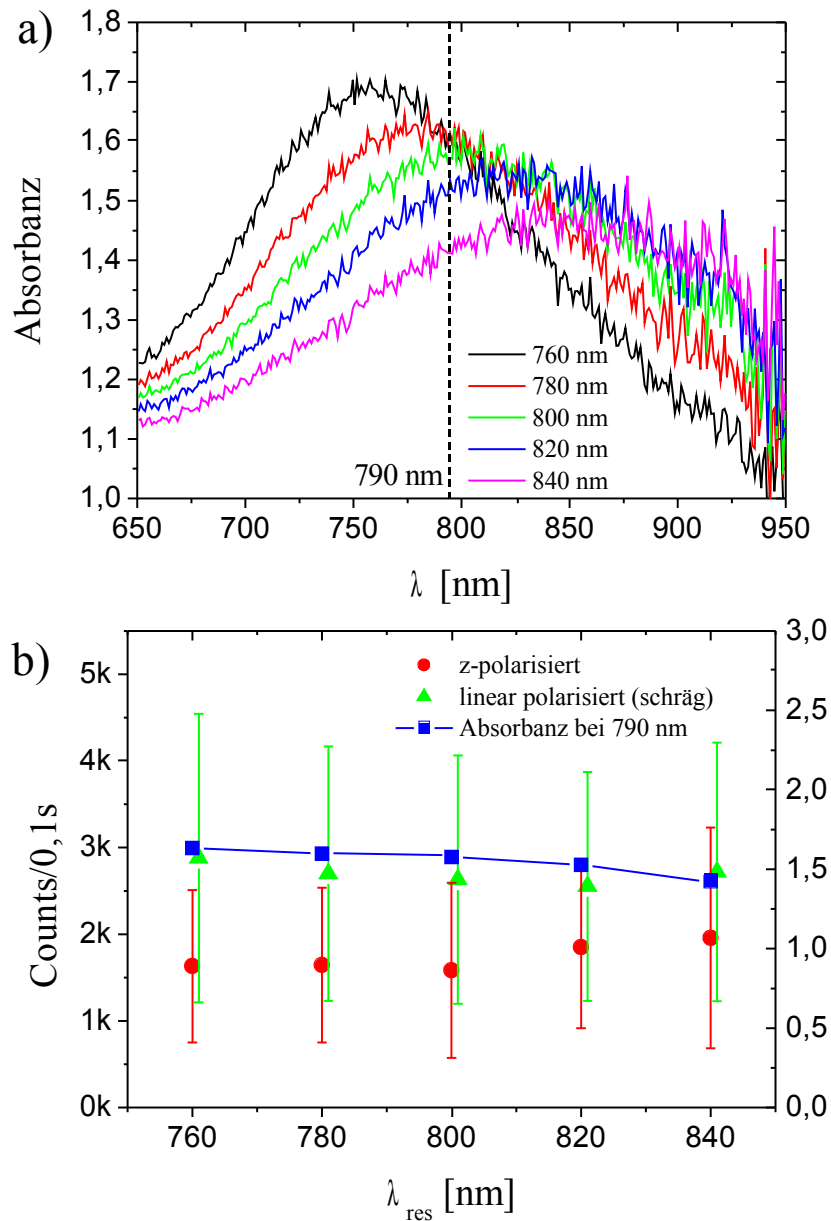


Abb. 4.32: (a) veränderliche langachsige Resonanz bei der Absorbanz an verschiedenen Stellen der Probe. Gestrichelt: Die Wellenlänge des anregenden Laserstrahls bei 790 nm. (b) Frequenzverdoppeltes Signal mit Standardabweichung aus 150 Meßpunkte, das an den Stellen mit unterschiedlicher langachsiger Resonanzwellenlänge λ_{res} gemessen wurde, und zwar bei Anregung mit einem radial polarisierten Strahl (rot) bzw. einem schräg einfallenden linear polarisierten Strahl (grün). Die Anregungsleistung liegt bei 2 mW. Blau dargestellt ist die spektrale Absorbanz aus (a) bei der Wellenlänge von 790 nm.

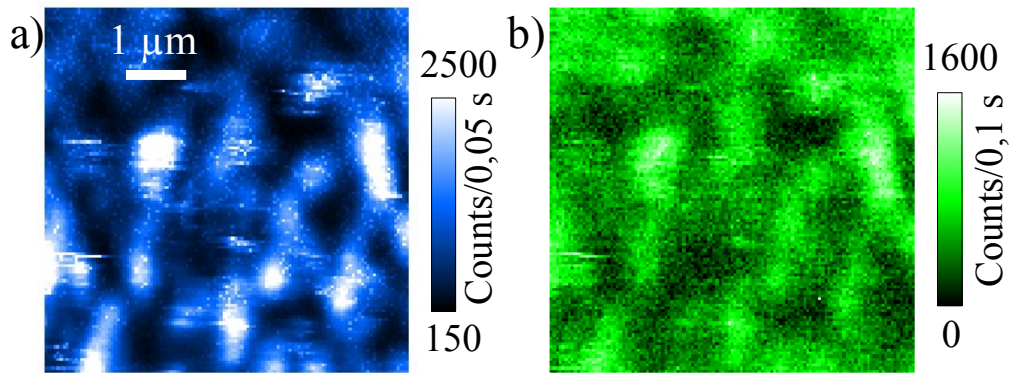


Abb. 4.33: Zweite Harmonische und 2PPL an Goldstäbchentepich bei Bestrahlung mit 2 mW und unter ca. 30° zur optischen Achse einfallendem linear polarisiertem Fokus.

Abb. 4.33 zeigt einen hochauflösenden Scan vom Goldstäbchentepich, welcher die unregelmäßige räumliche Verteilung des frequenzverdoppelten (und des 2PPL-) Signals bestätigt. Angeregt wurde die Probe in diesem Fall mit dem schräg einfallenden linear polarisierten Strahl. Obwohl die Stäbchen und die Zwischenräume zwischen ihnen ca. 60 nm groß sind (damit befinden sich immer mehrere Stäbchen im Fokus) sind die unregelmäßigen Signalmaxima 0,5 bis 1 μm groß.

Wie sich bei bisherigen Untersuchungen an den Stäbchentepichen [57, 107] herausstellte, zeichnen sich diese Teppiche durch starke elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Stäbchen und sich dadurch ergebende kollektive Plasmonenresonanzen aus. Die lokalen Unregelmäßigkeiten in der Verteilung der Stäbchen und der Abstände zwischen ihnen, wie sie auf den REM-Bildern (Abb. 4.29) zu sehen sind, müssen sich auf die lokale Wechselwirkung der Stäbchen untereinander auswirken, wodurch es zu räumlichen Unregelmäßigkeiten der kollektiven Anregung der Stäbchen kommt.

Aufgrund der Unregelmäßigkeiten dieser Art von Nanostrukturen auf der Längenskala der Einzelpartikel sind diese Strukturen nicht gut geeignet für Untersuchungen, die auf der Anregung einzelner oder einiger weniger Nanostäbchen basieren. Die zitierten Untersuchungen an diesen Stäbchentepichen ergaben verwertbare Resultate, weil die Proben dort niemals mit einem fokussierten Strahl bestrahlt wurde und stets eine Mittelung über große Bereiche stattfand (wie dies auch bei der Weißlicht-Durchlichtspektroskopie der Fall ist). Für eine gezielte Steuerung plasmonischer Eigenschaften auf lokaler Ebene müßten solche Proben jedoch viel akkurater hergestellt werden.

4.5 Zusammenfassung

Zum Abschluß dieses Kapitels werden zunächst die Größenordnungen des frequenzverdoppelten Signals für die untersuchten Nanostrukturen zusammengestellt, wobei die aus den genannten Abbildungen entnommenen Werte auf Integrationszeiten von 1 s und Anregungsleistungen von 1 mW umgerechnet werden. Man erkennt, daß die einzelnen kugel-oder stäbchenförmigen Partikel mit Abstand die schwächsten Signale liefern, die bei 1 mW Anregungsleistung nicht mehr meßbar wären. Die größten frequenzverdoppelten Signale werden dagegen bei Fischer-Pattern und Kegeln an Luft erzielt, während die Nanostrukturen in Immersionsöl (einschließlich der Goldstäbchenteppeiche) Signalstärken in der Größenordnung von 1000/s erzeugen. Allerdings sind die gemessenen Signale von Kegelspitzen vergleichsweise schwach.

Nanostruktur	Zählrate an APD	siehe
150-nm-Kugel in PMMA	< 10/s	Tab. 4.1
Einzelne Nanostäbchen an Luft	≈10-50/s	Abb. 4.3
Fischer-Pattern in Öl	≈3000/s	Abb. 4.8 (a)
Fischer-Pattern an Luft	≈50.000-100.000/s	Abb. 4.9 (a)
80-nm-Kegel an Luft und in Öl, 130-nm-Kegel in Öl	≈1000-2000/s	Abb. 4.14 und 4.17
130-nm- und 180-nm-Kegel an Luft	≈15.000-20.000/s	Abb. 4.17-18
180-nm-Kegel in Öl (Spitze)	≈1000/s	Abb. 4.18
Goldstäbchen-Teppich, z-Fokus	≈1000-3000/s	Abb. 4.32 (b)
Goldstäbchen-Teppich, linear pol. Fokus	≈2000-4000/s	Abb. 4.32 (b)

Tab. 4.2: *Signalstärke der Frequenzverdopplung bei den untersuchten Nanostrukturen, umgerechnet auf 1 mW Anregungsleistung. Die dritte Spalte nennt die Abbildungen, aus denen die Daten der zweiten Spalte abgeleitet sind.*

Die durchgeführten Messungen an Fischer-Pattern, Kegeln und Goldstäbchenteppeichen zielten darauf ab, Zusammenhänge zwischen Form und Plasmonenresonanzen dieser Nanoantennen und ihrer Frequenzverdopplung zu beleuchten. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ermöglicht es, die Frequenzverdopplung über die Form der

Partikel und die Art der Anregung zu steuern. Allerdings zeigten die Fischer-Pattern und vor allem die Goldstäbchenteppe Unregelmäßigkeiten, welche ein klar definiertes und reproduzierbares Verhalten auf der Nanoskala stören oder ganz verhindern. Deswegen ist es angebracht, weitere Untersuchungen an definierteren Strukturen durchzuführen, z.B. an elektronenlithographisch hergestellten Strukturen.

Die Meßergebnisse an den Kegeln stellen ein schönes Beispiel dar für die Abhängigkeit der Stärke verschiedener Resonanzen von Größe und Umgebungsmedium der Nanoantennen. Die Dominanz der Frequenzverdopplung am Boden oder an der Spitze konnte sowohl durch verschiedene Arten der Anregung verifiziert werden, insbesondere durch „An- und Ausschalten“ der Anregung der Kegelspitze. Daneben ermöglichten numerische Berechnungen der angeregten Feldüberhöhungen, dieses Verhalten der Spitzen- und Bodenkantensignale nachzuvollziehen. Die Signale von den Kegelspitzen sind in unseren Messungen im Vergleich noch relativ schwach, aber kleinere Öffnungswinkel könnten die Frequenzverdopplung an der Spitze erheblich verstärken. Auf diese Weise könnten auch bei kleineren Kegeln sehr starke dominante Signale in der Kegelspitze erzeugt werden.

Ein interessanter Nebenaspakt zeigte sich schließlich in der Zwei-Photonen-Photolumineszenz, die sich in manchen Fällen konträr zur Frequenzverdopplung verhält und dadurch auf Zusammenhänge hinweist, die einer eingehenderen Untersuchung bedürfen.

5. NICHTLINEAR-OPTISCHES PHOTOCHEMISCHES SCHREIBEN AUF KLEINEN LÄNGENSKALEN

In diesem Kapitel untersuchen wir durch nichtlinear-optische Prozesse ausgelöste photochemische Prozesse. Dabei geht es darum, mit Hilfe der an Nanopartikeln erzeugten zweiten Harmonischen photochemische Reaktionen auf der Nanometerskala auszulösen. Die hier vorgestellten Untersuchungen beziehen sich aber zunächst auf die Frage, ob solche Reaktionen tatsächlich durch die Absorption der zweiten Harmonischen (2ω) oder durch direkte Zwei-Photonen-Absorption ausgelöst wurden. Untersucht wurden zwei kommerzielle Photolacke sowie an Polymethylmethacrylat (PMMA) angebundene Azobenzole und Azosulfonate.

5.1 Photochemische Reaktionen auf der Sub-100nm-Skala

Die Auslösung photochemischer Reaktionen im Nahfeld von Nanopartikeln ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die bei metallischen Nanopartikeln auftretenden lokalisierten Feldüberhöhungen eignen sich dafür, auch photochemische Reaktionen innerhalb von sehr kleinen Gebieten unterhalb der 100-nm-Skala durchzuführen. Die Partikel können in einem photoreaktiven Substrat eingebettet sein, wie in Abb. 5.1 skizziert wird.

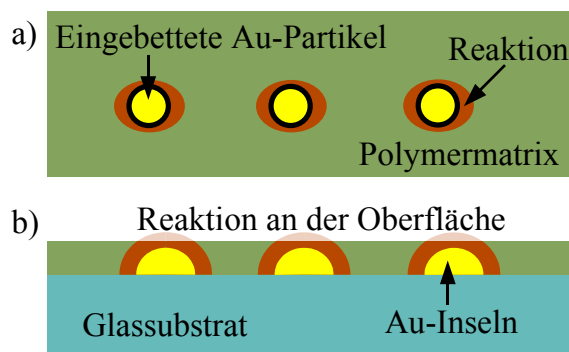


Abb. 5.1: In einem bei 2ω (400 nm) photoreaktiven Substrat können photochemische Reaktionen (ockerfarben) in der Umgebung von Nanopartikeln (gelb) ausgelöst werden, welche entweder inmitten der Polymermatrix eingebettet sind (a) oder sich in der Form von Goldinseln auf einem Glassubstrat befinden (b). Im letzteren Fall sind bei einer dünnen bedeckenden Polymerschicht Reaktionen an der Oberfläche dieser Schicht möglich.

So wurde z.B. Photopolymerisation an Nanostäbchen festgestellt, welche bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm angeregt wurden [109]. Photopolymerisation bedeutet ein Aushärten einer das Partikel umgebenden Polymermatrix im Bereich der überhöhten Felder, so daß nach Entwickeln der Polymerschicht die ausgehärteten Polymerreste zurückbleiben. Die auf der Partikeloberfläche lokalisierte Polymerisation, welche mit Hilfe von Rastermikroskopie nachgewiesen werden konnte, entsprach den dort zu erwartenden Feldverteilungen. In anderen Experimenten wurde ein Silberfilm mit 100 nm großen Löchern mit einem Negativ-Photolack (SU-8 von Microresist) beschichtet und das Ganze bei einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt [110, 111]. Auch hier führte die Feldüberhöhung an den Rändern der Löcher zu Photopolymerisationen mit einer Auflösung von weniger als 100 nm. Analoge Experimente wurden auch mit Bowtie-Nanoantennen und einer Auflösung von weniger als 50 nm durchgeführt. [112]. Neben einer mit Rastermikroskopie detektierbaren Photopolymerisation gibt es andere Möglichkeiten, photochemische Reaktionen durchzuführen und nachzuweisen. In [113] werden sphärische Silberpartikel mit linear polarisiertem Licht angeregt, und die durch die (richtungsabhängigen) Feldüberhöhungen ausgelöste Photopolymerisation führt zu einer Anisotropie des Brechungsindex, welche zu einer meßbaren Anisotropie der optischen Resonanz des Partikels führt. Eine besonders vielseitige Variante stellen geschützte Amin-Terpolymere dar, die schon im ersten Kapitel dargestellt wurden. Wenn diese Schutzgruppen lokal durch photochemische Reaktionen aufgebrochen werden, so können sich an dieser Stelle andere Moleküle anbinden, wie z. B. Fluoreszenzmarker [19] oder DNA-Moleküle [19].

Diese bisher genannten Untersuchungen basieren aber alle auf linear-optischer Absorption. Wie in Abschnitt 1.2 ausgeführt wurde, hat die Durchführung photochemischer Reaktionen über nichtlineare optische Prozesse eine bessere Lokalisierung zur Folge. Bei Prozessen zweiter Ordnung können photochemische Reaktionen durch das frequenzverdoppelte Licht von Nanopartikeln hervorgerufen werden, aber sie können auch durch Zwei-Photonenabsorption des anregenden Lichts im Nahfeld der Partikel ausgelöst werden. Es wurden bereits Untersuchungen über nichtlinear-optische Photopolymerisation durchgeführt, die auf Mehrphotonenabsorption zurückgeführt wird [20, 21, 114]. So wird in [114] SU-8-Photolack auf Bow-Tie-Nanoantennen aufgetragen, und durch Bestrahlung mit 120-fs-Pulsen bei 800 nm wurden Strukturen kleiner als 30 nm erzeugt.

Bei diesen Versuchen mit nichtlinearen Photoreaktionen wurde im Wesentlichen mit Photolacken gearbeitet, welche durch die Reaktion lokal ausgehärtet werden. Wünschenswert und in dieser Arbeit angestrebt ist sind Nachweis und Durchführung von anderen Arten von nichtlinear-optisch induzierter photochemischer Reaktion. Zum zweiten existieren bislang keine Veröffentlichungen, in welchen Photoreaktionen

durch frequenzverdoppeltes Licht vermittelt werden. Um den Einfluß der Frequenzverdopplung auf die Reaktion sowohl nachzuweisen als auch von der Wirkung der direkten Zwei-Photonen-Absorption zu trennen, führen wir folgende Versuche durch: Die bei 400 nm (2ω) photoreaktiven Substrate waren sowohl auf Glas als auch auf Lithiumniobat (LiNbO_3) aufgebracht und mit dem fs-Laserstrahl bestrahlt. Während Lithiumniobat bei wenigen mW Anregungsleistung eine starke Frequenzverdopplung zeigt, findet an Glas keine meßbare Frequenzverdopplung statt. Deswegen kann man auf diese Weise die Reaktionen durch Absorption der zweiten Harmonischen von Reaktionen infolge von Zwei-Photonen-Absorption trennen, denn an Glas beobachtet man nur die Mehrphotonenabsorption, während man an LiNbO_3 den durch die zweite Harmonische hinzukommenden Effekt beobachten kann (Abb. 5.2).

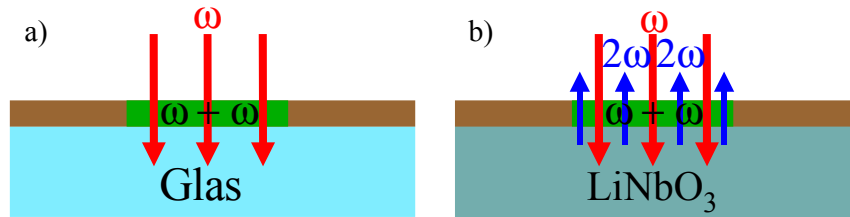


Abb. 5.2: Experiment zur Unterscheidung zwischen dem Beitrag der Frequenzverdopplung und der Zwei-Photonenabsorption zur nichtlinearen photochemischen Reaktion. Ein bei 2ω photoreaktives Substrat (braun) auf einer Glas- und einer LiNbO_3 -Oberfläche wird mit der Frequenz ω bestrahlt. In beiden Fällen kann eine Photoreaktion (grün) durch die Zwei-Photonenabsorption ($\omega + \omega$) stattfinden, aber nur auf Lithiumniobat kann sie durch die Absorption von frequenzverdoppeltem Licht (2ω) stattfinden.

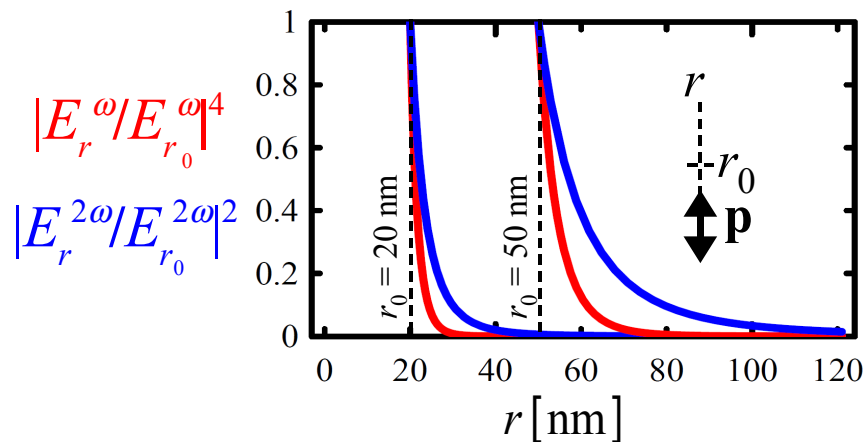


Abb. 5.3: Abfall von $|E_r^\omega|^4$ (rot) und $|E_r^{2\omega}|^2$ (blau) im Nahfeld eines Hertzschen Dipols. r ist der Abstand zum Dipol. Die r -Achse entspricht dabei der Symmetrieachse des Dipols, da dort das Nahfeld am größten ist. Die Feldgrößen werden normiert auf ihre Werte beim Abstand $r_0 = 20 \text{ nm}$ bzw. $r_0 = 50 \text{ nm}$.

Bevor wir zur Beschreibung unserer Versuche kommen, soll aber noch die zu erwar-

tende Lokalisierung der Photoreaktionen durch Frequenzverdopplung mit der durch Zwei-Photonenabsorption verglichen werden. Zu diesem Zweck betrachten wir das Nahfeld eines Hertzischen Dipols \mathbf{p} entlang seiner Symmetrieachse für den Fall eines dipolartigen Streuers (ω) bzw. eines frequenzverdoppelten Dipolemitters (2ω). Die Wahrscheinlichkeit der Zweiphotonenabsorption ist proportional zu $|\mathbf{E}^\omega|^4$, während die Wahrscheinlichkeit für die Absorption der zweiten Harmonischen proportional zu $|\mathbf{E}^{2\omega}|^2$ ist. Das in Abb. 5.3 dargestellte Abklingverhalten der beiden Größen zeigt eine bessere Lokalisierung für die Zwei-Photonenabsorption, aber für sehr kleine Partikel mit einem Radius von ca. 20 nm ist in beiden eine Lokalisierung der Reaktion deutlich unter 50 nm möglich.

5.2 Erste Versuche an Photolacken

Bevor die Synthese der Azobenzol- und Azosulfonat-Polymerverbindungen abgeschlossen war, wurden einige vorläufige Versuche mit Photolacken durchgeführt. Es handelt sich um den kommerziellen UV-Photolack Capacoat vom Hersteller Caparol und den Photolack AZ-nlof 2020 von Microresist. Beide Photolacke sind im roten und infraroten Bereich transparent. Diese Photolacke haben wir auf Glas, LiNbO_3 und Fischer-Pattern aufgebracht und mit dem fs-Laser bestrahlt.

Zunächst haben wir mit dem Photolack Capacoat die Polymerisation in der Nähe von Fischer-Pattern untersucht. Der Capacoat-Photolack besteht aus den Substanzen 1,6-Hexadioldiacrylat, (1-Methyl-1,2-ethandiyl)bisoxy(methyl-2,1-ethandiyl)diacrylat, Trimethylolpropanformalacrylat und Polyacrylatester-Polyolacrylat. Wir haben diesen Photolack mit Rotationsbeschichtung (5000 rpm) auf ein Deckglas mit Fischer-Pattern aufgebracht. Diese Probe wurde anschließend mit dem fs-Laserlicht bei verschiedenen Leistungen bestrahlt, wobei die Probe langsam durch den Fokus gezogen wurde. Dadurch kommt es im Bereich der Fischer-Pattern zu einer Aushärtung des Photolacks durch Polymerisation. Nach der Bestrahlung wurde der Photolack mit Isopropanol abgespült, und es verblieben nur die polymerisierten Anteile auf der Probe. Mittels einer Aufnahme des Höhenprofils der Probe durch Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscope*) können diese sichtbar gemacht werden¹

Auf diese Weise wurden mehrere Linien mit unterschiedlicher Bestrahlungsleistung auf die Probe geschrieben. Wenn eine Linie geschrieben wird, bewegen die Piezo-elemente nacheinander verschiedene Stellen der Probe in den Fokus. Dabei wird die

¹ Alle in diesem Kapitel durchgeführten AFM-Messungen wurden im Nicht-Kontakt-Modus durchgeführt, bei dem die Spitze über der Probe schwingt und diese nur leicht berührt. Dieser Kontakt wirkt sich auf die Schwingungsfrequenz aus, und der Abstand zwischen Spitze und Probe wird dann dadurch reguliert, daß die Schwingungsfrequenz konstant gehalten wird.

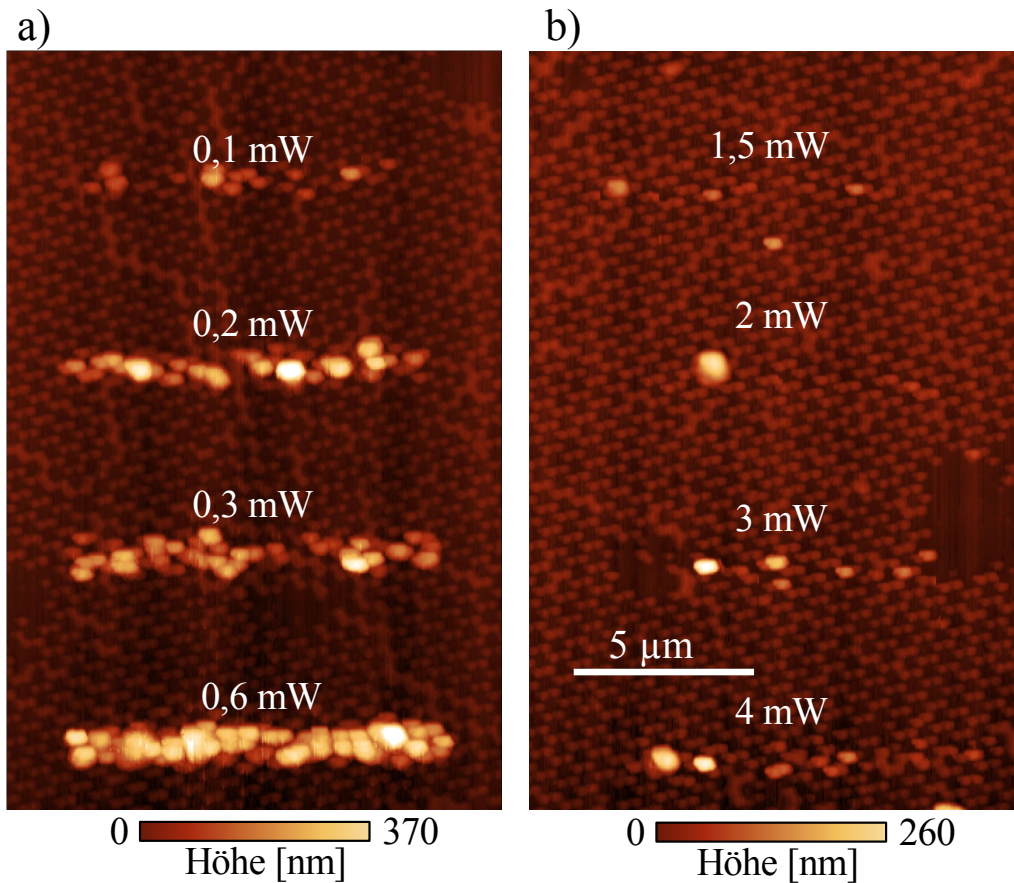


Abb. 5.4: AFM-Aufnahme von Capacoat-Photolackspuren auf Fischer-Pattern, bestrahlt entlang 10 μm langer Linien bei verschiedenen Leistungen. (a) Bestrahlung mit gepulstem Laserstrahl bei 790 nm. (b) Bestrahlung CW-Betrieb.

