

# Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte durch plasmonische Nanoantennen

Fakultät für Naturwissenschaften Universität Paderborn

Erlangung des akademischen Grades Doktors der Naturwissenschaften - Dr. rer. nat. -

Dissertation

von

M.Sc. Nils Weber

Januar 2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Cedrik Meier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Zentgraf

## Abstract

This work was aimed to increase the efficiency of nonlinear optical light-matter-interaction by using plasmonic nanoantennas. First, metallic dipole antennas are fabricated on silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) and zinc oxide (ZnO) substrates and are characterized for their linear optical properties. It was found that the spectral position of the plasmonic resonance, as well as the intensity of the local plasmon-induced electric fields are strongly influenced by the refractive index of the substrate, the corresponding length of the dipoles and their periodic arrangement. Regarding the nonlinear optical properties, highly amplified second harmonic generation (SHG) has been achieved by adjusting the periodicity of the nanoantennas on a SiO<sub>2</sub> substrate. However, when utilizing a substrate with high nonlinear second-order susceptibilities, this enhancement cannot be observed since most of the SHG, which is generated in the volume of the ZnO, is absorbed by the nanoantennas, hindering an efficient outcoupling into the far field.

Another promising approach to improve the light-matter interaction discussed in this work is the utilization of double-resonant nanoantennas. These consisted of two individual gold dipoles with different lengths, which are separated by a narrow gap. The structure showed two distinctive plasmonic resonances, providing an efficient coupling of light into the zinc oxide substrate, as well as an improved re-emission of the frequencydoubled signal into the far field. When using the double-resonant structures on thin zinc oxide films, the intensity of the detected SHG has been increased by a factor of two.

Furthermore, the integration of nanoantennas on photonic zinc oxide-based microdisk resonators, as well as their linear and nonlinear optical characterization will be discussed. Photoluminescence measurements indicate that the quality factor of the resonators is reduced by overlying nanoantennas, but still shows fairly high values compared to typical microresonators. Thus, the addition of metallic dipoles does not affect the basic functionality of the resonator. Using three-photon absorption, sub-bandgap excitation of zinc oxide on the microdisks has been achieved by near-infrared (NIR) pulses. Spatially resolved measurements showed an immensely amplified nonlinear optical response due to the influence of nanoantennas, which provide a more efficient coupling of the NIR-light into the zinc oxide, as well as a strongly enhanced frequency conversion.

Thus, by utilizing plasmonic nanoantennas, optical pumping of photonic zinc oxide-based structures by NIR pulses offers a promising alternative to the conventional excitation by ultraviolet light sources.

#### Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Effizienz der nichtlinearen optischen Wechselwirkung mit Materie durch die Verwendung plasmonischer Nanoantennen zu steigern. Dazu werden zunächst metallische Dipolantennen auf Siliziumdioxid- (SiO<sub>2</sub>) und Zinkoxid (ZnO)-Substraten hergestellt und bezüglich ihrer linearen optischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass sich neben dem Brechungsindex des Substrates und der Länge der Dipole auch dessen periodische Anordnung auf die spektrale Position der plasmonischen Resonanz, sowie die Intensität der lokalen Plasmon-induzierten elektrischen Felder auswirkt. Bezüglich der nichtlinearen optischen Eigenschaften konnte durch Anpassung der Periodizität der Nanoantennen auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat eine Verstärkung des frequenzverdoppelten (SHG) Signals erzielt werden. Wird hingegen ein Substrat mit hoher nichtlinearer Suszeptibilität, wie beispielsweise monokristallines Zinkoxid verwendet, kann diese Verstärkung nicht beobachtet werden, da das im Volumen erzeugte SHG durch die Nanoantennen absorbiert wird und somit keine effiziente Auskopplung erfolgen kann.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Licht-Materie-Wechselwirkung, der im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurde, ist die Verwendung von doppelresonanten Nanoantennen. Diese bestanden aus zwei einzelnen Gold-Dipolen unterschiedlicher Länge, die durch einen schmalen Spalt voneinander getrennt sind. Die Struktur weist zwei separate plasmonische Resonanzen auf, mit denen zum einen eine effiziente Einkopplung von Licht in das Zinkoxid-Substrat, zum anderen eine verbesserte Reemission des frequenzverdoppelten Signals in das Fernfeld gewährleistet wird. Beim Einsatz der doppelresonanten Strukturen auf dünnen Zinkoxid-Schichten konnte die Intensität des detektierten SHG um den Faktor zwei gesteigert werden.

Des Weiteren wird die Integration von Nanoantennen auf photonischen, zinkoxidbasier-Mikrodiskresonatoren, sowie deren lineare und nichtlineare ten optische Charakterisierung thematisiert. Aus Photolumineszenz-Messungen geht hervor, dass die Güte der Resonatoren durch aufliegende Nanoantennen reduziert wird, jedoch bleibt die grundlegende Funktionalität der Mikrodisks erhalten. Mittels Drei-Photonen-Absorption konnte zudem eine Überbandanregung des Zinkoxids auf den Mikrodisks durch Pulse im nahen Infrarotbereich (NIR) erzielt werden. Ortsaufgelöste Messungen zeigten eine immense Verstärkung der nichtlinearen optischen Prozesse durch den Einfluss der Nanoantennen, welche eine effizientere Einkopplung sowie Frequenzkonversion innerhalb des Zinkoxids gewährleisten. Durch die Verwendung plasmonischer Nanoantennen stellt das optische Pumpen von Zinkoxidstrukturen durch NIR-Pulse somit eine vielversprechende Alternative Anregung durch herkömmliche ultraviolette zur Strahlungsquellen dar.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Ein	inleitung1					
2.	Phy	/sika	llische Grundlagen	5			
2	2.1.	0pt	ische Eigenschaften von Gold und Silber	5			
	2.1	.1.	Dielektrische Funktionen von Gold und Silber	5			
	2.1	.2.	Lokalisierte Oberflächenplasmonen in metallischen Nanopartikeln	7			
2	2.2.	Nicl	htlineare optische Wechselwirkung	9			
	2.2	.1.	Nichtlineare Polarisation	9			
	2.2	.2.	Nichtlineare Wellengleichung	11			
	2.2	.3.	Wechselwirkungen zweiter Ordnung	13			
	2.2	.4.	Wechselwirkungen dritter Ordnung	15			
	2.2	5.	Multi-Photonen-Absorption	16			
2	2.3.	Mat	erialsystem Zinkoxid	17			
	2.3	.1.	Nichtlineare optische Eigenschaften von Zinkoxid	18			
2	2.4.	0pt	ische Resonatoren	20			
	2.4	.1.	Mikrodisk-Resonatoren	22			
3.	Me	ssme	ethoden	27			
	3.1.	Pho	tolumineszenz-Spektroskopie	27			
	3.1	.1.	Verwendeter Messaufbau	29			
	3.2.	Fou	rier-Transform-Infrarotspektroskopie	31			
	3.2	.1.	Funktionsweise	32			
	3.2	.2.	Verwendeter Aufbau	34			
4.	Pla	smo	nische Dipolantennen	37			
2	<b>4</b> .1.	Her	stellungsprozess	38			
2	4.2.	Line	eare Spektroskopie an Nanoantennen	39			
Z	4.3.	Res	onanzverhalten von Dipolantennen	42			
2	1.4.	Einf	fluss von Gitter-Anomalien auf plasmonische Resonanzen	44			
2	4.5.	Sim	ulationen - Methodik und Ergebnisse	46			
Z	4.6.	Felc	derhöhung durch Gitter-Anomalien	47			
Z	4.7.	Zus	ammenfassung	50			
5.	Ver	stär	kung nichtlinearer Effekte durch Gitter-Anomalien	51			
[	5.1.	Ver	wendete Proben	51			
Į,	5.2.	Line	eare Spektroskopie	52			
Ę	5.3.	Nicl	htlineare Spektroskopie	55			
	5.3	.1.	Aufbau und Methodik	55			
	5.3	.2.	Dipol-Antennen auf SiO <sub>2</sub> -Substrat	56			
	5.3	.3.	Vorcharakterisierung von einkristallinem Zinkoxid-Substrat	58			

5.3	4. Dipolante	nnen auf ZnO-Substrat	
5.4.	Zusammenfas	sung	
6. Doj	pelresonante	Nanoantennen	63
6.1.	Herstellung		
6.2.	Lineare spekt	oskopische Analyse	65
6.3.	Modenaufspal	tung von gekoppelten Nanoantennen	
6.4.	Nichtlineare C	harakterisierung	
6.4	1. Aufbau		
6.4	2. Ergebniss	e	
6.4	3. Ursache d	es SHG-Signals	
6.4	4. Vergleich	mit theoretischen Resultaten	
6.5.	Zusammenfas	sung	
7. Pho	tonisch-plasn	ionische Hybridstrukturen	
7.1.	Herstellung		
7.2.	Lineare optisc	he Eigenschaften	
7.2	1. Photolum	ineszenz von Zinkoxid	
7.2	2. Charakter	isierung der Mikrodisks	
7.3.	Nichtlineare C	harakterisierung der Hybridstrukturen	
7.3	1. Vorcharał	terisierung	
7.3	2. Ortsaufge	öste Messungen	
7.3	3. Vergleich	mit Simulationen	
7.4.	Zusammenfas	sung	
8. Zus	ammenfassun	g und Ausblick	105
9. Lite	raturverzeich	nis	
10. Abl	117		
11. Puł			

## 1. Einleitung

Seit der Entwicklung der ersten Festkörperlaser im Jahr 1960 [1] wurden im Bereich der Photonik enorme Fortschritte erzielt. Dieser Forschungsbereich umfasst die Anwendung optischer Verfahren zur Übertragung und Speicherung von Informationen und gilt bis heute als extrem aussichtsreich und zukunftsträchtig, insbesondere da im Bereich der Telekommunikation stetig wachsende Bandbreiten erforderlich sind. Während 1983 erstmals eine Datenübertragung von bis zu 50 Mbit/s durch Glasfaserkabel demonstriert wurde [2], liegen die üblichen Übertragungsraten für private Haushalte mittlerweile im Bereich von 100 Gbit/s und erlauben einen schnellen und weitestgehend verlustfreien Austausch von Daten über tausende Kilometer. Weiterhin finden sich viele weitere Anwendungen von photonischen Bauelementen im alltäglichen Gebrauch wieder. Optische Sensoren, wie beispielsweise der CCD-Sensor (engl.: "charge-coupled device"), der in vielen Kameras verbaut wird, oder auch Leuchtdioden, die in den letzten Jahrzehnten die Glühbirnen zunehmend ersetzt haben, sind nur wenige Beispiele der vielfältigen Einsatzgebiete der Photonik. Für diese Bauteile ist jedoch stets eine Umwandlung von Licht in elektrische Signale auf Kosten der Effizienz und Schaltgeschwindigkeit erforderlich. Aus diesem Grund erfolgte in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung rein photonischer Bauelemente zur Leitung und Prozessierung von Lichtsignalen [3–5]. Trotz dieser intensiven Forschung stößt diese Technik bei der Integration in kleine Dimensionierungen an ihre Grenzen. Zur effizienten Führung von Licht sind Größenordnungen in dessen Wellenlänge, also im unteren Mikrometerbereich erforderlich, wohingegen die Größe moderner elektronischer Bauteile bereits die 10 nm-Grenze unterschritten haben [6]. Dieser enorme Größenunterschied erschwert die verlustfreie Kombination der beiden Technologien. Die Lokalisierung von elektromagnetischen Wellen durch gewöhnliche optische Bauelemente ist jedoch weiterhin durch die Beugungsgrenze von Licht eingeschränkt.

Einen äußerst vielversprechenden Ansatz zur weiteren Verkleinerung optischer Bauelemente bietet das Forschungsgebiet der *Plasmonik*. Dieses befasst sich mit elektromagnetischen Nahfeldern an metallischen Nanostrukturen, welche durch Oszillationen der Elektronendichte innerhalb des Metalls (Plasmon) entstehen. Die gezielte Manipulation und Abstrahlung elektromagnetischer Wellen ähneln dabei der prinzipiellen Funktionsweise von klassischen Antennen. Anstelle von Radio- oder Mikrowellen lassen sich durch plasmonische Strukturen auch Strahlungen mit Wellenlängen im optischen Spektralbereich beeinflussen, sodass sich hier die Begriffe "optische Antennen" oder auch "Nanoantennen" etabliert haben [7]. Die Größen der metallischen Strukturen liegen dabei häufig auch unterhalb von 100 nm. In den vergangenen Jahren wurde das enorme Potential dieses Forschungsgebietes durch verschiedene Errungenschaften demonstriert. Diese beinhalten neben dem Fokussieren von Licht jenseits des Auflösungsvermögens herkömmlicher Optiken [8] auch die Realisierung plasmonischer Wellenleiter in Größenordnungen unterhalb der Beugungsgrenze von Licht [9,10]. Des Weiteren ermöglichte der Forschungsbereich der Plasmonik die Herstellung von Metamaterialien, zu denen sowohl Materialien mit negativen Brechungsindizes als auch Tarnkappenoberflächen zählen [11–14]. Ein weiterer Einsatzbereich für plasmonische Nanostrukturen, der im Rahmen dieser Arbeit thematisiert werden soll, ist die sogenannte *nichtlineare Optik*.

Die nichtlineare Optik wurde erstmals durch die hohen Leistungen und Kohärenzen zugänglich, welche durch die Entwicklung von Festkörperlasern erzielt werden konnten. Diese eröffneten ein völlig neues Forschungsgebiet der Optik, welches zu einer Vielzahl von neuartigen Beobachtungen, wie unter anderem die Frequenzverdopplung [15], Frequenzverdreifachung [16] oder Multi-Photonen-Absorption [17] führte. Diese Entdeckungen erlaubten wiederum die Weiterentwicklung verschiedener bestehender Technologien im Anwendungsbereich der Optoelektronik und Photonik. So konnte beispielsweise durch die Anwendung der Mehrphotonenabsorption die Auflösung von Lasermikroskopen signifikant verbessert werden [18]. Unterdessen ermöglichte der Einsatz von nichtlinearen optischen Kristallen die Herstellung von Festkörperlasern basierend auf dem Funktionsprinzip der Frequenzverdopplung mit Emissionswellenlängen im grünen und blauen Spektralbereich, welche durch herkömmliche Halbleiterlaser zuvor nicht zugänglich waren [19,20]. Ein zentrales Problem der nichtlinearen optischen Wechselwirkung ist jedoch die verhältnismäßig geringe Effizienz, sodass hierfür stets hohe Anregungsleistungen erforderlich sind. Diese Anforderung legt die Kombination von nichtlinearen optischen Materialien mit plasmonischen Nanostrukturen nahe, welche neben der effektiven Fokussierung von Licht auch enorme Verstärkungen der lokalen elektrischen Felder bewirken können [7]. Des Weiteren sind für effiziente nichtlineare optische Prozesse Materialien notwendig, deren Kristallstruktur keine Inversionssymmetrie und möglichst große nichtlinearen Suszeptibilitäten aufweist [21].

Ein vielversprechender Kandidat, der diese Bedingungen erfüllt, ist *Zinkoxid*. Neben seiner hohen nichtlinearen Koeffizienten zweiter und dritter Ordnung [22,23] ist dieses Halbleitermaterial insbesondere für seine große Bandlücke im ultravioletten (UV) Spektralbereich, sowie für seine intensive Lumineszenz bekannt [24]. Des weiteren lässt sich durch den Einfluss intrinsischer Defekte eine breite Emission im sichtbaren Spektralbereich erzielen. Aufgrund seiner herausragenden optischen Eigenschaften bietet Zinkoxid ein immenses Potential für die Herstellung verschiedener Arten von optischen und biologischen Sensoren [25,26], Anwendungen im Photovoltaikbereich [27], sowie die Entwicklung effizienter UV-Strahlungsquellen [28,29]. Durch die enormen Fortschritte im Bereich der Nanostrukturierung (beispielsweise durch Elektronenstrahllithografie oder

reaktives Ionenätzen) wurden in den vergangenen Jahren bereits verschiedene Arten von photonischen Resonatoren auf Basis von Zinkoxid mit vielversprechenden Emissionseigenschaften realisiert [30–33]. Diese demonstrieren das enorme Potential von Zinkoxid für kohärente Lichtquellen im UV-Bereich auf kleinsten Dimensionierungen. Weiterhin kann das starke nichtlineare Verhalten dazu genutzt werden, um zinkoxidbasierte photonische Bauelemente durch optische Pulse im Nahinfrarot (NIR)-Bereich mittels Multi-Photonen-Absorption anzuregen [34]. Da die lineare optische Anregung von Zinkoxid kostspielige und ineffiziente UV-Gaslaser erfordert, stellt die nichtlineare Anregung durch deutlich effizientere NIR-Quellen eine äußerst vielversprechende Alternative dar, welche im Rahmen der im Folgenden dargestellten Forschungen untersucht wird.

Im Verlauf dieser Arbeit werden die Themenbereiche der Photonik, Plasmonik und der nichtlinearen Optik zusammengeführt, um den Einfluss plasmonischer Nanostrukturen auf die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften zinkoxidbasierter Bauelemente zu untersuchen. Die physikalischen Resultate werden in der vorliegenden Arbeit gemäß der folgenden Gliederung präsentiert:

Die physikalischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind, werden im **zweiten Kapitel** behandelt. Neben den optischen Eigenschaften von Edelmetallen werden hier zunächst die Grundprinzipien von lokalisierten Oberflächenplasmonen thematisiert. Des weiteren erfolgt eine kurze Einführung über nichtlineare optische Wechselwirkungen, sowie über die grundlegenden Eigenschaften von Zinkoxid. Abschließend wird die Funktionsweise photonischer Resonatoren erläutert, wobei insbesondere auf den Mikrodisk-Resonator eingegangen wird,

In **Kapitel drei** folgt eine kurze Erläuterung der verwendeten Messmethoden, sowie deren zugrundeliegenden physikalischen Hintergründe.

**Kapitel vier** thematisiert die Herstellung und lineare optische Charakterisierung von plasmonischen Dipolstrukturen. Dabei wird insbesondere auf das größenabhängige Resonanzverhalten der Dipole eingegangen, sowie der Einfluss des verwendeten Substrates analysiert. Des Weiteren erfolgt durch theoretische und experimentelle Daten eine Untersuchung der lokalen Feldintensität bei periodisch angeordneten Strukturen.

Die in Kapitel vier gewonnenen Erkenntnisse werden in **Kapitel fünf** dazu verwendet, um eine Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte durch periodisch angeordnete Dipolstrukturen zu erzielen.