Probe immer nach Ablauf der Bestrahlungszeit τ um einen Schritt 167 nm weiterbewegt. Auf diese Weise kommen 300 Schritte auf eine Linie von 5 μm Länge. Da die Breite des Fokus größer ist als 167 nm, überlappen sich die bestrahlten Bereiche. Die Bestrahlungszeit τ betrug 1 Sekunde, und weder τ noch die Schrittweite von 167 nm wurde bei unseren Versuchen verändert. Lediglich die Leistung wurde variiert.

Das Ergebnis der Bestrahlungen ist in der AFM-Aufnahme Abb. 5.4 zu sehen. Bei Bestrahlung mit Leistungen von 0,05 bis 0,6 mW zeigen sich schon ab 0,1 mW Linien von polymerisiertem Photolack, welche mit wachsender Leistung stärker ausgeprägt und breiter werden. Außerhalb der Streifen sind die Strukturen der Fischer-Pattern zu sehen. Bei Bestrahlung im CW-Modus sind dagegen erst bei Leistungen ab 3 mW Andeutungen von Linien sichtbar. Da gepulste Strahlung nichtlinear-optische Prozesse begünstigt, spielen solche Prozesse offenbar eine wichtige Rolle bei der Polymerisierung des Photolacks. Allerdings sind auch thermische Reaktionen nicht auszuschließen. Die maximale Temperatur infolge Aufheizung der Fischer-Pattern kann

bei gepulster Strahlung höher sein als im CW-Betrieb. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

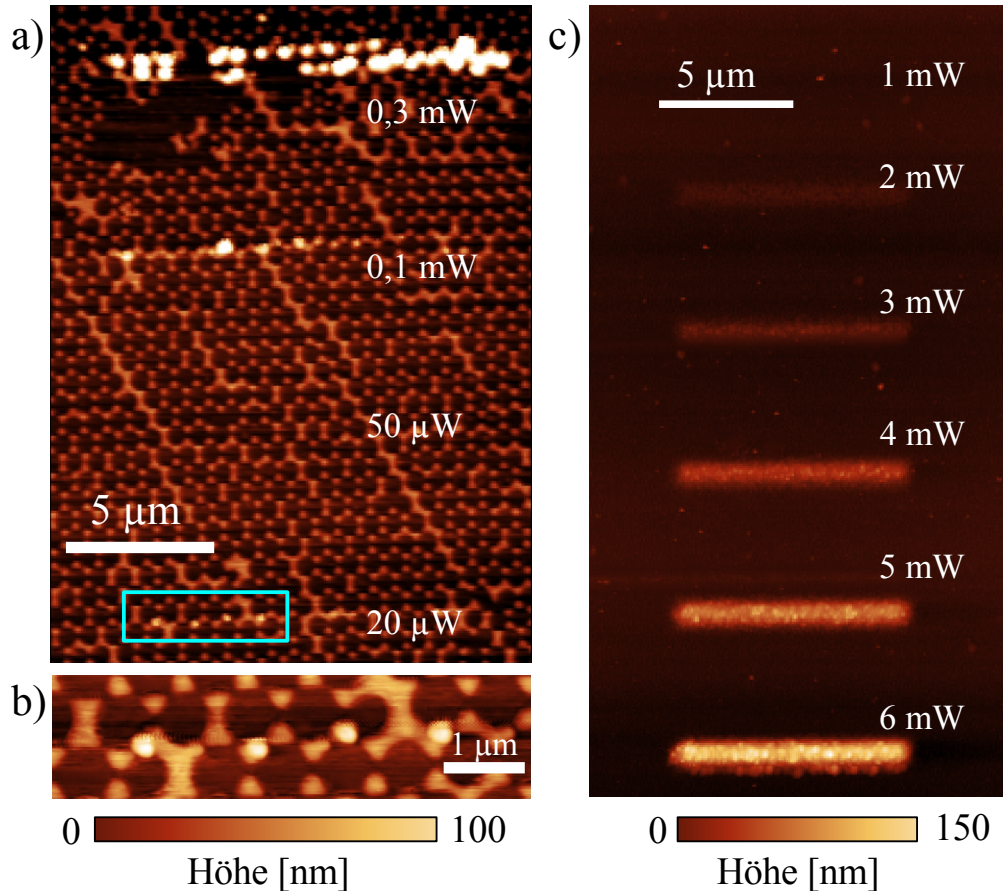


Abb. 5.5: Capacoat-Photolackspuren auf Fischer-Pattern (a-b) und auf Glas (c), bestrahlt bei verschiedenen Leistungen. Der in (a) blau markierte Ausschnitt ist in (b) vergrößert dargestellt.

Abb. 5.5 (a) zeigt die Bestrahlung von Fischer-Pattern bei kleineren Leistungen. Gelegentlich entstehen dabei Polymerisationsspuren, welche ca. 200 μm groß werden (Abb. 5.5 (b)). Allerdings sind diese nicht reproduzierbar, und noch kleinere Spuren konnten nicht nachgewiesen werden. Erschwerend kam hinzu, daß (aufgrund der relativ weichen Konsistenz dieses Photolacks) Photolackreste an der AFM-Spitze haften geblieben sind und sich dadurch die Scanauflösung des AFM verringert hat.

Um den Photolack ohne Anwesenheit von Nanoantennen auf Zwei-Photonen-Photopolymerisation zu testen, wurde der Photolack ebenfalls auf einem Teil der Probe mit einer freien Glasoberfläche bestrahlt, wobei sich die Glasoberfläche der Probe nach wie vor im Fokus befindet (Abb. 5.5 (c)). Bei gepulster Strahlung und in Abwesenheit von Nanopartikeln zeigen sich nun Spuren von ausgehärtetem Photolack ab einer Leistung von 2 mW. Im CW-Betrieb zeigen sich bei den gleichen Leistungen

keinerlei Spuren von ausgehärtetem Photolack. Dies ist ein Beleg für eine Polymerisation aufgrund von Zwei-oder Mehrphotonenpolymerisation, da durch gepulste Strahlung nichtlineare Prozesse begünstigt werden, während andererseits an der reinen Glasoberfläche keine Erzeugung zweiter Harmonischer stattfindet. Leider sind analoge Experimente mit diesem Photolack auf LiNbO_3 nicht gelungen; vermutlich bleibt der polymerisierte Photolack auf dem LiNbO_3 beim Abspülen mit Isopropanol nicht haften. Das Vergleichsexperiment mit LiNbO_3 und Glas wurde mit dem Photolack AZ-nlof 2020 durchgeführt.

Aber bevor wir dazu kommen, müssen wir noch anschauen, wie sich der Unterschied von gepulster und CW-Strahlung auf die maximale Temperatur auswirkt. Denn möglicherweise könnten bei gepulster Strahlung kurzzeitig höhere Temperaturen als bei CW-Bestrahlung auftreten, wodurch die Polymerisation des Photolacks thermisch induziert wird. Betrachten wir den Fall eines organischen Substrats bei Abwesenheit von Nanopartikeln, so können wir annehmen, daß die pro Puls deponierte Energie ² gaußförmig verteilt ist (entsprechend der Intensitätsverteilung im Fokus, Abb. 5.6 (a)). Dies führt zu einer gaußförmigen Wärmeverteilung $f(\mathbf{r}, t)$, welche eine Lösung der Wärmeleitungsgleichung

$$\partial_t f - k\Delta f = 0 \quad (5.1)$$

darstellt. Da in einem homogenen Medium $f \propto T$ gilt, trifft Gleichung 5.1 auch für die Temperaturverteilung $T(\mathbf{r}, t)$ zu. Dabei ist $k = \frac{\lambda}{c_w \varrho}$ (λ = Wärmeleitfähigkeit in $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$, c_w = spezifische Wärmekapazität, ϱ = Dichte). Für Polymethylmethacrylat (PMMA) als eine repräsentative organische Substanz ist (mit $\lambda = 0,19 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$, $c_w = 1470 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ und $\varrho = 1,18 \text{ g/cm}^3$) $k = 1,09 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Für Glas erhält man für k etwa den doppelten Wert. Die zeitabhängige Lösung der Wärmeleitungsgleichung lautet dann:

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi kt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4kt}\right). \quad (5.2)$$

Die Repetitionsdauer zwischen zwei Femtosekundenpulsen $\tau_{\text{rep}} = \frac{1}{f_{\text{rep}}}$ beträgt 13.3 ns. Nach jeder dieser Perioden wird aufs neue eine gaußförmige Wärmeenergieverteilung in der Probe deponiert, deren volle Halbwertsbreite (entsprechend dem Fokusbereich) mit 500 nm angenommen werden kann. t_{500} sei der Zeitpunkt, bei dem die volle Halbwertsbreite der Funktion 5.2 gleich 500 nm ist, so daß die Zeitentwicklung der Gaußverteilung mit der Funktion $f(\mathbf{r}, t_{500})$ beginnt. Da aber auch die vorangegangenen Pulse Wärmeenergie hinterlassen haben, wird die Temperaturverteilung durch

$$f(\mathbf{r}, t + t_{500}) + f(\mathbf{r}, t + t_{500} + \tau_{\text{rep}}) + f(\mathbf{r}, t + t_{500} + 2\tau_{\text{rep}}) + \dots \quad (5.3)$$

² Natürlich ist bei 790 nm die Absorption im Glas und auch im Photolack schwach, aber dennoch nicht von Null verschieden.

beschrieben. In Abb. 5.6 (b) ist die Zeitentwicklung der ersten drei Glieder dieser Reihe als blaue Kurve dargestellt. Man sieht, daß sich die Temperatur zwischen zwei Pulsen kaum ändert aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des PMMA. In Glas und in anderen organischen Stoffen (wie den verwendeten Photolacken) wäre Ähnliches zu erwarten: Die Temperatur bleibt zwischen zwei Pulsen in der gleichen Größenordnung. Deswegen kann sich die maximale Temperatur auch nicht stark von der maximalen Temperatur infolge einer CW-Bestrahlung unterscheiden. Dann aber scheiden thermisch induzierte Reaktionen als mögliche Ursache für die Polymerisation des Photolacks auf Glas aus, und es kommt definitiv nur noch Zwei- oder Mehrphotonenabsorption in Frage.

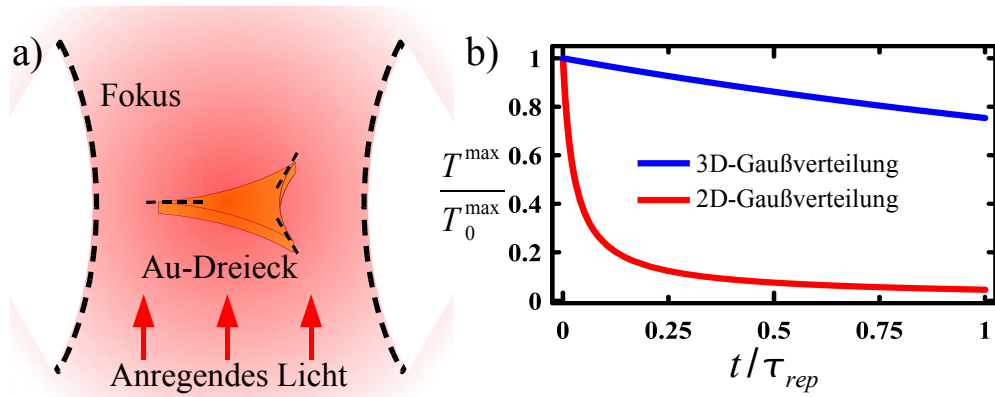


Abb. 5.6: (a) Skizze der Wärmeverteilung, die im Fokus (gestrichelte Linie) entsteht. Die Enden eines im Fokus befindlichen Fischer-Pattern-Nanodreiecks können als kurze zweidimensionale Linien betrachtet werden, von welchen die im Fischer-Pattern erzeugte Wärme ausgeht. (b) Zeitentwicklung der Temperatur T^{\max} im Zentrum einer dreidimensionalen gaußförmigen Temperaturverteilung (in PMMA ohne Fischer-Pattern) bzw. im Zentrum einer zweidimensionalen Gaußverteilung (in PMMA im Bereich eines der Enden der Fischer-Pattern). T_0^{\max} ist die Temperatur zum Zeitpunkt $t = 0$.

Die rote Kurve in Abb. 5.6 (b) zeigt eine Abschätzung der Temperaturverteilung in der Umgebung von Fischer-Pattern. Wir können die Enden der Fischer-Pattern als längliche Strukturen mit einem Durchmesser von 20 nm betrachten, in denen sich Wärmeenergie befindet und deren Wärmeleitfähigkeit (Gold) groß gegenüber der Wärmeleitfähigkeit der Umgebung ist. Um solche Stäbchen herum wäre die Wärmeverteilung zylindersymmetrisch, was einer zweidimensionalen Gaußfunktion der Form

$$g(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi kT} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4kT}\right). \quad (5.4)$$

entspricht. Ihre Halbwertsbreite wäre mit 20 nm anzusetzen. Eine zu 5.3 analoge Zeitentwicklung liefert bei gepulster Bestrahlung aber sehr große Schwankungen der Temperatur, da die Energie durch die absorbierenden Fischer-Pattern auf ein viel kleineres Volumen beschränkt ist. Die maximale Temperatur ist ca. 10 mal höher

als der zeitliche Mittelwert dieser Temperaturentwicklung, der sich auch bei CW-Bestrahlung mit gleicher mittlerer Leistung einstellen würde³. Deswegen kann die maximale Temperatur bei Pulsen ebenfalls deutlich größer werden als die Temperatur bei CW-Bestrahlung. Im CW-Betrieb fand bei 3-4 mW ebenfalls Polymerisation statt, die wahrscheinlich thermisch induziert ist. Deswegen können die Polymerisationen unter gepulster Bestrahlung bei zehnmal geringeren Leistungen zu einem gewissen Teil thermisch induziert sein. Allerdings spielt angesichts der Feldüberhöhungen auch die Zwei- oder Mehrphotonenabsorption eine große Rolle.

Da Versuche auf LiNbO_3 mit diesem Photolack mißlingen, haben wir analoge Versuche mit AZ-nlof 2020 von Microresist durchgeführt. Aufgrund der Dicke des LiNbO_3 -Substrats kann dessen Oberfläche nicht durch das Substrat mit dem Objektiv bestrahlt werden, und die Oberfläche mit dem Photolack kann auch nicht nach unten ins Immersionsobjektiv getaucht werden. Deswegen führen wir die Bestrahlungen mit dem 40x-Luftobjektiv durch. Der Photolack AZ-nlof wird im Verhältnis 1:1 in PGMEA (Propylen-Glykol-Monoethylacetat) gelöst und durch Rotationsbeschichtung (3000 rpm) auf die Substrate aufgebracht. Nach der Bestrahlung wird das Substrat 12 s in einen mit dem Photolack mitgelieferten Entwickler getaucht und mit Wasser abgespült. Vor und nach der Bestrahlung muß der Photolack für 1 min auf 110 °C erhitzt werden.

Der Photolack wird auf Glas- und auf y-cut- LiNbO_3 -Substrate sowie auf Fischer-Pattern aufgebracht, und in der gleichen Weise wie oben wurden Linien auf die Substratoberfläche geschrieben. Die Oberfläche des y-cut- LiNbO_3 wurde so gedreht, daß die zur Oberfläche parallele ferroelektrische Polarisierung auch zur anregenden elektrischen Feldstärke parallel ist und die Frequenzverdopplung maximal wird. Die Belichtungszeit τ wurde auf 0,5 s abgesenkt. Hinterher wurden erneut die Polymerisationsspuren mit dem AFM gemessen (Abb. 5.7)

Polymerisationsspuren treten schon ab 0,3 mW auf, und zwar sowohl auf der Glas- als auch auf der LiNbO_3 -Oberfläche, und werden mit zunehmender Leistung breiter. Dies bedeutet, daß die im LiNbO_3 erzeugte zweite Harmonische keinen nachweisbaren Beitrag zur Polymerisation geliefert hat. Die Polymerisation ist offensichtlich auf Zwei-Photonen-Absorption oder Absorption noch höherer Ordnung zurückzuführen. Bei CW-Bestrahlung (gleiche Leistung) zeigten sich jedenfalls auch hier keine Polymerisationen. Bei Bestrahlung von Fischer-Pattern zeigen sich die gleichen Arten von Streifen, aber im Gegensatz zu Capacoat bei geringfügig kleineren Leistungen.

³ Den Übergang von gepulster zu CW-Bestrahlung bei gleicher mittlerer Leistung kann man durchführen, indem man die Pulsenergie durch n teilt und die Repetitionsrate mit n multipliziert. Der Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ (bei dem sich der zeitliche Mittelwert der Temperatur nicht ändert) führt dazu daß der Mittelwert der Temperaturentwicklung bei gepulster und CW-Strahlung gleicher Temperatur gleich ist.

Bei Leistungen unter 0,1 mW zeigen sich gar keine Spuren. Die Form der Streifen ist geschlossener als beim Capacoat-Photolack, wo die Streifen bei kleineren Leistungen in einzelne Fragmente auseinanderfallen.

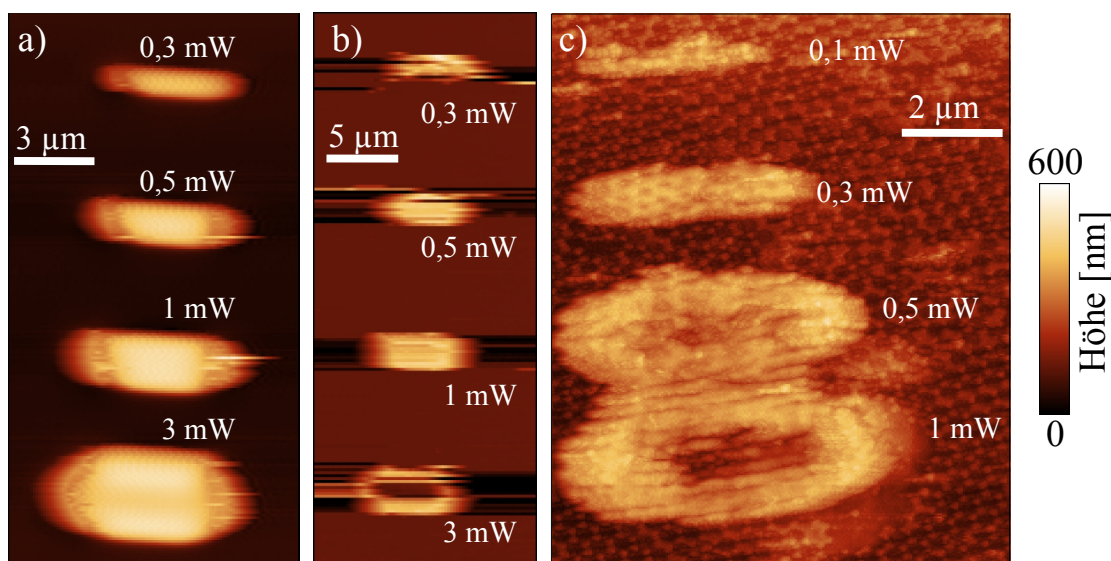


Abb. 5.7: Polymerisationsspuren von AZ-nlof-photolack auf Glas (a), LiNbO₃ (b) und Fischer-Pattern (c), infolge von Bestrahlung mit unterschiedlichen Leistungen.

5.3 Photochemisches Schreiben auf azobenzolhaltige PMMA-Copolymerschichten

Die weiteren photochemischen Experimente haben wir mit photoreaktiven Polymermatrizen durchgeführt. Dies sind Feststoffe aus einem Polymer, an dessen Ketten photosensitive Moleküle angebunden sind. Als Polymer wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet, und in unseren ersten Versuchen wurde ein Azobenzol an die PMMA-Ketten angebunden. Dabei wurden ca. 10% der verfügbaren Bindungsstellen des PMMA mit Azobenzolmolekülen versehen. Ein solches aus zwei Komponenten bestehendes Polymer heißt *Copolymer*. Die von uns verwendeten Copolymerverbindungen wurden von Ulrike Georgi in der Arbeitsgruppe von Prof. Voit am Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF) entwickelt und synthetisiert und anschließend für unsere Versuche verwendet.

Abb. 5.8 zeigt die Formel des von uns verwendeten Azobenzols. Azoverbindungen sind durch eine N=N-Brücke gekennzeichnet, und Azobenzole bestehen im Wesentlichen aus Benzolringen, die über eine N=N-Brücke miteinander verbunden sind. Weitere an diese Ringe angebundene Gruppen können die photochemischen Ei-

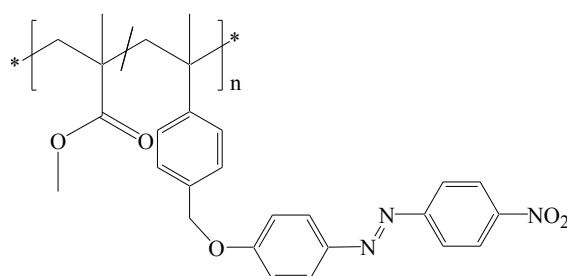


Abb. 5.8: Chemische Formel des an eine PMMA-Kette angebundenen Azobenzols

enschaften des Azobenzols modifizieren oder das Azobenzol an PMMA anbinden. Azobenzolhaltige Copolymere finden verschiedene Anwendungen z.B. in der Elektrophotographie, der Mikrolithographie oder beschreibbaren Datenträgern (CD's) [115]. Durch optisch induzierte Doppelbrechung konnte mit solchen Polymermatrizen auch Volumenholographie realisiert werden [116–118].

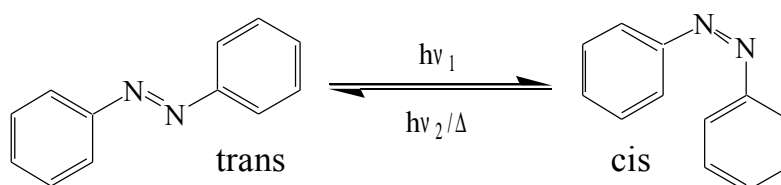


Abb. 5.9: Photochemisch induzierte Trans-Cis-Isomerisierung eines Azobenzols

Das von uns verwendete Azobenzol absorbiert in einem Bereich ca. 350 bis 450 nm (Abb. 5.10 (a)), und durch die Absorption wird eine trans-cis-Isomerisierung um die zentrale N=N-Gruppe induziert (Abb. 5.9). Diese Isomerisierung ist reversibel, und durch thermische Effekte findet auf einer Zeitskala von ca. 2 Stunden eine Rückreaktion statt (Abb. 5.10 (b)). Durch die trans-cis-Reaktion verringert sich die Absorption des Azobenzols, wie in Abb. 5.10 (a) dargestellt ist. Eine azobenzolhaltige PMMA-Copolymerschicht, ca. 100 nm dick, wurde dafür mit Licht bei 400 nm bestrahlt, das aus einer Weißlichtlampe mit Monochromator stammt. Die Leistung beträgt 0,35 mW bei einem Strahldurchmesser von 1 cm. Die Reaktion war nach 16 Minuten abgeschlossen.

Diese Änderung der Transmission ist es, wodurch wir die photochemische Reaktion nachweisen können. Das Vorgehen ist in Abb. 5.11 dargestellt: Auf der auf einem Substrat (z. B. LiNbO_3) aufgetragenen azobenzolhaltigen PMMA-Copolymerschicht werden zunächst mit dem fokussierten fs-Laserstrahl Linien geschrieben. Anschließend wird der Strahl einer blauen Laserdiode (405 nm) in den Strahlengang eingekoppelt und ebenfalls auf die PMMA-Schicht fokussiert. Unmittelbar oberhalb des Substrats wird das transmittierte Licht in eine Faser von 200 μm Durchmesser ein-

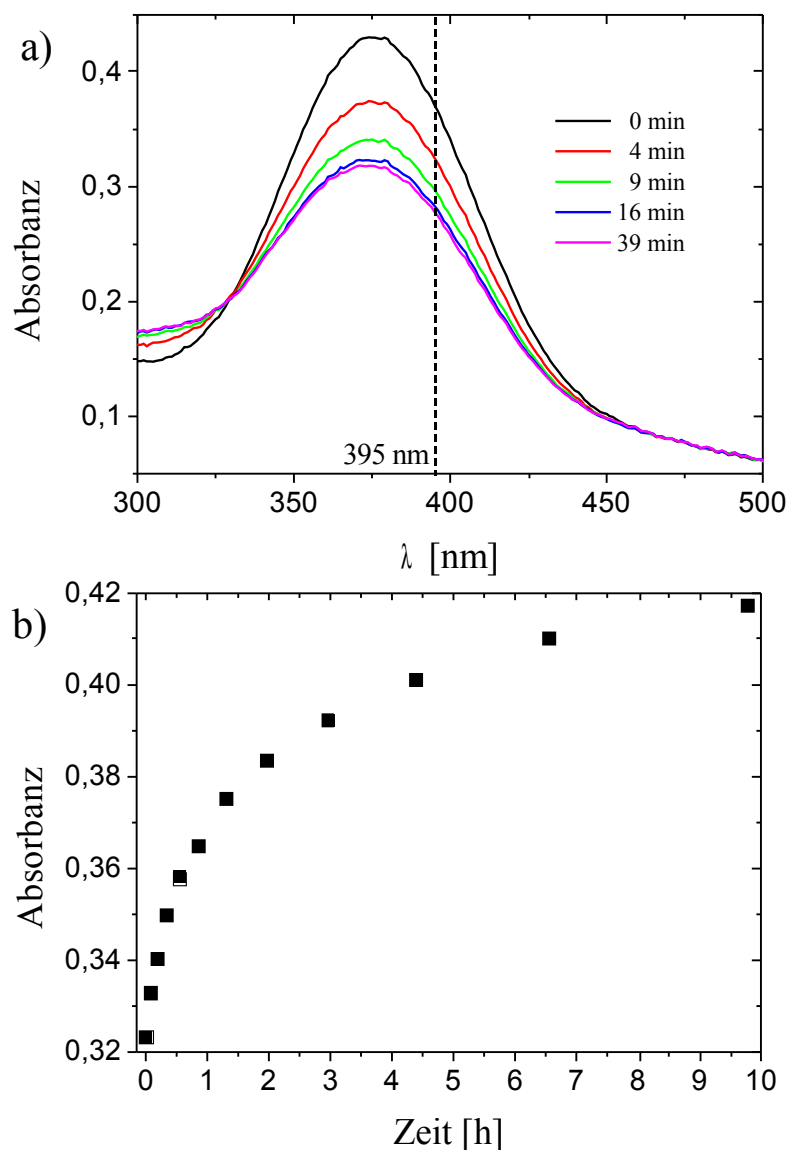


Abb. 5.10: (a) Spektrale Absorbanz des verwendeten Azobenzols, welche sich infolge von Bestrahlung bei 400 nm und der dadurch ausgelösten Isomerisierung verringert. Die gestrichelte Linie markiert die Wellenlänge der zweiten Harmonischen, die bei 395 nm liegt. Nach ca. 16 Minuten ist die Isomerisierung abgeschlossen. (b) Thermische Rückreaktion in einem Zeitraum von mehreren Stunden, gemessen anhand des Anwachsens der Absorbanz bei 400 nm.

gekoppelt und von dieser Faser ins Spektrometer geleitet. Wenn die Probe durch den blauen Strahl bewegt wird, können auf diese Weise Transmissionsscans durchgeführt werden. Die photochemisch geschriebenen Linien werden dann aufgrund einer durch trans-cis-Isomerisierung erhöhten Transmission sichtbar. Der blaue Laserstrahl ist durch diverse Filter um mehrere Größenordnung gedämpft, so daß das Signal im Spektrometer detektiert werden kann, aber keine photochemische Veränderungen durch diesen Strahl selber auftreten. Für diese Art von Messungen wird das 40x-

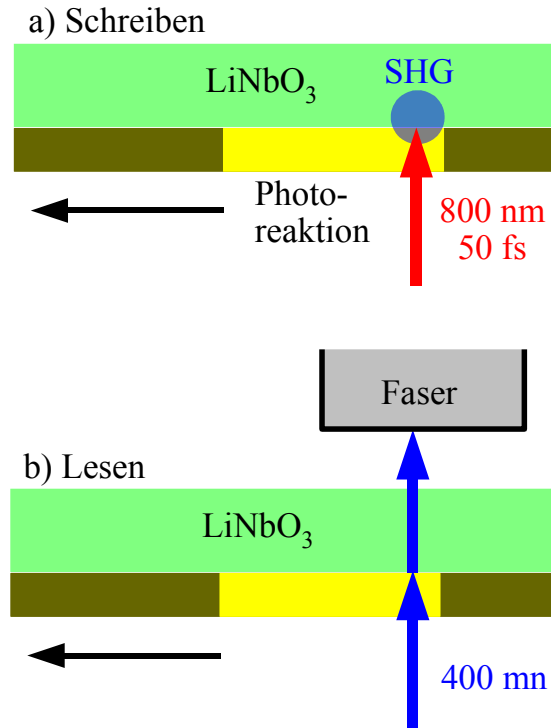


Abb. 5.11: (a) Photochemisches „Schreiben“ mit fs-Laser auf ein LiNbO_3 -Substrat mit der Azobenzol-Polymermatrix. (b) „Lesen“ der geschriebenen Linien durch Messung der Transmission eines gedämpften Laserstrahls bei 400 nm, der oberhalb des Substrat in eine Faser eingekoppelt wird.

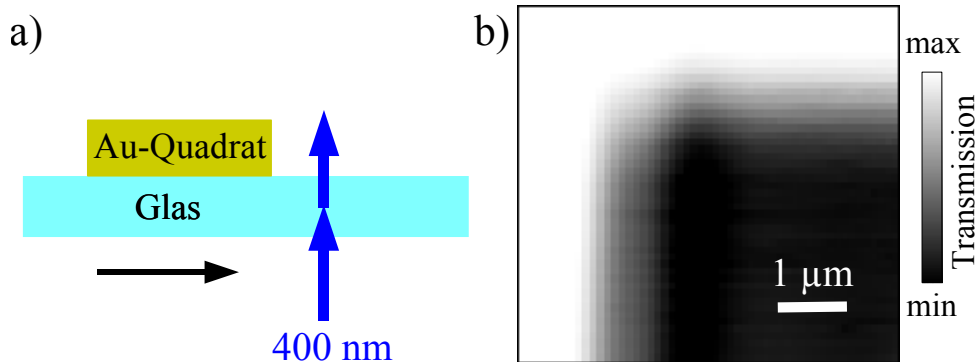


Abb. 5.12: Transmissionsscans an einem ca. 100 nm hohen Goldquadrat auf einem Glassubstrat, um die Auflösung der Transmissionsscans zu überprüfen. (a) Prinzipskizze. (b) Scanbild, das Quadrat erscheint dunkel mit ca. 1 μm breiten Rändern.

Luftobjektiv verwendet.

Mit diesem Aufbau können wir aufgrund der Beugungsbegrenzung keine Sub-100-nm-Strukturen nachweisen, aber wir können den Vergleich der photochemischen Reaktionen auf Glas und auf LiNbO_3 durchführen.

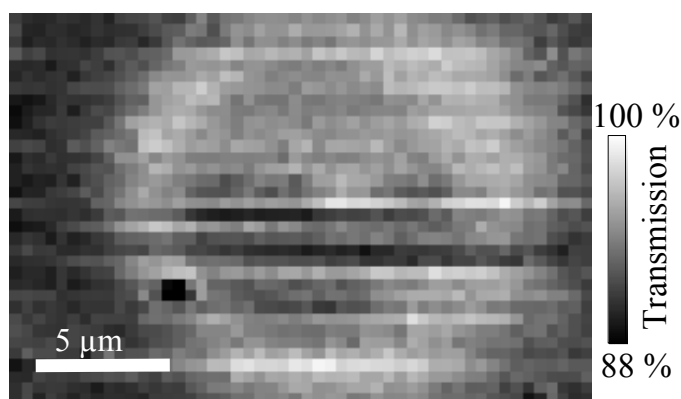


Abb. 5.13: Transmissionsscans der Azobenzol-Polymermatrix nach einer 20 s dauernden Bestrahlung mit Weißlicht. Das aus eine Xe-Lampe stammende Weißlichtstrahl war defokussiert.

Mit dem Meßaufbau wurde zunächst ein Scan an der Ecke Goldquadrates durchgeführt, um - analog zur Bestimmung der Fokusbreite in Abschnitt 3.2 - die Auflösung dieser Meßmethode zu überprüfen. Das Ergebnis ist in Abb 5.12 dargestellt, wo der Schatten des Quadrates mit einer Auflösung im Mikrometerbereich sichtbar wird. Dieser Test überzeugt uns, daß unsere Transmissionmessungen tatsächlich eine Auflösung haben, die dem in Abschnitt 3.1 ermittelten Fokusdurchmesser beim ins Luftobjektiv eingestrahnten fs-Laserstrahl entspricht.

Die vermessenen azobenzolhaltigen PMMA-Copolymerschichten wurden dann aus einer 2%-igen Lösung in Dimethylformamid (DMF) hergestellt, welche durch Rotationsbeschichtung (2000 rpm für 30 s) auf die Substratoberfläche aufgebracht wurde⁴. Um letzte Lösungsmittelreste verdunsten zu lassen, wurde die Probe anschließend noch für eine Minute mit 5000 rpm rotiert. Bei der Rotationsbeschichtung verdampft das Lösungsmittel und es verbleibt eine ca. 70 nm dicke PMMA-Schicht.

Um das Funktionieren dieser Nachweismethode an der photochemisch behandelten Schicht zu überprüfen, wurde diese Schicht zunächst an mehreren Stellen mit Licht aus der Xenon-Weißlichtquelle 30 s lang bestrahlt, wobei der Strahl defokussiert war. Hinterher durchgeführte Transmissionsscans (Abb. 5.13) zeigen ringförmige Zonen erhöhter Transmission, die von der Weißlichtbestrahlung herrühren.

Anschließend wurde diese azobenzolhaltige PMMA-Copolymerschicht auf Glas und auf LiNbO_3 mit dem fs-Laserstrahl bei verschiedenen Leistungen bestrahlt (Abb. 5.14). Dabei zeigen sich Linien erhöhter Transmission bei Leistungen ab 6 mW. Die Breite der Linien übersteigt $1,3 \mu\text{m}$ und entspricht dem in Abschnitt 3.1 gemessenen

⁴ Die Substratoberflächen wurden zuvor in Ethanol und Isopropanol im Ultraschallbad und anschließend durch Plasmaätzen mit Sauerstoffplasma gereinigt.

vertikalen Fokusbereich für das Luftobjektiv. Bei Bestrahlung im CW-Betrieb fand keine Veränderung der Transmission statt. Die wichtigste Erkenntnis aber ist, daß sich die Resultate auf Glas und auf Lithiumniobat auch diesmal nicht unterscheiden. Die zur Erhöhung der Transmission führende Reaktion ist also auch hier durch Mehrphotonenpolymerisation ausgelöst worden.

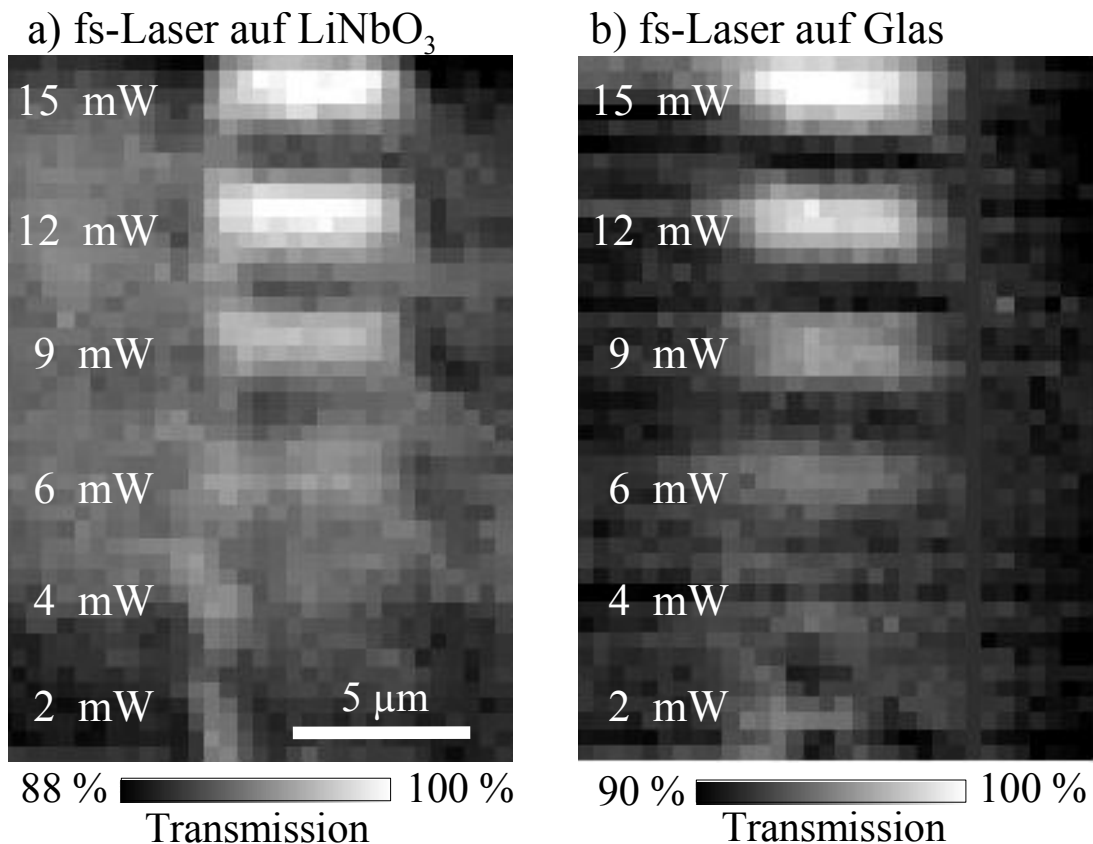


Abb. 5.14: Transmissionsscans der Azobenzol-Polymermatrix nach Bestrahlung mit dem fs-Laser bei unterschiedlichen Leistungen. Die Polymermatrix befindet sich in (a) auf LiNbO₃ und in (b) auf Glas.

Eine auf Glas befindliche, mit Linien bei verschiedenen Leistungen beschriebene azobenzolhaltige PMMA-Copolymerschicht wurde auch mit dem AFM untersucht (Abb. 5.15). Dabei zeigt sich, daß schon bei Leistungen ab 2 mW leichte Aufwölbungen im Nanometerbereich auftauchen, in welchen sich ab 6 mW eine vertiefte Mulde zeigt. Dies ist gut zu sehen anhand der in Abb. 5.16 dargestellten Querschnittsprofile. Offensichtlich ändert sich nicht nur die Transmission der Schicht. Diese Deformationen von wenigen nm sind allerdings klein gegenüber der Schichtdicke von 70 nm. Eine auf die gleiche Weise aufgebraute Schicht von reinem PMMA ohne Azobenzol zeigte keine derartigen Aufwölbungen, so daß diese mit der Reaktion des Azobenzols in Zusammenhang stehen.

Wenn das Azobenzol im PMMA durch die Isomerisierung seine Geometrie ändert,

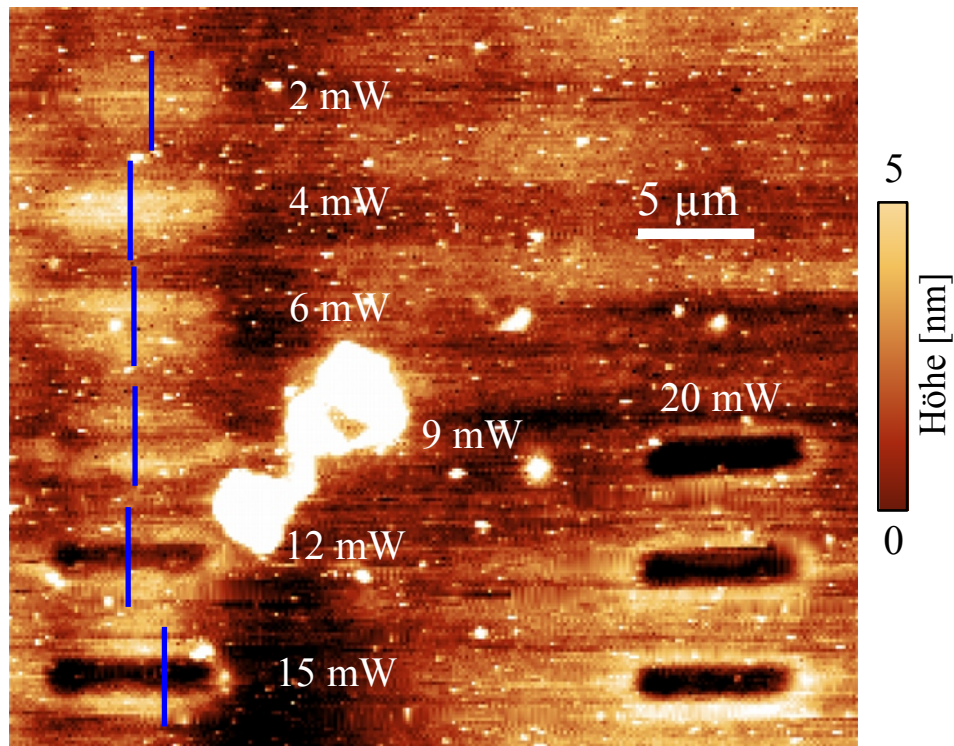


Abb. 5.15: AFM-Topographiemessung auf einer bei verschiedenen Laserleistungen von 2 bis 15 mW bestrahlten Azobenzol-Polymermatrix. Entlang der mit 1 bis 6 beschrifteten blauen Linien wurden für die nachfolgende Abbildung die Höhenprofile der mit dem Laser geschriebenen Linien ausgewertet.

so führt dies offenbar zu einer leichten Zunahme des Volumens der Polymerschicht und damit einer Aufwölbung, da das Azobenzol für die Isomerisierung Platz benötigt. Solche topographische Deformationen infolge von Photoreaktionen wurden in azobenzolhaltigen Polymermatrizen bereits in anderen Untersuchungen festgestellt [116,119]. Bei den höheren Leistungen scheint das Azobenzol nach der Isomerisierung instabil zu werden und zu zerfallen. Ein Zerfall der N=N-Bindung und das darauf folgende Entweichen von Stickstoff würde die ab 6 mW einsetzende Muldenbildung erklären.

Zuletzt soll noch einmal quantitativ abgeschätzt werden, welche Bestrahlung mit Photonen bei 400 nm durch Frequenzverdopplung am LiNbO_3 möglich ist und welche Bestrahlung für eine Photoreaktion der Polymerschicht notwendig ist.

Die in Abb. 5.10 dargestellte Änderung der Absorbanz geschah bei einer Bestrahlung bei 400 nm und einer Intensität von ca. $0,4 \text{ mW/cm}^2$ und war nach ca. 15 min abgeschlossen. Über die genannte Bestrahlungszeit wurde die Polymerschicht mit insgesamt ca. $7 \cdot 10^9$ Photonen pro μm^2 bestrahlt.

Diesen Wert können wir mit der Photonenbestrahlung durch das frequenzverdoppel-

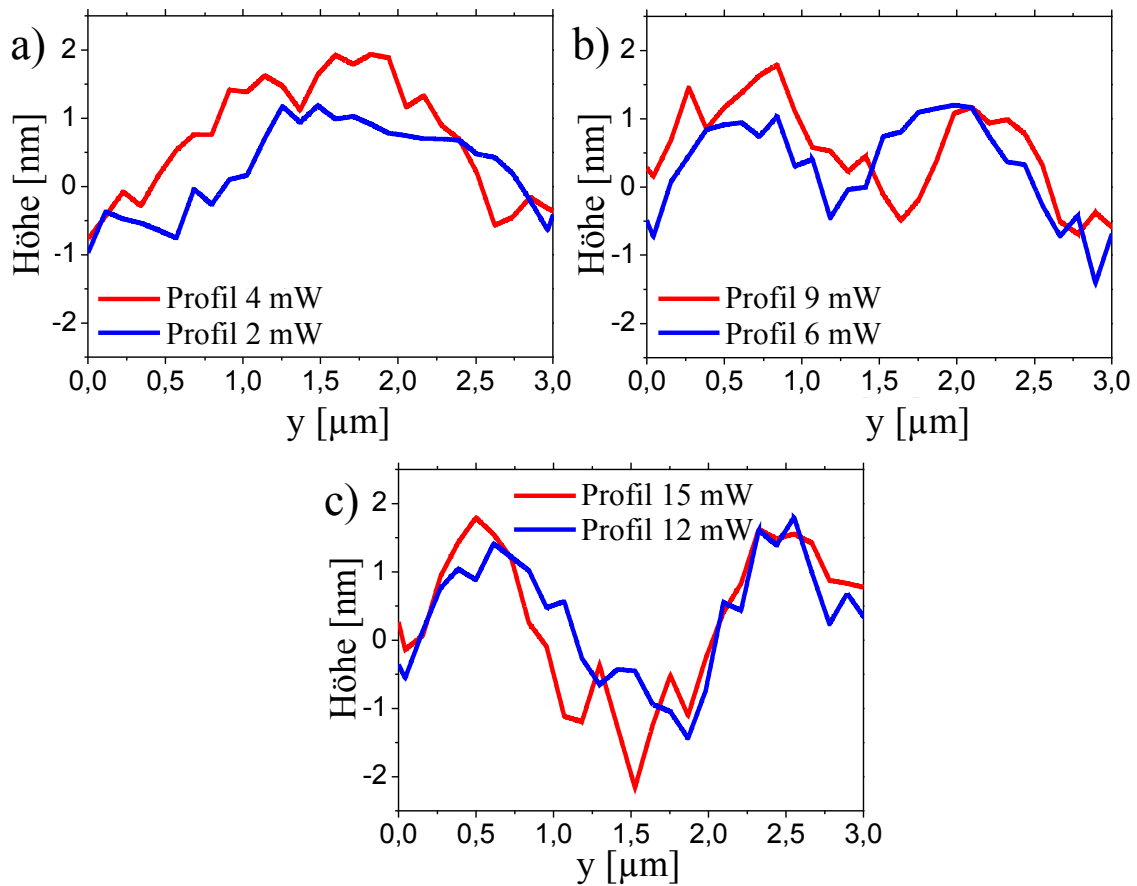


Abb. 5.16: Höhenprofile der in Abb. 5.15 markierten Linien.

te Licht vergleichen. Bei 1 mW Leistung wird von der bestrahlten LiNbO_3 -Oberfläche ein SHG-Signal von 10^5 Counts/s empfangen. Erzeugt wird dieses Signal auf einer Fläche, die der Fokusquerschnittsfläche von ca. $1 \mu\text{m}^2$ entspricht. Da der Detektionspfad eine geschätzte Empfindlichkeit von 2% aufweist, entspricht dies einer Erzeugung von $5 \cdot 10^6$ Photonen/s $\cdot \mu\text{m}^2$. Nun wurde der Fokus bei unseren Experimenten alle 0,5 s um 167 nm weiterbewegt. Dadurch wird ein Punkt auf der Mitte der vom $1 \mu\text{m}$ breiten Fokus bestrahlten Linie insgesamt ca. 3 Sekunden lang bestrahlt⁵. Das azobenzolhaltige PMMA-Copolymer wird dann in der Mitte der Linie mit ca. $1,5 \cdot 10^7$ Photonen/s bestrahlt.

Dies ist aber drei Größenordnungen weniger als bei der direkten Bestrahlung mit blauem Licht, welche zur in Abb. 5.10 dargestellten Änderung der Absorbanz führt. Erst bei einer Laserbestrahlung des LiNbO_3 mit 30 mW würde dieses Niveau erreicht. Dies bestätigt erneut die Dominanz der Zwei-Photonenabsorption.

Da durch CW-Bestrahlung keine derartige Reaktion ausgelöst wurde, ist eine thermisch induzierte Bestrahlung nach den Ausführungen des letzten Abschnittes aus-

⁵ Der Fokus braucht bei seiner Ausdehnung sechs Schritte, um einen Punkt in der Mitte der seiner Bahn zu überqueren.

geschlossen.

Bei der Fundamentalen kann die pro Fläche auf die Probe gestrahlte Gesamtenergie pro Milliwatt eingestrahelter Leistung ähnlich berechnet werden: Bei einer zeitlich gemittelten Intensität von $2,5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ und einer Bestrahlungsdauer von ca. 3 s wird für jedes Milliwatt eingestrahelter Leistung eine Energiemenge von $1,5 \cdot 10^6 \text{ J/cm}^2$ durch die Probe hindurchgeschickt. Auf diese Weise kann man die eingestrahelte Leistung und die Energie pro Fläche ineinander umrechnen.

5.4 Photochemisches Schreiben auf azosulfonathaltigen PMMA-Copolymerschichten

Bei Azosulfonaten befindet sich auf einer Seite der N=N-Brücke eine Sulfonat-Gruppe. Wie bei den Azobenzolen kann photochemisch ein trans-cis-Übergang induziert werden. Der entscheidende Unterschied zu den Azobenzolen ist der, daß das Molekül im cis-Zustand instabil ist und zerfällt [120]. Bei dem Zerfall wird der Stickstoff aus der N=N-Brücke freigesetzt und das Molekül zerfällt in zwei Radikale (Abb. 5.17).

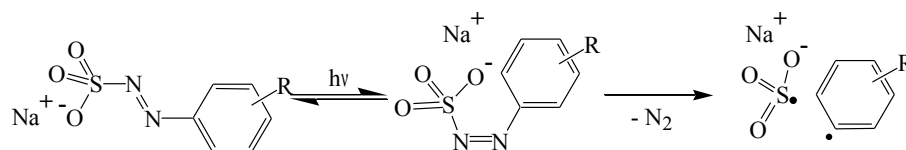


Abb. 5.17: Schema des photochemisch induzierten Zerfalls eines Azosulfonats. Das Azosulfonat ist über die Gruppe R ans PMMA angebunden.

An Polymermatrizen mit eingebundenen Diazosulfonaten, welche mit einem fokussierten UV-Laserstrahl beleuchtet wurden, sind bereits Transmissionsmessungen durchgeführt worden [121]. Für uns dagegen haben die Azosulfonate den Vorteil, daß die Reaktionen mit den AFM als Phasenkontrast sichtbar gemacht werden könnten, und mit dem AFM können auch Strukturen kleiner als 100 nm aufgelöst werden. Ein solcher Phasenkontrast soll als spezifischer Nachweis dieser chemische Reaktion dienen, während topographische Deformationen durch verschiedenste chemische und thermische Reaktionen ausgelöst werden können.

Abb. 5.18 zeigt die Formel des von uns verwendeten an PMMA angebundenen Azosulfonats. Auch dieses wurde von Ulrike Georgi am IPF synthetisiert. In diesem Fall waren ca. 25% der zur Verfügung stehenden Bindungsstellen des PMMA mit Azosulfonatmolekülen besetzt.

Durch den Zerfall dieses Azosulfonats kommt es zur Bildung von Radikalen, von

denen jeweils eines immer noch ans PMMA angebunden bleibt. Diese Radikale verbinden sich mit gleichartigen Radikalen, die an anderen PMMA-Ketten angebunden sind, oder gleich mit diesen Ketten selbst. Diese Vorgänge sind in Abb. 5.19 dargestellt. Durch die auf diese Weise entstandenen zusätzlichen Verbindungen im Polymer kommt es zu einer Änderung der Elastizität in der Polymerschicht.

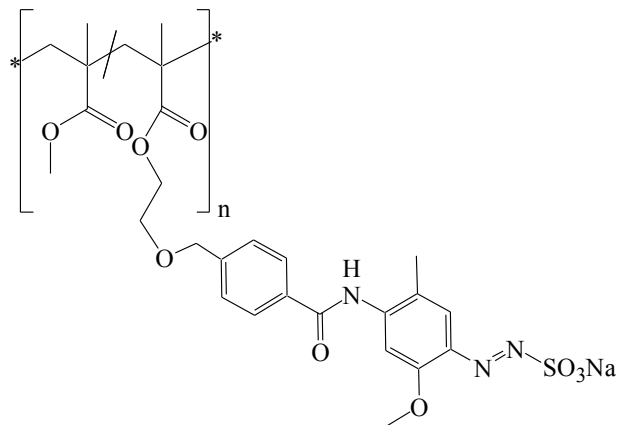


Abb. 5.18: Chemische Formel des an eine PMMA-Kette angebundenen Azosulfonats

Wenn man mit einer AFM-Spitze über eine derart modifizierte Stelle des Substrates fährt, so kommt es zu einer meßbaren Änderung der Phase des schwingenden Cantilevers, an dem sich die AFM-Spitze befindet⁶.

In Abb. 5.20 wird ein AFM-Scan über eine ca. 100 nm dicke azobenzolhaltige PMMA-Copolymerschicht durchgeführt, welche mit einem TEM-Gitter⁷ (Abb. 5.20 (a)) bedeckt und anschließend mit Weißlicht aus einer Quecksilberdampfampe bestrahlt wurde. Im Phasenbild sieht man deutlich einen „Abdruck“ dieses TEM-Gitters. Zwischen den Sechsecken lag die Probe im Schatten und blieb unbelichtet, was zu meßbaren Phasenkontrasten führte. Im Topographiebild ist dagegen nichts von diesem Muster zu sehen.

Abb. 5.21 zeigt die spektrale Absorbanz des Azosulfonats nach unterschiedlichen Zeiten der Bestrahlung. Die Schicht wurde mit einer Wellenlänge von 300 nm, einer Leistung von 0,23 mW und einem Strahldurchmesser von 1 cm bestrahlt. Zu sehen ist die langsam abnehmende Absorption. Leider hat sich herausgestellt, daß die Absorption bei 390 nm von Anfang an sehr gering ist. Bei Bestrahlung ist es deshalb notwendig, die Wellenlänge des fs-Lasers so weit wie möglich herunterzusetzen.

⁶ Wie weiter oben bereits angemerkt, werden die Messungen im Nichtkontaktmodus durchgeführt, bei dem die Spitze knapp oberhalb der Probenoberfläche schwingt

⁷ Sehr feine metallisches Gitter mit einer Maschengröße von wenigen μm , das in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Verwendung finden.