Das **sechste Kapitel** widmet sich der Herstellung und Charakterisierung von doppelresonanten plasmonischen Strukturen. Es wird insbesondere auf die Wechselwirkung mit verschiedenen Zinkoxid-Substraten eingegangen, und die Verstärkung des frequenzverdoppelten Signals diskutiert. Die Zusammenführung von plasmonischen Nanostrukturen mit photonischen Mikrodisk-Resonatoren wird in **Kapitel sieben** behandelt. Nach einer detaillierten Beschreibung des Herstellungsprozesses erfolgt eine umfassende lineare und nichtlineare optische Charakterisierung der hergestellten Strukturen.

Abschließend werden im **achten Kapitel** die Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst, um darauf aufbauend einen Ausblick auf künftige Vorhaben darzulegen.

# 2. Physikalische Grundlagen

Das folgende Kapitel stellt die physikalischen Grundlagen vor, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Entsprechend wird die Funktionsweise der plasmonische Nanoantennen, die zentraler Bestandteil der Arbeit sind, erläutert. Des Weiteren werden verschiedene Arten der nichtlinearen optischen Wechselwirkung von Materie, insbesondere vom Materialsystem Zinkoxid thematisiert. Ein weiterer elementarer Bestandteil dieser Arbeit sind photonische Mikroresonatoren, deren physikalische Grundlagen in diesem Kapitel ebenfalls behandelt werden.

## 2.1. Optische Eigenschaften von Gold und Silber

#### 2.1.1. Dielektrische Funktionen von Gold und Silber

Grundlegend für die optischen Eigenschaften von Metallen ist das aus der Festkörperphysik bekannte Modell von Drude und Sommerfeld, mit dem sich die dielektrische Funktion von Metallen herleiten lässt. Dem Modell nach können sich Elektronen frei im Metall bewegen und lassen sich durch anliegende elektrische Felder beschleunigen. Im Fall von Silber und Gold ist die äußerste Elektronenschale mit nur einem Elektron besetzt (5s-Schale bei Silber, 6s-Schale bei Gold), sodass bei beiden Metallen jeweils ein Elektron pro Atom zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Die übrigen, voll besetzten Schalen schirmen die Kernladung gut ab, sodass die quasifreien Elektronen ein Elektronengas bilden und insgesamt nur ein niedriger spezifischer Widerstand in beiden Metallen vorliegt. Die dielektrische Funktion eines Metalls lässt sich aus dem Drude-Sommerfeld-Modell wie folgt berechnen [21]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_0^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \approx \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + i\frac{\gamma_0\omega_0^2}{\omega^3}$$
(2.1)

Maßgebend sind hier die materialspezifischen Parameter  $\omega_0$  und  $\gamma_0$ . Die Konstante  $\omega_0$  ist die sogenannte Plasmafrequenz, welche die Eigenfrequenz der Elektronendichte-oszillationen im jeweiligen Material beschreibt,  $\gamma_0$  ist die mittlere Stoßrate der einzelnen Ladungsträger.  $\epsilon_{\infty}$  beschreibt hier den Beitrag der gebundenen Elektronen im Festkörper zur Polarisation im äußeren elektrischen Feld. Für den Fall, dass nur die freien Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen, liegt dieser Wert bei 1. Die Parameter für  $\omega_0$  und  $\gamma_0$  wurden unter anderem von Blaber et al. [35] für Silber und Gold bestimmt, die Werte für  $\epsilon_{\infty}$  stammen aus [36]:

Metall	$\omega_0 [\mathrm{eV}]$	γ <sub>0</sub> [eV]	$\epsilon_{\infty}$
Silber	9,6	0,0228	3,5
Gold	8,55	0,0184	11

Tab.2.1: Drude-Parameter für Silber und Gold zur Bestimmung der dielektrischen Funktion

Einsetzen der Parameter in die Gleichung (2.1) liefert die theoretische dielektrische Funktion (siehe rote Kurve in Abb. 2.1) für Silber und Gold. Eine experimentelle Untersuchung der optischen Eigenschaften von Edelmetallen erfolgte durch Johnson und Christy [37] durch die Bestimmung der komplexen Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Photonenenergie:

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n} + \mathrm{i}\boldsymbol{k} \tag{2.2}$$

mit dem reellen Anteil n und dem imaginären Anteil k des Brechungsindexes. Die Realund Imaginärteile der dielektrischen Funktion lassen sich daraus wie folgt bestimmen:

$$\operatorname{Re}(\epsilon) = (n^2 - k^2) \tag{2.3}$$

$$Im(\epsilon) = 2nk \tag{2.4}$$

Die daraus resultierenden Real- und Imaginärteile sind in Abb. 2.1 zusammen mit den theoretischen Werten des Drude-Sommerfeld-Modells in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen.



Abb. 2.1: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion für Silber und Gold nach dem theoretischen Modell von Drude und Sommerfeld, sowie nach experimentellen Daten von Johnson und Christy

Für beide Metalle stimmen die Realteile der dielektrischen Funktion weitestgehend miteinander überein. Der Imaginärteil weist hingegen insbesondere für Gold größere Abweichungen von dem theoretischen Modell auf. Die Ursache dafür ist die InterbandAbsorption, die bei Gold ab einer Energie von 1,8 eV auftritt, und energetische Übergänge der Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband ermöglicht [38]. Für Silber tritt dieser Effekt erst bei einem Wert von etwa 3,8 eV auf [39], somit stimmen die experimentell bestimmten Werte des Imaginärteils weitestgehend mit dem theoretischen Modell im sichtbaren Spektralbereich überein.

#### 2.1.2. Lokalisierte Oberflächenplasmonen in metallischen Nanopartikeln

In Metallen lassen sich die quasifreien Leitungsbandelektronen durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes aus ihrer Ruhelage auslenken. Erfolgt diese Auslenkung durch eine elektromagnetische Welle, wie beispielsweise durch Licht, so werden die Elektronen zum Schwingen angeregt. Diese kollektive Schwingung der Ladungsträger wird als "Plasmon" bezeichnet. Im Allgemeinen wird dabei zwischen Volumenplasmonen und Oberflächenplasmon-Polaritonen unterschieden [40]. Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Nanostrukturen hauptsächlich Oberflächenplasmonen relevant sind, wird auf Volumenplasmonen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Bei Oberflächenplasmonen verlaufen die Schwingungen der Elektronen ausschließlich parallel zur Oberfläche des Metalls. Die Bewegung der Elektronen erzeugt dabei ein starkes elektrisches Feld nahe der Oberfläche sowohl im Metall als auch im umgebenden Medium, das exponentiell nach außen abfällt.

Das Verhalten von Oberflächenplasmonen in Nanopartikeln unterscheidet sich jedoch von dem Verhalten in Festkörpern mit großem Volumen. Anhand eines klassischen Modells lässt sich das Verhalten der Elektronen quantitativ beschreiben. Ist die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle in das Metall in derselben Größenordnung wie die Ausdehnung des Nanopartikels (etwa 30 nm), so kann gewährleistet werden, dass sämtliche Elektronen innerhalb des Partikels von dem elektrischen Wechselfeld erfasst und kollektiv in Schwingung versetzt werden [41]. Als Resultat sind sämtliche Elektronen relativ zum Ionenrumpf versetzt und weisen ein elektrisches Dipolmoment auf, welches (in erster Näherung) harmonisch oszilliert. Dabei wird die Lichtwelle als die antreibende Kraft, die Coulomb-Anziehung durch die Kernladung als eine Art von Rückstellkraft und ohmsche Widerstände, sowie Streuprozesse der Elektronen als Dämpfung vorgeben [42]. Die Eigenmode der harmonischen Oszillation von Elektronen in Nanopartikeln kann jeweils mit einer bestimmten Wellenlänge resonant angeregt werden, die von verschiedenen Faktoren bestimmt wird. Diese Art der plasmonischen Schwingung wird auch als "Partikelplasmon" oder "lokalisiertes Oberflächenplasmon-Polariton" bezeichnet. Eine resonante Anregung eines Partikelplasmons äußert sich dabei in einer stärkeren Absorption und Streuung bei der jeweiligen Resonanzwellenlänge, die von mehreren verschiedenen Faktoren abhängen kann.

Die Resonanzwellenlänge wird unter anderem vom Material des Partikels bestimmt. Insbesondere kann die Polarisierbarkeit der obersten abgeschlossenen Elektronenschale des Metalls (4d-Schale bei Silber, 5d-Schale bei Gold) das Resonanzverhalten maßgeblich beeinflussen. Da die abgeschlossenen d-Schalen eine Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ionenrümpfen und Leitungselektronen bewirken, hat eine größere Polarisierbarkeit der äußersten d-Schale eine stärkere Rückstellkraft der Elektronenoszillation zur Folge. Die Polarisierbarkeit der d-Schale von Gold ist größer als die von Silber, wodurch sich bei vergleichbarer Partikelgröße die Resonanzfrequenz in Goldpartikeln im Allgemeinen geringer ausfällt [43].

Des Weiteren kann das Einbetten von Nanopartikeln in dielektrischen Medien die Resonanzwellenlänge beeinflussen [44,45]. Durch Polarisierungsladungen im Medium wird das elektrische Feld innerhalb des Partikels, und somit die Rückstellkraft abgeschwächt. Eine Erhöhung des Brechungsindexes des Materials bewirkt im Allgemeinen eine Rotverschiebung der plasmonischen Resonanz.

Einen maßgeblichen Einfluss auf die plasmonische Resonanz hat zudem die Größe des Partikels. Bei Partikelgrößen von mehreren zehn Nanometern Durchmesser wirkt sich die endliche Lichtgeschwindigkeit aus, sodass die Phase der einfallenden Lichtwelle über das gesamte Partikelvolumen nicht mehr als konstant betrachtet werden kann [43,44]. Zum einen können dadurch Multipolresonanzen innerhalb des metallischen Partikels angeregt werden, die jedoch für diese Arbeit nicht weiter relevant sind. Zum anderen kann dies zu einer Abschwächung des elektrischen Feldes innerhalb des Partikels führen, da aufgrund der elektrodynamischen Retardierung keine phasengleiche Schwingung der Ladungsträger mehr in jedem Volumensegment vorliegt, und sich diese somit nicht mehr konstruktiv aufaddieren. Dieser Effekt wird auch als "dynamische Depolarisation" bezeichnet [46].

Die Größe des Partikels wirkt sich zudem signifikant auf die plasmonische Resonanzfrequenz aus. Eine einfache theoretische Beschreibung der Absorption und Streuung von Licht an kleinen metallischen Partikeln erfolgte bereits 1908 durch Gustav Mie [47], der durch Anwenden der Maxwell-Gleichungen die Interaktion von sphärischen Nanopartikeln mit einer einfallenden ebenen Lichtwelle beschrieb.

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_{\text{d}}^{3/2} V_0 \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_{\text{d}})^2 + \epsilon_2(\omega)^2}$$
(2.5)

Der Extinktionsquerschnitt  $\sigma_{\text{ext}}(\omega)$  hängt dabei im Wesentlichen von der Permittivität des umgebenden Dielektrikums  $\epsilon_d$ , dem Volumen des Partikels  $V_0$ , sowie der komplexen dielektrischen Funktion des Metalls  $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  ab. Hier ist jedoch zu beachten, dass die dielektrische Funktion des Metalls nicht durch die in Gleichung (2.1)

beschriebene dielektrische Funktion für Volumenkristalle verwendet werden kann, da diese in der Größenordnung von einigen Nanometern auch stark vom Volumen des Metalls abhängen [44].



Abb. 2.2: Schematische Darstellung zur Erläuterung der plasmonischen Anregung von metallischen Nanopartikeln mit Licht. Die ausgelenkten Elektronen bilden ein elektrisches Dipolfeld aus.

Mit Hilfe dieser vereinfachten Formel konnte die intensive Färbung von kolloidalen Goldund Silberlösungen theoretisch beschrieben werden, die aufgrund ihres Resonanzverhaltens hohe Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten metallischen Nanostrukturen handelt es sich jedoch nicht um sphärische Partikel, sondern um Dipolstäbe mit abgerundeten Kanten, die plan auf einem Substrat aufliegen. Die theoretische Beschreibung des Resonanzverhaltens solcher Strukturen fällt im Allgemeinen deutlich komplexer aus, da sich die Eigenmoden der Plasmonen, abhängig von der Polarisation des elektrischen Feldes, sowohl parallel zum Dipolstab, als auch senkrecht dazu ausbilden können, und somit eine selektive Anregung bei zwei verschiedenen Wellenlängen möglich ist.

Einen Ansatz zur theoretischen Beschreibung des Resonanzverhaltens von metallischen Dipolstäben erfolgte durch Lukas Novotny [36], der in erster Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen der Plasmonenresonanz und der Länge des Dipols voraussagte. Eine detaillierte Untersuchung des Resonanzverhaltens von metallischen Dipolen (im Folgenden auch als "plasmonische Nanoantenne" bezeichnet), sowie eine Anpassung des theoretischen Modells von Novotny an experimentelle Ergebnisse, erfolgt in Kapitel 4.3.

## 2.2. Nichtlineare optische Wechselwirkung

#### 2.2.1. Nichtlineare Polarisation

Die mathematische Beschreibung der linearen Wechselwirkung erfolgt mit dem Dipolmoment pro Einheitsvolumen, der sogenannten Polarisation  $\vec{P}(t)$ , welche durch ein extern angelegtes elektrisches Feld  $\vec{E}(t)$  induziert wird:

$$\vec{P}_{1}(t) = \epsilon_{0} \chi^{(1)} \vec{E}(t)$$
(2.6)

 $\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante,  $\chi^{(1)}$  beschreibt die lineare Suszeptibilität des betrachteten Mediums.  $\vec{P}_1(t)$  wird im Folgenden als "lineare Polarisation" bezeichnet. Diese lineare Wechselwirkung kann jedoch nur dann erfolgen, wenn das angelegte elektrische Feld sehr klein ist. Wird das elektrische Feld vergrößert, können, abhängig vom betrachteten Medium, auch weitere Komponenten der Polarisation auftreten, die nichtlinear mit der elektrischen Feldstärke zusammenhängen. In der nichtlinearen Optik wird das optische Feedback eines Mediums daher häufig mit einer allgemeineren Definition der Polarisation beschrieben:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \chi^{(3)} \vec{E}(t) \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \cdots \right]$$
(2.7)

Dabei geben  $\chi^{(2)}$  und  $\chi^{(3)}$  die nichtlineare Suszeptibilität zweiter und dritter Ordnung an. Zu beachten ist dabei, dass beim Betrachten eines Vektorfeldes  $\chi^{(1)}$  als ein Tensor zweiter Stufe behandelt wird,  $\chi^{(2)}$  als ein Tensor dritter Stufe, usw. Die Multiplikation mit den elektrischen Feldern erfolgt hier mittels Tensorprodukt. Im Allgemeinen verhalten sich die Tensoren auch dispersiv, hängen also von der Frequenz des elektrischen Feldes ab. Die Polarisation kann somit als Summe eines linearen Anteils  $\vec{P}_1(t)$  und nichtlinearen Anteils  $\vec{P}_{\rm NL}(t)$  dargestellt werden:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_1(t) + \vec{P}_{\rm NL}(t)$$
 (2.8)

mit

$$\vec{P}_{\rm NL}(t) = \sum_{i=2}^{\infty} \chi^{(i)} \vec{E}^i(t)$$
 (2.9)

Die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung bietet zudem die Besonderheit, dass diese nicht bei Kristallen auftreten kann, deren Struktur zentrosymmetrisch ist. Für die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung gilt:

$$\vec{P}_{2}(t) = \epsilon_{0} \chi^{(2)} \vec{E}(t) \vec{E}(t)$$
(2.10)

Wird nun das Vorzeichen des elektrischen Feldes geändert, so muss sich bei Inversionssymmetrie auch das Vorzeichen der Polarisation ändern. Somit gilt:

$$-\vec{P}_{2}(t) = \epsilon_{0}\chi^{(2)} \left(-\vec{E}(t)\right) \left(-\vec{E}(t)\right)$$

$$= \epsilon_{0}\chi^{(2)}\vec{E}(t)\vec{E}(t)$$
(2.11)

Beim Vergleich von Gleichung (2.11) mit (2.10) fällt auf, dass  $\vec{P}_2(t) = -\vec{P}_2(t)$  gelten muss, was jedoch nur für den Fall bei  $\vec{P}_2(t) = 0$  gegeben ist. Diese Bedingung ist jedoch nur dann erfüllt, wenn die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung gleich Null ist.

Da Flüssigkeiten, Gase, amorphe Festkörper (unter anderem Glas), sowie beispielsweise kubische Kristallstrukturen eine Inversionssymmetrie aufweisen, verschwindet für diese Medien der  $\chi^{(2)}$ -Tensor vollständig, und erlaubt somit keine optische Wechselwirkung zweiter Ordnung [48]. Unter anderem ermöglicht Zinkoxid aufgrund seiner nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur somit auch nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung, wie beispielsweise Frequenzverdopplung. Eine ausführliche Behandlung des Materials erfolgt in Kapitel 2.3.

Diese Beschränkung gilt jedoch nicht für nichtlineare optische Wechselwirkung dritter Ordnung, da aufgrund der dritten Potenz des elektrischen Feldes das negative Vorzeichen nicht verschwindet. Diese kann somit unabhängig von der untersuchten Kristallstruktur beobachtet werden. Da diese Arbeit hauptsächlich nichtlineare Prozesse zweiter und dritter Ordnung behandelt, wird an dieser Stelle auf Wechselwirkungen höherer Ordnung nicht weiter eingegangen.