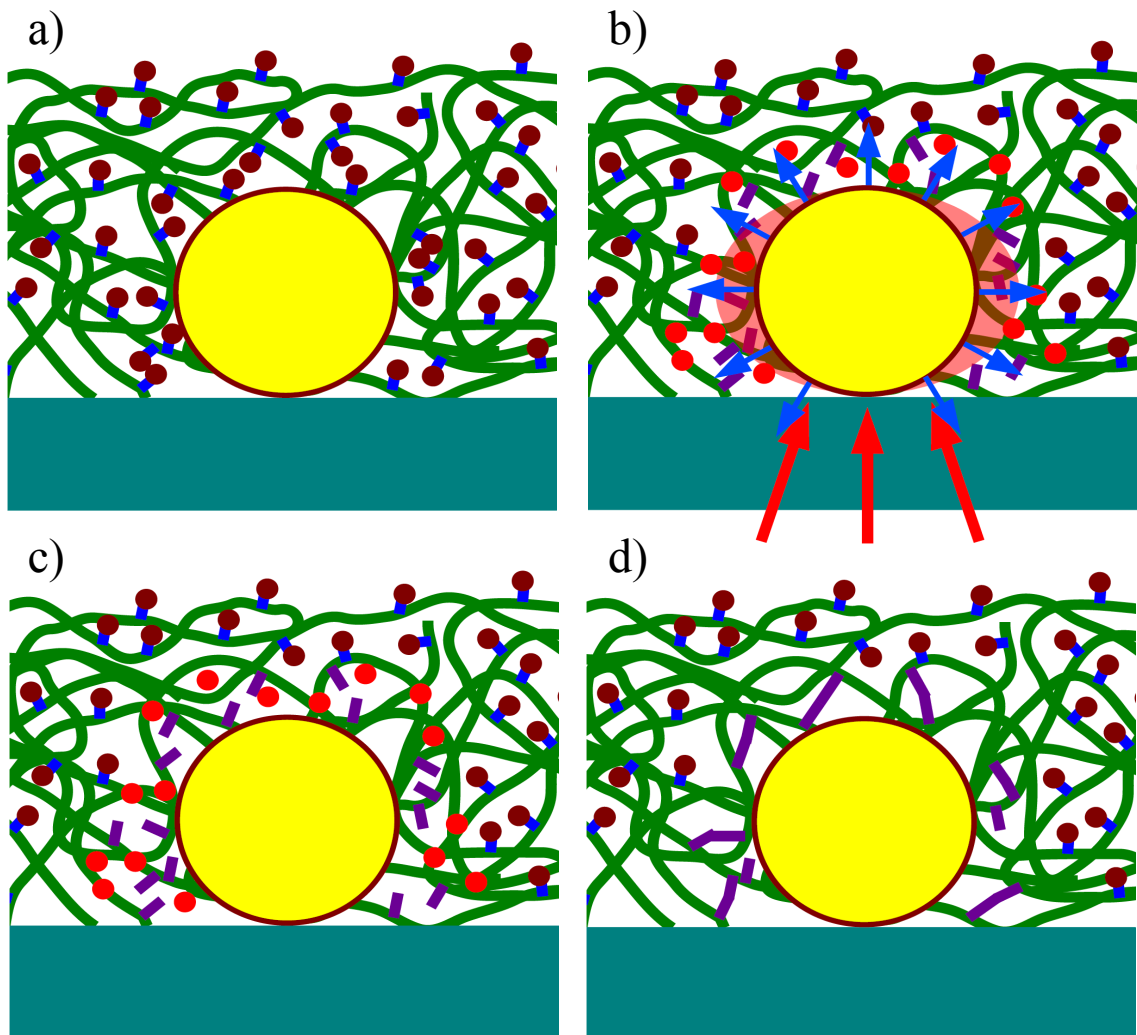


Abb. 5.19: Aushärtung der Azosulfonat-Polymermatrix durch Zerfall des Azosulfonats. (a) PMMA (grüne Linien) mit Azosulfonaten (kurze blaue Linien, die Sulfonatgruppen sind als braune Köpfe dargestellt) und einem eingebettetem Nanopartikel. (b) Bestrahlung mit fokussierten fs-Laserstrahl (rote Pfeile), Feldüberhöhung (rötliches Oval) und Frequenzverdopplung (blaue Pfeile), Zerfall der Azosulfonate wird ausgelöst. (c) Zerfall der Azosulfonate in der Umgebung des Partikels, Abtrennung der Sulfonatgruppen (Ablösung der Köpfe von den blauen Linien). (d) Verbindung der am Polymer verbleibenden Azosulfonat-Reste untereinander und mit dem Polymer führt zu einer größeren Anzahl von Vernetzungen im Polymer.

Wie zuvor haben wir zunächst das azosulfonathaltige Copolymer auf Glas und auf LiNbO_3 aufgetragen. Dabei wurde das Polymer zu 2% in Dimethylformamid (DMF) gelöst und diese Lösung auf die gereinigten Glas- bzw. LiNbO_3 -Oberflächen aufgetragen. Durch Rotationsbeschichtung mit 2000 Umdrehungen pro Minute (30 s lang) bildet sich eine ca. 70 nm dicke Polymerschicht, und durch 5000 Umdrehungen pro

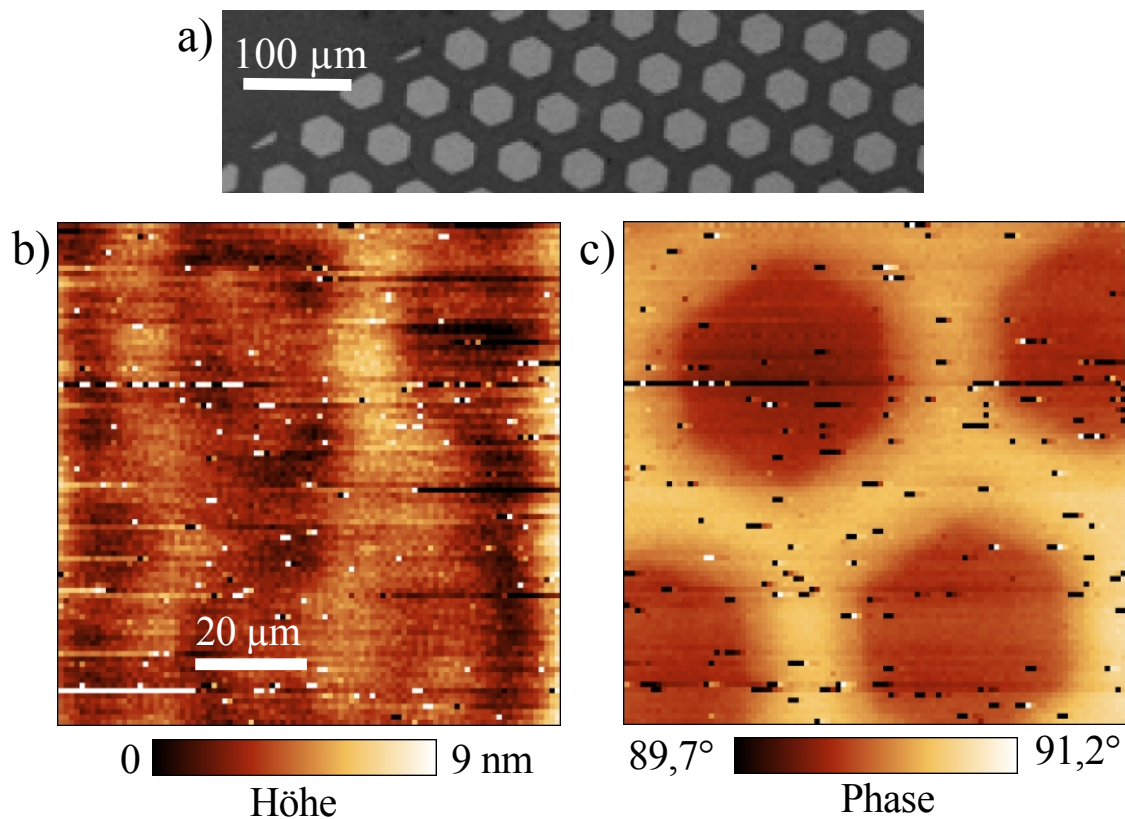


Abb. 5.20: AFM-Scan einer durch ein TEM-Gitter mit Weißlicht bestrahlten Azosulfonat-Polymermatrix. (a) REM-Aufnahme dieses TEM-Gitters, (b) Topographie des AFM-Scans, (c) Phasenverschiebung der Cantileverschwingung.

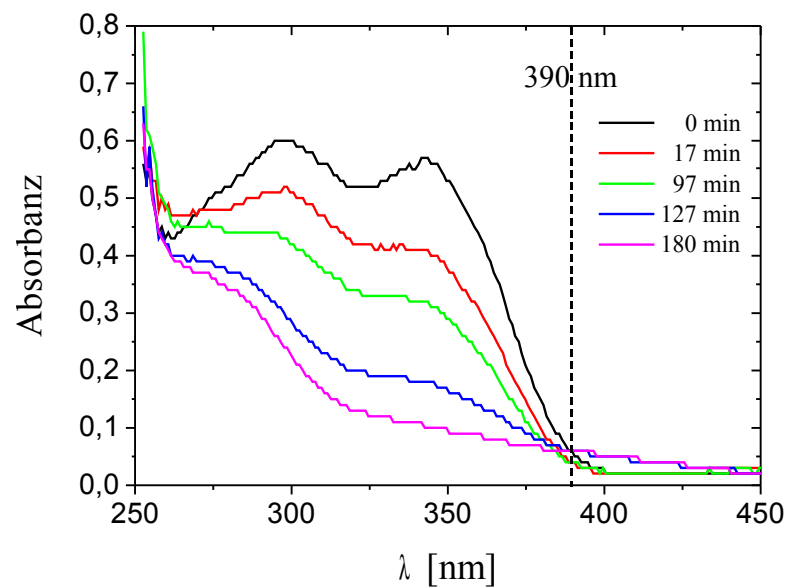


Abb. 5.21: Spektrale Absorbanz der verwendeten Azosulfonat-Polymermatrix nach unterschiedlichen Zeiten der Bestrahlung bei 300 nm. Die gestrichelte Linie zeigt die zweite Harmonische (390 nm) bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 780 nm.

Minute (60 s lang) wurde sichergestellt, daß letzte Reste des Lösungsmittels aus der Schicht verdampfen.

Diese Polymerschichten wurden nach dem gleichen Verfahren wie oben in mehreren Linien bei unterschiedlichen Leistungen bestrahlt (Belichtungszeit 0,5 s und 167 nm Schrittweite). Hinterher wurden die Substrate mit dem AFM vermessen, die Ergebnisse sind in Abb. 5.22 zu sehen. In der oberen Reihe wurde die Probe bei 790 nm und sehr hohen Leistungen bis zu 180 mW bestrahlt.

Sowohl auf Glas als auch auf LiNbO_3 zeigt sich erst 60 mW eine Veränderung, aber nicht nur in der Phase, sondern auch in der Topographie. In der Topographie zeigen sich entlang der Linien Mulden, die bis über 30 nm tief sind, und deren Umrisse genau dem Phasenkontrast entsprechen. Diese Mulden sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktion (im Gegensatz zu der in Abb. 5.20 vermessenen Probe) so stark war, daß durch den Zerfall besonders vieler N=N-Gruppen zu gasförmigen Stickstoff deutliche Volumenverluste im Material auftraten. Aber auch Materialabtragungen infolge der Gasbildung könnten dabei eine Rolle gespielt haben.

In der unteren Reihe wurde die Laserwellenlänge auf 780 nm herabgesetzt und die Polymerschicht wurde mit geringeren Leistungen von 20 bis 80 mW und in feineren Abstufungen der Leistung bestrahlt. Bei dieser Wellenlänge zeigen sich Topographie- und Phasenänderungen bereits ab 30 mW, allerdings sowohl auf Glas als auch auf LiNbO_3 . Die Verringerung der Anregungswellenlänge auf 780 nm hat offenbar die Reaktion begünstigt. Jedenfalls ist dies konsistent mit der Absorptionskurve (Abb. 5.21), welche ab 400 nm zu kleineren Wellenlängen stark ansteigt. Eine Anregungswellenlänge von 780 nm anstelle von 790 nm würde nämlich zu einer besseren Absorption (Frequenzverdopplung oder Zwei-Photonen-Absorption) bei 390 nm anstelle von 395 nm führen.

Da sich auch bei diesem Versuch kein deutlich stärkerer Effekt beim LiNbO_3 gezeigt hat, haben wir es auch hier mit Zwei- oder Mehrphotonenabsorption zu tun. Dafür spricht auch die Tatsache, daß bei CW-Bestrahlung mit gleicher Leistung gar kein Effekt dieser Art auftrat.

Die Phasenänderungen sind in der Regel schwer zu messen, weil bereits Oberflächenrauigkeiten zu Phasendifferenzen von bis zu 10° führen und Phasenkontraste von ca. 1° wie beim AFM-Scan in Abb. 5.20 schwer auszumachen wären. Deswegen sind erst bei hohen Bestrahlungsleistungen über 20 mW Phasenänderungen zu sehen, wo die Topographieänderungen mit über 10 nm bereits bedeutend größer sind als diejenigen in Abb. 5.15 bei den azosulfonathaltigen Copolymeren. Nur in der Phasenmessung in Abb. 5.22 (d) ist der Phasenkontrast im Bereich von einem Grad und in 5.21 (b) im Bereich von 4° . Aber auch dort korreliert das Phasenbild deutlich

mit dem Topographiebild, und bei 60 mW ist so gut wie kein Phasenkontrast mehr zu sehen.

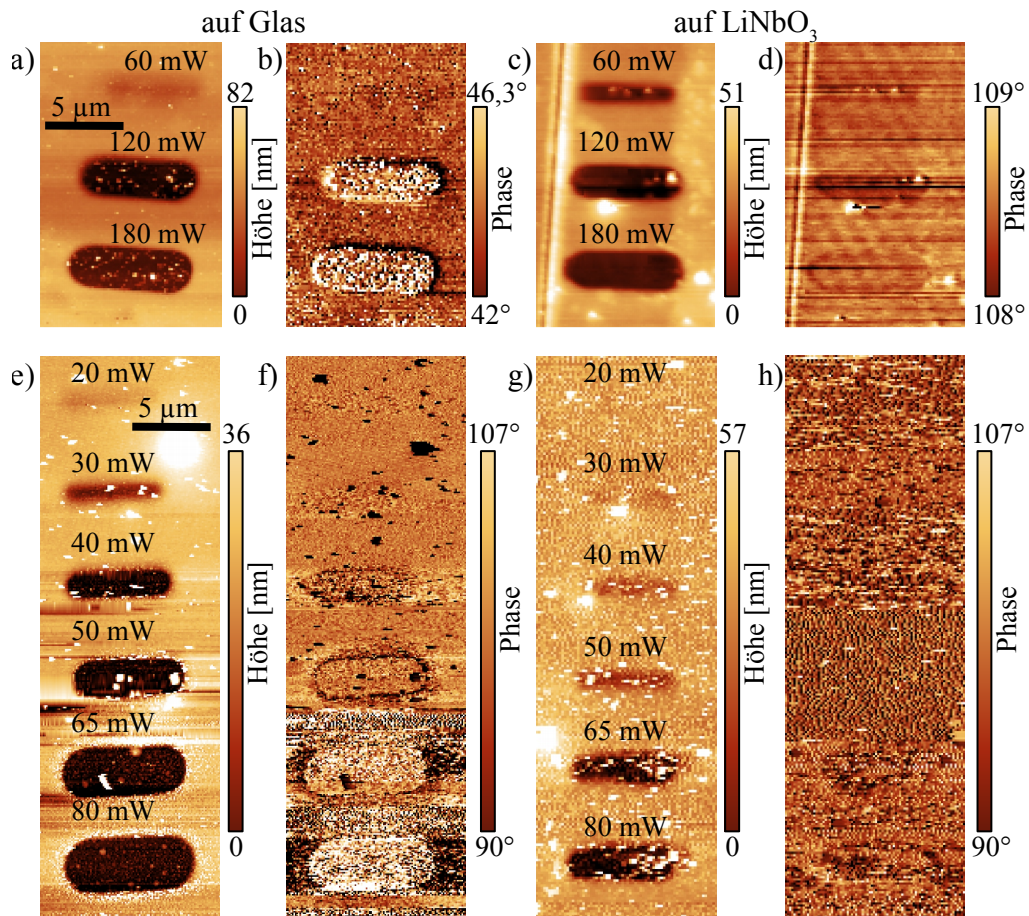


Abb. 5.22: AFM-Scans (Topographie und Phase) von PMMA mit Azosulfonat auf Glas (a-b,e-f) und LiNbO₃ (c-d,g-h), bestrahlt bei 790 nm (a-d) bzw. 780 nm (e-h) bei unterschiedlichen Leistungen.

Als nächstes haben wir die Reaktionen der azosulfonathaltigen PMMA-Copolymere im Nahfeld der Fischer-Pattern untersucht. Dafür haben wir die Polymerschicht auf 10 nm hohe Gold-Fischer-Pattern aufgetragen (die ebenfalls mit den 600-nm-Kugeln hergestellt wurden). Ziel dieser Messungen war der Nachweis von Reaktionen im Bereich der Spitzen, wo wir starke Feldüberhöhungen erwarten. Bei der Rotationsbeschichtung wurde die mit der Lösung bedeckte Probe für 10 s mit einer Drehzahl von 2500/min rotiert und unmittelbar darauf 60 s lang mit 5000/min zum Abtrocknen der Lösungsreste. Dies führte zu einer Schichtdicke des Polymers von ca. 40 nm. Abb. 5.23 zeigt einen topographischen AFM-Scan mit den Linien, die auf die Fischer-Pattern mit Leistungen von 30 mW bis 20 µW geschrieben wurden. Bei Leistungen zwischen 30 mW und 5 mW hat eine heftige Reaktion stattgefunden, die zu starken Blasenbildungen und topographischen Verwerfungen führte (Abb. 5.23 (a)). Vermittelt durch die Fischer-Pattern ist die Reaktion weitaus stärker als auf reinem

Glas oder LiNbO_3 . Allerdings findet auch auf den Fischer-Pattern keine Reaktion bei Bestrahlung im CW-Betrieb statt, und zwar bei Leistungen bis 50 mW. Dagegen platzt die Oberfläche bei gepulster Strahlung schon bei 5 mW auf. Bei der Abschätzung der Zeitentwicklung der Temperatur in der Nähe bestrahlter Fischer-Pattern-Spitzen (Abb. 5.6 (b)) ist die maximale Temperatur ca 10 mal höher als der Durchschnittswert der Temperaturentwicklung, der sich auch bei CW-Bestrahlung einstellen würde. Dann müßte bei einer CW-Bestrahlung aber auch ein Aufplatzen der Polymeroberfläche auftreten. Deswegen sind diese Reaktionen wahrscheinlich nicht thermischer Natur, sondern auf Zwei- oder Mehrphotonenabsorption zurückzuführen. Offensichtlich die Feldverstärkungen im Bereich der Fischer-Pattern eine wesentliche Rolle. Durch Streuung der Laserstrahlung an den Nanostrukturen kann es auch außerhalb der Nahfelder in unmittelbarer Spitzennähe zu gewissen Feldüberhöhungen kommen.

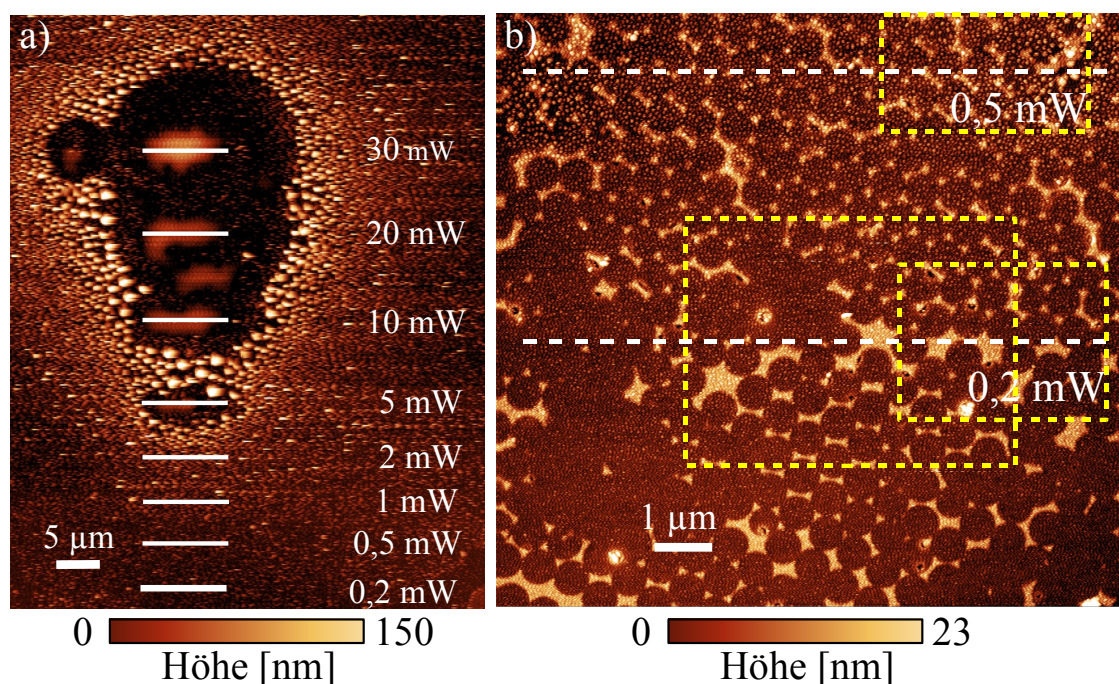


Abb. 5.23: (a) AFM-Scan (Topographie) von PMMA mit Azosulfonat auf Fischer-Pattern, bestrahlt mit fs-Laserlicht unterschiedlicher Leistung. Der vereinzelt Fleck 15 μm links von der 30-mW-Linie befindet sich an einer einzelnen Stelle, welche eine Weile der Laserbestrahlung ausgesetzt war. Bei Leistungen ab 5 mW werden große Löcher in die Polymerschicht geschrieben. (b) Vergrößerter Ausschnitt mit den Linien, die mit 50 und 20 μW geschrieben wurden. Die gelben gestrichelten Kästen markieren die in Abb. 5.24 dargestellten Ausschnitte.

Abb. 5.23 (b) zeigt den Ausschnitt mit den zwei schwächsten Bestrahlungsleistungen (50 und 20 μW). Man sieht zunächst das Relief der Fischer-Pattern-Strukturen. Obwohl die Fischer-Pattern von der Polymerschicht bedeckt sind, paßt sich die Schicht

an die darunterliegende Topographie an und bildet diese auf ihrer Oberfläche ab. Entlang der 50- μ W-Linie sieht man außerdem noch viele ausgeprägte kleine Pus-

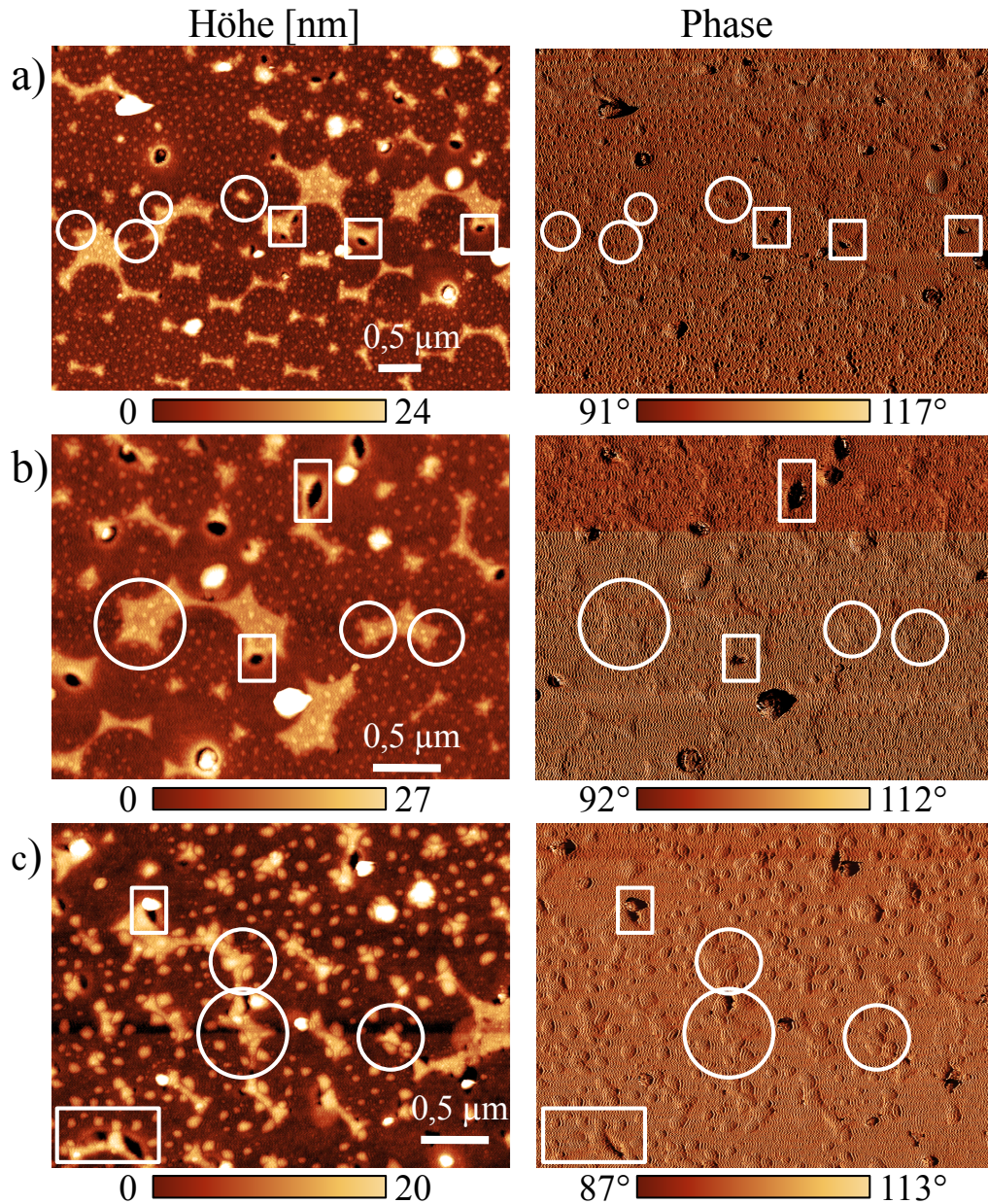


Abb. 5.24: Hochauflösende AFM-Aufnahmen (Topographie und Phase) von PMMA mit Azosulfonat auf Fischer-Pattern, bestrahlt mit Leistungen von 20 μ W (a-b) und 50 μ W (c). Die weißen Rechtecke markieren Löcher in der Polymerschicht am Rande von Goldstrukturen, die Kreise dagegen markieren Spitzen von Goldstrukturen.

keln, die aber nicht an den Spitzen lokalisiert, sondern gleichmäßig verteilt sind. Bei 20 μ W sind in der gegebenen Auflösung keine Pusteln mehr zu sehen. Allerdings sieht man am Rand einiger Fischer-Pattern-Strukturen Löcher in der Polymerschicht. Vermutlich ist die Polymerschicht dort aufgeplatzt.

Genauer ist in den hochauflösenderen Topographie- und Phasenbildern in Abb. 5.24 zu sehen. Auf der 50- μ W-Linie zeigen sich die bereits erwähnten Pusteln als bis zu 100 nm große Körner, die aber gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind und sich nicht an den Spitzen der Strukturen konzentrieren. Auf der 20- μ W-Linie sieht man die gleichen Körner, nur daß diese noch kleiner sind. In allen Topographiebildern sieht man am Rand größerer unregelmäßiger Goldstrukturen Löcher in der Polymerschicht (einige sind durch Rechtecke markiert). Möglicherweise zeigen die größeren Goldstrukturen starke und räumlich ausgedehnte Feldüberhöhungen, welche zu einer stärkeren Reaktion führten. Im Bereich der Spitzen der Goldstrukturen (markiert durch Kreise) sind allerdings keine Oberflächenmerkmale zu finden, welche eng auf den Spitzenbereich lokalisiert wären. In den Phasenbildern sieht man deutlich Reliefs der Fischer-Pattern-Strukturen und der anderen topographischen Oberflächenmerkmale. Jedoch fehlen auch hier Phasenkontraste, welche lokalisierte Reaktionen im Bereich der Spitzen anzeigen würden.

Da wir keinen reinen Phasenkontrast als Nachweis einer definierten chemischen Reaktion sehen konnten, müssen wir weitere Vergleichsexperimente mit *reinem* PMMA durchführen, da die topographischen Änderungen auch auf Reaktionen des PMMA selbst zurückzuführen sein könnten. Bezüglich der azobenzolhaltigen PMMA-Copolymere wurden diese Vergleichsexperimente auch durchgeführt, allerdings bei geringeren Bestrahlungsleistungen bis zu 12 mW, bei denen keine Topographieeffekte auftraten. Das reine PMMA wurde nun aus einer 2%-igen Lösung in MEK auf die Proben aufgebracht, wobei Schichtdicken von 200 nm auf Glas und 150 nm auf den Fischer-Pattern resultierten⁸. Das Ergebnis der Bestrahlungen dieser Schichten (Abb. 5.25) ist den in Abb. 5.22-5.24 dargestellten Abbildungen sehr ähnlich. Mit Leistungen ab 40 mW treten auf Glas schon Deformierungen ein, während auf den Fischer-Pattern bei Leistungen ab 5 mW die Schicht aufplatzt.

Zusammenfassend kann man beim Azosulfonat sagen, daß die Experimente auch hier keine Unterschiede hinsichtlich der frequenzverdoppelten Strahlung vom LiNbO_3 machen. Allerdings lassen sich Phasenkontraste von 1° wie in Abb. 5.20 kaum nachweisen, da die Polymerschichten meistens eine größere Oberflächenrauigkeit aufweisen. Möglicherweise konnten wir auch deswegen bei kleinen Laserleistungen keinen Bereich finden, in dem nur Phasenänderungen, aber keine Topographieänderungen meßbar sind.

⁸ Rotationsbeschichtung mit 2500 Umdrehungen/min auf Glas bzw. 5000/min auf Fischer-Pattern für jeweils 30 s lang. Danach erfolgte ein zum Trocknen von Lösungsmittelresten eine Rotation mit 5000/min für eine Minute.

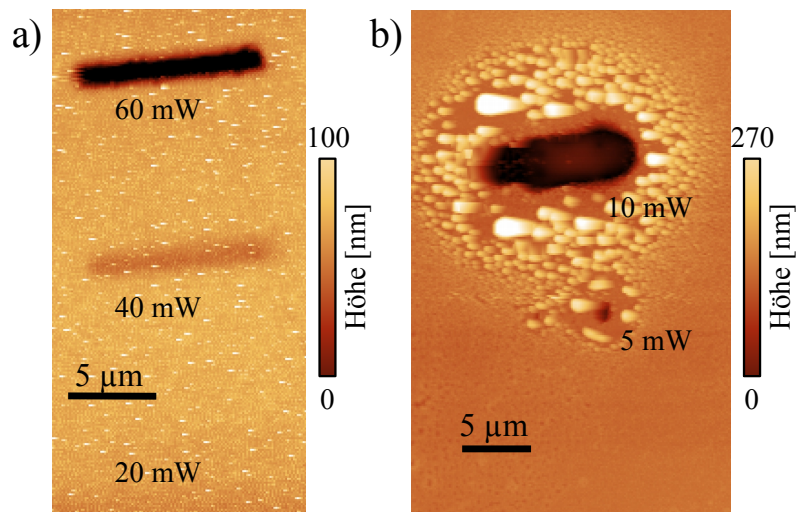


Abb. 5.25: Bestrahlung eines Films aus reinem PMMA auf Glas (a) und auf 10 nm hohen Fischer-Pattern (b), bestrahlt bei 790 nm und bei unterschiedlichen Leistungen. Ab 40 mW (a) bzw. 5 mW (b) treten die gleichen Deformationen auf wie in den vorherigen Abbildungen. In (b) waren bei kleineren Leistungen (≤ 1 mW) keine Topographieänderungen sichtbar.

Auch bei Reaktionen des Azosulfonats auf den Fischer-Pattern fanden wir nicht nur keine Hinweise auf reine Phasenänderungen, sondern wir konnten auch keine lokalsierten Reaktionen in der Nähe der Spitzen nachweisen. Dabei sollten reine Phasenänderungen als spezifischer Nachweis gerade des Zerfalls des Azosulfonats dienen.

Doch nicht nur das: Die starken topographischen Deformationen sind nicht mal direkt auf Azosulfonatzerfall zurückzuführen, sondern auf Zerfallsreaktionen des PMMA selber. Da das PMMA bei 395 nm nicht absorbiert, aber bei 260 nm absorbiert und zerfällt, ist wahrscheinlich von einer 3-Photonen-Absorption auszugehen. Somit konnten unsere Versuche auch keine Reaktionen des Azosulfonats vom Zerfall des PMMA unterscheiden.

5.5 Ausblick

Die bisherigen Versuche ergaben als ein Ergebnis, daß bei den photochemischen Reaktionen die Zwei- oder Mehrphotonenabsorption die Hauptrolle spielt und nicht die Absorption des frequenzverdoppelten Lichts. Gemäß der eingangs durchgeführten Überlegungen spricht dies keineswegs gegen die Möglichkeit, lokalisierte, durch nichtlinear-optische Vorgänge induzierte Photoreaktionen durchzuführen.

Allerdings gelang uns mit den bisherigen Substanzen noch kein Nachweis einer lokalisierten chemischen Reaktion. Die Photolacke konnten keine hinreichend kleinen Strukturen ausbilden. Die Reaktion am azobenzolhaltigen PMMA-Copolymer sollte optisch detektiert werden, was mit unserem Aufbau nur mit beugungsbegrenzter Auflösung möglich war. Beim azosulfonathaltigen PMMA-Copolymer dagegen traten Änderungen der Elastizität nach Bestrahlung mit dem Laser nur in Begleitung von Änderungen der Topographie auf, und letztere treten in ähnlicher Weise auch beim reinen PMMA auf. Eine reine Änderung der Elastizität als besonders eindeutiger Nachweis der gewünschten chemischen Reaktionen war dagegen nicht festzustellen. In Verbindung mit Fischer-Pattern war außerdem auch keine Lokalisierung der Reaktion an den Spitzen der Golddreiecke nachweisbar.

Um dennoch Reaktionen in Bereichen kleiner als 100 nm hervorzurufen und eindeutig nachzuweisen, sind weitere Versuche mit geschützten Amingruppen geplant, welche ebenfalls an PMMA gebunden werden. Die Amin-Schutzgruppen zerfallen durch die photochemische Reaktion, und anschließend können sich an den frei werdenden Bindungen beliebige Moleküle anbinden, welche eine dafür geeignete funktionelle Gruppe haben. In bereits durchgeführten Untersuchungen wurden auf diese Weise photochemische Reaktionen durch Fluoreszenzmarker sichtbar gemacht ([18], siehe Einleitung) und sogar DNS-Moleküle wurden an lokal belichteten Stellen angebinden [19]. Auch aktuell befaßt man sich mit der Herstellung funktionalisierter Oberflächen mit Aminschutzgruppen [122].

Um photochemische Reaktionen im Sub-100-nm-Bereich sichtbar zu machen, empfiehlt sich die Anbindung funktionalisierter Nanopartikel an die photochemisch aufgebrochenen Amingruppen. Diese würden sich mit dem AFM leicht nachweisen lassen.

Abb. 5.26 zeigt ein Schema lokaler Schutzgruppenreaktionen in der Umgebung eines Nanopartikels. Mit geschützten Aminen versehenes PMMA kann dann auf Goldnanostrukturen aufgetragen werden, z.B. auf Fischer-Pattern oder auf die elektronenlithographisch hergestellten Goldnanoantennen. Der im Nahfeld stattfindende Zerfall der Schutzgruppen ermöglicht die lokale Anbindung von geeigneten Molekülen oder

funktionalisierten Nanopartikeln, welche im REM sichtbar gemacht werden können. Auf diese Weise kann die Reaktion im Bereich der Nanopartikel mit einer hinreichend hohen Lokalisierung ausgelöst werden. Anschließend ist ein Nachweis dieser Reaktion durch REM-Aufnahmen angebundener Strukturen möglich.

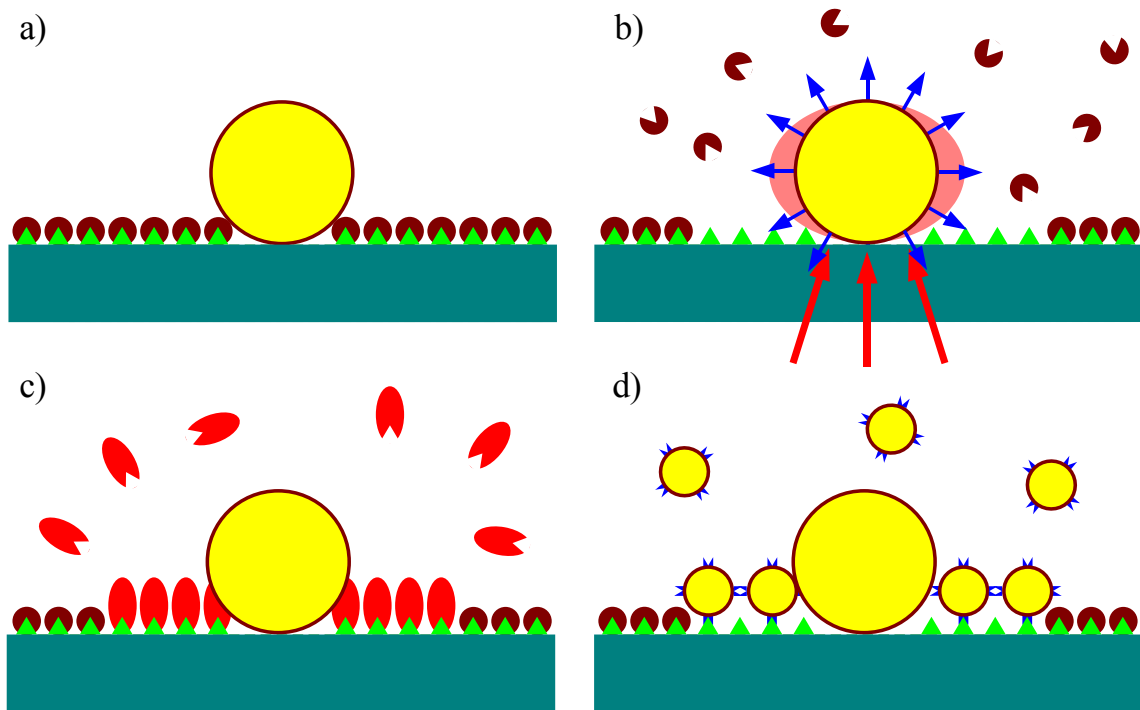


Abb. 5.26: Photoreaktion von Schutzgruppen in der Nähe eines Nanopartikels. (a) Nanopartikel auf einer mit Schutzgruppen funktionalisierten Oberfläche. (b) Aufbrechen der Schutzgruppen im Nahfeld des Partikels bei Bestrahlung desselben. Anbindung von passenden Molekülen (c) oder (mit passenden Molekülen) funktionalisierten Nanopartikeln (d) an den lokalen Reaktionsbereich.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Zentrales Thema dieser Arbeit war die Frequenzverdopplung an metallischen Nanopartikeln. Diese ist unter mehreren verschiedenen Gesichtspunkten untersucht worden:

- Es wurden Messungen der Frequenzverdopplung sowie der Zwei-Photonen-Photolumineszenz an verschiedenen metallischen Nanostrukturen durchgeführt. Neben diesen Messungen wurden auch theoretische Abschätzungen der Frequenzverdopplung unter Variation verschiedener Parameter vorgenommen. Das Ziel dieser Untersuchungen war, das Verhalten der Frequenzverdopplung im Zusammenhang mit der Struktur und den plasmonischen Eigenschaften der Nanoantennen zu beleuchten. Dies kann der Steuerung und Optimierung der Frequenzverdopplung an Nanoantennen dienen.
- Weiterhin wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt über die Superposition der von Kegeln oder Nanostäbchen emittierten zweiten Harmonischen zu einem Feldmaximum, das im Raum bewegt werden kann. Dies wurde als Möglichkeit diskutiert, photochemische Strukturierungen auf photoreaktiven Oberflächen durchzuführen.
- Drittens wurden über Bestrahlung mit dem fs-Laserlicht unterschiedliche photochemische Experimente durchgeführt, um Zusammenhänge zwischen frequenzverdoppelter Strahlung und photochemischen Reaktionen zu untersuchen. Letztendlich sollen diese Untersuchungen darauf abzielen, mittels nicht-linear-optischer Effekte photochemische Reaktionen im Nahfeld von Nanopartikeln auszulösen und nachzuweisen.

Bei der Untersuchung der Nanostrukturen bestätigte sich schnell die theoretische Erwartung, daß bei spitzen Nanostrukturen die Frequenzverdopplung am stärksten ist, während bei sphärischen metallischen Nanopartikeln ein sehr schwaches Signal auftritt. Außerdem zeigen sich viele Übereinstimmung zwischen der Struktur der Nanopartikel und der gemessenen Frequenzverdopplung. Bei der Anregung einzelner liegender Nanostäbchen mit unterschiedlichen Polarisationswinkeln φ des anregenden Strahls zeigte sich die Orientierung des Stäbchens anhand der φ -abhängigen Signalstärke der Frequenzverdopplung. In den Scans an den Fischer-Pattern zeigte sich eine gute Abbildung ihrer hexagonalen Struktur, welche in dieser Qualität bei

Rückstreumessungen nicht zu sehen war. Allerdings zeigen die Fischer-Pattern oder auch die Nanostäbchen-Teppiche viele Unregelmäßigkeiten, welche die Möglichkeiten detaillierterer quantitativer Untersuchungen stark einschränken. Deswegen sollten zukünftige Untersuchungen an definierteren Strukturen durchgeführt werden, die mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie hergestellt werden und deren geometrische Eigenschaften gut durchstimmbare sind. Dies würde eine bessere Steuerung der plasmonischen Eigenschaften (und ihrer Anregung) und damit der Frequenzverdopplung ermöglichen.

Die Nanokegel, welche gut definierte Strukturen darstellen, erwiesen sich dagegen als ein hervorragendes Objekt qualitativer und quantitativer Studien. Bei Anregung der Kegel mit einem z-polarisierten Fokus zeigt sich, daß bei verschiedenen Kegelgrößen und in unterschiedlichen Umgebungsmedien entweder die Frequenzverdopplung an der Spitze oder aber am Kegelboden dominant ist. In den meisten Fällen zeigt sich eine dominante Frequenzverdopplung am Kegelboden, nur bei den größten untersuchten Kegeln zeigt sich in Öl ein deutliches Signal von der Spitze. Begleitende theoretische Rechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen und runden ihre Interpretation ab. Während alle untersuchten Kegel einen Öffnungswinkel von ca. 60° aufweisen, zeigen unsere Rechnungen allerdings, daß bei Kegeln mit kleineren Öffnungswinkeln eine erheblich stärkere Frequenzverdopplung an den Spitzen zu erwarten wäre.

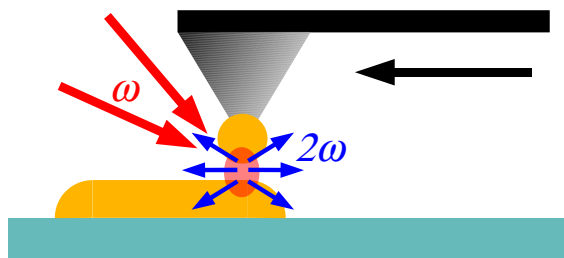


Abb. 6.1: Erzeugung der zweiten Harmonischen mit einer Rastersondenspitze, die über die Probe bewegt wird. Im Nahfeld zwischen Spitze und Probe (rosa) findet die Frequenzverdopplung räumlich lokalisiert statt (<100 nm sind möglich).

In Zukunft soll die Frequenzverdopplung an Nanostrukturen auch mit optischen Nahfeldrastersonden [123] untersucht werden. Dazu wird eine Rastersondenspitze mit einem Goldnanopartikel oder einem Goldüberzug an der Spitze über die Nanostrukturen auf der Probe bewegt und mit dem fokussierten Laserstrahl angeregt. Im verstärkten Nahfeld zwischen Spitze und Nanostruktur findet eine stark lokalisierte Frequenzverdopplung statt, welche Scans mit hoher Ortsauflösung erlaubt [124, 125] (Abb. 6.1). Mit dieser Technik wurden bereits erfolgreich Fischer-Pattern und Nanostäbchen vermessen [13, 14]. Eigenschaften verschiedenster Strukturen, welche die Frequenzverdopplung beeinflussen, können über diese Methode mit hoher Ortsauflösung bestimmt werden [126–128].

Die photochemischen Versuche auf Glas und LiNbO_3 haben bei allen untersuchten Photoreaktionen keinen Einfluß der Frequenzverdopplung auf die auf die Photoreaktion ergeben. Die Photoreaktionen werden dagegen durch Mehr-Photonen-Absorption ausgelöst. Deshalb kann die Frequenzverdopplung an Nanopartikeln nicht für lokalisierte photochemische Reaktionen verwendet werden.

Ein Nachweis von auf unterhalb von 100 nm lokalisierten photochemischen Reaktionen ist bei unseren bisherigen Versuchen noch nicht gelungen, wenn auch vereinzelt Reaktionen an Nanopartikeln mit einem der verwendeten Photolacke zu sehen waren. Um dieses Ziel zu erreichen, sollen weitere Untersuchungen mit geschützten Aminen durchgeführt werden, welche im Nahfeld von Partikeln lokal aufgebrochen werden können. Dort können verschiedenste Moleküle, welche als Markierung dienen, andocken. Die Sub-100-nm-Lokalisierung dieser Reaktionen wird durch die verstärkte Mehrphotonenabsorption im Nahfeld der Partikel ($\propto \mathbf{E}^4$ bei Zwei-Photonenabsorption) ermöglicht.

Die in Kapitel 2 angestellten theoretischen Betrachtungen zur Superposition frequenzverdoppelter Strahlung weisen einen Weg zur gezielten Strukturierung photoaktiver Substratoberflächen. Doch einerseits müßten im Falle kegelförmiger Emittier Kegel mit kleineren Öffnungswinkeln als 60° verwendet werden, damit die frequenzverdoppelte Dipolstrahlung von der Kegelspitze tatsächlich dominant wird. Andererseits werden die Überlegungen in dieser Form dadurch hinfällig, daß die photochemischen Reaktionen hauptsächlich durch direkte nichtlineare Absorption stattfinden.

Dennoch stellen unsere Überlegungen eine gute Basis dar, um ähnliche Modelle für den Fall der Mehr-Photonen-Absorption zu entwickeln. So kann man einen Kreis von Partikeln konstruieren, welche bei der fundamentalen Frequenz ω Dipolantennen darstellen (Abb. 6.2). Auch dafür können sowohl Kegel als auch Stäbchen in Frage kommen¹. In diesem Falle kann die photochemische Reaktion im Grunde auch im gesamten Bereich des anregenden Fokus stattfinden, aber für die photochemischen Reaktionen sind dann die Quadrate I_E^2 der Feldintensitäten² $I_E \propto \mathbf{E}^2$ ausschlaggebend. Dadurch kann die photochemische Reaktion wiederum gut im Bereich eines Feldmaximums lokalisiert werden.

Für eine gegebene Anregungswellenlänge kann dann erneut der optimale Radius des Antennenkreises bestimmt werden. Dann wird auch in diesem Fall die Überlagerung der Dipolstrahlung zu einem Maximum in der Mitte des Kreises führen können,

¹ Wobei die Stäbchen sogar bessere Dipolantennen sind, weil senkrecht zu ihrer Achse nicht so starke Dipolschwingungen angeregt werden können wie senkrecht zur Kegelachse im Kegelboden.

² Bei Drei-Photonen-Absorptionen sind es die dritten Potenzen.

welches sich nach oben und nach unten ausdehnt und durch Verkippung des einfallenden Strahls räumlich verschoben werden kann.

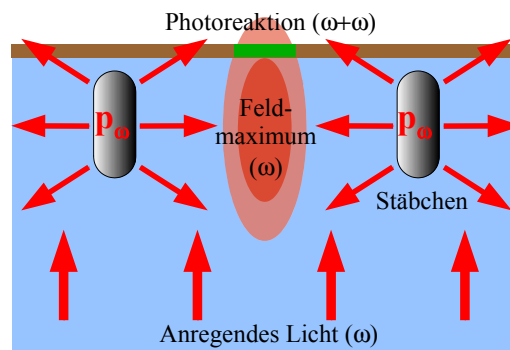


Abb. 6.2: Superposition des Streulichts stäbchenförmiger Dipolantennen. Die in einem transparenten Substrat eingebetteten Stäbchen werden von unten mit einer radial polarisierten Mode der Frequenz ω entlang ihrer Längsachse angeregt und emittieren dabei Dipolstrahlung der gleichen Frequenz ω . Die Dipolstrahlung mehrerer Stäbchen superponiert wiederum zu einem Feldmaximum in der Mitte der Emitter (rötliches Oval) In einer auf der Oberfläche des Substrats befindlichen Polymerschicht (braun), die bei kürzeren Wellenlängen als λ_ω photoreaktiv ist, wird durch Zwei-Photonen-Absorption eine Photoreaktion ausgelöst (grün).

ANHANG

A. DARSTELLUNG DER RADIALEN MODE UND DES Z-POLARISIERTEN FOKUS

A.1 Radiale Mode als Bessel-Strahl

Die mathematische Darstellung der radialen Mode basiert auf einer Entwicklung des freien elektromagnetischen Feldes nach Eigenfunktionen. Aus den Maxwell-Gleichungen für ein lineares, homogenes und isotropes Medium in der Form

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (\text{A.1})$$

lassen sich Lösungen der Form

$$\mathbf{E}_n = a_n \mathbf{M}_n + b_n \mathbf{N}_n, \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{H}_n = \frac{k}{i\omega\mu} (a_n \mathbf{N}_n + b_n \mathbf{M}_n) \quad (\text{A.3})$$

darstellen [129], wobei sich die Funktionen \mathbf{M} und \mathbf{N} aus skalaren Funktionen Ψ_n herleiten:

$$\mathbf{M}_n = \nabla \times (\mathbf{u} \Psi_n), \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{N}_n = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M}_n, \quad (\text{A.5})$$

wobei \mathbf{u} ein konstanter Vektor ist und die Ψ_n Eigenfunktionen der skalaren Helmholtzgleichung

$$\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0 \quad (\text{A.6})$$

darstellen. In Zylinderkoordinaten (r, φ, z) lassen sich daraus eine zylindersymmetrische Lösungen ableiten, welche mit $k_z < k$ in z -Richtung propagieren [72]. Dafür setzt man $\mathbf{u} = \mathbf{e}_z$ und bekommt nach Abseparation von $e^{ik_z z}$ folgende auf Besselfunktionen basierende Lösungen:

$$\Psi_n = J_n(k_r r) e^{ik_z z} e^{in\varphi} \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{M}_n = \frac{k_r}{2} \left\{ i[J_{n-1}(k_r r) + J_{n+1}(k_r r)] \mathbf{e}_r - [J_{n-1}(k_r r) - J_{n+1}(k_r r)] \mathbf{e}_\varphi \right\} e^{ik_z z} e^{in\varphi} \quad (\text{A.8})$$

$$\mathbf{N}_n = \frac{k_r}{2k} \left\{ ik_z [J_{n-1}(k_r r) + J_{n+1}(k_r r)] \mathbf{e}_r - k_z [J_{n-1}(k_r r) - J_{n+1}(k_r r)] \mathbf{e}_\varphi + 2k_r J_n(k_r r) \mathbf{e}_z \right\} e^{ik_z z} e^{in\varphi} \quad (\text{A.9})$$

$$k_r^2 + k_z^2 = k^2 = \frac{n\omega}{c} \quad (\text{A.10})$$

Diese Art von Strahlen heißen deswegen Bessel-Strahlen. Im Gegensatz zum Gauß-Strahl sind sie dadurch gekennzeichnet, daß sie bei ihrer Ausbreitung in z -Richtung nicht in radialer Richtung auseinanderlaufen.

Die niedrigsten Ordnungen sind die azimutale Mode:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{k_r} \mathbf{M}_0 = -J_1(k_r r) e^{ik_z z} \mathbf{e}_\varphi \quad (\text{A.11})$$

und die radiale Mode:

$$\mathbf{E} = \mathbf{N}_0 = \frac{k}{k_r^2} \mathbf{N}_0 = \frac{ik_z}{kr} J_1(k_r r) e^{ik_z z} \mathbf{e}_r - J_0(k_r r) e^{ik_z z} \mathbf{e}_z. \quad (\text{A.12})$$

Wie an Gln. A.2-3 zu sehen ist, sind die Feldverteilungen der \mathbf{E} - und \mathbf{H} -Felder bei der radialen und azimutalen Mode vertauscht: Bei der radialen Mode ist das Magnetfeld azimutal und umgekehrt. Die radiale Mode (Abb. A.1) zeichnet sich - im Gegensatz zu einem linear polarisierten Strahl oder einer ebenen Welle - dadurch aus, daß eine longitudinale Feldkomponente E_z auftritt, die in der Propagationsrichtung z des Strahls oszilliert.

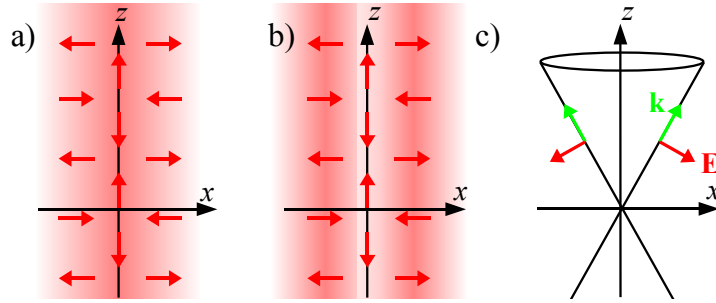


Abb. A.1: Feldlinien in einem entlang der z -Achse propagierenden radialen Besselstrahl. (a) mit Intensität des radialen Feldes E_r , (b) mit Intensität des z -polarisierten Feldes E_z . (c) Besselstrahl als Überlagerung von ebenen Wellen.