#### 2.2.2. Nichtlineare Wellengleichung

Mit Hilfe der nichtlinearen Wellengleichung kann die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen, sowie deren Verhalten in nichtlinearen optischen Medien beschrieben werden. Zudem erlaubt diese die mathematische Beschreibung verschiedener nichtlinearer optischer Wechselwirkungen, die in den nachfolgenden unterkapiteln aufgeführt werden. Dem zugrunde liegen die Maxwell'schen Gleichungen für lineare und nicht-dispersive Medien, in denen weder freie Ladungsträger noch elektrische Ströme vorliegen:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \tag{2.12}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{2.13}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.14}$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{2.15}$$

Das betrachtete Medium wird als nicht-magnetisch angenommen, somit gilt für die magnetische Flussdichte:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \tag{2.16}$$

 $\vec{H}$  gibt die magnetische Feldstärke an und  $\mu_o$  die magnetische Permeabilität. Da für das Medium jedoch die nichtlinearen optischen Eigenschaften einbezogen werden, gilt für die elektrische Flussdichte:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} + \vec{P}_{\rm NL} \tag{2.17}$$

 $\epsilon_r$  gibt hier die dielektrische Konstante des betrachteten Mediums an. Anwenden der Rotation auf Gleichung (2.14) und anschließendes Einsetzen von Gleichung (2.15), ergibt unter Einbeziehen von (2.16) sowie (2.17) die allgemeine Form der nichtlinearen Wellengleichung:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{\epsilon_{\rm r}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{\rm NL}}{\partial t^2}$$
(2.18)

mit der Lichtgeschwindigkeit *c*. Diese Gleichung kann für den Spezialfall eines Mediums ohne freie Ladungsträger weiter vereinfacht werden. Es gilt die Beziehung:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \left( \nabla \cdot \vec{E} \right) - \nabla^2 \vec{E}$$
(2.19)

Damit reduziert sich die Gleichung (2.18) zu

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_{\rm r}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{\rm NL}}{\partial t^2}$$
(2.20)

Dies wird als nichtlineare Wellengleichung bezeichnet. Der rechte Summand beschreibt die nichtlineare Wechselwirkung und wird auch als nichtlinearer Quellterm bezeichnet. Für den Fall eines optisch linearen Mediums wird die nichtlineare Polarisation  $\vec{P}_{\rm NL} = 0$  gesetzt, sodass Gleichung (2.20) in die lineare Wellengleichung übergeht.

Zu beachten ist dabei, dass in der nichtlinearen Optik zwei grundlegende Prinzipien aus der linearen Optik ihre Gültigkeit verlieren: Zum einen gilt in der linearen Optik das Superpositionsprinzip, welches besagt, dass sich Lichtwellen im Medium gegenseitig überlagern können, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Zum anderen gilt, dass in der linearen Optik die Frequenz der elektromagnetischen Welle stets erhalten bleibt. Beide Prinzipien sind bei hohen Feldstärken aufgrund der nun auftretenden nichtlinearen Polarisation nicht mehr gültig. Kapitel 2.2.3 und 2.2.4 beschreiben verschiedene Arten der Wechselwirkungen, die aufgrund der nichtlinearen Polarisation auftreten können.

#### 2.2.3. Wechselwirkungen zweiter Ordnung

Ein Beispiel der nichtlinearen Wechselwirkung zweiter Ordnung ist die Frequenzverdopplung (engl.: "Second Harmonic Generation", kurz: SHG). Dazu wird das zeitlich oszillierende elektrische Feld einer monochromatischen elektrischen Welle betrachtet, welches mathematisch durch folgenden Ausdruck dargestellt werden kann:

$$E(t) = E \cdot e^{-i\omega t} + c.c. \qquad (2.21)$$

ω ist hier die Frequenz der elektromagnetischen Welle. Aus Übersichtsgründen werden in dieser Notation skalare Größen für die elektrischen Felder verwendet. Die Wechselwirkung mit einem nichtlinearen optischen Medium, dessen  $\chi^{(2)}$ -Tensor größer als Null ist, kann durch die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung (Gleichung (2.10)) erfolgen:

$$\vec{P}_{2}(t) = 2\epsilon_{0}\chi^{(2)}EE^{*} + \epsilon_{0}\chi^{(2)}E^{2} \cdot e^{-i2\omega t}$$
(2.22)

Zu beachten ist bei Gleichung (2.22), dass die Frequenz des elektrischen Feldes sich auf  $2\omega$  verdoppelt. Somit können elektromagnetische Wellen aus dem nichtlinearen Medium emittiert werden, deren Frequenz doppelt so hoch ist wie die der einfallenden Welle. Zu beachten ist hier, dass der erste Summand dieser Gleichung keinen Beitrag zur elektromagnetischen Strahlung liefert, da dieser beim Einsetzen von  $\vec{P}_2(t)$  in die Wellengleichung (2.20) durch das Ableiten nach der Zeit entfällt. Ein typisches Anwendungsbeispiel für Frequenzverdopplung sind Nd:YAG-Laser (kurz für Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser), der Infrarotstrahlung bei einer Wellenlänge von 1064 nm emittiert. Wird nun ein optisch nichtlinearer Kristall in den Laserresonator integriert, kann mit Hilfe der Frequenzverdopplung das Licht im Resonator zu 532 nm konvertiert werden, was in dem deutlich sichtbaren grünen Spektralbereich liegt [19]. Diese Art der Anwendung wird heute unter anderem in grünen Laserpointern eingesetzt.

Neben der Frequenzverdopplung können noch weitere nichtlineare optische Prozesse zweiter Ordnung auftreten. Dazu wird als Ansatz eine ebene elektromagnetische Welle betrachtet, die sich aus der Superposition zweier Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , sowie den zugehörigen Amplituden  $E_1$  und  $E_2$  zusammensetzt:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$$
(2.23)

Wird aus diesem elektrischen Feld die Polarisation zweiter Ordnung mittels (2.10) berechnet, ergibt sich:

$$P_{2}(t) = \epsilon_{0} \chi^{(2)} \left[ E_{1}^{2} e^{-2i\omega_{1}t} + E_{2}^{2} e^{-2i\omega_{2}t} + 2E_{1}E_{2}e^{-i(\omega_{1}+\omega_{2})t} + 2E_{1}E_{2}^{*}e^{-i(\omega_{1}-\omega_{2})t} \right] + 2\epsilon_{0} \chi^{(2)} \left[ E_{1}E_{1}^{*} + E_{2}E_{2}^{*} \right]$$
(2.24)

Aus den einzelnen Summanden von Gleichung (2.24) ergeben sich die verschiedenen nichtlinearen Wechselwirkungen zweiter Ordnung:

SHG: 
$$P(2\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 e^{-2i\omega_1 t}$$
 (2.25)

SHG: 
$$P(2\omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2 e^{-2i\omega_2 t}$$
 (2.26)

SFG: 
$$P(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}$$
 (2.27)

DFG: 
$$P(\omega_1 - \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}$$
 (2.28)

OR: 
$$P(0) = \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*)$$
 (2.29)

Insgesamt treten für die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung fünf einzelne Terme auf. Gleichung (2.25) und (2.26) beschreiben dabei den bereits bekannten Effekt der Frequenzverdopplung (SHG) für die beiden Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , deren Amplituden quadratisch mit der des anregenden elektrischen Feldes ansteigen. (2.29) wird als optische Gleichrichtung (engl.: "optical rectification", kurz: OR) bezeichnet, und bietet keinen Beitrag zur elektromagnetischen Welle, da dieser Summand beim Einsetzen in die Wellengleichung verschwindet. Mit Gleichung (2.27) wird ein weiterer physikalischer Prozess beschrieben, der als Summenfrequenzerzeugung (engl.: "sum-frequency generation", kurz: SFG) bezeichnet wird, dessen Frequenz sich additiv aus  $\omega_1$  und  $\omega_2$ zusammensetzt. Ein weiterer Effekt ist die sogenannte Differenzfrequenzerzeugung (engl.: "difference-frequency generation", kurz: DFG), bei der elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz  $\omega_1-\omega_2$ erzeugt wird. Das Atom absorbiert dabei zunächst das Photon mit der Frequenz  $\omega_1$ , wobei der daraus erzeugte angeregte Zustand durch die Emission zweier Photonen wieder in den Grundzustand zerfällt. Dieser Prozess kann durch stimulierte Emission eines Photons mit  $\omega_2$  begünstigt werden, sodass die spontane Emission eines zweiten Photons mit  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$  erfolgen kann (siehe Abb. 2.3 (c)). Dieser Prozess bietet die Grundlage für die Funktionsweise eines optischen parametrischen Oszillators (OPO), der auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird.



Abb. 2.3: Schematische Darstellung zur Erläuterung von (a) Frequenzverdopplung, (b) Summenfrequenzerzeugung und (c) Differenzfrequenzerzeugung im Photonenbild. Virtuelle Energieniveaus sind durch gestrichelte horizontale Linien gekennzeichnet.

#### 2.2.4. Wechselwirkungen dritter Ordnung

Maßgebend zur Beschreibung von nichtlinearen optischen Prozessen dritter Ordnung ist die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(3)}$ . In der dritten Ordnung ist diese als ein Tensor vierter Stufe mit insgesamt 81 Einträgen definiert. Für kristalline Festkörper mit niedriger Symmetrie sind alle 81 Einträge unabhängig voneinander und ungleich Null. Die Zahl der unabhängigen Tensorkomponenten wird jedoch deutlich reduziert, sobald die Kristallstruktur eine Symmetrie aufweist. Im Fall eines vollständig isotropen Materials verringert sich der Tensor auf drei unabhängige, von Null verschiedene Elemente. Die Werte für die Suszeptibilitäten dritter Ordnung liegen typischerweise in der Größenordnung von  $10^{-20}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup>, und fallen somit im Allgemeinen deutlich geringer aus als die der zweiten Ordnung, die in der Größenordnung von  $10^{-12}$  m/V liegen.

Die nichtlineare optische Wechselwirkung wird hier mit dem Beitrag der nichtlinearen Polarisation dritter Ordnung beschrieben:

$$\vec{P}_{3}(t) = \epsilon_{0} \chi^{(3)} \vec{E}(t) \vec{E}(t) \vec{E}(t)$$
(2.30)

Im Allgemeinen setzt sich das elektrische Feld E(t) aus vielen einzelnen Frequenz-Anteilen zusammen, jedoch führt dies dazu, dass der Ausdruck für die Polarisation sehr komplex werden kann. Somit wird für diesen Fall lediglich eine monochromatische ebene Welle betrachtet:

$$E(t) = E \cdot \cos(\omega t) \tag{2.31}$$

Für die Polarisation wird die dritte Potenz des elektrischen Feldes benötigt. Es gilt:

$$\cos^{3}(\omega t) = \frac{1}{4}\cos(3\omega t) + \frac{3}{4}\cos(\omega t)$$
 (2.32)

Es folgt somit für die dritte Ordnung der nichtlinearen Polarisation:

$$\vec{P}_{3}(t) = \epsilon_{0} \chi^{(3)} E^{3} \left( \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t) \right)$$
(2.33)

Neben dem Anteil mit der Schwingfrequenz  $\omega$  tritt ein weiterer Summand auf, dessen Frequenz bei  $3\omega$  liegt. Dieser beschreibt den Quellterm für die frequenzverdreifachte Strahlung (engl.: "third harmonic generation", kurz: THG). Dieses Phänomen verhält sich dabei analog zur Frequenzverdopplung, wobei hier die Amplitude des elektrischen Feldes mit der dritten Potenz der Amplitude der eingestrahlten Welle ansteigt. Für diesen Prozess werden insgesamt drei Photonen der Frequenz  $\omega$  kombiniert, sodass diese ein neues Photon mit der Frequenz  $3\omega$  erzeugen (siehe Abb. 2.4).



Abb. 2.4: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Frequenzverdreifachung. (a) Geometrische Anordnung der Wechselwirkung. (b) Frequenzverdreifachung im Photonenbild

Wird anstelle der monochromatischen ebenen Welle eine mit mehreren Frequenzkomponenten angenommen, so können, analog zu den nichtlinearen Prozessen zweiter Ordnung, noch weitere Anteile in der nichtlinearen Polarisation auftreten. Hier sind sämtliche Kombinationen aus Summen- und Differenzfrequenzerzeugung aller beteiligten Frequenzen möglich. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Frequenzverdreifachung relevant ist, wird an dieser Stelle auf die weiteren möglichen Prozesse nicht eingegangen. Eine ausführliche Beschreibung sämtlicher auftretenden Prozesse findet sich in Quelle [48].

#### 2.2.5. Multi-Photonen-Absorption

Die Multi-Photonen-Absorption erlaubt den energetischen Übergang eines Atoms oder Moleküls durch die simultane Absorption mehrerer Laser-Photonen. Im Jahr 1961 wurde erstmals durch Kaiser und Garret eine Zwei-Photonen-Absorption experimentell nachgewiesen [17].

Die Beschreibung von Multi-Photonen-Absorptionsprozessen kann mit Hilfe der Übergangsrate R eines Elektrons zwischen zwei energetischen Zuständen in einem Atom beschrieben werden:

$$R = \frac{\sigma I}{\hbar \omega} \tag{2.34}$$

Dabei ist *I* die Intensität des Laserlichts und  $\hbar\omega$  die Energie des Photons. Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  ist in der linearen Optik konstant, für die Absorption mehrerer Photonen skaliert diese jedoch zusätzlich noch mit der Intensität. Für eine Zwei-Photonen-Absorption skaliert der Absorptionsquerschnitt linear mit der Intensität des Laserlichts nach folgendem Zusammenhang:

$$\sigma = \sigma^{(2)}I \tag{2.35}$$

Der Koeffizient  $\sigma^{(2)}$  beschreibt dabei die Effizienz der Zwei-Photonen-Absorption. Demzufolge gilt hier für die Übergangsrate:

$$R = \frac{\sigma^{(2)}I^2}{\hbar\omega} \tag{2.36}$$

Findet stattdessen eine simultane Absorption von drei Photonen statt, skaliert der Absorptionsquerschnitt mit dem Quadrat der Laserintensität, sodass die Übergangsrate mit der dritten Potenz der Intensität ansteigt.

Die Multi-Photonen-Absorption findet mittlerweile viele praktische Anwendungen in der Spektroskopie. Mit Hilfe dieses Prozesses können sehr hohe energetische Zustände angeregt werden, die unter gewöhnlichen Umständen nicht zugänglich wären. Des Weiteren können mit Hilfe der Zwei-Photonen Mikroskopie einige stark streuende Materialien untersucht werden, deren Streuung bei hohen Wellenlängen deutlich geringer ist [18]. Eine ausführliche Untersuchung der Drei-Photonen-Absorption in Zinkoxid, sowie der daraus resultierenden Drei-Photonen-Lumineszenz (3PL), erfolgt in Kapitel 7.3 dieser Arbeit.

#### 2.3. Materialsystem Zinkoxid

Aufgrund seiner großen, direkten Bandlücke von 3,37 eV wird Zinkoxid als sogenannter "wide bandgap"-Halbleiter klassifiziert. Dies ermöglicht eine vielseitige Anwendbarkeit des II-VI-Halbleiters im Bereich der Optoelektronik [27], sowie den Einsatz in photonischen Bauelementen [30,49]. Des Weiteren weist Zinkoxid eine hohe Exzitonenbindungsenergie von etwa 59 meV auf, ist elektrisch leitend und zählt zudem zu den piezoelektrischen Halbleitern [24]. Für die Herstellung von großen Zinkoxid-Volumenkristallen wird häufig das hydrothermale Kristallwachstum verwendet [50], während das Abscheiden von dünnen Zinkoxid-Filmen durch verschiedene Verfahren, wie beispielsweise der gepulsten Laserdeposition, der chemischen Gasphasenabscheidung oder dem Magnetronsputtern erfolgen kann [24]. Eine weitere Methode zur Herstellung dünner Zinkoxid-Schichten ist die sogenannte Molekularstrahlepitaxie [51,52], die auch im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von epitaktischen, dünnen Materialfilmen verwendet wird.

Zinkoxid kann, abhängig von den Wachstumsbedingungen, in verschiedenen Gitterstrukturen kristallisieren, wobei die hexagonale Wurtzitstruktur mit den Gitterkonstanten  $a_1 = a_2 = a_3 = 3,249$  Å und c = 5,2042 Å die einzige thermodynamisch stabile Form ist (siehe Abb. 2.5). Aufgrund der starken ionischen O<sup>2--</sup>Zn<sup>2+</sup>-Bindung entsteht eine Polarität entlang der kristallografischen c-Achse, die durch die Reihenfolge der Atome vorgegeben wird. Folgt auf ein Zink-Atom ein Sauerstoff-Atom entlang der c-Achse, so gilt der Kristall als Zn-polar und die Ausrichtung des Kristalls ist als positiv definiert ([0001]). Liegt die umgekehrte Reihenfolge der Atome vor, wird der Kristall als O-polar und die Kristallrichtung gilt als negativ ([0001]). In der hexagonalen Wurtzitstruktur sind jeweils vier Sauerstoff-Atome um ein Zink-Atom in einer tetraedrischen Koordination angeordnet, sodass die Einheitszelle von Zinkoxid nicht inversionssymmetrisch ist. Demzufolge weist Zinkoxid eine hohe nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung auf und eignet sich damit insbesondere für die Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht.



Abb. 2.5: Kristallstruktur von Zinkoxid

#### 2.3.1. Nichtlineare optische Eigenschaften von Zinkoxid

Eine Grundbedingung für die nichtlineare optische Wechselwirkung zweiter Ordnung ist eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur, die im Fall der Wurtzitstruktur (und somit auch für Zinkoxid) erfüllt ist. Im Folgenden sollen die nichtlinearen optischen Eigenschaften von Zinkoxid, sowie dessen geometrieabhängiges Verhalten näher erläutert werden. Ausgegangen wird dazu von der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung, die wie folgt dargestellt werden kann [53]:

$$P_{i} = \epsilon_{0} \sum_{kl} \chi_{ikl}^{(2)} E_{k}(t) E_{l}(t)$$
(2.37)

Die Indizes i, k und l geben dabei die verschiedenen Komponenten der elektrischen Feldvektoren, sowie des nichtlinearen Tensors zweiter Stufe an.