Da $k_r^2 + k_z^2 = k^2$ ist, so kann man einen Winkel β einführen, so daß $k_r = k \sin \beta$ und $k_z = k \cos \beta$ ist. Für sehr kleine β ist entspricht der Strahl dem in Abschnitt 3.3 dargestellten radial polarisierten Laserstrahl. Dort ist $E_z \ll E_r$ und $\lambda_r = 2\pi/k_r$ liegt in der Größenordnung von Millimetern ($\gg \lambda$). In Abschnitt 2.4 wurde $\beta = 30^\circ$ gewählt, so daß der Strahldurchmesser in der Größenordnung von λ liegt und die Feldverteilung der Feldverteilung im Inneren eines z -polarisierten Fokus (siehe nächster Abschnitt) entspricht. Der Winkel β hat folgende Bedeutung: Die radiale Mode läßt sich als eine Überlagerung von ebenen Wellen [72] der Form

$$\mathbf{k} = k \sin \beta \mathbf{e}_r - k \cos \beta \mathbf{e}_z, \quad (\text{A.13})$$

$$\mathbf{E} = E_0 \cos \beta \mathbf{e}_r + E_0 \sin \beta \mathbf{e}_z \quad (\text{A.14})$$

darstellen. Die \mathbf{k} -Vektoren bilden einen zur z -Achse symmetrischen Kegel und die \mathbf{E} -Felder in der von \mathbf{k} liegen in der und z aufgespannten Ebene (Abb. A.1 (c)).

Beliebige mit $e^{ik_z z}$ propagierende Strahlen lassen sich nach diesen Funktionen entwickeln, so auch ein linear polarisierter Strahl [72]:

$$\mathbf{E}_{linear} = \frac{1}{2} \left\{ (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_{-1}) + \frac{k_z}{k_r} (\mathbf{N}_1 - \mathbf{N}_{-1}) \right\}. \quad (\text{A.15})$$

A.2 Darstellung des z- polarisierter Fokus über eine sphärische Besselfunktion mit imaginärem Ursprung

Für kugelsymmetrische Probleme - wie z.B. Mie-Streuung - geeignete Lösungen bekommt man, wenn man \mathbf{u} gleich dem Radiusvektor \mathbf{r} setzt und kugelsymmetrische Lösungen der Eigenwertgleichung A.6 verwendet [129]:

$$\Psi_{lm}^{\pm} = P_{lm}(\cos \vartheta) e^{\pm im\varphi} z_l(kr). \quad (\text{A.16})$$

Dabei sind r , ϑ und φ Kugelkoordinaten, P_{lm} die Legendre-Polynome und die z_l sphärische Bessel-oder Hankelfunktionen. Sphärische Hankelfunktionen entsprechen den Multipolfunktionen; die sphärischen Besselfunktionen sind dagegen im Ursprung regulär. Die niedrigsten Ordnungen $l = 1$, $m = 0$ lauten dann:

$$\mathbf{M}_{10} = -\frac{dP_{10}(\cos \vartheta)}{d\vartheta} z_1 kr \mathbf{e}_{\varphi}, \quad (\text{A.17})$$

$$\mathbf{N}_{10} = 2P_{10}(\cos \vartheta) \frac{z_1(kr)}{kr} \mathbf{e}_r + \frac{P_{10}(\cos \vartheta)}{\sin \vartheta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr z_1(kr)] \mathbf{e}_{\vartheta}. \quad (\text{A.18})$$

Diese Feldverteilungen nennen sich *Vektorkugelfunktionen*. Schreibt man diese Entwicklungen wieder als Funktionen der kartesischen Koordinaten $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$ und $z = r \cos \vartheta$ und ersetzt man das Argument z durch das komplexe Argument $z - i\zeta_0$, wobei $\zeta > 0$ sei, so spricht man von einem imaginärem Ursprung. Durch die Einführung eines solchen imaginären Ursprungs kann man einen fokussierten Strahl darstellen [68]. \mathbf{M}_{10} mit imaginärem Ursprung stellt die Feldverteilung eines z-polarisierten Fokus dar, wie in Abb. A.2 zu sehen ist. Durch den Parameter ζ_0 bekommt man keine stehende Welle mehr wie bei einer sphärischen Besselfunktion ohne imaginären Ursprung, sondern einen in z-Richtung propagierenden fokussierten Strahl. Der Zahlenwert von ζ_0 hängt zusammen mit der minimalen Strahlweite des fokussierten Strahls und wird in unserem Fall gleich 500 nm gesetzt. Die maximale Feldstärke der Feldkomponenten \mathbf{E}_{xy} senkrecht zur Strahlachse beträgt dann 65% der maximalen Feldstärke von \mathbf{E}_z .

Wie an den Feldverteilungen an den unteren Bereichen von A.1 (d) und (f) zu sehen ist, entsteht der z-polarisierte Fokus aus einer fokussierten radialen Mode, deren Wellenfronten unter einem Winkel α von ungefähr 30° zur Strahlachse zusammenlaufen. Dies entspricht auch den in Abschnitt 3.3 erläuterten experimentellen

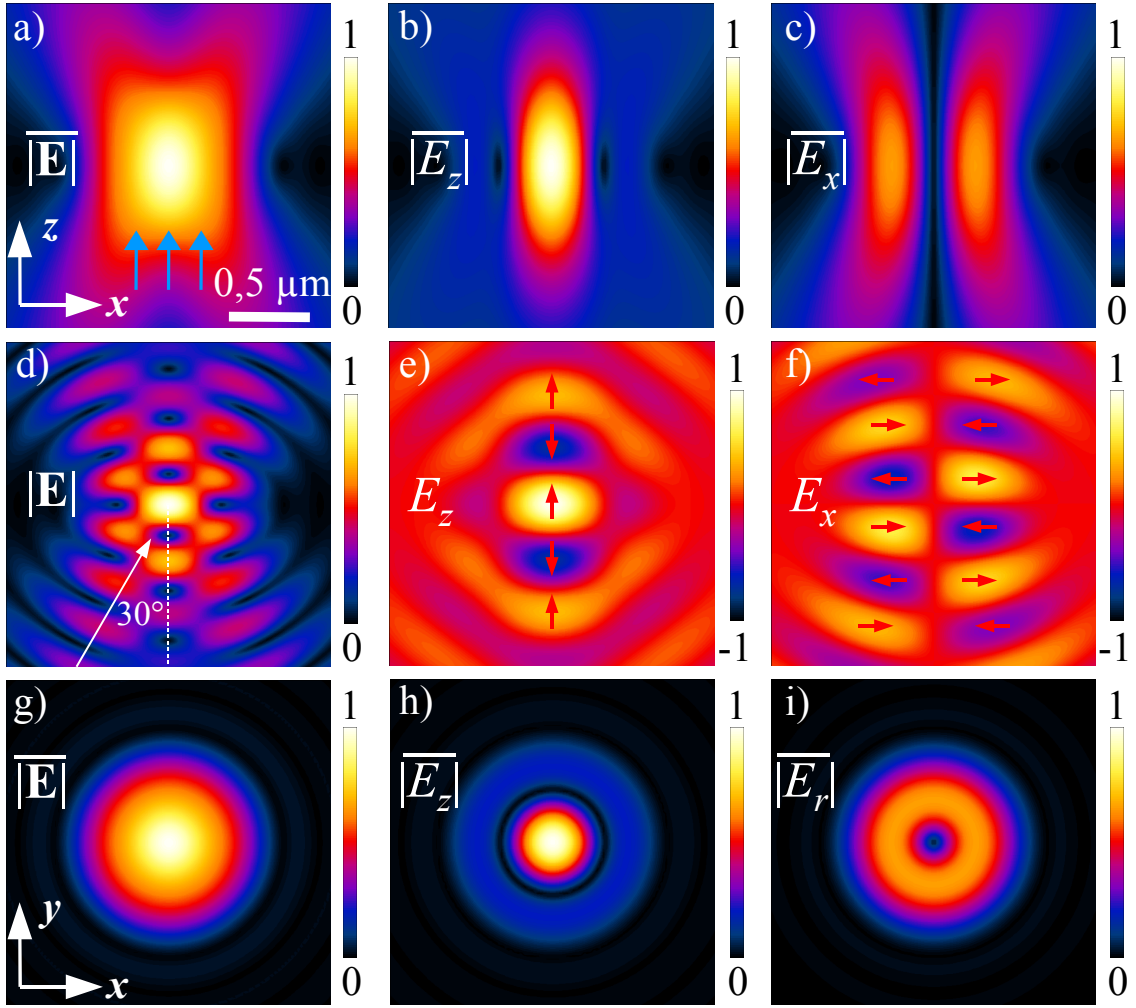


Abb. A.2: Feldverteilungen der auf einer sphärischen Besselfunktion basierenden Vektorkugelfunktion vom Typ $(l=1, m=0)$. Diese Funktion hat einen imaginären Ursprung $i\zeta_0$ mit $\zeta_0 = 500$ nm. Das Resultat stellt einen radial polarisierten Fokus dar, die Ausbreitungsrichtung des fokussierten Strahls ist die positive z -Richtung. (a) zeigt den zeitlich gemittelten Betrag der Feldstärke \mathbf{E} , (b) und (c) die zeitgemittelt Beträge von E_x und E_z . Die blauen Pfeile deuten die Ausbreitungsrichtung des Strahls an. Man sieht, daß in der Mitte das E -Feld vor allem in y -Richtung (also in Ausbreitungsrichtung) zeigt, während es an den Rändern dieses Bereiches in x -Richtung oszilliert. (d) zeigt die Verteilung der Gesamtfeldstärke $|\text{Re}(\mathbf{E})|$ zu einem Zeitpunkt $t_0 = 0$ (nicht der zeitliche Mittelwert). Um die zeitlichen Mittelwerte davon zu unterscheiden, wurden $|\mathbf{E}|$, $|E_z|$ und $|E_x|$ in (a-c) mit Querbalken versehen. (e) und (f) zeigt die Oszillationen der Feldkomponenten bei $t_0 = 0$. Die Ausbreitungsrichtung der seitlich von unten kommenden Wellenfronten steht in einem Winkel von ca. 30° zur Strahlachse. (g-i) zeigt die zeitlichen Mittelwerte des Gesamtfeldes \mathbf{E} (g), der z -Komponente E_z (h) und der zu z senkrechten Feldkomponenten \mathbf{E}_{xy} (i) in der xy -Ebene. Die maximalen Feldstärke von \mathbf{E}_{xy} beträgt 65% der maximalen Feldstärke von \mathbf{E}_z .

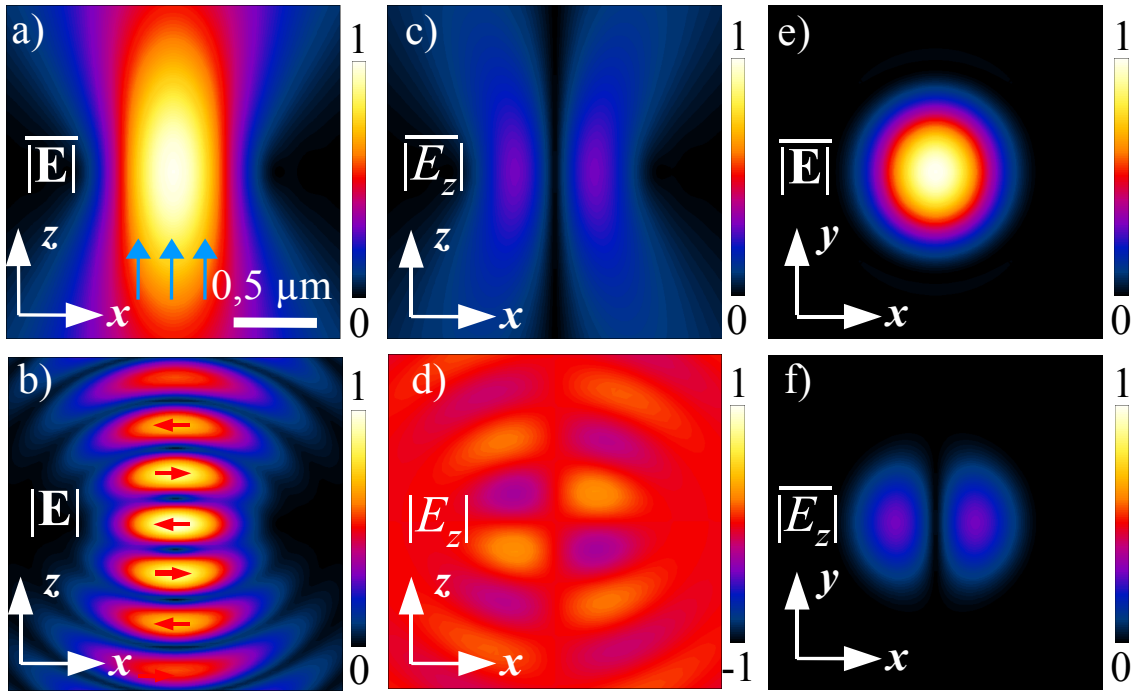


Abb. A.3: Feldverteilungen der auf einer sphärischen Besselfunktion basierenden Vektorkugelfunktion, die einen linear polarisierten Fokus beschreibt. Die Ausbreitungsrichtung die positive z -Richtung.

(a) zeigt den zeitlich gemittelten Betrag der Feldstärke \mathbf{E} , (b) die momentanen Oszillationen von \mathbf{E} , (c) den zeitlich gemittelten Betrag von E_z , (d) die momentanen Oszillationen von E_z , und zwar alles in der xz -Ebene. (e) und (f) stellen jeweils den zeitlich gemittelten Beträge von \mathbf{E} und E_z in der xy -Ebene dar. Aufgrund der Dominanz der E_x -Felder wurde diese Feldkomponente nicht extra dargestellt: die Diagramme wären von den Darstellungen von $|\mathbf{E}|$ kaum zu unterscheiden.

Bedingungen der fokussierten radialen Mode. Ein größeres ζ_0 würde dagegen einem kleinerem Winkel α entsprechen, und der minimale Fokusquerschnitt wäre größer. Insofern entspricht die Wahl $\zeta_0 = 500$ nm der effektiven Apertur der radialen Mode von 0,75 in unserem Versuchsaufbau.

Warum ein solcher Parameter aus einer stehenden Welle (Besselfunktion) einen propagierenden Strahl macht, kann man sich an folgendem Beispiel plausibel machen: Sei eine stehende Welle der Form

$$E(z, t) = (e^{ik_z z} + e^{-ik_z z})e^{-i\omega t}$$

gegeben, und ersetzen wir das Argument z durch $z - i\zeta_0$, $\zeta_0 > 0$, so erhalten wir den Ausdruck

$$E(z, t) = (e^{k_z \zeta_0} e^{ik_z z} + e^{-k_z \zeta_0} e^{-ik_z z})e^{-i\omega t},$$

bei dem die in positive z -Richtung propagierende ebene Welle dominant wird gegenüber der in negativer Richtung propagierenden Welle. Analoges geschieht auch bei der sphärischen Besselfunktion, welche (ohne imaginären Ursprung) eine stehende Welle darstellt.

Auf diese Weise erhält man auch ganz analog den azimuthal polarisierten Fokus, indem man den gleichen imaginären Ursprung bei der Feldverteilung \mathbf{N}_{10} einführt. Wie an Gln. A.2-3 zu sehen ist, tauschen dann die elektrischen und magnetischen Felder wieder ihre Rollen und die elektrische Feldlinien winden sich ringförmig um die optische Achse. Ebenso erhält man dementsprechend einen linear polarisierten Fokus, wenn man das Analogon der Entwicklung A.13 auf die Vektorkugelfunktionen anwendet und den gleichen imaginären Ursprung $i\zeta_0$ mit $\zeta_0 = 500$ nm verwendet. Die entsprechende Feldverteilung ist in Abb. A.3 dargestellt. Die x -Feldkomponenten dominieren hier sehr stark: Das Maximum der E_z -Komponente beträgt nur 29% vom Maximum der E_x -Komponente - die E_x -Felder dominieren also viel stärker über die E_z -Felder als beim z -polarisierten Fokus die E_z -Felder über die E_r -Felder.

B. MEHODE DER MULTIPLLEN MULTIPOLE (MMP)

Um die Feldverteilungen in der Umgebung elektromagnetisch angeregter Nanopartikel zu berechnen, haben wir wiederholt die Software Max-1 [51] verwendet, die auf der MMP-Methode basiert. MMP (**M**ultiple-**M**ultipole-**P**rogram) wurde von Christian Hafner an der ETH Zürich entwickelt [52]. Diese Methode eignet sich für die Lösung quasistationärer Streuprobleme, wo eine zu modellierende Struktur von einem elektromagnetischen Feld der Form $\{\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}, \mathbf{B}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}$ mit konstanter Frequenz ω angeregt wird. Entsprechend dem zu lösenden Problem (z. B. Goldkugel in einem Medium mit $n = 1,5$) wird der Raum in verschiedene Domänen D_j unterteilt (z.B. Inneres und Umgebung der Kugel), und in jeder Domäne kann der dielektrischen Konstante ε_j ein bestimmter Wert zugewiesen werden, der in der gesamten Domäne gilt (Abb. B.1). Das elektromagnetische Feld wird in jeder einzelnen Domäne nach Eigenfunktionen zur Frequenz ω entwickelt, die dem Problem angepaßt sind (in der Regel Multipolfunktionen, die ihren Ursprung außerhalb der Domäne haben). In jeder Domäne gilt also eine Entwicklung

$$\mathbf{F}^{D_j}(\mathbf{r}) = \delta_{j0}\mathbf{F}_{exc}^{D_0}(\mathbf{r}) + \sum_m c_m^{D_j} \mathbf{F}_m^{D_j}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.1})$$

mit den in D_j definierten Eigenfunktionen $F_m^{D_j}$. D_0 sei die Domäne, in der auch das anregende Feld $\mathbf{F}_{exc}^{D_0}(\mathbf{r})$ definiert ist (z.B. eine ebene Welle in der Umgebung eines Nanopartikels). Die eigentliche Rechnung besteht darin, die Randbedingungen an den Domänengrenzen zu erfüllen:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\parallel}^{D_i} &= \mathbf{E}_{\parallel}^{D_j} \\ \mathbf{H}_{\parallel}^{D_i} &= \mathbf{H}_{\parallel}^{D_j} \\ \varepsilon^{D_i} \mathbf{E}_{\perp}^{D_i} &= \varepsilon^{D_j} \mathbf{E}_{\perp}^{D_j} \\ \mu^{D_i} \mathbf{H}_{\perp}^{D_i} &= \mu^{D_j} \mathbf{H}_{\perp}^{D_j}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Dabei bezeichnet \parallel die Feldkomponenten parallel zur Grenzfläche der Domänen D_i und D_j und \perp die Feldkomponente senkrecht zu dieser Grenzfläche. Die bisher unbestimmt gebliebenen Entwicklungskoeffizienten $c_m^{D_j}$ können durch diese Stetigkeitsbedingungen eindeutig bestimmt werden. Auf den Domänengrenzen werden Anpassungspunkte P definiert und Wichtungsfaktoren w eingeführt, die von der lokalen Dichte der Anpassungspunkte abhängt. Je dichter die Anpassungspunkte liegen, desto kleiner ist die Fläche, die jedem einzelnen Punkt zugeordnet werden kann und

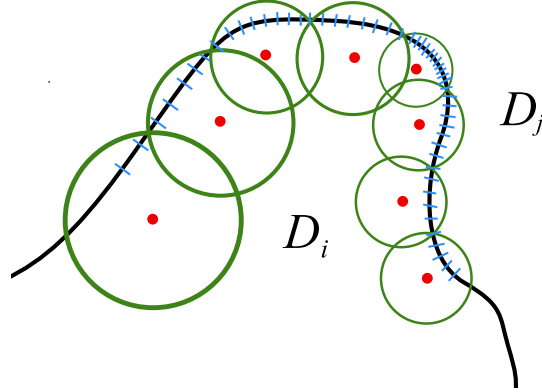


Abb. B.1: Entwicklung des Feldes in D_j nach Multipolen (rot), die in D_i lokalisiert sind. Die Einflußbereiche der Multipole sind durch grüne Kreise dargestellt, die Anpassungspunkte sind als blaue Striche auf der Domänengrenze zwischen D_i und D_j gekennzeichnet.

desto kleiner sind ist die zugeordnete Wichtung. Die Entwicklungskoeffizienten $c_m^{D_j}$ müssen so gewählt werden, daß die über die Anpassungspunkte P und Wichtungsfaktoren w definierte Abweichung von den Randbedingungen

$$R = \sum_P \left\{ w_{E_{\parallel}} \left| \mathbf{E}_{\parallel}^{D_i} - \mathbf{E}_{\parallel}^{D_j} \right|^2 + w_{E_{\perp}} \left| \varepsilon^{D_i} \mathbf{E}_{\perp}^{D_i} - \varepsilon^{D_j} \mathbf{E}_{\perp}^{D_j} \right|^2 + w_{H_{\parallel}} \left| \mathbf{H}_{\parallel}^{D_i} - \mathbf{H}_{\parallel}^{D_j} \right|^2 + w_{H_{\perp}} \left| \mu^{D_i} \mathbf{H}_{\perp}^{D_i} - \mu^{D_j} \mathbf{H}_{\perp}^{D_j} \right|^2 \right\}, \quad (\text{B.3})$$

minimal wird. Das Problem läuft auf eine Matrixgleichung hinaus, die numerisch gelöst wird.

Dabei steigt allerdings der Rechenaufwand, je komplexer die Struktur ist. Hat eine Struktur z.B. Spitzen mit sehr kleinen Spitzenradien, so müssen dort sehr viele Multipole auf engem Raum gesetzt werden, um das lokale elektromagnetische Feld gut zu modellieren.

Leider wird die Anwendung dieser Methode sehr schwierig, wenn man denn Fall eines Partikels rechnet, das sich im Kontakt mit einer Grenzfläche befindet. Mathematisch ergeben sich in solchen Fällen an den Kontaktstellen Singularitäten, und bei der numerischen Umsetzung führt dies zu Instabilitäten des Algorithmus. Man kann einen minimalen Abstand zwischen Partikel und Grenzfläche setzen, muß dann aber sehr viele Multipole dorthin setzen, um das Feld genau modellieren zu können, was aber größere Rechen- und Speicherkapazitäten erfordert. Mit einem Kegel, der auf einer Glasoberfläche aufliegt, wird dieser Aufwand so groß, daß wir uns auf die Näherung eines homogenen umgebenden Mediums beschränkt haben. Auch um solche Problemen besser handhaben zu können, wird in unserer Arbeitsgruppe derzeit ein numerischer Algorithmus nach der *diskontinuierlichen Galerkin-Methode* entwickelt [130–132].

C. PRÄPARATION DER PROBEN

C.1 Herstellung von Fischer-Pattern

Die Herstellung von Fischer-Pattern wird in verschiedenen Publikationen beschrieben [16, 133, 134]. Das Grundprinzip ist in Abb. C.1 dargestellt und es besteht darin, daß hexagonal angeordnete Monolagen von sphärischen Mikropartikeln aus Polystyrol auf ein glattes Substrat aufgebracht werden. Das Ganze wird von oben bedampft und zuletzt werden die Kugeln entfernt. Es verbleiben dreieckförmige Goldstrukturen. Schaut man von oben auf die Kugelmonolage (Abb. C.1 (a)), so haben die zwischen den Kugeln befindliche Lücken, in denen man auf die Substratoberfläche schaut, exakt die Gestalt der Fischer-Pattern. Wird das Ganze von oben mit Gold bedampft, so werden diejenigen Substratflächen mit Gold bedeckt, die sich unter eben jenen Lücken befinden.

Die Monolagen aus Polystyrolkugeln wurden in Anlehnung an [133] wie folgt hergestellt: Vom Hersteller Micropartices GmbH wurden 10%-ige wässrige Suspensionen von Polystyrolkugeln bestimmter Größe bezogen. Für diese Arbeit haben wir eine Suspension mit einer Partikelgröße von (608 ± 13) nm verwendet. Ein Teil der Suspension haben wir im Verhältnis 50% : 50% mit Ethanol verdünnt. Mit einer Mikroliterpipette wurde die mit Ethanol verdünnte Suspension auf die Wasseroberfläche von destilliertem Wasser in einer Petrischale gespritzt. Dabei ist es notwendig, das Loch der Pipettenspitze genau auf die Wasseroberfläche zu halten und die Suspension langsam ausströmen zu lassen. Die Polystyrolkugeln verteilen sich auf der Wasseroberfläche und es kommt zur Bildung eines Films, der aus einer Monolage von Partikeln besteht. In kleinen Bereichen ordnen sich die Partikel in regelmäßiger hexagonaler Packung an. Das Vorhandensein solcher Domänen ist bei 600 nm großen Polystyrolpartikeln an einem farbigen Schillern der Monolage zu erkennen.

Die zu beschichtenden Substrate werden - nach Waschen in Lösungsmitteln im Ultraschallbad und anschließender Plasmareinigung - mit einer Pinzette in das Wasser eingetaucht und vorsichtig unter eine geeignete Stelle des Partikelfilms bewegt. Dort werden sie leicht schräggestellt und vorsichtig aus dem Wasser herausgezogen, so daß sich die Monolage auf der Oberfläche absetzt. Nach dem Trocknen werden sie in einer Vakuumkammer mit Gold bedampft, und zuletzt werden die (ebenfalls mit Gold bedeckten) Polystyrolkugeln mit Hilfe von Chloroform entfernt.

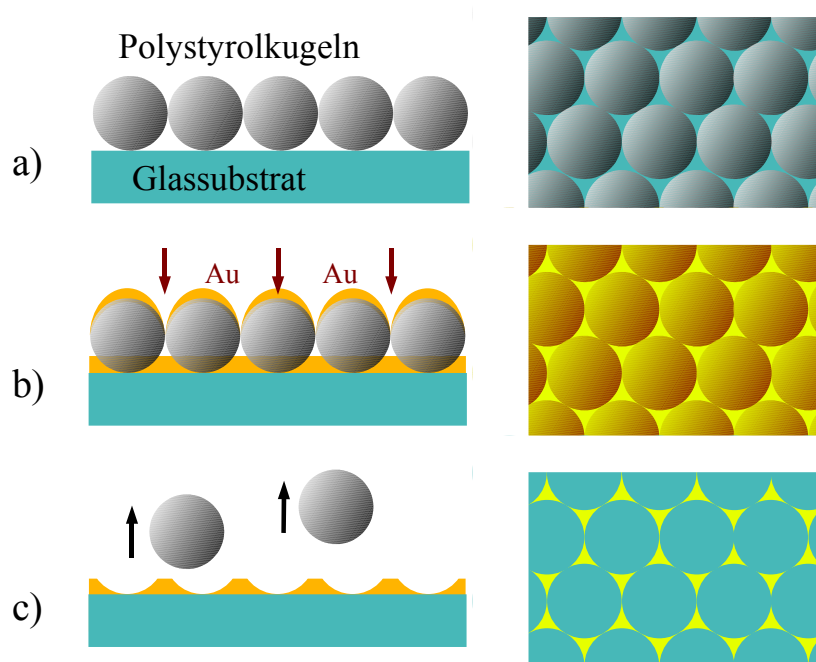


Abb. C.1: Schritte der Herstellung von Fischer-Pattern: (a) Aufbringen hexagonal angeordneter Polystyrolkugeln auf das Substrat, (b) Bedampfen der Probe von oben mit Gold, (c) Entfernen der Polystyrolkugeln

C.2 Herstellung der Kegel

Die Nanokegel wurden in der Nachwuchsgruppe um Dr. Monika Fleischer in Tübingen nach dem hier beschriebenen Verfahren (Abb. C.2) hergestellt. In [98,99] ist es im Prinzip erläutert, im Falle der von uns verwendeten Proben sind aber einige Details abgeändert worden.