Da die beiden elektrischen Felder  $E_k$  und  $E_l$  vertauschbar sind, gilt für die nichtlineare Suszeptibilität:  $\chi_{ikl}^{(2)} = \chi_{ilk}^{(2)}$ . Da sämtliche Tensorelemente reellwertig sind und das Material im betrachteten Frequenzbereich als verlustfrei angenommen wird, lassen sich die Indizes k und l vereinfachend zu einem einzelnen Index zusammenfassen, während der Index i weiterhin bestehen bleibt. Im Folgenden gilt: xx = 1, yy = 2, zz = 3, yz = zy = 4, zx = xz = 5 und xy = yx = 6. Daraus ergibt sich in der Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} P_{\chi} \\ P_{y} \\ P_{z} \end{pmatrix} = \epsilon_{0} \begin{pmatrix} \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\chi}^{2} \\ E_{y}^{2} \\ E_{z}^{2} \\ 2E_{y}E_{z} \\ 2E_{z}E_{x} \\ 2E_{z}E_{y} \end{pmatrix}$$
(2.38)

Im Fall eines verlustfreien und nicht-dispersiven Mediums, was bei Zinkoxid im sichtbaren bis infraroten Spektralbereich näherungsweise der Fall ist, gilt zusätzlich die sogenannte Kleinmann-Symmetrie, die besagt, dass sich die nichtlineare Suszeptibilität bei einer Permutation der Indizes *ikl* nicht ändert. Die Anzahl der unabhängigen Tensorelemente kann somit auf insgesamt 10 reduziert werden. Da Zinkoxid zudem der Punktgruppe der 6mm-Symmetrie zugeordnet ist, wird der nichtlineare Tensor noch weiter vereinfacht, da viele der Tensorelemente für diese Symmetrie verschwinden. Somit verbleibt für die Suszeptibilität zweiter Stufe:

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{15} & \chi_{15} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(2.39)

Die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung für Zinkoxid kann unter Verwendung der  $\chi_{ikl}^{(2)}$ -Schreibweise wie folgt berechnet werden:

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 2\chi_{xxz}E_xE_z \\ 2\chi_{xxz}E_yE_z \\ 2\chi_{xxz}(E_x^2 + E_y^2) + \chi_{zzz}E_z^2 \end{pmatrix}$$
(2.40)

Zu beachten ist, dass die hier betrachtete z-Achse parallel zur kristallinen c-Achse des Zinkoxid-Kristalls verläuft, während die x-y-Ebene parallel zu der von den Basisvektoren a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und a<sub>3</sub> aufgespannten Ebene liegt. Die Werte für die  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten von Zinkoxid variieren in der Literatur stark und hängen unter Anderem davon ab, ob ein großer Volumenkristall oder ein dünner Film untersucht wird. Für Volumenkristalle liegen die Werte bei etwa  $\chi^{(2)}_{xxz} = 1,36$  pm/V und  $\chi^{(2)}_{zzz} = 14,31$  pm/V während für dünne Schichten mit  $\chi^{(2)}_{xxz} = 13,6 - 17,89$  pm/V und  $\chi^{(2)}_{zzz} = 3,6$  pm/V deutlich größere Werte bestimmt wurden [22,54,55]. Cao et al. beobachtete zudem, dass die Größe der  $\chi^{(2)}$ -Tensoren, sowie die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts bei Zinkoxid mit hoher Kristallinität deutlich geringer ausfallen [22]. Unter Verwendung von dünnen Zinkoxid-Schichten mit vielen einzelnen Kristalliten kann somit die nichtlineare optische Wechselwirkung deutlich begünstigt werden. Eine ausführliche Charakterisierung von einkristallinem Zinkoxid bezüglich der nichtlinearen Tensorkomponenten erfolgt in Kapitel 5.3.3.

#### 2.4. Optische Resonatoren

Im Allgemeinen wird in der Physik und Technik eine Resonanz als das Mitschwingen eines schwingfähigen Systems bezeichnet, dessen charakteristische Schwingfrequenz mit der Anregungsfrequenz übereinstimmt. In diesem Fall kann die Schwingungsamplitude die der anregenden Schwingung um mehrere Größenordnungen übersteigen. Ein solches Phänomen ist auch in der Optik aufgrund der Wellennatur des Lichts beobachtbar. Ein optischer Resonator besteht aus zwei oder mehreren hochreflektiven Schichten, in denen durch die Reflektion eine deckungsgleiche Überlagerung der elektromagnetischen Schwingungen realisiert wird. Die Dimensionierung der optischen Resonatoren ist dabei stets in der Größenordnung der Wellenlänge von Licht und liegt daher häufig auch im sub-Mikrometerbereich, weswegen sie auch als Mikroresonatoren bezeichnet werden. Aufgrund der geringen Größe sind dementsprechend aufwändige Herstellungsprozesse notwendig. Zudem werden für optische Resonatoren häufig dielektrische Bragg-Reflektoren verwendet, da somit deutlich geringere Verluste durch Absorption erzielt werden können als durch metallische Spiegel.

Im Folgenden wird das Prinzip eines optischen Resonators zunächst anhand von zwei parallelen, zueinander gerichteten, flachen Reflektoren mit hoher Reflektivität erläutert, die durch einen Spalt mit der Größe *d* voneinander getrennt sind. Eine solche Anordnung wird auch als "Fabry-Perot Etalon" bezeichnet. Die eingestrahlte elektromagnetische Welle wird dabei zunächst verlustfrei zwischen beiden Reflektoren hin- und her reflektiert. Die Wellenfunktion der monochromatischen Lichtwelle ist dabei gegeben durch:

$$U(\vec{r},t) = U(\vec{r}) \cdot e^{i\omega t}$$
(2.41)

Einsetzen dieses Ansatzes in die Wellengleichung (vgl. Gleichung (2.20) für  $P_{NL} = 0$ ) ergibt für den Spezialfall einer harmonischen Zeitabhängigkeit die Helmholtzgleichung:

$$\nabla^2 U(\vec{r}, t) + k^2 U(\vec{r}, t) = 0 \tag{2.42}$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen liefert die Helmholtzgleichung die Resonatormoden. Für einen idealen, ebenen Spiegel verschwindet die transversale Komponente des elektrischen Feldes, sodass  $U(\vec{r}) = 0$  an den Positionen z = 0 und z = dvorliegt. Diese Bedingungen werden von der stehenden Wellengleichung der Form

$$U(\vec{r}) = A \cdot \sin(kz) \tag{2.43}$$

erfüllt, wobei A die Amplitude der stehenden Welle angibt. Des Weiteren muss, um beide Randbedingungen stets zu erfüllen, der Wert für *k* wie folgt diskretisiert werden:

$$k_q = \frac{q\pi}{d} \tag{2.44}$$

wobei q einen ganzzahligen Laufindex mit q = 1, 2, ... beschreibt, der die Anzahl der Eigenmoden im Resonator vorgibt. Somit lassen sich die Resonanzfrequenzen eines Fabry-Perot-Etalons wie folgt berechnen:

$$\nu_q = q \cdot \frac{c}{2d} \tag{2.45}$$

mit der Lichtgeschwindigkeit *c*. Der Phasensprung um  $\pi$ , den die elektromagnetische Welle bei jeder Reflexion erfährt, kann für diese Berechnung vernachlässigt werden, da nach einer Reflexion an beiden Spiegeln die Phase um insgesamt  $2\pi$  verschoben ist, und somit aufgrund der Periodizität der Sinus-Funktion wieder deckungsgleich mit der ursprünglichen Phase ist. Eine Resonatormode ist somit als eine elektromagnetische Welle definiert, die nach einem vollständigen Umlauf im Resonator in derselben Schwingungsphase vorliegt, also insgesamt eine Phasenverschiebung erfahren hat, die einem ganzzahligen Vielfachen von  $2\pi$  entspricht und somit konstruktiv mit sich selbst interferiert.

Die Charakterisierung von Resonatoren kann über verschiedene Kenngrößen erfolgen. Das sogenannte Modenvolumen ist dabei das Maß der räumlichen Ausdehnung einer Resonatormode. Diese gibt das Volumen an, in dem die elektrische Feldintensität bis auf den Faktor 1/*e* abgefallen ist.



Abb. 2.6: (a) Darstellung mehrerer Resonatormoden in einem Fabry-Perot-Etalon mit den zugehörigen Resonanzfrequenzen (b)

Des Weiteren können Verlustmechanismen des Resonators durch die Güte, sowie durch die Finesse angegeben werden. In realen Resonatoren können Verluste beispielsweise durch Absorption des Mediums, durch Streuung an rauen Oberflächen, sowie durch eine partielle Auskopplung durch die Reflektoren verursacht werden. Mit Hilfe der durch sämtliche Verlustmechanismen auftretenden Dämpfung  $\alpha$  der umlaufenden Lichtwelle kann die sogenannte Finesse berechnet werden:

$$F = \frac{\pi\sqrt{\alpha}}{1-\alpha} \tag{2.46}$$

Diese Größe stellt dabei einen typischen Parameter zur Charakterisierung von Resonatoren dar. Geringe Verluste innerhalb des Resonators äußern sich dabei in großen Finesse-Werten, welche die Verweildauer des eingestrahlten Lichts deutlich erhöht. Eine hohe Verweildauer wirkt sich des Weiteren auf die Halbwertsbreite der Intensitätsspitzen auf, die sich antiproportional zur Finesse verhält. Mit Hilfe der Finesse kann der spektrale Intensitätsverlauf eines Fabry-Perot-Resonators berechnet werden:

$$I = \frac{I_{\max}}{1 + \left(\frac{2F}{\pi}\right)^2 \sin^2\left(\pi \nu \cdot \frac{2d}{c}\right)}$$
(2.47)

Ein solcher Intensitätsverlauf ist exemplarisch in Abb. 2.6 (b) grafisch dargestellt.

Ein weiteres Maß zur Charakterisierung von Resonatoren ist der sogenannte Gütefaktor Q. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis von der im Resonator gespeicherten Energie mit dem Energieverlust pro Umlauf. Aus dem Intensitätsverlauf lässt sich der Gütefaktor durch die Halbwertsbreite der Resonatormoden und dessen spektraler Position bestimmen:

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \frac{\nu}{\Delta \nu} = \frac{E}{\Delta E}$$
(2.48)

Im Allgemeinen lassen sich durch photonische Mikroresonatoren hohe Gütefaktoren in der Größenordnung von 10<sup>4</sup> mit geringen Modenvolumen realisieren, die sich insbesondere für den Einsatz in Nanolasern eignen [34,56].

#### 2.4.1. Mikrodisk-Resonatoren

Eine grundlegende Voraussetzung eines optischen Resonators ist ein geschlossener Lichtpfad, damit die Bedingung für eine konstruktive Interferenz gegeben ist. Dieser lässt sich nicht nur durch die Reflexion an zwei Schichten realisieren, sondern ist auch durch die Reflexion an mehreren verschiedenen Schichten möglich. Somit lassen sich auch mehrdimensionale optische Resonatoren realisieren, zu denen auch die Mikrodisk gehört.

Eine Mikrodisk ist ein photonischer Ringresonator, der aus einer runden, dielektrischen Scheibe besteht, die im Idealfall freischwebend ist, im realen Fall jedoch von einem dünnen Steg in der Mitte der Disk getragen wird. Die Lichtführung innerhalb der Disk erfolgt durch Totalreflexion an der radialen Grenzfläche, wodurch das eingekoppelte Licht auf eine Kreisbahn entlang des Außenmantels geführt wird. Nach einem vollständigen Umlauf interferiert die Lichtwelle dabei mit sich selbst, sodass eine konstruktive Interferenz erfolgen kann, wenn die zurückgelegte optische Weglänge einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

$$2\pi Rn = q\lambda \tag{2.49}$$

Dabei ist *R* der Radius der Disk, *n* der Brechungsindex des Diskmaterials und q = 1, 2, ...ein ganzzahliger Laufindex. Analog zum Fabry-Perot-Etalon sind die Resonatormoden energetisch äquidistant. Die Resonanzfrequenzen liegen bei

$$\nu_q = \frac{qc_0}{2\pi nR}.\tag{2.50}$$

Diese Art der Resonatormode wird auch als Flüstergaleriemode (engl. "whispering gallery mode", kurz: WGM) bezeichnet und wurde nach einer Beobachtung in der Saint Paul's Cathedral benannt, in der sich akustische Moden bei Flüsterfrequenz ausbilden.

Neben den Moden am Außenmantel der Disk sind jedoch auch weitere Schwingungszustände elektromagnetischer Wellen möglich. Diese lassen sich mit Hilfe der Helmholtzgleichung aus (2.42) näherungsweise analytisch beschreiben. Aufgrund der Geometrie der Disk ist hier die Verwendung von Zylinderkoordinaten vorteilhaft:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 n^2(r,z)\right)\vec{U}(\vec{r}) = 0$$
(2.51)

Für den Fall, dass die Höhe des Disk-Resonators in der Größenordnung einer halben Wellenlänge liegt, wird die Lösung dieser Gleichung stark vereinfacht, da sich in z-Richtung lediglich die Grundmode ausbildet, und somit für die Betrachtung der Feldverteilung nur zwei Dimensionen notwendig sind. Des Weiteren werden hier zwei dominante Schwingungsmoden unterschieden: Bei der transversal elektrischen (TE)-Mode verläuft der elektrische Feldvektor parallel zur Ebene der Disk, während bei der transversal magnetischen (TM)-Mode das elektrische Feld senkrecht zur Disk-Ebene polarisiert ist. Wird im Fall der TE-Mode das H-Feld betrachtet, (bzw. das E-Feld bei der TM-Mode), so reduziert sich die Gleichung (2.51) auf eine skalare Gleichung, bei der sich die Wellenfunktion  $U_z(\vec{r})$ auf die jeweils senkrechte Feldkomponente der entsprechenden Polarisation bezieht. Durch Trennung der Variablen kann somit ein Lösungsansatz der Form

$$U_z(r,\varphi,z) = R(r) \cdot \Phi(\varphi) \cdot Z(z)$$
(2.52)

verwendet werden. Die Randbedingungen zum Lösen der Gleichung werden durch das Brechungsindexprofil vorgegeben. Innerhalb der zylinderförmigen Disk-Geometrie mit der Höhe *h* und dem Radius  $r_0$  wird ein nicht-dispersiver Brechungsindex  $n_{\text{Disk}}$  angenommen, während außerhalb der Disk ein kleinerer Brechungsindex  $n_{\text{Umgebung}}$  vorliegt:

$$n = \begin{cases} n_{\text{Disk}} & \text{für } |z| \le h/2 \text{ und } r \le r_0 \\ n_{\text{Umgebung}} & \text{für } |z| > h/2 \text{ und } r > r_0 \end{cases}$$
(2.53)

Dieser Ansatz erlaubt die separate Betrachtung der Helmholtzgleichung nach den einzelnen Zylinderkoordinaten r,  $\varphi$  und z, die im Folgenden einzeln behandelt werden.

In z-Richtung ist der Brechungsindex als ein Kastenprofil vorgegeben, in dem die elektromagnetische Welle lokalisiert ist. Die Beschreibung ist dabei vollständig analog zum eindimensionalen Schichtwellenleiter [57]:

$$\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + k_0^2 (n^2(z) - n_{\text{eff}}^2) Z(z) = 0$$
(2.54)

Ein geringer Anteil der Feldverteilung ragt dabei über den Schichtwellenleiter hinaus (evaneszentes Feld), sodass die geführte Mode insgesamt einen effektiven Brechungsindex  $n_{eff}$  erfährt, dessen Wert zwischen dem des Disk-Materials und dem des umgebenden Mediums liegt. Aufgrund der geringen Ausdehnung des Disk-Resonators in z-Richtung kann sich hier lediglich die Grundmode ausbilden (siehe Abb. 2.7 (b)), sodass für die weitere Betrachtung der Feldverteilung lediglich die x-y-Ebene relevant ist.

Der azimutale Anteil von Gleichung (2.51) lässt sich wie folgt darstellen:

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + M^2 \Phi(\varphi) = 0$$
(2.55)

Diese Gleichung lässt sich durch eine laufende Welle der Form  $\Phi(\varphi) \propto e^{iM\varphi}$  lösen. *M* ist dabei die sogenannte azimutale Quantenzahl mit M = 1, 2, ..., und gibt die Anzahl der Feldmaxima entlang des polaren Winkels  $\varphi$  an (siehe Abb. 2.7 (d)).

Somit verbleibt die Gleichung für den radialen Anteil der folgenden Form:

$$\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \left(k^2 n^2(r) - \frac{M^2}{r^2}\right) R(r) = 0$$
(2.56)

Gleichung (2.56) hat dabei die Form einer Bessel'schen Differentialgleichung [58]. Innerhalb des Disk-Materials ( $r \leq r_0$ ) lässt sich die Lösung dieser Differentialgleichung durch die Besselfunktion erster Gattung beschreiben, die näherungsweise die Form einer abklingenden Sinusfunktion aufweist. Da für diesen Fall mehrere lokale Maxima auftreten können, wird hier zusätzlich eine radiale Quantenzahl *N* eingeführt, welche die Anzahl der Feldmaxima in radialer Richtung angibt. Außerhalb der Disk ( $r > r_0$ ) ist die Lösung der Differentialgleichung eine sogenannte Hankel-Funktion, die ein exponentiell abklingendes elektrisches (evaneszentes) Feld mit einer Zerfallskonstante von  $\alpha = k (n_{\text{eff}}^2 - n^2)^{1/2}$  beschreibt (siehe Abb. 2.7 (c)).

Da für die analytische Lösung der Helmholtzgleichung insbesondere die Reduzierung auf nur eine Feldkomponente notwendig ist, liefert die Lösung keine exakte Feldverteilung innerhalb eines Disk-Resonators. Jedoch kann hiermit formal gezeigt werden, dass Resonatormoden auch im Inneren der Disk entstehen können, die im klassischen strahlenoptischen Bild nicht möglich wären. Des Weiteren können mit dieser Methode die Positionen der Feldmaxima mit nur einigen Prozent Abweichung mit verhältnismäßig geringem Rechenaufwand ermittelt werden [57]. Eine genauere Ermittlung der elektrischen Feldverteilung ist jedoch nur mit Hilfe aufwändiger numerischer Rechnungen möglich.



Abb. 2.7: (a) Schemaskizze einer Mikrodisk mit zugehörigen Bemaßungen. (b) Feldverteilung in Richtung der z- bzw. r-Koordinate (c) innerhalb der Disk. (d) Beispiel einer Modenverteilung in einer Mikrodisk für den Fall M=18 und N=1.

## 3. Messmethoden

#### 3.1. Photolumineszenz-Spektroskopie

Als Lumineszenz wird die von einem Material emittierte elektromagnetische Strahlung bezeichnet, die bei der Relaxation eines Systems von energetisch angeregten in den Grundzustand übergeht [56]. Die energetische Anregung kann dabei durch verschiedene Prozesse erfolgen, wie beispielsweise durch starke elektrische Felder (Elektrolumineszenz), chemische Reaktionen (Biolumineszenz) oder durch energiereiche Elektronen (Kathodolumineszenz). Bei der Photolumineszenz erfolgt die energetische Anregung des Materials durch die Absorption eines Photons. Dem zugrunde liegt der innere Photoeffekt, bei dem das absorbierte Photon ein Elektron energetisch vom Valenzband in das Leitungsband anhebt, unter der Voraussetzung, dass die Energie des Photons  $E_{\rm ph} = \hbar \omega$  die Bandlücke des Materials  $E_{g}$  überschreitet. Da für diesen energetischen Übergang stets die Impulserhaltung gilt, wird dieser Prozess im E(k)-Diagramm als senkrechte Linie eingezeichnet, dieser findet jedoch nicht notwendigerweise im Γ-Punkt des Banddiagramms statt. Wird das Elektron dabei weit über die Bandlücke in das Leitungsband angehoben, so relaxieren sowohl das Elektron als auch das freigewordene Loch strahlungsfrei durch Stoßprozesse in das Minimum des Leitungsbandes bzw. das Maximum des Valenzbandes. Aufgrund der thermischen Energie E<sub>T</sub> der Ladungsträger sind dessen angeregten Energieniveaus Maxwell-Boltzmann-verteilt und verharren in dieser Energieverteilung nahe der Bandkanten. Anschließend erfolgt die Rekombination des Elektron-Loch-Paares unter der Aussendung eines Photons mit der Energie  $E_{PL} = E_g + E_T$ . Da die Relaxation der Ladungsträger zum Bandminimum bzw. -maximum deutlich schneller erfolgt als dessen Rekombination, erfolgt diese stets von den Bandkanten aus, und kann somit Auskunft über die Bandlücke des Materials liefern, die eine charakteristische Größe für das untersuchte Material ist. Da die Anregung des Materials nur temporär erfolgt, ist dieser Prozess vollständig reversibel und weitestgehend zerstörungsfrei. Photolumineszenz stellt somit eine häufig verwendete Methode zur Charakterisierung von Halbleitermaterialien dar.

Zusätzlich zur Bandkantenlumineszenz sind noch weitere Rekombinationsprozesse durch die Photolumineszenz beobachtbar, die sich intrinsischen sowie extrinsischen Übergängen zuordnen lassen. Die intrinsischen Übergänge umfassen dabei neben der Bandkantenlumineszenz auch die Rekombinationen von freien Elektronen-Loch-Paaren (FX), die aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden sind. Ein solches Elektron-Loch-Paar wird als instabiles Quasiteilchen betrachtet, ein sogenanntes Exziton. Ist das Exziton stark lokalisiert, wird dieses als Frenkel-Exziton bezeichnet, während schwach gebundene und weit voneinander entfernte Elektron-Loch-Paare als Wannier-Mott-Exzitonen bezeichnet werden. Die Bindungsenergie der Exzitonen bewirkt dabei eine Absenkung des energetischen Übergangs im Banddiagramm (siehe Abb. 3.1). Die Bindungsenergie von Wannier-Mott-Exzitonen lässt sich dabei analog zum Wasserstoffmodell behandeln. Dabei ergibt sich eine abgewandelte Form der Rydberg-Gleichung [59]:

$$E_{\rm X}(n) = \frac{1}{2} \frac{\mu e_0^4}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon_{\rm r} \hbar)^2} \frac{1}{n^2}$$
(3.1)

 $\mu$ beschreibt dabei die effektive Masse des Exzitons mit der Elektronenmasse  $m_{\rm e}$  und der Masse des Defektelektrons $m_{\rm h}$ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\rm e}} + \frac{1}{m_{\rm h}} \tag{3.2}$$

 $e_0$  ist die Ladung eines Elektrons,  $\epsilon_r$  die Permittivität des Mediums,  $\epsilon_0$  die dielektrische Konstante und  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum. Mit der Quantenzahl n lassen sich verschiedene Energieniveaus des Exzitons beschreiben, wobei hier lediglich das erste Niveau betrachtet werden soll. Im Fall von Zinkoxid liegt die Exzitonenbindungsenergie bei etwa 59 meV [24].

Zu den extrinsichen Rekombinationsarten zählen insbesondere die Rekombinationen von Exzitonen an Dotieratomen. Die Energie des emittierten Photons ist dabei charakteristisch für die Art der Störstelle und kann somit Auskunft über die jeweiligen Dotieratome liefern. Befindet sich beispielsweise ein Donatoratom im Halbleiter, bietet dieses ein zusätzliches Energieniveau  $E_{\rm D}$  nahe der Leitungsbandkante. Dabei ist es möglich, dass Exzitonen sich lokal an die Störstelle binden und dort rekombinieren (D<sup>0</sup>,X). Aufgrund der zusätzlichen Bindungsenergie bewirkt dies eine weitere Absenkung des energetischen Übergangs, und somit auch für die Energie des emittierten Photons. Eine Bindung des Exzitons an das Donatoratom ist ebenfalls möglich, wenn dieses zuvor ionisiert wurde und damit insgesamt eine positive Ladung aufweist (D-,X). Des Weiteren ist auch eine direkte Rekombination eines Elektrons aus dem Donatorniveau in das Valenzband (D<sup>0</sup>,h), sowie der energetische Übergang in ein Akzeptorniveau  $E_A$  einer weiteren Störstelle im Halbleiter möglich, welches sich nah an der Valenzbandkante befindet (D<sup>0</sup>,A<sup>0</sup>). Akzeptoren können sich gleichermaßen auf die Rekombination von Exzitonen auswirken, sodass auch hier eine lokale Bindung möglich ist, die sich auf die Bindungsenergie auswirkt. Zudem bietet ein Akzeptorniveau eine zusätzliche mögliche Emissionslinie im Energiespektrum (e,A<sup>0</sup>) durch die direkte Rekombination eines Elektrons im Leitungsband mit einer Fehlstelle im Akzeptorniveau (siehe Abb. 3.1) [24,60,61].

Befindet sich das Störstellenniveau nahe an der Leitungs- oder Valenzbandkante, wird diese als "flache Störstelle" bezeichnet. Neben den oben beschriebenen Effekten können diese auch durch mehrfach geladene Akzeptoren oder Donatoren sowie Versetzungen im
Kristallgitter die Lumineszenz von Exzitonen beeinflussen. Als "tiefe Störstellen" werden Defekte im Kristallgitter bezeichnet, die zusätzliche Dotierniveaus nahe der Mitte der Bandlücke erzeugen und sich somit deutlich von der Lumineszenz der Bandlücke abheben. Im Fall von Zinkoxid kann dies durch einzelne Fehlstellen von Sauerstoff oder Zink verursacht werden [29].



Abb. 3.1: Verschiedene Arten der Rekombination bei Photolumineszenz. Durch eingekreiste Übergänge ist die Bindung von Exzitonen an Störstellen angedeutet.

Eine eindeutige Zuordnung der Störstellenniveaus ist durch herkömmliche Photolumineszenzspektroskopie jedoch häufig nicht möglich. In der Regel sind neben der Übergangsenergie noch weitere Informationen zur Identifizierung notwendig, wie beispielsweise die Lebensdauer der Exzitonen, die sich mit Hilfe von zeitaufgelöster Photolumineszenz bestimmen lässt. Des Weiteren finden neben den strahlenden Rekombinationen auch nichtstrahlende energetische Übergänge, wie etwa durch die Wechselwirkung mit Phononen im Atomgitter statt, die durch die Lumineszenz nicht erfasst werden können. Zudem ist eine Zuordnung mehrerer nah beieinanderliegender Rekombinationslinien bei Raumtemperatur häufig nicht möglich, da die Linienbreite aufgrund der Gitterschwingung hier enorm vergrößert wird und somit einzelne Übergänge nicht mehr unterscheidbar sind. Des Weiteren können bei Raumtemperatur Störstellen auch thermisch ionisiert werden und das resultierende Emissionsspektrum beeinflussen. Aus diesem Grund ist daher häufig eine Kühlung der untersuchten Probe (beispielsweise mit flüssigem Helium auf 4K) notwendig, um thermische Einflüsse auf das Emissionsspektrum zu unterbinden.

### 3.1.1. Verwendeter Messaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Photolumineszenz-Spektroskopie zur Charakterisierung von dünnen Zinkoxidfilmen verwendet. Zudem können Mikroresonatoren scharfe photonische Resonanzen aufweisen, die sich im Lumineszenzspektrum durch schmale Intensitätsspitzen äußern (siehe Kapitel 7.2).

Der hierfür verwendete Messaufbau verwendet als Anregungsquelle einen Dauerstrich-Helium-Cadmium-Gaslaser, dessen charakteristische Emissionswellenlängen bei 325 nm, sowie bei 441,6 nm liegen [62]. Da für die Überbandanregung von Zinkoxid eine Wellenlänge unterhalb von 368 nm erforderlich ist [24], wird die Laseremissionslinie von 441,6 nm mit Hilfe eines Bandpass-Filters, der für einen spektralen Bereich von 275 bis 375 nm durchlässig ist, blockiert. Die verbleibende Laserwellenlänge von 325 nm wird durch einen Graukeil geleitet, der eine kontinuierliche Abschwächung der Laserleistung ermöglicht. Anschließend wird das Licht durch einen dielektrischen Strahlteiler abgelenkt, der unterhalb von 350 nm stark reflektiert und oberhalb dieser Wellenlänge transmittiert. Die Ablenkung des Laserlichts erfolgt auf ein unendlich korrigiertes UV-Objektiv (NA=0,55), durch den der Lichtstrahl auf die zu untersuchende Probe fokussiert wird. Die von der Probe emittierte Photolumineszenz wird von demselben Objektiv wieder erfasst und zurück auf den Strahlteiler gebündelt, der nun für die langewelligere Lumineszenz transmittiert. Durch einen Klappspiegel kann hier das Signal wahlweise durch ein System von Linsen auf eine CCD-Kamera (engl.: charge coupled device) abgelenkt werden, durch die eine Live-Beobachtung der Probenoberfläche möglich ist, sofern diese mit einer zusätzlichen Weißlichtquelle beleuchtet wird. Dies dient insbesondere zur genauen Positionierung und gezielten lokalen Anregung von Mikrostrukturen, die auf den untersuchten Proben vorliegen können.

Wird der Strahl stattdessen zum Spektrometer weitergeleitet, so fällt dieser zunächst auf einen weiteren Langpass-Filter, der die Laseremissionslinie aus dem zu analysierenden Spektrum entfernt. Anschließend wird der Strahl durch eine Linse auf den Eintrittsspalt des Gitterspektrometers fokussiert. Für die Spektroskopie im UV-Bereich stehen hier zwei verschiedene Gitter zur Verfügung: Ein 150 Linien pro mm-Gitter mit 500 nm Blaze-Wellenlänge für grob aufgelöste Spektren, die einen großen spektralen Bereich abdecken, sowie ein Gitter mit 1200 Linien pro mm mit ebenfalls 500 nm Blaze-Wellenlänge, welches einen schmalen Spektralbereich mit einer hohen Auflösung abdeckt. Das durch die Gitter spektral aufgefächerte Licht wird im Spektrometer durch einen mehrzeiligen CCD-Sensor detektiert und am Computer ausgewertet. Abb. 3.2 zeigt eine Schemaskizze des beschriebenen Messaufbaus.

Mit Hilfe von Piezoverstellern ist zudem die Probe in x-y-Richtung mit einer Auflösung von etwa 100 nm positionierbar, wodurch eine gezielte Anregung von Mikrostrukturen möglich ist. Des Weiteren kann mit Hilfe der x-y-Positionierung ein automatisiertes Abrastern der Probe durchgeführt werden, bei der für jeden Rasterpunkt ein vollständiges Photolumineszenz-Spektrum aufgenommen wird. Ein weiterer Versteller ist an das Objektiv gekoppelt, und dient zur Fokussierung des Lasers auf die Probe. Die Größe der vom Laser beleuchteten Fläche ist dabei aufgrund der Beugungsgrenze von Licht durch die numerische Apertur vorgegeben [63]. Bei der vorgegebenen Laserwellenlänge von 325 nm liegt der Strahldurchmesser somit bei

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{\text{NA}} \approx 721 \text{ nm.}$$
(3.3)

Insbesondere bei ortstaufgelösten Messungen ist dieser Wert essentiell, da trotz der hohen Genauigkeit der Piezoversteller die Auflösung in der x-y-Ebene durch die Beugungsgrenze vorgegeben wird.



Abb. 3.2: Schemaskizze des verwendeten konfokalen Photolumineszenz-Messaufbaus

#### 3.2. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Neben der Verwendung von dispersiven Gitterspektrometern bietet die Fourier-transform-(Infrarot)spektroskopie (FTIR) eine mittlerweile weit verbreitete Alternative zur Untersuchung von Reflexions- und Transmissionsspektren im sichtbaren sowie im infraroten Spektralbereich. Zur Analyse wird eine möglichst breitbandige Lichtquelle benötigt, häufig werden hierfür Wolfram- oder Xenonlampen eingesetzt. Im Gegensatz zu herkömmlichen dispersiven Spektrometern ist hier keine Auffächerung des zu analysierenden Lichts durch Interferenzgitter oder Prismen erforderlich. Stattdessen basiert die Funktionsweise auf dem sogenannten Michelson-Interferometer, bestehend aus zwei Spiegeln und einem 50/50-Strahlteiler (siehe Abb. 3.3(a)). Der zu analysierende Lichtstrahl fällt zunächst auf den Strahlteiler, durch den ein Teil des Strahls auf einen Spiegel abgelenkt wird, dessen Position unveränderlich ist. Der vom Strahlteiler transmittierte Strahl fällt auf einen zweiten, beweglichen Spiegel, und wird anschließend mit dem anderen Teilstrahl wieder zusammengeführt, wodurch diese miteinander interferieren. Eine Bewegung des Spiegels bewirkt dabei abwechselnd konstruktives und destruktives Interferieren von einzelnen Wellenlängen des austretenden Strahls. Mit Hilfe einer Fotodiode kann die Intensität des interferierten Lichtstrahls in Abhängigkeit von der Spiegelposition aufgezeichnet werden. Aus dem daraus resultierenden Interferogramm kann mit Hilfe einer Fouriertransformation das entsprechende Transmissions- oder Reflexionsspektrum der untersuchten Probe berechnet werden [56,64,65].

Der entscheidende Vorteil dieser Methode gegenüber von dispersiven Spektrometern ist, dass insgesamt deutlich mehr Intensität den Detektor erreicht, und somit ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden kann. Zudem nimmt die Aufnahme eines Interferogramms nur wenig Zeit in Anspruch, sodass auch schnelle, aufeinanderfolgende Messungen möglich sind, um zeitlich veränderliche Prozesse aufzuzeichnen. Da jedoch für die Auswertung stets ein Computer erforderlich ist, können aufgrund der Analog-Digitalwandlung der Daten stets Messungenauigkeiten auftreten. Des Weiteren kann die endliche Interferogrammlänge die Form des Spektrums beeinflussen, da für eine Fouriertransformation im allgemeinen theoretisch eine unendliche Ausdehnung erforderlich wäre (siehe Gleichung (3.13)).

Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der Fourier-transform-Spektroskopie soll im nachfolgenden Kapitel anhand eines vereinfachten theoretischen Beispiels erläutert werden.

## 3.2.1. Funktionsweise

Wird der Strahlteiler im Interferometer als perfekter 50/50-Strahlteiler angenommen, so überlagern sich im Interferometer beide Wellen mit identischen Amplituden, die um den Wert  $\delta$  phasenverschoben sind. Wird die elektromagnetische Welle zunächst als monochromatisch betrachtet, überlagern sich die beiden Teilwellen

$$E_1 = A e^{i(kx - \omega t)}, E_2 = A e^{i(kx - \omega t + \delta)}$$
(3.4)

mit der Amplitude *A*, dem Wellenvektor *k*, dem Ort *x*, der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Zeit *t*. Die Intensität der einzelnen Wellen ist dabei proportional zum Quadrat der Amplitude  $I_0 \propto A^2$ . Erfolgt nun eine Interferenz der beiden Teilwellen am Ausgang des Michelson-Interferometers, hängt die Gesamtintensität, die gemessen wird, insbesondere von der Phasenverschiebung  $\delta$  der beiden Wellen ab:

$$I = 2I_0(1 + \cos(\delta)) \tag{3.5}$$

Die Phasenverschiebung wird dabei vom Gangunterschied *x* der beiden Wellen vorgegeben, die durch die Verschiebung des beweglichen Spiegels im Interferometer entsteht. Es gilt:

$$\delta = \frac{2\pi x}{\lambda} = 2\pi \tilde{v}x \tag{3.6}$$

 $\lambda$  ist die Wellenlänge der monochromatischen Welle,  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  ist die sogenannte Wellenzahl. Für die Intensität gilt demzufolge:

$$I = 2I_0(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x))$$
(3.7)

Der Intensitätsverlauf zeigt also für einen Gangunterschied, der einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, ein Maximum. Die Verschiebung des Spiegels wirkt sich dabei mit dem Faktor zwei auf den Gangunterschied aus, da der Lichtstrahl diese Strecke der Verschiebung zweimal zurücklegt.

Wird nun anstelle der monochromatischen eine breitbandige, kontinuierliche ebene Welle angenommen, kann das Intensitätssignal aus dem Interferometer wie folgt dargestellt werden:

$$F(x) = 2 \int_{0}^{\infty} E(\tilde{v}) [1 + \cos(2\pi \tilde{v}x)] d\tilde{v}$$
(3.8)

Die Funktion F(x) beschreibt hier die polychromatische Interferenz, die das Interferenzsignal des gesamten Spektralbandes in Abhängigkeit des optischen Gangunterschiedes angibt (siehe Abb. 3.3(b)). Wird nun der konstante Anteil dieser Funktion subtrahiert, ergibt sich das sogenannte Interferogramm:

$$I(x) = F(x) - \frac{1}{2}F(0) = 2\int_{0}^{\infty} E(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}x)\,d\tilde{\nu}$$
(3.9)

Um dieses Beispiel zu vereinfachen, wird eine symmetrische Funktion mit  $E(\tilde{v}) = -E(\tilde{v})$ angenommen. Es ergibt sich damit für das Interferogramm:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tilde{v}) \cos(2\pi\tilde{v}x) d\tilde{v} = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tilde{v}) e^{2\pi\tilde{v}x} d\tilde{v} = \mathcal{F}\{E(\tilde{v})\}$$
(3.10)

 $\mathcal{F}$  beschreibt hier die Fourier-transformation, die wie folgt anhand einer Beispielfunktion H(f) definiert ist:

$$\mathcal{F}{H(f)} = \int_{-\infty}^{\infty} H(f) e^{i2\pi ft} df = h(t)$$
(3.11)

f gibt die Frequenz, und t die Zeit der Funktion an. Analog gilt für die Umkehrfunktion  $\mathcal{F}^{-1}$ :

$$\mathcal{F}^{-1}\{h(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \, e^{-i2\pi f t} dt = H(f).$$
(3.12)

Um eine Anwendbarkeit der Fouriertransformation für das Interferogramm des Michelson-Interferometers zu ermöglichen, muss dazu die Zeit t durch den Gangunterschied x, sowie die Frequenz f durch die Wellenzahl  $\tilde{v}$  substituiert werden.

$$E(\tilde{v}) = \mathcal{F}^{-1}\{I(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{-2\pi\tilde{v}x} dx$$
(3.13)

Die Fouriertransformation des Interferogramms erlaubt somit die spektrale Analyse der Lichtwelle, die in das Michelson-Interferometer eingekoppelt wird (siehe Abb. 3.3 (c)).