Die Kegel werden auf einem Glassubstrat hergestellt, das mit einer 50 nm dicken Schicht aus Indiumzinnoxid (ITO) versehen ist. Das leitfähige ITO-Substrat ist notwendig, damit sich die Probe bei Bestrahlung mit Elektronen- und Ionenstrahlen nicht statisch auflädt und damit sie mit dem REM beobachtbar ist. Auf dieses Substrat wird eine Goldschicht aufgebracht, deren Höhe der Höhe der herzustellenden Kegel entspricht. Auf diese Goldschicht wird eine 180 nm dicke Schicht PMMA aufgebracht (Abb. C.2 (c)). Anschließend wird diese Schicht mit Elektronenstrahlolithographie strukturiert und dann mit einer 50%/50%-Mischung aus Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) und Isopropanol entwickelt. Durch diese Strukturierung werden 60 nm Löcher in die Schicht geschrieben (Abb. C.2 (b)). Über das Ganze wird durch Elektronenstrahl-Aufdampfen eine Aluminiumoxidschicht aufgebracht, welche 20 nm (bei 80-nm-Kegeln) bis 45 nm (bei 180-nm-Kegeln) dick ist

(Abb. C.2 (c)). Nach Entfernen der darunterliegenden PMMA-Schicht mit Aceton verbleiben 60 nm große Aluminiumoxidscheiben auf der Goldoberfläche (Abb. C.2 (d)).

Diese Struktur wird mit einem Argon-Ionenstrahl (700 V Beschleunigungsspannung) geätzt, der senkrecht von oben kommt. Rings um die verbliebenen Aluminiumoxidscheiben wird das Gold abgetragen, so daß sich unter diesen Scheiben Kegelstümpfe herausbilden können (Abb. C.2 (e)). Bei einem richtigen Verhältnis der Gold- und Aluminiumoxid-Schichtdicken verbleiben am Ende des Prozesses vollständige Goldkegel auf dem Substrat (Abb. C.2 (f)). Diese Goldkegel haben aufgrund der Eigenschaften des Herstellungsprozesses einen fixen Öffnungswinkel von ca. 60°. Die Spitzen sind aber recht scharf mit Spitzenradien von weniger als 10 nm.

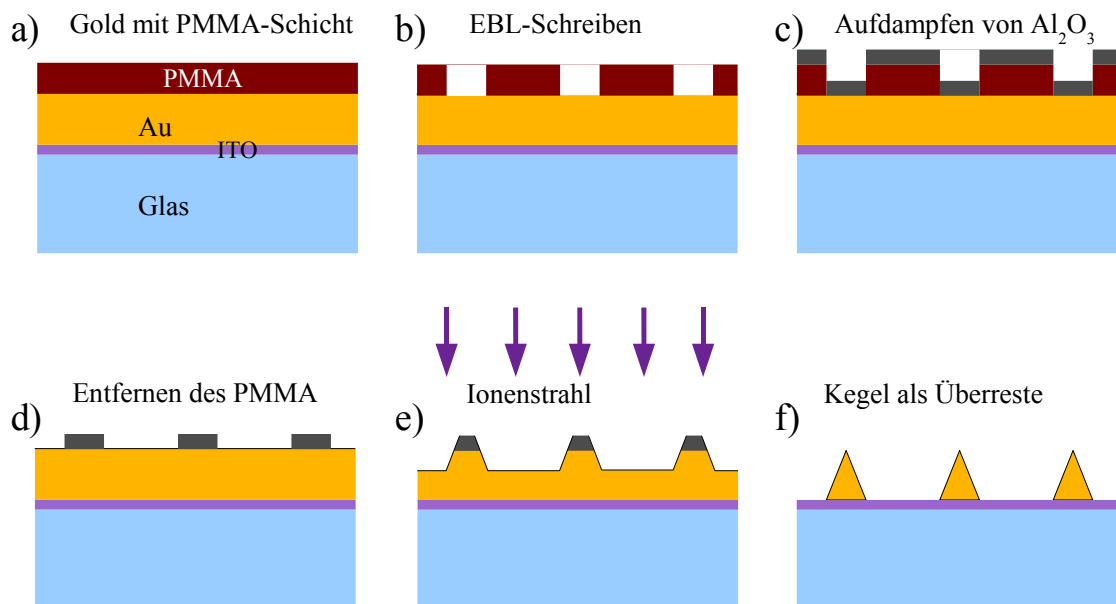


Abb. C.2: Schritte der Herstellung von Nanokegeln: (a) Glassubstrat mit 50 nm dicker ITO-Schicht, darüber eine Schicht aus Gold und eine Schicht aus dem Ätzmaskenmaterial HSQ. (b) Schreiben mit Elektronenstrahl in HSQ-Ätzmaske, so daß einzelne Scheiben übrigbleiben. (c) Ätzen der Probe mit Ionenstrahl bei Drehung der Probe. Unter den HSQ-Scheiben bleiben Kegelstümpfe übrig (d) fertige Kegel nach vollständigem Abtragen des Goldes in der Umgebung.

C.3 Herstellung der Nanostäbchen-Teppiche

Die Nanostäbchen-Teppiche wurden auf folgende Weise [104] hergestellt (Abb. C.3):

1. Auf einem Glassubstrat werden nacheinander mehrere Metallschichten gesputtert: Eine 5 nm dicke Schicht aus Titan als Haftvermittler, dann 10 nm Gold und anschließend ca. 400 nm Aluminium (Abb. C.3 (a)).
2. Durch elektrochemisches Anodisieren wird die Aluminiumschicht in poröses Aluminiumoxid verwandelt (Abb. C.3 (b)). Dazu wird das Substrat in eine 0,3-molare H_2SO_4 -Lösung getaucht und zwischen der Probenoberfläche und einer weiteren, in die Lösung eingetauchten, Goldelektrode eine Spannung von ca. 20 V angelegt. Dabei liegt der Pluspol an der Probe an. Durch die Anodisierung entstehen Poren in der Aluminiumoxidschicht, die von der Oberfläche bis fast zur darunterliegenden Goldschicht herunterreichen. Diese Poren sind in ähnlichen Abständen über das Substrat verteilt. Die durchschnittlichen Abstände der Poren können über die angelegte Spannung variiert werden.
3. Mit einer 0,3-molaren NaOH -Lösung werden die Poren noch etwas weiter geätzt, so daß die Goldschicht auf ihrer Unterseite freiliegt (Abb. C.3 (c)). Durch diesen Ätzprozeß kann auch der Durchmesser der Poren beeinflusst werden.

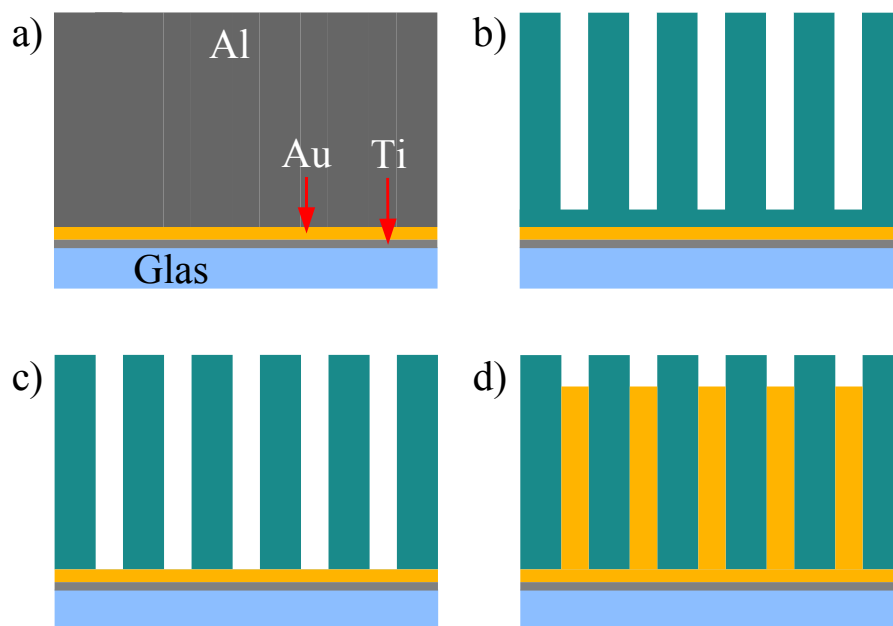


Abb. C.3: Schritte in der Herstellung eines Goldstäbchentepplchs: (a) Aufbringen der Titanschicht, Goldschicht (gelb) und Aluminiumschicht (grau) durch Sputtern. (b) Anodisieren des Aluminium zu porösem Aluminiumoxid (türkis). (c) Ätzen der Poren bis hinunter zur Goldschicht. (d) Elektrochemisches Wachstum der Goldstäbchen in die Poren hinein.

4. Das Substrat wird in eine Goldsalzlösung (0,05 M HAuCl_4 sowie 0,42 M Na_2SO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zur Stabilisierung) getaucht und unter eine Spannung von 0,45 V gesetzt (diesmal mit einer Gegenelektrode aus Platin). Durch elektrochemische Abscheidung des Goldes werden die Poren von unten beginnend zunehmend mit Gold aufgefüllt. Auf diese Weise wachsen aus der Goldschicht aufrechte Nanostäbchen ins Aluminiumoxid hinein (Abb. C.3 (d)). Die Länge dieses Prozesses bestimmt die Höhe der Nanostäbchen. Durch eine hierzu konstruierte motorisierte Halterung kann die Probe langsam aus der Lösung herausgezogen werden. Dadurch verbleiben unterschiedliche Teile der Probe unterschiedliche Zeiten lang in der Lösung, was wiederum zu unterschiedlichen Längen der Goldstäbchen führt. Es kommt dadurch zu einem Gradienten in der Länge der Goldstäbchen.
5. Zuletzt kann das Aluminiumoxid durch weiteres Ätzen in der NaOH-Lösung entfernt werden. Dies wurde in unserem Fall nicht durchgeführt. Die Nanostäbchen stehen dann nicht mehr stabil aufrecht, sondern sie verbiegen sich und ihre oberen Enden verklumpen miteinander.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters und G. Weinreich: *Generation of optical harmonics*. Phys. Rev. Lett. **61**, 118 (1961).
- [2] F. Brown, R. E. Parks und A. M. Sleeper: *Nonlinear optical reflection from a metallic boundary*. Phys. Rev. Lett. **14**, 1029 (1965).
- [3] S. S. Jha: *Theory of optical harmonic generation on a metal surface*. Phys. Rev. **140**, A2020 (1965).
- [4] S. S. Jha: *Nonlinear optical reflection from a metal surface*. Phys. Rev. Lett. **9**, 412 (1965).
- [5] A. Wokaun, J. G. Bergmann, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao und D. H. Olson: *Surface second-harmonic generation from metal island films and microlithographic structures*. Phys. Rev. B **24**, 849 (1981).
- [6] M. D. McMahon, R. Lopez, R. F. H. Jr., E. A. Ray und P. H. Bunton: *Second-harmonic generation from arrays of symmetric gold nanoparticles*. Phys. Rev. B **73**, 041401 (2006).
- [7] M. D. McMahon, D. Ferrara, C. Bowie, R. Lopez und R. F. H. Jr.: *Second harmonic generation from resonantly excited arrays of gold nanoparticles*. Appl. Phys. B **87**, 259 (2007).
- [8] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, J. Turunen und M. Kauranen: *Linear and nonlinear optical responses influenced by broken symmetry in an array of gold nanoparticles*. Opt. Expr. **12**, 5418 (2004).
- [9] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen und M. Kauranen: *Polarization effects in the linear and nonlinear optical responses of gold nanoparticle arrays*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **7**, S110 (2005).
- [10] B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen und M. Kauranen: *Local field asymmetry drives second-harmonic generation in noncentrosymmetric nanodimers*. Nano Lett. **7**, 1251 (2007).

- [11] I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin und P. F. Brevet: *Multipolar contributions of the second harmonic generation from silver and gold nanoparticles*. J. Phys. Chem. C **111**, 9044 (2007).
- [12] G. Bachelier, J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou und P.-F. Brevet: *Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles: Local surface and nonlocal bulk contributions*. Phys. Rev. B **82**, 235403 (2010).
- [13] M. Celebrano, M. Zavelani-Rossi, P. Biagioni, D. Polli, M. Finazzi, L. Duò, G. Cerullo, M. Labardi, M. Allegrini, J. Grand, P. Royer und P.-M. Adam: *Mapping local field distribution at metal nanostructures by near-field second-harmonic generation*. Proc. of SPIE **6641**, 66411E (2007).
- [14] M. Celebrano, M. Zavelani-Rossi, D. Polli, G. Cerullo, P. Biagioni, M. Finazzi, L. Duo, M. Labardi, M. Allegrini, J. Grand und P.-M. Adam: *Mapping local field enhancements at nanostructured metal surfaces by second-harmonic generation induced in the near field*. J. Micr. **229**, 233 (2008).
- [15] M. Celebrano, P. Biagioni, M. Zavelani-Rossi, D. Polli, M. Labardi, M. Allegrini, M. Finazzi, L. Duò und G. Cerullo: *Hollow-pyramid based scanning near-field optical microscope coupled to femtosecond pulses: A tool for nonlinear optics at the nanoscale*. Rev. Sci. Instr. **80**, 033704 (2009).
- [16] U. C. Fischer und H. Zingsheim: *Submicroscopic pattern replication with visible light*. J. Vac. Sci. Technol. **19**, 881 (1981).
- [17] M. Fleischer, C. Stanciu, F. Stade, J. Stadler, K. Braun, A. Heeren, M. Häffner, D. P. Kern und A. J. Meixner: *Three-dimensional optical antennas: Nanocones in an apertureless scanning near-field microscope*. Appl. Phys. Lett. **93**, 111114 (2008).
- [18] F. Braun, L. Eng, S. Trogisch und B. Voit: *Novel labile protected amine terpolymers for the preparation of patterned functionalized surfaces: Synthesis and characterization*. Macromol. Chem. Phys. **204**, 1486 (2003).
- [19] J. Opitz, F. Braun, R. Seidel, W. Pompe, B. Voit und M. Mertig: *Site-specific binding and stretching of DNA molecules at UV-light-patterned aminoterpolymer films*. Nanotech. **15**, 717 (2004).
- [20] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki und H. Misawa: *Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source*. J. Am. Chem. Soc. **130**, 6928 (2008).

- [21] N. Murazawa, K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkazis und H. Misawa: *Spatially selective nonlinear photopolymerization induced by the near-field of surface plasmons localized on rectangular gold nanorods*. J. Phys. Chem. C Lett. **113**, 1147 (2009).
- [22] P. M. Rentzepis, J. A. Giordmaine und K. W. Wecht: *Coherent optical mixing in optically active liquids*. Phys. Rev. Lett. **16**, 792 (1966).
- [23] N. Bloembergen und P. S. Pershan: *Light waves at the boundary of nonlinear media*. Phys. Rev. **128**, 606 (1962).
- [24] C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard' und Y. R. Shen: *Detection of molecular monolayers by optical second-harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **46**, 1010 (1981).
- [25] X. D. Zhu, H. Suhr und Y. R. Shen: *Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation*. Phys. Rev. B **35**, 3047 (1987).
- [26] K. Imura, T. Nagahara und H. Okamoto: *Plasmon mode imaging of single gold nanorods*. J. Am. Chem. Soc. **126**, 12731 (2004).
- [27] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst und R. Quidant: *Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas*. Physical Review Letters **101**, 116805 (2008).
- [28] M. D. Wissert, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer und H.-J. Eisler: *Highly localized non-linear optical white-light response at nanorod ends from non-resonant excitation*. Nanoscale **2**, 1018 (2010).
- [29] J. A. Giordmaine: *Nonlinear optical properties of liquids*. Phys. Rev. A **138**, 1599 (1965).
- [30] R. W. Terhune, P. D. Maker und C. M. Savage: *Optical harmonic generation in calcite*. Phys. Rev. Lett. **8**, 404 (1962).
- [31] P. S. Pershan: *Nonlinear optical properties of solids: Energy considerations*. Phys. Rev. **130**, 919 (1963).
- [32] Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, New York, 1984.
- [33] J. Rudnick und E. A. Stern: *Second harmonic radiation from metal surfaces*. Phys. Rev. B **4**, 4274 (1971).
- [34] J. E. Sipe, V. C. Y. So und M. F. G. I. Stegeman: *Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces*. Phys. Rev. B **21**, 4389 (1980).

- [35] M. Weber und A. Liebsch: *Density-functional approach to second-harmonic generation at metal surfaces*. Phys. Rev. B **35**, 7411 (1987).
- [36] A. Chizmeshya und E. Zaremba: *Second-harmonic generation at metal surfaces using an extended Thomas-Fermi-von Weizsäcker theory*. Phys. Rev. B **37**, 2805 (1988).
- [37] J. C. Quail und H. J. Simon: *Second-harmonic generation from silver and aluminium films in total internal reflection*. Phys. Rev. B **31**, 4900 (1985).
- [38] D. Krause, C. W. Teplin und C. T. Rogers: *Optical surface second harmonic measurements of isotropic thin-film metals: Gold, silver, copper, aluminum, and tantalum*. J. Appl. Phys. **96**, 3626 (2004).
- [39] A. Liebsch: *Second-harmonic generation at simple metal surfaces*. Phys. Rev. Lett **61**, 1233 (1988).
- [40] A. Liebsch und W. I. Schaich: *Second-harmonic generation at simple metal surfaces*. Phys. Rev. B **40**, 5401 (1989).
- [41] J. R. Bower: *Effects of electron band structure on optical second-harmonic generation at metal surfaces*. Phys. Rev. B **14**, 2427 (1976).
- [42] F. Brown und M. Matsuoka: *Effect of adsorbed surface layers on second-harmonic light from silver*. Phys. Rev. **185**, 985 (1969).
- [43] Y. Q. An: *Spectroscopic Studies of Optical Second-Harmonic Generation from Si(001) Surfaces*. Dissertation, University of Colorado, 2003.
- [44] H. Cheng und P. B. Miller: *Nonlinear optical theory in solids*. Phys. Rev. **134**, A683 (1964).
- [45] F. R. Aussenegg, A. Leitner und H. Gold: *Optical second-harmonic generation of metal-island films*. Appl. Phys. A **60**, 97 (1995).
- [46] F. X. Wang, F. J. Rodriguez, W. M. Albers, R. Ahorinta, J. E. Sipe und M. Kauranen: *Surface and bulk contributions to the second-order nonlinear optical response of a gold film*. Phys. Rev. B **80**, 233402 (2009).
- [47] P. Reichenbach: *Fluoreszenz von Einzelmolekülen in der Nähe metallischer Nanopartikel*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2007.
- [48] T. Härtling, P. Reichenbach und L. M. Eng: *Near-field coupling of a single fluorescent molecule and a spherical gold nanoparticle*. Opt. Expr. **15**, 12806 (2007).

- [49] G. Mie: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. Phys. **330**, 377 (1908).
- [50] M. Born und E. Wolf: *Principles of Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999 (1999).
- [51] C. Hafner: *MaX-1 A Visual Electromagnetics Platform for PCs*. John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [52] C. Hafner: *Post-modern Electromagnetics: Using Intelligent Maxwell Solvers*. John Wiley & Sons, Chichester, 1999.
- [53] P. B. Johnson und R. W. Christy: *Optical constants of the noble metals*. Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
- [54] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen und J. Feldmann: *Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods*. Phys. Rev. Lett. **88**, 077402 (2002).
- [55] S. Link und M. El-Sayed: *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*. J. Phys. Chem. **103**, 8410 (1999).
- [56] S. Link, M. B. Mohamed und M. A. El-Sayed: *Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant*. J. Phys. Chem. B **103**, 3073 (1999).
- [57] R. Kulkock, W. R. Hendren, A. Hille, S. Grafström, P. R. Evans, R. J. Pollard, R. Atkinson und L. M. Eng: *Polarization conversion through collective surface plasmons in metallic nanorod arrays*. Opt. Expr. **16**, 21671 (2008).
- [58] Y. Pu, R. Grange, C.-L. Hsieh und D. Psaltis: *Nonlinear optical properties of Core-Shell nanocavities for enhanced Second-Harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **104**, 207402 (2010).
- [59] T. Kämpfe: *Nanoscopically localized second-harmonic radiation sources for imaging and lithography*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2011).
- [60] X. M. Hua und J. I. Gersten: *Theory of second-harmonic generation by small metal spheres*. Phys. Rev. B **33**, 3756 (1986).
- [61] J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal und T. F. Heinz: *Second-harmonic Rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4045 (1999).

- [62] J. I. Dadap, J. Shan und T. F. Heinz: *Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit*. J. Opt. Soc. Am. B **21**, 1328 (2004).
- [63] J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin und P. F. Brevet: *Second harmonic generation from small gold metallic particles: From the dipolar to the quadrupolar response*. J. Chem. Phys. **125**, 184712 (2006).
- [64] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin und P. F. Brevet: *Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles*. Journal of the Optical Society of America B **25**, 955 (2008).
- [65] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*. 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [66] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh und L. Novotny: *Near-field second-harmonic generation induced by local field enhancement*. Phys. Rev. Lett. **90**, 013903 (2003).
- [67] E. Moreno: *Brief Introduction to the Multiple Multipole Method*. Workshop on theoretical methods in scattering of surface plasmon polaritons, Madrid, 2005.
- [68] S. Orlov und U. Peschel: *Complex source beam: A tool to describe highly focused vector beams analytically*. Phys. Rev. A **82**, 063820 (2010).
- [69] M. I. Stockman, S. V. Faleev und D. J. Bergman: *Coherent control of femtosecond energy localization in nanosystems*. Phys. Rev. Lett. **88**, 067402 (2002).
- [70] T. Brixner, F. J. G. de Abajo, J. Schneider, C. Spindler und W. Pfeiffer: *Ultrafast adaptive optical near-field control*. Phys. Rev. B **73**, 125437 (2006).
- [71] M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, F. J. G. de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler und F. Steeb: *Adaptive subwavelength control of nano-optical fields*. Nature **446**, 301 (2007).
- [72] Z. Bouchal und M. Olivík: *Non-diffractive vector Bessel beams*. J. Mod. Opt. **42**, 1555 (1995).
- [73] T. Grosjean und D. Courjon: *Smallest focal spots*. Opt. Commun. **272**, 314 (2007).
- [74] E. D. Palik (Herausgeber): *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Academic Press, Boston, 1985, New York.
- [75] C. Xu und P. M. Hui: *Second harmonic generation in random composites of particles with core-shell structure*. J. Appl. Phys. **100**, 043524 (2006).

- [76] P. M. Hui, C. Xu und D. Stroud: *Second-harmonic generation for a dilute suspension of coated particles*. Phys. Rev. B **69**, 014203 (2004).
- [77] C. L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu und D. Psaltis: *Three-dimensional harmonic holographic microscopy using nanoparticles as probes for cell imaging*. Opt. Express **17**, 2880 (2009).
- [78] S. Quabis, R. Dorn und G. Leuchs: *Generation of a radially polarized doughnut mode of high quality*. Appl. Phys. B **81**, 597 (2005).
- [79] R. Jin, J. E. Jureller, H. Y. Kim und N. F. Scherer: *Correlating second harmonic optical responses of single ag nanoparticles with morphology*. J. Am. Chem. Soc. **127**, 12482 (2005).
- [80] A. Belardini, M. C. Larciprete, M. Centini, E. Fazio, C. Sibia, M. Bertolotti, A. Toma, D. Chiappe und F. B. de Mongeot: *Tailored second harmonic generation from selforganized metal nano-wires arrays*. Opt. Expr. **17**, 3603 (2009).
- [81] S. I. Bozhevolnyi, J. Beermann und V. Coello: *Direct observation of localized second-harmonic enhancement in random metal nanostructures*. Phys. Rev. Lett. **90**, 197403 (2003).
- [82] P. Olk, J. Renger, T. Härtling, M. T. Wenzel und L. M. Eng: *Two particle enhanced nano raman microscopy and spectroscopy*. Nano Lett. **7**, 1736 (2007).
- [83] M. Danckwerts und L. Novotny: *Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles*. Phys. Rev. Lett. **98**, 026104 (2007).
- [84] M. Airola, Y. Liu und S. Blair: *Second-harmonic generation from an array of sub-wavelength metal apertures*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **7**, S118 (2004).
- [85] A. Lesuffleur, L. K. S. Kumar und R. Gordon: *Enhanced second harmonic generation from nanoscale double-hole arrays in a gold film*. Appl. Phys. Lett. **88**, 261104 (2006).
- [86] F. Eftekhari und R. Gordon: *Enhanced second harmonic generation from non-centrosymmetric nanohole arrays in a gold film*. IEEE J. Sel. Top. in Quant. **14**, 1552 (2008).
- [87] N. I. Zheludev und V. I. Emelyanov: *Phase matched second harmonic generation from nanostructured metallic surfaces*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **6**, 26 (2004).

- [88] O. A. Aktsipetrov, I. M. Baranova, E. M. Dubinina, S. S. Elovikov, P. V. Elyutin, D. A. Esikov, A. A. Nikulin und N. . Fominykh: *The new mechanism of surface-enhanced second-harmonic generation in small metallic particles*. Phys. Lett. A **117**, 239 (1986).
- [89] B. K. Canfield, H. H. J. K. J. Viheriälä, T. Rytönen, T. Niemi, E. C. A. Hrin, J. A. Squier und M. Kauranen: *Inhomogeneities in the nonlinear tensorial responses of arrays of gold nanodots*. New J. Phys. **10**, 013001 (2008).
- [90] B. K. Canfield, S. Kujala, M. Kauranen, K. Jefimovs, T. Vallius und J. Turunen: *Remarkable polarization sensitivity of gold nanoparticle arrays*. Appl. Phys. Lett. **86**, 183109 (2005).
- [91] B. Canfield, S. Kujala, K. Laiho, K. Jefimovs, J. Turunen und M. Kauranen: *Chirality arising from small defects in gold nanoparticle arrays*. Opt. Expr. **14**, 950 (2006).
- [92] T. Kalkbrenner, U. Hakanson und V. Sandoghdar: *Tomographic plasmon spectroscopy of a single gold nanoparticle*. Nano Lett. **4**, 2309 (2004).
- [93] T. Härtling, Y. Alaverdyan, M. T. Wenzel, R. Kulloch, M. Käll und L. M. Eng: *Photochemical tuning of plasmon resonances in single gold nanoparticles*. J. Phys. Chem. C **112**, 4920 (2008).
- [94] T. Härtling: *Photochemical tuning of surface plasmon resonances in noble metal nanoparticles*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2009 (2009).
- [95] T. Härtling, Y. Alaverdyan, A. Hille, M. T. Wenzel, M. Käll und L. M. Eng: *Optically controlled interparticle distance tuning and welding of single gold nanoparticle pairs by photochemical metal deposition*. Opt. Expr. **16**, 12362 (2008).
- [96] A. Kolloch, T. Geldhauser, K. Ueno, H. Misawa, J. Boneberg, A. Plech und P. Leiderer: *Femtosecond and picosecond near-field ablation of gold nanotriangles: nanostructuring and nanomelting*. Appl. Phys. A **104**, 793 (2011).
- [97] S. Inasawa, M. Sugiyama und Y. Yamaguchi: *Laser-induced shape transformation of gold nanoparticles below the melting point: the effect of surface melting*. The Journal of Physical Chemistry B **109**, 3104 (2005).
- [98] F. Stade, A. Heeren, M. Fleischer und D. Kern: *Fabrication of metallic nanostructures for investigating plasmon-induced field enhancement*. Microelectron. Eng. **84**, 1589 (2007).