Abb. 3.3: (a) Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers. (b) Intensitätsverlauf eines Interferogramms. (c) Durch Fouriertransformation aus dem Interferogramm errechnetes Spektrum

## 3.2.2. Verwendeter Aufbau

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten FTIR-Messungen wird ein kommerziell erhältliches Gerät der Firma Bruker verwendet. Diese besteht aus einem Spektrometer mit der Bezeichnung "Vertex 70" und einem damit verbundenen "Hyperion 1000"-Mikroskop. Die Kombination der beiden Geräte ermöglicht das lokale Untersuchen von Transmissions- und Reflexionsspektren an ausgewählten Bereichen der zu untersuchenden Probe. Der Aufbau ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Zur Anregung stehen mehrere Lichtquellen zur Verfügung: Zum einen erlaubt eine Wolfram-Lampe die spektrale Analyse im nahen Infrarotbereich (IR), zum anderen wird mit Hilfe einer extern eingestrahlten Xenon-Lampe der sichtbare Spektralbereich bis zum Ultraviolett abgedeckt. Durch einen klappbaren Spiegel kann der Strahl von der Quelle aus (in Abb. 3.4 mit "IR" angedeutet) je nach Bedarf für eine Transmissions- oder Reflexionsmessung verwendet werden. In beiden Strahlengängen kann der Strahldurchmesser durch zuschalten einer Apertur verkleinert werden, die zum Einjustieren und Ausrichten des Strahlenganges auf die Probe benötigt wird. Optional kann in beiden Strahlengängen durch einen Linearpolarisator die Polarisation des eingestrahlten Lichts vorgegeben werden. Bei einer Transmissionsmessung fällt das eingestrahlte Licht auf einen Kondensor, der eine Fokussierung von unterhalb der Probe auf die ausgewählte Struktur erlaubt. Das transmittierte Licht wird von einem Mikroskop-Objektiv mit einer Numerischen Apertur von 0,5 oberhalb der Probe aufgesammelt und parallelisiert. Im Fall einer Reflexionsmessung erfolgt die Anregung sowie Detektion durch dasselbe Mikroskopobjektiv oberhalb der Probe. Beide möglichen Strahlengänge werden durch das Objektiv wieder zusammengeführt, und verlaufen durch eine weitere Apertur, welche den zu analysierenden Bereich auf der Probe einschränkt. Anschließend wird durch ein optisches System von Parabolspiegeln das transmittierte bzw. reflektierte Signal zu einem Michelson-Interferometer weitergeleitet. Für die Aufnahme des Interferogramms stehen verschiedene Fotodioden als Detektor zur Verfügung. Für Messungen im nahen Infrarotbereich wird im Rahmen dieser Arbeit ein stickstoffgekühlter MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurit-Detektor) verwendet, während Messungen im sichtbaren Spektralbereich mit einer Silizium-Fotodiode erfolgen.

Durch Umklappen eines Spiegels im Detektionsstrahlengang ist zudem eine Bildgebung der Probenoberfläche entweder durch das Okular des Mikroskops, oder durch eine angeschlossene Kamera möglich. Dazu wird die Probe mit einer Weißlichtquelle ("VIS" in Abb. 3.4) großflächig ausgeleuchtet. Die Probe kann dabei mit Hilfe des motorisierten Probenhalters beliebig in der x-y-Ebene bewegt werden, sodass in Kombination mit der Blende im Detektionsstrahlengang eine gezielte Untersuchung von strukturierten Bereichen auf der Probe erfolgen kann.



Abb. 3.4: Vereinfachter schematischer Aufbau des Bruker Hyperion 1000 mit Vertex 70 Spektrometer. Gestrichelte schwarze Linien deuten klappbare Spiegel im Aufbau an, mit denen der Strahlengang je nach Bedarf angepasst werden kann. (Frei nach [66])

# 3. Messmethoden

# 4. Plasmonische Dipolantennen

Zum Erzeugen von nichtlinearen optischen Effekten, wie beispielsweise Frequenz-verhohe dopplung, werden elektromagnetische Feldstärken benötigt. Ein vielversprechender Ansatz ist hierfür die Verwendung von plasmonischen Nanoantennen [67], die eine starke Fokussierung von elektromagnetischen Feldern ermöglichen, die weit jenseits der Auflösungsvermögen herkömmlicher Optiken liegen [8]. Durch gezielte Anordnung von plasmonischen Strukturen können zudem einzigartige Effekte auftreten, die durch die Interaktion zweier benachbarter Nanoantennen durch evaneszente elektrische Felder entstehen. Diese Art von Interaktion erlaubt unter anderem die Herstellung von Metamaterialien, die Beispielsweise negative Brechungsindizes [11,12], oder auch Tarnkappenmaterialien sowohl für den Mikrowellen- [13] als auch optisch sichtbaren Spektralbereich [14] ermöglichen.

Im Folgenden werden silberne plasmonische Dipolantennen zunächst bezüglich ihrer linearen optischen Eigenschaften untersucht. Zum einen spielt hier die Größe der metallischen Strukturen eine tragende Rolle, zum anderen wird auch der Einfluss des Substratmaterials untersucht. Insbesondere soll durch periodische Anordnung der Nanoantennen das durch Plasmonen erzeugte elektrische Nahfeld verstärkt werden. Aufgrund der periodischen Anordnung treten neben der plasmonischen Anregung noch zusätzlich Beugungseffekte durch das entstehende optische Gitter auf, welche das elektrische Feld maßgeblich verstärken kann. Der Effekt der zusätzlichen Feldverstärkung geht dabei auf die Untersuchung optischer Beugungseffekte an feinen Gittern durch Rayleigh [68] im 19. Jahrhundert zurück. Bei der spektroskopischen Untersuchung von Beugungsgittern beobachtete Wood unter bestimmten Bedingungen einen scharfen Intensitätsabfall einer Weißlichtquelle [69,70]. Die Entdeckung der sogenannten Wood-Anomalien wurden 1907 erstmals durch Rayleigh erklärt, der die Fortbewegung der Lichtwellen innerhalb der Ebene des metallischen Gitters voraussagte [71]. Die weitere theoretische Beschreibung der Eigenschaften der daraus resultierenden Quasistationären elektromagnetischen Wellen in der Gitterebene erfolgte später durch Fano [72]. Dieser Effekt kann verwendet werden, um die resonante Anregung von Oberflächenplasmonen erheblich zu verschärfen [73–75], sowie die Intensität der durch Nanoantennen induzierten elektrischen Felder zu verstärken [76]. Ebenso können Wood-Anomalien aus periodisch angeordneten metallischen Strukturen zur Frequenzverdopplung von Licht beitragen [77].

Anhand von silbernen Dipolantennen sollen diese Effekte im Folgenden auf SiO<sub>2</sub>- und ZnO-Substraten nachgewiesen und charakterisiert werden.

## 4.1. Herstellungsprozess

Zur Untersuchung wurden drei verschiedene Nanoantennen-Proben hergestellt, die jeweils aus mehreren, periodisch angeordneten silbernen Dipolantennen-Feldern bestehen. Jedes Feld hat dabei eine Gesamtgröße von  $100x100 \ \mu m^2$ . Als Substratmaterialien wurden Zinkoxid und Siliziumdioxid gewählt, da die dielektrischen Konstanten beider Materialien sich deutlich voneinander unterscheiden (ZnO:  $\varepsilon_{ZnO} = 3,61$ , SiO<sub>2</sub>:  $\varepsilon_{SiO_2} = 2,13$ ) [78,79], und beide Materialien im sichtbaren Spektralbereich transparent sind. Für Probe A wurde die Dipollänge  $a_y$  für jedes Feld von 50 bis 250 nm variiert. Das dabei verwendete Substrat ist SiO<sub>2</sub>. Probe B nutzt dasselbe Antennenlayout auf einem hydrothermal gewachsenem ZnO-Substrat, dessen Oberfläche senkrecht zur kristallografischen m-Achse orientiert ist ([1 0 -1 0]-Ebene). Für beide Proben wurde der Abstand  $d_x$ und  $d_y$  der einzelnen Dipole auf 500 nm festgelegt. Bei Probe C wurden die Länge und Breite der einzelnen Dipole mit  $a_x = 50$  nm und  $a_y = 100$  nm konstant gehalten, und nur der Antennenabstand  $d_x$  für jedes Antennenfeld von 400 bis 600 nm variiert. Verwendet wurde dabei wieder ein SiO<sub>2</sub>-Substrat.

Die Herstellung der verschiedenen Antennenfelder erfolgte mittels Elektronenstrahllithografie. Für jedes Substrat wurde dabei ein PMMA 950k Positivlack verwendet, der mit einer Dosis von 280  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV beschrieben wurde. Nach dem Entwickeln des Elektronenstrahllacks wird mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers zunächst eine dünne 1 nm Chromschicht aufgedampft, gefolgt von 30 nm Silber als Antennenmaterial. Das Chrom dient dabei insbesondere zur besseren Haftung des Antennenmaterials auf dem Substrat, und kann aufgrund der geringen Schichtdicke für die weitere Auswertung vernachlässigt werden. Nach Aufdampfen der Metalle werden die Proben in ein Acetonbad gelegt, um die Lackreste zu entfernen. Dabei lösen sich auch sämtliche darüberliegende Metalle ab, sodass nur an den vom Elektronenstrahl beschriebenen Flächen Metalle verbleiben. Dieser Vorgang wird auch als "Lift-off" bezeichnet. Die resultierenden Strukturen sind exemplarisch in Abb. 4.1 (b) dargestellt.

Die Verwendung von SiO<sub>2</sub>-Substraten erfordert einen zusätzlichen Vorbereitungsschritt, ohne den der Elektronenstrahllithografie-Prozess auf isolierenden Materialien nicht möglich ist, da die Strukturen beim Schreiben mit dem Elektronenstrahl aufgrund von Aufladungseffekten stark verzerrt werden. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wird bei SiO<sub>2</sub>-Substraten zusätzlich vor dem Lithografieren eine dünne, elektrisch leitende Schicht auf dem Lack aufgetragen. Diese wird durch eine 1 nm dicke Chromschicht realisiert. Beim der Elektronenstrahllithografie können so die eingestrahlten Elektronen abgeleitet werden, sodass keine störenden Aufladungseffekte mehr auftreten. Vor dem Entwickeln des Lacks muss die Chromschicht durch kurzes Eintauchen in eine Chromätzlösung entfernt werden, und der Elektronenstrahllack kann weiter behandelt werden.

Bedingt durch den Herstellungsprozess kommt es dabei zu Abweichungen der Antennengrößen von den vorgegebenen Werten. Die tatsächlichen Größen wurden nach der Herstellung mittels Elektronenmikroskopie bestimmt. Die nachfolgende Auswertung bezieht sich dabei stets auf die gemessenen Werte von  $a_x$  und  $a_y$ .



Abb. 4.1: (a) Schemaskizze der Antennenfelder mit Bemaßungen. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme von Silber-Nanoantennen auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat. (c) Schematische Darstellung zur Erläuterung der realisierten Probenlayouts mit verschiedenen Antennengrößen und –abständen.

## 4.2. Lineare Spektroskopie an Nanoantennen

Zur Untersuchung des Verhaltens der linearen Resonanzen werden die einzelnen Antennenfelder mittels FTIR in Transmission gemessen. Als Lichtquelle wird eine Xenonlampe verwendet, die im spektralen Bereich von etwa 300 bis 1000 nm kontinuierlich Licht emittiert. Zur Detektion wird eine Silizium-Fotodiode verwendet, welche eine Detektion von 400 bis etwa 900 nm ermöglicht. Durch einen Linearpolarisator wird das Xenonlicht, das zur Anregung der Dipolantennen verwendet wird, parallel oder senkrecht zu der Ausrichtung der Antennen orientiert. Das durch die Antennenfelder transmittierte Licht wird durch ein Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0,5 aufgenommen, was einen Detektionswinkel von etwa 60° ermöglicht.

Für jedes Antennenfeld wird ein Extinktionsspektrum aufgenommen. Dazu wird zunächst durch Blenden der belichtete Bereich auf eine Größe von etwa  $100x100 \,\mu\text{m}^2$  eingeschränkt, und vorab auf dem unbehandelten Substrat ein Referenzspektrum aufgenommen. Anschließend wird das Transmissionsspektrum jedes einzelnen Antennenfeldes vermessen. Die Einschränkung durch die Blenden gewährleistet dabei, dass jeweils nur das ausgewählte Antennenfeld für die Messung belichtet wird.

Das resultierende Extinktionssignal wird wie folgt berechnet:

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{4.1}$$

Hierbei ist E die Extinktion, I<sub>0</sub> die Intensität des Referenzsignals, und I die Intensität des Transmissionsspektrums des jeweiligen Antennenfeldes.

Die resonante Anregung von Oberflächenplasmonen erzeugt eine Umverteilung des elektrischen Feldes des einfallenden Lichts zu einem lokalen Dipolfeld, und äußert sich bei einer Transmissionsmessung in einer Abschwächung der detektierten Intensität [7,76,80]. Demnach lässt sich durch das Maximum der Extinktion die Resonanzwellenlänge des jeweiligen Antennenfeldes eindeutig identifizieren. Folglich ist das lokale elektrische Feld nahe der Nanoantennen dann maximal, wenn auch die Extinktion ihren höchsten Wert erreicht [76]. Abb. 4.2 zeigt exemplarisch die Extinktionsspektren eines Dipolantennenfeldes von Probe A mit den Größen  $a_x = 96$  nm und  $a_y = 146$  nm, wobei die lineare Polarisation entweder senkrecht (x-Polarisation) oder parallel (y-Polarisation) zu den Dipolen ausgerichtet wird. Für die unterschiedlichen Polarisationen sind verschiedene plasmonische Resonanzen sichtbar. Die parallele Ausrichtung des Linearpolarisators liefert eine scharfe Resonanz bei etwa  $\lambda = (733 \pm 5)$  nm. Diese resultiert aus der resonanten Anregung eines Oberflächenplasmons der einzelnen Dipolantennen entlang der y-Richtung. Ist das elektrische Feld senkrecht zu den Dipolantennen polarisiert, erfolgt eine plasmonische Anregung entlang der Breite der einzelnen Antennen. Diese weist eine erheblich breitere Resonanz bei einer niedrigeren Wellenlänge von etwa  $\lambda = (565 \pm 20)$  nm auf.



Abb. 4.2: Extinktionsspektrum des Dipolantennenfeldes mit den Maßen  $a_x = 96$  nm und  $a_y = 146$  nm. Die Polarisation des einfallenden Lichts ist senkrecht oder parallel zu den Dipolantennen orientiert.

Da die Breiten der einzelnen Dipolantennen für sämtliche Proben nahezu identisch sind, weichen auch die spektralen Positionen der gemessenen Resonanzen bei x-Polarisation



des einfallenden Lichts nur geringfügig voneinander ab. Für die weitere Auswertung werden folglich nur die Extinktionsspektren für y-polarisiertes Licht berücksichtigt.

Abb. 4.3: (a) Plasmonenresonanz gegen die Länge der Dipolantennen. Quadrate und Rauten zeigen die experimentellen Ergebnisse mit verschiedenen Substraten dar (Schwarz: SiO<sub>2</sub>, Rot: ZnO). Die durchgezogenen Linien im Diagramm stellen den zugehörigen linearen Fit der gemessenen Daten dar. (b) zeigt die Extinktionsspektren zweier identischer Dipolantennen (200 nm) auf SiO<sub>2</sub> und ZnO-Substrat.

Abb. 4.3 (a) zeigt die Plasmonenresonanzen von Silber-Dipolantennen verschiedener Längen auf dem  $SiO_2$ -, sowie dem ZnO-Substrat, die experimentell bestimmt wurden (Quadrate und Rauten). Die Resonanzwellenlänge skaliert für beide Substratmaterialien nahezu linear mit der Länge der Antennen, wie auch aus der klassischen Antennentheorie von Dipolantennen erwartet wird. Für beide Proben gilt näherungsweise der lineare Zusammenhang:

Für SiO<sub>2</sub> 
$$\lambda(L) = 2,48a_v + 344 \text{ nm}$$
 (4.2)

Für ZnO: 
$$\lambda(L) = 3,77a_v + 302 \text{ nm}$$
 (4.3)

Hier ist  $\lambda$  die Resonanzwellenlänge, und L die Länge der Dipolantenne in nanometern. Es fällt auf, dass die Steigung der beiden Gleichungen stark von den Permittivitäten der beiden Substrate beeinflusst wird. Demnach eignen sich Materialien mit hohen Brechungsindizes besser für Anwendungen im nahen Infrarotbereich, während Substrate mit niedrige Brechungsindizes auch den Einsatz im sichtbaren Spektralbereich ermöglichen. Exemplarisch sind in Abb. 4.3 (b) die gemessenen Extinktionsspektren für 200 nm lange Silberantennen auf SiO<sub>2</sub> (schwarz) und ZnO (rot). Die Strukturen auf dem Zinkoxid-Substrat weisen hier generell eine deutliche Rotverschiebung gegenüber den SiO<sub>2</sub>-Strukturen auf.

### 4.3. Resonanzverhalten von Dipolantennen

Laut der klassischen Antennentheorie entspricht die Resonanzwellenlänge der Antenne ungefähr der Hälfte der Antennenlänge. Im sichtbaren und infraroten Spektralbereich trifft diese Näherung jedoch nicht mehr zu, hier fällt im Allgemeinen für eine resonante Anregung die Antennenlänge deutlich kleiner als  $\lambda/2$  aus [81–84]. Eine theoretische Beschreibung der effektiven Wellenlängenskalierung von optischen Nanoantennen erfol.gte durch Novotny [36], dieser leitete eine analytische Näherungformel für den linearen Zusammenhang zwischen der Länge und der plasmonischen Resonanzwellenlänge von Nanoantennen her. Diese Formel gilt für metallische Dipolantennen in zylindrischer Geometrie, die vollständig in einem Substratmaterial eingebettet sind:

$$\frac{\lambda_{\rm eff}}{2\pi R} = 13,74 - \frac{0,12(\epsilon_{\infty} + \epsilon_{\rm s}141,04)}{\epsilon_{\rm s}} - \frac{2}{\pi} + \frac{\lambda \cdot 0,12\sqrt{\epsilon_{\infty} + \epsilon_{\rm s}141.04}}{\lambda_{\rm p}\epsilon_{\rm s}}$$
(4.4)

Hierbei ist  $\lambda_{eff} = 2L$  die effektive Wellenlänge, die durch die Länge der Dipolantenne vorgegeben wird, *R* ist der Radius des zylindrischen Dipols,  $\epsilon_s$  gibt die Permittivität des umgebenden Materials an,  $\epsilon_{\infty} = 3,5$  ist die Permittivität von Silber und  $\lambda_p = 135$  nm die Plasmawellenlänge von Silber.