- [99] M. Fleischer, F. Stade, A. Heeren, M. Häffner, K. Braun, C. Stanciu, R. Ehlich, J. Hörber, A. Meixner und D. Kern: *Nanocones on transparent substrates for investigations in scanning probe microscopes*. *Microelectron. Eng.* **86**, 1219 (2009).
- [100] M. Fleischer, D. Zhang, K. Braun, S. Jäger, R. Ehlich, M. Häffner, C. Stanciu, J. K. H. Hörber, A. J. Meixner und D. P. Kern: *Tailoring gold nanostructures for near-field optical applications*. *Nanotech.* **21**, 065301 (2010).
- [101] J. M. Kontio, J. Simonen, J. Viheriälä, M. Pessa, H. Husu, B. K. Canfield und M. Kauranen: *Enhanced second-harmonic generation in an array of gold nanocones*. In *Quantum Electronics and Laser Science Conference* (2008).
- [102] G. Bautista, M. J. Huttunen, J. Mäkitalo, J. M. Kontio, J. Simonen und M. Kauranen: *Vectorial second harmonic generation imaging of gold nanocones*. In *The European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Europe), München, 2011* (2011).
- [103] D. Zhang, X. Wang, K. Braun, H.-J. Egelhaaf, M. Fleischer, L. Hennemann, H. Hintz, C. Stanciu, C. J. Brabec, D. P. Kern und A. J. Meixner: *Parabolic mirror-assisted tip-enhanced spectroscopic imaging for non-transparent materials*. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1371 (2009).
- [104] G. Scheunert: *Fabrication of Enhanced Plasmonic Nanorod Structures and Their Application*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2010.
- [105] R. Atkinson, W. R. Hendren, G. A. Wurtz, W. Dickson, A. V. Zayats, P. Evans und R. J. Pollard: *Anisotropic optical properties of arrays of gold nanorods embedded in alumina*. *Phys. Rev. B* **73**, 235402 (2006).
- [106] P. Evans, W. R. Hendren, R. Atkinson, G. A. Wurtz, W. Dickson, A. V. Zayats und R. J. Pollard: *Growth and properties of gold and nickel nanorods in thin film alumina*. *Nanotech.* **17**, 5746 (2006).
- [107] R. Kullock: *Theoretical and Experimental Investigations of Plasmonic Nanostructures*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2007.
- [108] R. Kullock: *Metallic Nanorod Arrays: Linear Optical Properties and Beyond*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2010.
- [109] C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K. Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer und R. Bachelot: *Off-resonant optical excitation of gold nanorods: Nanoscale imprint of polarization surface charge distribution*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 7 (2011).

- [110] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo und X. Zhang: *Plasmonic nanolithography*. Nano Lett. **4**, 1085 (2004).
- [111] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo und X. Zhang: *Sub-100 nm lithography using ultrashort wavelength of surface plasmons*. J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 3475 (2004).
- [112] L. Wang, S. M. Uppuluri, E. X. Jin und X. Xu: *Nanolithography using high transmission nanoscale bowtie apertures*. Nano Lett. **6**, 361 (2006).
- [113] H. I. E. Ahrach, R. Bachelot, A. Vial, G. Léron del, J. Plain, P. Royer und O. Soppera: *Spectral degeneracy breaking of the plasmon resonance of single metal nanoparticles by nanoscale Near-Field photopolymerization*. Physical Review Letters **98**, 107402 (2007).
- [114] A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, N. R. Conley, D. P. Fromm, G. S. Kino und W. E. Moerner: *Toward Nanometer-Scale optical photolithography: Utilizing the Near-Field of bowtie optical nanoantennas*. Nano Lett. **6**, 355 (2006).
- [115] O. Nuyken, C. Scherer, A. Baidnl, A. R. Brenner und U. Dahn: *Azo-group-containing polymers for use in communications technologies*. Prog. Polym. Sci. **22**, 93 (1997).
- [116] M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, C. Frenz und H.-W. Schmidt: *Holographic information storage in azobenzene-containing diblock copolymers*. Proc. of SPIE **5939**, 593908 (2005).
- [117] M. Häckel, L. Kador, D. Kropp und H.-W. Schmidt: *Polymer blends with azobenzene-containing block copolymers as stable rewritable volume holographic media*. Adv. Mater. **19**, 227 (2007).
- [118] S. Hvilsted, C. Sánchez und R. Alcalá: *The volume holographic optical storage potential in azobenzene containing polymers*. J. Mater. Chem. **19**, 6641 (2009).
- [119] V. Börger, S. Pohle, O. Kuliskovska, K. Gharaggozloo-Hubmann, J. Stumpe und H. Menzel: *Azobenzene-containing polymers for surface relief gratings*. Macromol. Symp. **275-276**, 257 (2009).
- [120] O. Nuyken und B. Voit: *The photoactive diazosulfonate group and its role in polymer chemistry*. Macromol. Chem. Phys. **198**, 2337 (1997).
- [121] F. Braun, L. Eng, C. Loppacher, S. Trogisch und B. Voit: *Novel diazosulfonate terpolymers for the preparation of structured functionalized surfaces: Synthesis and characterization*. Macromol. Chem. Phys. **203**, 1781 (2002).

- [122] J. Stadermann, M. Erber, H. Komber, J. Brandt, K.-J. E. M. Bönsch, M. Mertig und B. Voit: *Photopatternable films of block copolymers prepared through double-click reaction*. *Macromolecules* **43**, 3136 (2010).
- [123] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek und V. Sandoghdar: *A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy*. *J. Microsc.* **202**, 72 (2001).
- [124] M. Adameck, R. Blum und M. Eicha: *Scanning second harmonic microscopy techniques with monomode and near field optical fibers*. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1146 (1998).
- [125] M. Breit, S. Malkmus, J. Feldmann und H. U. Danzebrink: *Near-field second harmonic generation by using uncoated silicon tips*. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 093114 (2007).
- [126] S. I. Bozhevolnyi, B. Vohnsen und K. Pedersen: *Near-field optical microscopy of nonlinear susceptibilities*. *Opt. Commun.* **150**, 49 (1998).
- [127] S. I. Bozhevolnyi, V. Z. Lozovski und K. Pedersen: *Image formation in second-harmonic near-field microscopy*. *Phys. stat. sol. (a)* **175**, 331 (1999).
- [128] S. I. Bozhevolnyi und V. Z. Lozovski: *Self-consistent model for second-harmonic near-field microscopy*. *Phys. Rev. B* **61**, 0163 (2000).
- [129] C. F. Bohren und D. R. Huffman: *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [130] J. S. Hesthaven und T. Warburton: *Nodal high-order methods on unstructured grids*. *J. of Comp. Phys.* **181**, 186 (2002).
- [131] A. Hille, R. Kullock, S. Grafström und L. Eng: *Improving nano-optical simulations through curved elements implemented within the discontinuous galerkin method computational*. *J. Comput. Theor. Nanos.* **7**, 1581 (2010).
- [132] R. Kullock, A. Hille, A. Haußmann, S. Grafström und L. M. Eng: *SHG simulations of plasmonic nanoparticles using curved elements*. *Opt. Expr.* **19**, 14426 (2011).
- [133] A. Kosiorek, W. Kandulski, P. Chudzinski, K. Kempa und M. Giersig: *Shadow nanosphere lithography: simulation and experiment*. *Nano Letters* **4**, 1359 (2004).
- [134] H. Li, J. Low, K. S. Brown und N. Wu: *Large-area well-ordered nanodot array pattern fabricated with self-assembled nanosphere template*. *IEEE Sens. J.* **8**, 880 (2008).

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Frequenzverdopplung an einem Nanopartikel.	1
1.2	Verschiedene Typen von Nanopartikeln.	2
1.3	Photochemisch erzeugte Ringe in einem Amin-Terpolymer.	3
1.4	Photoreaktionen in der Nähe eines Nanopartikels.	4
1.5	Für die Untersuchungen verwendete Azo-Verbindungen.	5
1.6	Überlagerung der zweiten Harmonischen zweier Quellen.	6
2.1	Frequenzverdopplung, Summen- und Differenzfrequenzbildung.	10
2.2	Darstellung von $\cos(x)$, $\cos^2(x)$ und $\cos(x)d\cos(x)/dx$	12
2.3	Nichtlineare Polarisationen an der Metalloberfläche.	14
2.4	Feldüberhöhungen an einem 80-nm-Goldpartikel.	17
2.5	Feldüberhöhung an einem Nanostäbchen.	18
2.6	Frequenzverdoppelte Polarisierung an Kugel und Stäbchen.	20
2.7	Frequenzverdoppelte Polarisierung an einem Kegel.	21
2.8	Feldüberhöhungen an Kugel, Stäbchen und Kegel.	22
2.9	Feldüberhöhung und Frequenzverdopplung an der Kegelspitze in Abhängigkeit vom Spitzenradius.	26
2.10	Feldüberhöhung an Kegeln verschiedener Öffnungswinkel.	27
2.11	Feldüberhöhung und Frequenzverdopplung bei Kegeln verschiedener Höhe.	28
2.12	Abstrahlcharakteristik bei Kegeln verschiedener Höhe.	30
2.13	Kreis von Emittlern frequenzverdoppelter Dipolstrahlung.	32
2.14	Bessel-Strahl.	33
2.15	Feldverteilungen der zweiten Harmonischen in einem Kreis von Kegel-Emittlern bei verschiedenen Wellenlängen.	34
2.16	Feldverteilungen der zweiten Harmonischen in einem Kreis von Kegel-Emittlern.	36
2.17	Feldverteilungen der zweiten Harmonischen bei einem Kreis von Kegel-Emittlern entlang der x -Achse.	37
2.18	Feldverteilung der zweiten Harmonischen beim Kreis von Stäbchen-Emittlern.	37
2.19	Feldverteilung bei einer hexagonalen Anordnung von Kegeln.	38
2.20	Frequenzverdoppelte Feldmaximums und Photochemie.	39

2.21	Vergleich der Feldverteilung bei einem Core-Shell-Partikel mit anderen Partikeln.	41
2.22	Feldüberhöhung im Core-Nanophell-Partikel mit unterschiedlichen Parametern.	42
3.1	CW-Strahlung und gepulste Strahlung.	43
3.2	Versuchsaufbau.	45
3.3	Bewegung der Probe mit Piezoelementen.	47
3.4	80-nm-Goldpartikel im Dunkelfeld.	48
3.5	Piezotisch und Probenhalter.	53
3.6	Bestimmung der Fokusdurchmesser an Immersions- und Luftobjektiv.	55
3.7	Spektren der zweiten Harmonischen und Fundamentalen.	56
3.8	Scan von Domänen auf Bariumtitanat.	56
3.9	Erzeugung der radialen und azimutalen Mode.	58
3.10	Linear- und z-polarisierter Fokus.	59
3.11	Optischer Aufbau zur Erzeugung der radialen Mode.	60
3.12	Kameraaufnahmen der radialen Mode.	61
3.13	Fokussierung der radialen Mode durchs Objektiv.	62
4.1	Spektren der zweiten Harmonischen und 2PPL bei Fischer-Pattern und Kegeln.	65
4.2	Scans an 150-nm-Goldpartikeln.	67
4.3	Scans an 150-nm-Goldpartikeln (höhere Auflösung).	68
4.4	Scans an Nanostäbchen.	69
4.5	Polarisationsabhängige Frequenzverdopplung bei einem Nanostäbchen.	70
4.6	Wachstum von Nanostäbchen.	72
4.7	REM-und Mikroskopaufnahmen von Fischer-Pattern.	74
4.8	Frequenzverdopplung, 2PPL und Rückstreuung von Fischer-Pattern.	76
4.9	Frequenzverdopplung von Fischer-Pattern unter Variation verschiedener Parameter.	78
4.10	Frequenzverdopplung an Fischer-Pattern bei verschiedenen Polarisationen des anregenden Strahls.	80
4.11	Zu erwartende frequenzverdoppelte Polarisation bei Fischer-Pattern.	81
4.12	Horizontale und vertikale Komponente der zweiten Harmonischen von den Fischer-Pattern.	81
4.13	REM-Aufnahmen von 80-nm-, 130-nm- und 180-nm-Kegeln.	82
4.14	Scans an 80-nm-Kegeln im z-polarisierten Fokus.	84
4.15	Anregung eines Kegels in der Mitte und am Rand des z-polarisierten Fokus.	85
4.16	Scans von mehreren 80-nm-Kegeln in Öl.	85
4.17	xy-und xz-Scans an den 130 nm hohen Kegeln.	88

4.18	<i>xy</i> -und <i>xz</i> -Scans an den 180 nm hohen Kegeln.	89
4.19	Feldüberhöhung und Frequenzverdopplung bei Anregung des Kegelbodens.	90
4.20	Rückstreuenspektren von Kegeln im Weißlicht.	92
4.21	Scans von 180 nm hohen Kegeln, Probe unterschiedlich gedreht. . . .	93
4.22	Scans von sechs verschiedenen Kegeln von jeder Sorte, an Luft und in Öl.	94
4.23	REM-Bilder von 80 nm, 130 nm und 180 nm hohen Kegeln in Draufsicht.	95
4.24	Kegel bei <i>z</i> -polarisierter und linearer Anregung.	97
4.25	<i>z</i> -polarisierte und azimutale Anregung von Kegeln.	98
4.26	Vergleich der SHG-Messungen mit dem theoretischen <i>z</i> -polarisierten Fokus.	100
4.27	Polarisationsabhängige Messung des SHG-Bodenkantensignals eines 80-nm-Kegels.	101
4.28	Horizontal und vertikal polarisierte Komponente des Bodenkantensignals eines Kegels.	102
4.29	REM-Aufnahme eines porösen Aluminiumoxid-Substrats und eines Goldstäbchenteppechs.	104
4.30	Schema des Goldstäbchenteppechs und seiner Bestrahlung.	105
4.31	Absorbanzspektrum eines Goldstäbchenteppechs.	105
4.32	Frequenzverdopplung an einem Goldstäbchenteppech mit veränderlicher Resonanz.	107
4.33	Zweite Harmonische und 2PPL an Goldstäbchenteppech.	108
5.1	Lokalisierte photochemische Reaktionen mit Nanopartikeln.	111
5.2	Photoreaktionen auf Glas und LiNbO ₃	113
5.3	Abfall von $ E_r^\omega ^4$ und $ E_r^{2\omega} ^2$ im Nahfeld eines Hertzschen Dipols.	113
5.4	Capacoat-Photolackspuren auf Fischer-Pattern.	115
5.5	Capacoat-Photolackspuren auf Fischer-Pattern und auf Glas.	116
5.6	Temperaturverteilung- und entwicklung im Fokus.	118
5.7	AZ-nlof-Photolack auf Glas, LiNbO ₃ und Fischer-Pattern.	120
5.8	PMMA mit Azobenzol.	121
5.9	Trans-Cis-Isomerisierung eines Azobenzols.	121
5.10	Spektrale Absorbanz und thermische Rückreaktion des Azobenzols. . .	122
5.11	Photochemisches „Schreiben“ mit fs-Laser und „Lesen“ mit Laserlicht bei 400 nm.	123
5.12	Transmissionsscans an einem Goldquadrat.	123
5.13	Transmission der mit Weißlicht bestrahlten Azobenzol-Polymermatrix. .	124
5.14	Transmission der mit dem fs-Laser bestrahlten Azobenzol-Polymermatrix. .	125
5.15	AFM-Messung auf bestrahlter Azobenzol-Polymermatrix.	126

5.16	Höhenprofile quer zu bestrahlten Linien auf Azobenzol-Polymermatrix.	127
5.17	Zerfall eines Azosulfonats.	128
5.18	PMMA mit Azosulfonat.	129
5.19	Versteifung der Azosulfonat-Polymermatrix durch Zerfall des Azosulfonats.	130
5.20	AFM-Scan einer durch ein TEM-Gitter hindurch mit Weißlicht bestrahlten Azosulfonat-Polymermatrix.	131
5.21	Spektrale Absorbanz der verwendeten Azosulfonat-Polymermatrix.	131
5.22	PMMA mit Azosulfonat auf Glas und LiNbO_3	133
5.23	PMMA mit Azosulfonat auf Fischer-Pattern.	134
5.24	PMMA mit Azosulfonat auf Fischer-Pattern, hochauflösend.	135
5.25	Bestrahlung von reinem PMMA.	137
5.26	Photoreaktion von Schutzgruppen in der Nähe eines Nanopartikels.	139
6.1	Messung der zweiten Harmonischen mit einer optischen Rastersondenspitze.	142
6.2	Superposition des Streulichts stäbchenförmiger Dipolantennen.	144
A.1	Feldlinien in einem Besselstrahl.	148
A.2	Feldverteilung einer einen z -polarisierten Fokus beschreibenden Vektorkugelfunktion.	150
A.3	Feldverteilung einer einen linear polarisierten Fokus beschreibenden Vektorkugelfunktion.	151
B.1	Multipolentwicklung des Feldes in verschiedenen Domänen.	154
C.1	Herstellung von Fischer-Pattern.	156
C.2	Herstellung von Nanokegeln	157
C.3	Herstellung eines Goldstäbchentepichs.	158

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Größe, Volumen, Feldüberhöhung und frequenzverdoppelte Dipol- und Quadrupolkoeffizienten für Kugel, Stäbchen und Kegel.	25
2.2	Lokalisierung des frequenzverdoppelten Dipols in der Kegelspitze. . .	25
4.1	Frequenzverdopplung an sphärischen Au-Partikeln verschiedener Größe.	66
4.2	Signalstärke der Frequenzverdopplung bei den untersuchten Nano- strukturen	109

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

AFM	<i>atomic force microscopy</i> , eine von uns verwendete Art der Rasterkraftmikroskopie
2PPL	Zwei-Photonen-Photolumineszenz
APD	avalanche photo diode, hochempfindlicher Photonendetektor
BaTiO₃	Bariumtitanat
CCD	charge-coupled device, optischer Kamerasensor
CW	continuous wave (Dauerstrich)
DMF	Dimethylformamid
fs	Femtosekunde(n)
FWHM	full width of half maximum (volle Halbwertsbreite)
He-Ne	Helium-Neon
LiNbO₃	Lithiumniobat
ITO	Indium-Zinn-Oxid, eignet sich für transparente und zugleich leitfähige Beschichtungen von Glas
MEK	Methylethylketon
MMP	Methode der multiplen Multipole
PMMA	Polymethylmethacrylat
SHG	second-harmonic generation (Frequenzverdopplung)
<i>y</i> -cut-LiNbO ₃	Lithiumniobatkristall, der so geschnitten ist, daß die ferroelektrische Polarisierung parallel zur Oberfläche liegt

LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN

Artikel

T. Härtling, P. Reichenbach und L. M. Eng: *Near-field coupling of a single fluorescent molecule and a spherical gold nanoparticle*, Optics Express **15**, 12806 (2007).

P. Reichenbach, L. M. Eng, U. Georgi und B. Voit: *3D-steering of second-harmonic radiation through plasmonic nano antenna arrays*, Journal of Laser Applications, Special Issue "Laser Generated sub-100nm Structures" (im Druck).

U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L. Eng und B. Voit: *Synthesis of azobenzene-containing polymers and investigation of their substituent-dependant isomerization behaviour*, Reactive and Functional Polymers **72**, 242-251 (2012).

P. Reichenbach, A. Horneber, D. Gollmer, D. Zhang, J. Mihaljevic, D. P. Kern, M. Fleischer, A. J. Meixner und L. M. Eng: *Efficient nonlinear optical point light sources through plasmonic funneling in metallic nanocones*, eingereicht bei Nature Photonics.

Konferenzbeiträge

Poster

P. Reichenbach, P. Olk und L. M. Eng: *3D-Nanofocusing through superposing the dipole radiation from second-harmonic emitters*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 22.-27. März 2009.

P. Reichenbach, P. Olk und L. M. Eng: *3D-Nanofocusing through the superposition of dipole radiation from SHG emitters*, 4th International Conference on Surface Plasmon Photonics, Amsterdam, 21.-25. Juni 2009.

P. Reichenbach, A. Hille, S. Grafström und L. M. Eng: *Second-harmonic generation at thin gold films: Comparison of experiment and theory*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 21.-26. März 2010.

U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L. M. Eng und B. Voit: *Synthesis of Photoactive Polymer Matrices for Gold Nanoparticles as Non-Linear Optical Antennae*, MACRO2010: 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK, 11.-16. Juli 2010.

P. Reichenbach, U. Georgi, S. Grafström, B. Voit und L. M. Eng: *Metallic Nanoparticles as Non-linear Optical Antennae in Photoactive Polymer Matrices*, DFG-Summer-School, Hannover, 20.-21. September 2010.

P. Reichenbach, U. Georgi, T. Kämpfe, S. Grafström, B. Voit und L. M. Eng: *Metallic Nanoparticles as Non-linear Optical Antennae in Photoactive Polymer Matrices*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 13.-18. März 2011.

P. Reichenbach, U. Georgi, T. Kämpfe, S. Grafström, B. Voit und L. M. Eng: *Metallic Nanoparticles as Non-linear Optical Antennae in Photoactive Polymer Matrices*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 13.-18. März 2011.

Vorträge

P. Reichenbach, U. Georgi, T. Kämpfe, B. Voit und L. M. Eng: *Metallic Nanoparticles as Non-Linear Optical Antennae in Photoactive Polymer Matrices*, 1. Internes Kolloquium des DFG-Schwerpunktsprogramms 1327, Aachen, 5. Mai 2010.

P. Reichenbach, D. Gollmer, M. Fleischer, D. P. Kern und L. M. Eng: *SHG imaging of gold nanocones in focused beams of different polarisations.*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 25.-30. März 2010.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, durch die das Gelingen dieser Arbeit möglich wurde.

Ich möchte mich zuerst bei Prof. Lukas Eng dafür bedanken, daß ich in seiner Forschungsgruppe diese Promotionsarbeit durchführen konnte und daß er die dafür nötigen Projektmittel organisiert hat. Insbesondere bedanke ich mich bei ihm für die wertvolle Kollaborationen, die er vermittelt, für einige gute Ideen, die er in den letzten Monaten beigesteuert hat sowie für die Freiräume beim Arbeiten, die er uns allen gewährt.

Ich möchte mich auch bei Stefan Grafström, Phillip Olk, Thomas Kämpfe und auch bei meinem Vater für die Diskussionen bedanken, die mir halfen, meinen Stand einzuschätzen und Klarheit über das weitere Vorgehen zu finden.

Ich möchte mich mich auch sehr herzlich bei allen Kollegen von der **SPM²**-Gruppe für ihre Hilfsbereitschaft bedanken.

Bei Phillip Olk möchte ich mich bedanken für sein fröhliches Wesen, seine Mithilfe bei Versuchsaufbau- und planung und auch seine moralische Unterstützung, als es noch gar nicht so gut lief. Er war immer für uns da und hatte ein offenes Ohr für Fragen aller Art. Nicht zuletzt möchte ich mich bei ihm bedanken, daß er die Kooperation mit Monika Fleischer initiiert hat, wodurch ich Zugang zu den Kegelproben bekommen habe.

Bedanken möchte ich mich auch bei anderen Kollegen wie Tino Göhler, der mich in die Fischer-Pattern-Präparation eingeführt hat, sowie Martin Helfrich und Marc-Tobias Wenzel, die unter anderem in Fragen der Optik sehr helfen konnten. Die genannten Personen waren mir gegenüber in vielen Situationen besonders hilfsbereit.

Ich möchte mich weiterhin auch bei Alexander Haußmann, René Kullock, Stefan Grafström und Andreas Hille bedanken, die mir auf verschiedenste größere und kleinere Fragen Antwort geben konnten.

Ich möchte mich auch bei Tino Uhlig und Mathias Schröder bedanken, die mir REM-Aufnahmen meiner Proben ermöglichten. Bei Mathias möchte ich mich insbe-

sondere bedanken, daß er mich in unser AFM-System AIST eingeführt hatte und für technische Fragen offen war.

Auch Ralf Raupach möchte ich dafür danken, daß er immer wieder bei technischen Fragen Rat wußte. Daniel Dietrich möchte ich danken für seine Geduld und seinen Beitrag zu meinem Versuchsaufbau.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei Vera Hoffmann bedanken, nicht nur daß sie mir die Probe zur Verfügung stellte, sondern auch so viel gute Laune verbreitet.

Besonders möchte ich aber bei meinem Kollegen und früheren Diplomanden Thomas Kämpfe bedanken, dem ich anregende Diskussionen und einige entscheidende Verbesserungsvorschläge bei meinem Versuchsaufbau verdanke und der mit seinem überdurchschnittlichen Engagement viel frischen Wind mitgebracht hat.

Neben meinen unmittelbaren Kollegen möchte ich mich auch bei den Leuten bedanken, mit denen Kollaborationen bestanden und die mich mit wichtigen Versuchsmaterialien belieferten.

Dabei möchte ich mich zum ersten bei Ulrike Georgi bedanken, und zwar nicht nur für ihre unermüdlichen Bemühungen um eine erfolgreiche Synthese der Polymermatrizen, sondern auch für eine überaus angenehme und lebendige Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Monika Fleischer und Dominik Gollmer für die Nanokegel bedanken, mit denen ich zu besonders vielen aufschlußreichen Resultaten gekommen bin.

Ich möchte mich weiterhin auch bei Alexander Haußmann, Stefan Grafström und Lukas Eng für die fleißigen und gewissenhaften Korrekturen meiner Dissertation bedanken.

Bei Prof. Alfred Meixner möchte ich mich dafür bedanken, daß er sich so schnell bereit erklärt hat, mein Zweitgutachten zu übernehmen. Ich wünsche ihm, daß das Lesen meiner Arbeit für ihn angenehm sein wird.

Nach alledem möchte ich mich grundsätzlich bei der *SPM*²-Gruppe und beim Institut für die angenehme Atmosphäre und die netten Leute bedanken. Ich möchte mich auch bei Hannes Klumbies bedanken, daß er mir am IAPP ein guter Freund geworden ist. Außerdem möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die das Institut mit ihrer Originalität bereichert haben oder noch bereichern. Dabei sind insbesondere Alexander Haußmann, Denny Köhler, Ulrich Zerweck-Trogisch, Phillip Olk und Gunter Scheunert zu erwähnen.

Außerhalb des Instituts möchte ich mich weiterhin bei der Wandergruppe „Pedibus migrantés“, ihrem Wanderleiter Thomas Worms und ihren Mitgliedern bedanken, da sie mir auch während der Freizeit eine angenehme Gesellschaft bieten und mir viele

ungeahnte schöne Ecken in unserer näheren Region eröffnet haben.

Zuletzt möchte ich mich aber bei allen Personen bedanken, die mir während der schwersten Phasen der Promotionszeit moralische Unterstützung gewährt haben. Dabei muß ich in allererster Linie meinen Eltern danken. Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Großeltern, bei Phillip Olk, Hannes Klumbies und Lars Müller-Meskamp.

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik/Photophysik der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Lukas M. Eng angefertigt.

Ich versichere weiterhin, daß es keine weiteren Promotionsverfahren gegeben hat.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden in der derzeit geltenden Fassung an.

Dresden, den 9. November 2011

Philipp Reichenbach