Um das theoretische Modell von Novotny anwenden zu können, müssen weitere Vereinfachungen der Geometrien von den gemessenen Strukturen angenommen werden. Da das Modell auf zylindersymmetrische Strukturen beschränkt ist, werden für die hergestellten Strukturen Durchmesser von 30 nm für die Gleichung (4.4) angenommen. Da dieser Wert auch der Höhe der hergestellten Nanoantennen entspricht, ist die Wahl dieser Größe als Zylinderdurchmesser für die Näherung an das theoretische Modell sinnvoll. Zudem gilt die Formel nur für Dipolantennen, die vollständig im Substratmaterial eingebettet sind, was ebenfalls nicht auf die hergestellten Strukturen zutrifft. Stattdessen liegen die Nanoantennen auf dem Substratmaterial, sodass nur etwa 40% der metallischen Oberfläche von dem dielektrischen Material umgeben ist, während die verbleibende Oberfläche des Silbers freiliegt. Dies kann in Novotnys Formel berücksichtigt werden, indem ein effektiver Wert für  $\epsilon_s$  definiert wird, der sich aus der Permittivität von Luft und dem jeweiligen Substrat zusammensetzt. Dabei wird zudem noch ein Gewichtungsfaktor berücksichtigt, der durch die Oberflächenbedeckung der Silber-Dipole gegeben ist:

$$\epsilon_{\rm eff} = 0.4 \cdot \epsilon_{\rm S} + 0.6 \cdot \epsilon_{\rm L} \tag{4.5}$$

Hier ist  $\epsilon_S$  die Permittivität des Substrates (2,13 für SiO<sub>2</sub>, 3,61 für ZnO) und  $\epsilon_L = 1$  die Permittivität von Luft.

Einsetzen der effektiven Permittivität für  $\epsilon_s$  in Gleichung (4.4), sowie das Vereinfachen der Geometrie auf eine Zylinderform, reduziert die Gleichung auf die folgenden linearen Zusammenhänge:

Für SiO<sub>2</sub> 
$$\lambda(L) = 2,48L + 478 \text{ nm}$$
 (4.6)

Für ZnO:  $\lambda(L) = 2,86L + 542 \text{ nm}$  (4.7)

Abb. 4.4 zeigt einen direkten Vergleich zwischen den gemessenen Resonanzen verschiedener Dipolantennen und der Näherungsformel von Novotny. Die errechneten Geradensteigungen von Novotnys Formel stimmen mit denen des linearen Fits relativ gut überein, insbesondere für das SiO<sub>2</sub>-Substrat. Das theoretische Modell sagt zudem eine höhere Steigung für das ZnO-Substrat voraus. Diese weicht stärker von der experimentell bestimmten Steigung ab, dennoch liefert diese eine relativ zutreffende Beschreibung der Daten, sodass auch hier die plasmonischen Resonanzen eine deutliche Rotverschiebung gegenüber dem SiO<sub>2</sub>-Substrat aufweisen.

In dem beobachteten spektralen Bereich liegen Abweichungen von etwa 100-200 nm zwischen den errechneten und gemessenen Werten vor. Insbesondere unter Berücksichtigung der vielen Vereinfachungen, die das theoretische Modell voraussetzt, liefert dieses eine angemessene Beschreibung des Resonanzverhaltens der hergestellten Nanoantennen.



Abb. 4.4: Plasmonische Resonanzen in Abhängigkeit der Dipollänge. Rauten und Quadrate zeigen die gemessenen plasmonischen Resonanzen. Die durchgezogenen Linien zeigen die Resultate der Näherungsformel von Novotny.

### 4.4. Einfluss von Gitter-Anomalien auf plasmonische Resonanzen

Die gemessenen Extinktionsspektren von Probe A sind in Abb. 4.5 dargestellt, und zeigen für jede Antennenlänge ein eindeutiges Maximum, welches durch resonante Anregung des Dipolantennenfeldes erzeugt wird. Neben der Rotverschiebung des Extinktionsmaximums bei größeren Dipollängen fällt auf, dass sowohl die Halbwertsbreite als auch die Intensität des Maximums stark variiert. Kürzere Dipolantennen unterhalb einer Länge von  $a_y = 100$  nm weisen eine relativ breite Resonanz mit einem deutlich geringeren Extinktionsmaximum auf. Bei größeren Dipolantennen ist eine deutlich stärkere Extinktion mit einer erheblich kleineren Halbwertsbreite beobachtbar, insbesondere liegt die spektrale Halbwertsbreite für die 146 nm langen Strukturen bei etwa 40 nm. Eine weitere Vergrößerung der Dipole (200 und 238 nm) resultiert wieder in einer Abschwächung der Extinktion sowie einer Vergrößerung der Halbwertsbreite.



Abb. 4.5: Gemessene (links) und berechnete (rechts) Extinktionsspektren von Nanoantennen-Feldern mit verschiedenen Dipollängen. Der rote Pfeil zeigt die plasmonischen Resonanzen für jedes Spektrum an. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Spektren in y-Richtung verschoben.

Das auffällige Verhalten der gemessenen Extinktionsspektren kann auf ein von Wood beobachtetes Phänomen im Jahr 1902 zurückgeführt werden [69], der beim Untersuchen von optischen Beugungsgittern ungewöhnlich scharfe Linien im Beugungsspektrum beobachtete. 1907 wurde die Beobachtung der sogenannten "Wood-Anomalien" von Rayleigh erstmals vollständig erläutert [71]. Dieser verwendete das Huygens-Fresnel-Prinzip, wobei jeder Gitterspalt als Zentrum einer Kugelwelle behandelt wurde. Die Bedingung der Wood-Anomalie ist erfüllt, sobald jede gestreute Kugelwelle den benachbarten Gitterspalt in Phase mit dem einfallenden Licht erreicht [70]. Die resultierende Interferenz mit jeder weiteren gestreuten Kugelwelle erzeugt somit eine stehende Welle innerhalb der Gitterebene – das Licht wird somit um 90° in Richtung der Gitterebene gebeugt.



Abb. 4.6: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Gitter-Anomalien von Nanoantennen-Feldern

Mit Hilfe der Wood-Anomalien kann nun das Verhalten der Extinktionsspektren der Nanoantennenfelder erklärt werden. Aufgrund der Anordnung der Dipolantennen in einem periodischen Raster, fungieren diese als ein optisches Beugungsgitter. Demnach kann die Beugungsgleichung von Rayleigh für optische Gitter angewendet werden [68]:

$$d\sin(\theta_{\rm d}) = \sin(\theta_{\rm i}) + \frac{m\lambda}{n}$$
 (4.8)

Hier ist *d* die Gitterkonstante,  $\theta_d$  der Beugungswinkel,  $\theta_i$  der Winkel der einfallenden Lichtwelle, *m* die Beugungsordnung,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts und *n* der Brechungsindex des umgebenden Materials.

Wird das senkrecht einfallende Licht ( $\theta_i = 0$ ) in Gitterebene gebrochen ( $\theta_d = 90^\circ$ ) und nur die erste Beugungsordnung m = 1 betrachtet, vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\lambda_{\rm a} = d \cdot n. \tag{4.9}$$

 $\lambda_{\rm a}$  ist hier die Wellenlänge, bei der unter den oben genannten Bedingungen Wood-Anomalien beobachtbar sind.

Für die Anregung der Nanoantennen wird in y-Richtung linear polarisiertes Licht verwendet (vgl. Abb. 4.6), somit ist lediglich die Gitterkonstante d<sub>x</sub> für diesen Effekt relevant, da der k-Vektor nach der Gitterbeugung weiterhin orthogonal zum elektrischen Feld zeigen muss, und somit nur eine weitere Ausbreitung der elektromagnetischen Welle in der x-z-Ebene erfolgen kann.

Für Probe A ist die Gitterkonstante d = 500 nm und der Brechungsindex des verwendeten SiO<sub>2</sub>-Substrates n = 1,46 im sichtbaren Spektralbereich. Demzufolge liegt die Wellenlänge, bei der das einfallende Licht um 90° gebeugt wird, bei 730 nm. Für das Dipolantennenfeld mit  $a_y = 146$  nm stimmt dieser Wert beinahe mit der Wellenlänge der plasmonischen Resonanz überein. Die Überlagerung der Resonanz mit der Gitter-Anomalie resultiert dabei in einem stark erhöhtem elektrischen Nahfeld, welches zu einer vergrößerten Extinktion für dieses Antennenfeld führt (siehe Abb. 4.5) Die Beugung des einfallenden Lichts in die Gitterebene erhöht zudem die Lebensdauer der Plasmonen innerhalb der Silberantennen, da diese nun sowohl vom einfallenden, als auch vom gebeugten Licht angeregt werden. Dies resultiert im Extinktionsspektrum in einer geringeren Halbwertsbreite der plasmonischen Resonanz [85,86].

## 4.5. Simulationen - Methodik und Ergebnisse

Der quantitative Verlauf der gemessenen Spektren kann durch theoretische Berechnungen mittels finiter Integrationstechnik (FIT) [87,88] reproduziert werden (Abb. 4.5). Für die Berechnung wurden einzelne Silber-Dipolantennen auf einem nicht-dispersiven Substrat modelliert (n = 1,46 für SiO<sub>2</sub>, n = 1,9 für ZnO). Für die Dispersion von Silber wurden die Daten von Johnson und Christy [37] gewählt. Um die regelmäßige Anordnung der Nanoantennen zu gewährleisten, werden periodische Randbedingungen in x- und y-Richtung verwendet. Ober- und unterhalb der Struktur werden die Randbedingungen mittels "perfectly matched layer" (PML) als offen definiert. Die Anregung erfolgt durch eine in y-Richtung linear polarisierte ebene Welle von der Oberseite der Strukturen. Das transmittierte elektrische Feld wurde durch Normierung des detektierten Signals auf das Ursprungssignal ermittelt. Die Antennengrößen  $a_x$  und  $a_y$  wurden so gewählt, dass sie den gemessenen Größen der hergestellten Strukturen entsprechen.

Im Allgemeinen fallen die plasmonischen Resonanzen der berechneten Strukturen schärfer aus, was unter anderem auf die idealisierte Antennengeometrie zurückzuführen ist. Diese berücksichtigt keine Oberflächenrauigkeiten, sowie keine inhomogene Größenverteilung der Nanoantennen, welche die spektrale Verbreiterung der plasmonischen Resonanzen maßgeblich beeinflussen.

Die experimentell bestimmten Resonanzwellenlängen stimmen gut mit denen der berechneten Spektren überein, auch die Verringerung der Halbwertsbreite ist insbesondere für  $a_y = 146$  nm deutlich erkennbar. Diese verringert sich im Extremfall auf unterhalb von 8 nm. Im Gegensatz zu den gemessenen Extinktionsspektren sind die Gitter-Anomalien in den berechneten Transmissionsspektren bei etwa 725 nm durch einen geringen Abfall der Extinktion sichtbar und stimmen mit dem aus Gleichung (4.9) ermittelten Wert von 730 nm gut überein. Die geringe Abweichung entsteht hier insbesondere durch den Einfluss der Permittivität von Silber, das sich auf den von der elektromagnetischen Welle effektiv wahrgenommenen Brechungsindex auswirkt.

Aus den Linienbreiten der Gitter-Anomalien wird deutlich, dass dessen Lebensdauer erheblich größer ist, als die der plasmonischen Resonanz. Das Koppeln der beiden Effekte führt somit zu einer deutlich erhöhten Lebensdauer des Oberflächenplasmons, und somit auch zu einer Erhöhung des lokalen elektrischen Feldes.

## 4.6. Felderhöhung durch Gitter-Anomalien

Die Amplitude des lokalen elektrischen Feldes beeinflusst maßgeblich die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts [89], das von den Nanoantennen oder dem Substrat erzeugt wird. Somit soll hier der Einfluss der Gitterperiode auf die Amplitude des elektrischen Feldes untersucht werden, um eine maximale Verstärkung zu erzielen. Dazu werden verschiedene Dipolantennenfelder von Probe C mit jeweils identischen Antennenlängen ( $126 \times 68 \text{ nm}^2$ ), aber unterschiedlichen Gitterkonstanten von 400 nm bis 600 nm untersucht. Für jedes verfügbare Antennenfeld wird mittels FTIR ein Transmissionsspektrum aufgenommen und die Position der Plasmonenresonanz, sowie das Maximum der Extinktion bestimmt. Abb. 4.7 (a) zeigt die theoretisch und experimentell bestimmten Resonanzen aller Antennenfelder, sowie die spektrale Position der Gitter-Anomalien.

Die Plasmonenresonanz verhält sich erwartungsgemäß konstant für die verschiedenen Antennenfelder, da die Länge der Dipole unverändert bleibt, sowohl für die gemessenen als auch für die errechneten Strukturen. Die spektrale Position der Gitter-Anomalie hingegen skaliert linear mit der Gitterkonstante und folgt der Gesetzmäßigkeit von Gleichung (4.9). Der lineare Fit (rote Kurve) liefert dabei eine Steigung von 1,438 und somit in erster Näherung den Brechungsindex von SiO<sub>2</sub>.

Das Maximum der Extinktionsspektren ist in Abb. 4.7 (b) in Abhängigkeit von der Gitterkonstante dargestellt. Die Verläufe der theoretisch und experimentell bestimmten Werte stimmen dabei näherungsweise überein, so dass im Bereich von 400 bis 440 nm hohe Extinktionen (bzw. E-Feldstärken) vorliegen. Bei größeren Gitterkonstanten klingt diese wieder ab und nähert sich einem Wert von etwa 0,04 an. Der höchste Wert, und somit auch die höchste elektrische Feldstärke, liegt bei einer Gitterkonstante von 420 nm vor (440 für die berechnete Struktur). Beim direkten Vergleich mit Abb. 4.7 (a) fällt auf, dass an diesem Punkt eine Überlagerung der Gitter-Anomalie mit der Plasmonenresonanz stattfindet. Diese Struktur gewährleistet somit sowohl die Erfüllung der Wood-Anomalie, als auch eine resonante Anregung der Dipolantennen, und bietet somit die maximale Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes, da die stehende elektromagnetische Welle, welche durch das Beugungsgitter erzeugt wird, ebenfalls resonant an die Nanoantennen koppeln kann.



Abb. 4.7: (a) Spektrale Position der Plasmonenresonanz und der Gitter-Anomalie von gemessenen und berechneten Dipolantennen, sowie deren zugehöriges Extinktionsmaximum (b)

Um diese Beobachtung weiter zu bestätigen, wurde die elektrische Feldverteilung mittels FIT-Rechnungen für verschiedene Fälle untersucht. Bei einer Gitterkonstante von  $d_x = 500$  nm treten sowohl die Gitter-Anomalie, als auch die plasmonische Resonanz bei unterschiedlichen Wellenlängen auf (vgl. Abb. 4.7). Dies erlaubt eine separate Betrachtung beider Effekte in der elektrischen Feldverteilung. Abb. 4.8 (a) zeigt die Feldverteilung bei  $\lambda = 730$  nm, sodass die Bedingung der Gitter-Anomalie erfüllt ist. Für die dargestellte Phase ist das elektrische Feld, welches sich hier in einer Linie mit den Nanoantennen befindet, positiv, während in den Zwischenräumen eine negative Amplitude vorliegt. Die resultierende Feldverteilung ähnelt somit der einer stehenden Welle in x-Richtung, dessen effektive Wellenlänge an die Gitterkonstante angepasst ist. Das elektrische Feld ist an den Spitzen der Nanoantennen leicht erhöht, da diese plasmonische Resonanz eine große spektrale Breite aufweist und auch für diesen Fall durch die oszillierende stehende Welle noch schwach angeregt werden können. Das durch die Nanoantennen erzeugte elektrische Nahfeld ist für diese Anregung noch relativ schwach, da die Wellenlänge der stehenden Welle spektral noch zu weit von der Resonanz der Nanoantennen entfernt ist. Ein ähnliches Verhalten des elektrischen Nahfeldes wurde auch von Nikitin et al. [76] bei periodisch angeordneten Gold-Nanopartikeln beobachtet.

Eine resonante Anregung derselben Struktur kann bei einer Wellenlänge von 620 nm erfolgen. Die daraus resultierende Feldverteilung ist in Abb. 4.8 (b) dargestellt, und zeigt ein stark lokalisiertes elektrisches Feld an jeder Antennenspitze. Zudem wechselt das elektrische Feld zwischen den Spitzen zweier benachbarter Antennen das Vorzeichen, während in Abb. 4.8 (a) noch klar voneinander getrennte Wellenfronten aufweist. Die Feldstärke des lokalen elektrischen Feldes an den Antennenspitzen ist hier vergleichbar mit Fall (a).

Bei Abb. 4.8 (c) wurde die Gitterkonstante auf  $d_x = 440$  nm verringert, sodass die plasmonische Anregung, sowie das Auftreten der Gitter-Anomalie bei derselben Wellenlänge erfolgen kann (vgl. Abb. 4.7 (a)). Die Feldverteilung zeigt dabei sowohl Charakteristika aus Fall (a) als auch Fall (b), sodass hier sowohl eine resonante Anregung der plasmonischen Nanoantennen stattfindet, als auch die Feldverteilung einer stehenden Welle zu sehen ist. Die Überlagerung der beiden Effekte resultiert in einem deutlich verstärkten elektrischen Feld, insbesondere an den Spitzen der Dipolantennen. Ein Querschnitt des elektrischen Feldes durch eine Reihe von Nanoantennen für alle drei Fälle ist in Abb. 4.8 (d) dargestellt. Für Fall (a) und (b) ist das lokale elektrische Feld etwa gleichgroß, während dieses für Fall (c) um den Faktor 2 verstärkt wird.



Abb. 4.8: Berechnete elektrische Feldverteilung des in y-Richtung polarisierten elektrischen Feldes für die Gitter-Anomalie (a) und für die plasmonische Resonanz (b). Für (c) ist die Gitterkonstante auf  $d_x = 440$  nm angepasst, sodass eine Überlagerung beider Effekte stattfindet. (d) zeigt die Amplitude des elektrischen Feldes als y-Querschnitt durch das Zentrum der Nanoantennen für alle drei Fälle.

#### 4.7. Zusammenfassung

Eine Zusammenfassung der beobachteten Effekte ist in Abb. 4.9 dargestellt. Diese zeigt die Photonendispersion innerhalb eines plasmonischen Dipolgitters. Die Gitter-Anomalien wurden bei senkrechtem Einfall ( $k_{\parallel} = 0$ ) beobachtet. Die Dispersionsrelation folgt näherungsweise dem linearen Zusammenhang

$$k_{\parallel} = \omega/c, \tag{4.10}$$

sodass die lineare Dispersion eine größere Steigung für Substrate mit kleinerer Permittivität aufweist. Folglich sind Gitter-Anomalien bei kleineren Permittivitäten unter Verwendung derselben Gitterkonstante blauverschoben. Zudem ist die spektrale Position der Anomalie abhängig von der Größe der Gitter-Einheitszelle, sodass eine Vergrößerung der Gitterkonstante eine Rotverschiebung bewirkt. Die Gitter-Anomalie wird somit maßgeblich von diesen beiden Faktoren bestimmt.

Die plasmonische Dipolresonanz hingegen ist nahezu unabhängig von  $k_{\parallel}$  und wird in erster Linie von der Größe der Antenne bestimmt. Abhängig von der Ausrichtung der linearen Polarisation des elektrischen Feldes kann zudem die Dipolantenne entweder in der Länge oder in der Breite angeregt werden und weist dementsprechend eine hoch- und niederfrequente Resonanz auf. Die Überlagerung der Anomalie mit der Dipolresonanz kann somit durch Anpassen der Gitterkonstante, Variation des Einfallswinkels vom Licht, oder auch der Größe der Dipole erzielt werden.



Abb. 4.9: Photonendispersion in einem plasmonischen Dipolgitter. Für  $k_{||}=0$  ist die Gitter-Anomalie sichtbar. Die plasmonische Resonanz der Dipole ist nahezu unabhängig von  $k_{||}$ , wird aber stark von der Geometrie der Nanoantenne beeinflusst.

# 5. Verstärkung nichtlinearer Effekte durch Gitter-Anomalien

Zuvor wurde in Kapitel 4 der Einfluss von Gitteranomalien auf die lokale elektrische Feldstärke durch lineare Spektroskopie thematisiert. Dabei wurde gezeigt, dass die durch das Antennengitter entstehende Beugung von Licht in Gitterebene eine immense Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes, sowie eine deutliche Verlängerung der Lebensdauer der plasmonischen Anregung bewirkt.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob dieser Effekt auch genutzt werden kann, um nichtlineare optische Prozesse, wie Beispielsweise die Frequenzverdopplung von Licht (engl.: "second harmonic generation", kurz: SHG) zu verstärken. Da nichtlineare optische Prozesse im Allgemeinen hohe Anregungsleistungen erfordern, kann der Effekt der Feldverstärkung durch Gitteranomalien zur effizienteren Frequenzverdopplung beitragen.

Die Untersuchung dieser Effekte soll anhand von periodisch angeordneten silbernen Dipolantennen auf zwei verschiedenen Substraten erfolgen. Zum einen wird SiO<sub>2</sub> als Substrat verwendet, welches aufgrund der amorphen Kristallstruktur keine nichtlineare Suszeptibilität zweiter Stufe aufweist [48]. Zum anderen soll einkristallines ZnO als Substrat verwendet werden, welches doppelseitig poliert und dessen Oberfläche senkrecht zur kristallografischen c-Achse orientiert ist ([1 0 -1 0]-Ebene). Da ZnO unter anderem verhältnismäßig große nichtlineare Tensorkomponenten aufweist [22,90], kann für diese Probe zusätzlich der Einfluss von den Dipolantennen auf das Substrat untersucht werden. Beide Proben werden analog zu Kapitel 4.1 mittels Elektronenstrahllithografie, Aufdampfen von Silber und abschließendem Lift-off-Prozess hergestellt.

Dieses Kapitel behandelt neben einer linearen spektroskopischen Untersuchung beider Proben eine kurze Beschreibung des verwendeten nichtlinearen optischen Analyseverfahrens, sowie die Auswertung und Diskussion der daraus resultierenden Ergebnisse.

# 5.1. Verwendete Proben

Für die Untersuchung der Gitter-Anomalien werden auf einer Probe mehrere Antennenfelder mit jeweils  $100x100 \ \mu\text{m}^2$  Größe strukturiert, wobei die Antennenlänge für alle Felder auf  $a_y = 200 \ \text{nm}$  festgelegt und lediglich der Gitterabstand  $d_x$  in x-Richtung von 400 bis 800 nm variiert wird. Der Gitterabstand  $d_y$  bleibt für alle Felder konstant bei 500 nm, da dieser den Effekt für linear polarisiertes Licht nicht beeinflusst.

Aus Kapitel 4.3 ist bereits bekannt, dass die Resonanzwellenlänge von 200 nm langen Silber-Antennen auf SiO<sub>2</sub> bei etwa 800 nm liegt. Da diese aufgrund von Herstellungstoleranzen bedingt durch Elektronenstrahllithografie und Lift-off-Prozess auch geringfügig größer ausfallen können, ist eine Resonanz im Bereich von etwa 800-900 nm zu erwarten. Demnach sollte das frequenzverdoppelte Signal im Bereich von 400450 nm liegen, welches mit herkömmlichen Silizium CCD-Sensoren gut detektierbar ist. Durch die verschiedenen Gitterkonstanten von 400 bis 800 nm wird für die Gitter-Anomalie insgesamt ein Bereich von etwa 580 bis 1170 nm abgedeckt, sodass eine Überlagerung von Resonanz und Gitter-Anomalie für diese Probe gegeben ist.

Auf dem ZnO-Substrat werden neben den variierenden Gitterkonstanten zusätzlich auch mehrere verschiedene Antennenlängen verwendet. Die Orientierung der Nanoantennen auf dem Substrat erfolgt senkrecht zur c-Achse [0 0 0 1] des ZnO-Kristalls. Wie aus Kapitel 4.3 bekannt, können schon geringe (auch herstellungsbedingte) Abweichungen der Antennenlänge aufgrund des hohen Brechungsindexes von ZnO eine große Veränderung der Antennenresonanz bewirken. Somit wurden die Gitterkonstanten von 400 bis 800 nm für sämtliche Antennenlängen von 130 bis 200 nm in 10 nm Schritten auf jeweils  $100x100 \ \mu\text{m}^2$  großen Feldern realisiert. Aus den vorherigen Ergebnissen wird erwartet, dass die plasmonischen Resonanzen dabei einen spektralen Bereich von etwa 700 bis 1100 nm abdecken, die Gitter-Anomalie hingegen von etwa 760 bis 1520 nm, sodass auch für diese Probe eine Überlagerung beider Effekte gewährleistet ist.



Abb. 5.1: Probenlayout der Zinkoxid-Probe. Für jede Dipollänge  $a_y$  wurde die Gitterkonstante  $d_x$  von 400 bis 800 nm variiert.  $\lambda_p$  gibt die gemessene Wellenlänge der plasmonischen Resonanz an.

# 5.2. Lineare Spektroskopie

Zunächst sollen vorbereitend mit Hilfe von linearer Spektroskopie für beide Proben die Antennenfelder ermittelt werden, bei denen eine Überlagerung beider Effekte stattfindet, um später gezielt deren nichtlineare Eigenschaften zu untersuchen zu können. Zur breitbandigen Anregung der Antennen wird das Licht einer Wolfram-Lampe verwendet, welches durch einen Linearpolarisator parallel zu den Antennen polarisiert wird. Anschließend erfolgt die Fokussierung des Lichts durch eine Linse mit 75 mm Brennweite auf das entsprechende Antennenfeld. Zur Detektion wird eine weitere identische Linse in Transmissionsrichtung verwendet, die zur Parallelisierung des transmittierten Strahls dient. Dieser wird dann zum Spektrometer mit einem 200 Linien/mm-Gitter weitergeleitet, durch welches die Detektion des Lichts erfolgt. Zusätzlich kann durch einen Klappspiegel im Aufbau der Strahlengang auf eine CCD-Kamera gerichtet werden, welche zur Orientierung auf der Probenoberfläche verwendet wird.



Abb. 5.2: Schematische Darstellung zur Erläuterung des Messaufbaus zur linearen Spektroskopie von Nanoantennen

Für die Aufnahme eines Transmissionsspektrums wird zunächst ein Referenzspektrum vom unbehandelten Substrat aufgenommen, welches zur Normierung des Transmissionsspektrums der Antennenfelder dient. Die Berechnung der Extinktion erfolgt wieder gemäß

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{5.1}$$

mit der Extinktion E, der Intensität des Referenzsignals I<sub>0</sub> sowie der Intensität I des Transmissionsspektrums des jeweiligen Antennenfeldes. Abb. 5.3 zeigt exemplarisch einige daraus resultierende Extinktionsspektren der Silberantennen auf dem SiO<sub>2</sub>-Substrat.



Abb. 5.3: Extinktionsspektren der einzelnen Dipolantennenfelder auf SiO<sub>2</sub>. Der rote Pfeil markiert jeweils die Position der Gitter-Anomalie.

Die plasmonische Resonanz der Dipole liegt hier wie erwartet bei einer Wellenlänge von etwa 900 nm. Die Gitter-Anomalie für das jeweilige Antennenfeld ist mit einem roten Pfeil in jedem Spektrum markiert. Eine Überlagerung der Gitter-Anomalie mit der plasmonischen Resonanz findet hier bei Gitterkonstanten im Bereich von 600 bis 640 nm statt. Insbesondere für diese Spektren ist der Einfluss der Gitterkonstante deutlich erkennbar, da die Breite der plasmonischen Resonanz bis 600 nm zunächst abnimmt und dann abrupt ansteigt, sobald die plasmonische Resonanz von der Gitter-Anomalie überschritten wurde.

Zur Untersuchung der Silberantennen auf dem Zinkoxid-Substrat wird dieselbe Messmethode verwendet. Zunächst erfolgt wieder die Aufnahme eines Transmissionsspektrums vom unbehandelten ZnO-Substrat, welches als Referenz für die weiteren Messungen verwendet wird. Anschließend werden sämtliche Antennenfelder mit der Gitterkonstante  $d_x = 400$  nm vermessen, um die spektrale Position der plasmonischen Resonanz für alle verschiedenen Antennenlängen zu erhalten. Diese decken dabei insgesamt einen spektralen Bereich von 725 nm ( $a_y = 130$  nm) bis 1020 nm ( $a_y = 200$  nm) ab, wie in Abb. 5.1 angedeutet. Eine Überschneidung mit der Gitter-Anomalie würde somit bei mehreren verschiedenen Antennenlängen beobachtbar sein. Exemplarisch wird für die weitere Auswertung die Antennenlänge von 180 nm gewählt, da sich deren Resonanzwellenlänge von etwa 970 nm hinsichtlich der nichtlinearen optischen Messungen mit dem Titan-Saphir-Laser, der hier verwendet wurde (siehe Kapitel 5.3.1) gezielt anregen lässt. Des Weiteren liegt die Wellenlänge des frequenzverdoppelten Lichts bei knapp unter 500 nm, also im sichtbaren und gut detektierbaren optischen Spektralbereich.

Für die gewählte Antennenlänge werden nun wieder sämtliche Antennenfelder mit unterschiedlichen Gitterkonstanten  $d_{\mathbf{x}}$ untersucht, und die zugehörigen Extinktionsspektren ermittelt. Abb. 5.4 zeigt die experimentell bestimmten Extinktionen für verschiedene Gitterkonstanten. Auch hier ist die Position der Gitter-Anomalie mit einem roten Pfeil in jedem Spektrum markiert. Zudem wird für jedes Spektrum die Halbwertsbreite (engl.: Full width half maximum, kurz: FWHM) der plasmonischen Resonanz bestimmt. Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes durch die Gitter-Anomalie erhöht wird, ist beim Überlagern der beiden Effekte (etwa  $d_x = 480$  nm) eine Verringerung der spektralen Halbwertsbreite beobachtbar. Für größere Gitterkonstanten steigt diese wieder rapide an.



Abb. 5.4: Links: Extinktionsspektren der Silberantennen ( $a_x = 180$  nm) auf Zinkoxid-Substrat. Der rote Pfeil markiert jeweils die Position der Gitter-Anomalie. Rechts: Zugehörige Halbwertsbreite (FWHM) der plasmonischen Resonanz in Abhängigkeit von der Gitterkonstante

Somit konnte sowohl auf dem SiO<sub>2</sub>-Substrat, als auch auf dem ZnO-Substrat durch periodisch angeordnete Silber-Dipole eine Überlagerung der Gitter-Anomalie mit der plasmonischen Resonanz beobachtet werden. Eine nichtlineare optische Analyse der entsprechenden Antennenfelder ( $d_x = 640$  nm auf SiO<sub>2</sub>,  $d_x = 480$  nm auf ZnO) wird im nachfolgenden Kapitel ausführlich thematisiert.

## 5.3. Nichtlineare Spektroskopie

#### 5.3.1. Aufbau und Methodik

Für die Charakterisierung der nichtlinearen optischen Eigenschaften beider Proben soll eine wellenlängenabhängige Analyse erfolgen, wobei die Wellenlänge der anregenden Quelle schrittweise variiert wird, und jeweils die Intensität des resultierenden SHG-Signals bestimmt wird.

Als Quelle wird hier ein gepulster Titan-Saphir-Laser benutzt, dessen Wellenlänge sich von 680-1060 nm variieren lässt und eine maximale Anregungsleistung von etwa 4 W bei einer Pulsdauer von 200 fs aufweist. Um eine permanente Beschädigung der Proben zu vermeiden, kann die Leistung durch eine  $\lambda/2$ -Platte mit einem anschließenden polarisationsabhängigen Strahlteiler beliebig abgeschwächt werden. Da für die Charakterisierung der Proben linear polarisiertes Licht mit einer bestimmten Vorzugsrichtung benötigt wird, wird das Laserlicht zunächst mit einer  $\lambda/4$ -Platte in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt. Ein anschließender Linearpolarisator gibt dann die gewünschte Richtung der linearen Polarisation parallel zu den Nanoantennen vor. Ein 780 nm Langpass-Filter vor der Probe entfernt sämtliche unerwünschte nichtlineare Signale, die von vorherigen Bauteilen generiert werden können, sodass lediglich das Licht vom Titan-Saphir-Laser die Probe erreicht. Die Fokussierung des Lichts auf die Probe erfolgt mit einer Linse mit

100 mm Brennweite. In Transmissionsrichtung befindet sich ein Objektiv (20-fache Vergrößerung) mit einer numerischen Apertur von 0,45, welches zur Parallelisierung des transmittierten, sowie des frequenzverdoppelten Lichts verwendet wird. Das für die Messung störende Laserlicht wird abschließend durch einen Bandpass-Filter (350 bis 700 nm) blockiert, der wiederum den spektralen Bereich des SHG-Lichts transmittiert. Die spektroskopische Analyse erfolgt durch ein 150 Linien/mm-Gitter, sowie einer Newton EMCCD-Kamera im Spektrometer. Zusätzlich kann mit Hilfe eines Klappspiegels der Detektions-Strahlengang zu einer CCD-Kamera abgelenkt werden. Diese ermöglicht, sofern die Probe von einer Weißlichtquelle angestrahlt wird, die Abbildung der Strukturen, sowie der Position des Lasers auf der Probe, um eine gezielte Anregung der Nanoantennenfelder zu ermöglichen.



Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Charakterisierung der nichtlinearen Eigenschaften von Nanoantennen in Transmission

## 5.3.2. Dipol-Antennen auf SiO<sub>2</sub>-Substrat

Für die wellenlängenabhängige Messung muss lediglich der spektrale Bereich der plasmonischen Resonanz untersucht werden. Da die Resonanzwellenlänge der Nanoantennen aus Kapitel 5.2 bereits bekannt ist, kann der zu untersuchende Bereich auf 850 bis 1050 nm eingeschränkt werden.

Um den Effekt der Überlagerung von Gitter-Anomalie mit der plasmonischen Resonanz zu untersuchen, wird zusätzlich zu dem Feld mit der Gitterkonstante  $d_x = 640$  nm noch das Feld mit  $d_x = 400$  nm untersucht, bei dem die Gitteranomalie weit außerhalb des zu messenden Bereichs liegt.

Für diese Messungen wird die Wellenlänge des Lasers in 2 nm-Schritten von 880 bis 1050 nm variiert und für jede eingestellte Wellenlänge ein vollständiges Spektrum aufgenommen, in dem jeweils der SHG-Peak zu sehen ist. Die Intensität des SHG-Signals wird anschließend für jedes aufgenommene Spektrum mit einer Lorentz-Kurve angefittet und die daraus resultierende Fläche unterhalb der Kurve als Maß für die Intensität des SHG-Signals verwendet. Ein Referenzspektrum ist für die vermessenen Strukturen nicht notwendig, da das Substrat selbst kein frequenzverdoppeltes Signal erzeugen kann. In Abb. 5.6 ist die Intensität des daraus bestimmten SHG-Signals über die Wellenlänge des Lasers (Fundamentale Wellenlänge), sowie über die Wellenlänge des SHG-Signals für beide vermessene Antennenfelder aufgetragen.



Abb. 5.6: Wellenlängenabhängige nichtlineare Messung der Dipolantennenfelder auf SiO<sub>2</sub>-Substrat mit den Gitterkonstanten 400 und 640 nm.

Die resultierenden Spektren ähneln zunächst stark den aus der linearen optischen Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen und spiegeln die plasmonische Resonanz der Nanoantennen deutlich wieder. Jedoch weisen sie gegenüber den linearen Messungen eine leichte Rotverschiebung um etwa 50 nm auf. Eine mögliche Ursache davon ist die Oxidation von Silber, die bereits nach einigen Wochen vermehrt auftreten kann. Insbesondere sind Strukturen mit großer Oberfläche und kleinem Volumen, wie es bei Nanoantennen der Fall ist, besonders anfällig für chemische Reaktionen im Allgemeinen.

Wie erwartet, zeigt das Antennenfeld mit 640 nm Gitterkonstante eine deutlich geringere Halbwertsbreite (20 nm) gegenüber dem 400 nm-Feld (24 nm). Die maximale Intensität des SHG-Signals ist jedoch nur um etwa 20% größer, wenn die Gitter-Anomalie mit der Plasmonenresonanz überlagert und wirkt sich somit zwar deutlich erkennbar, aber insgesamt nur geringfügig auf das nichtlineare Signal aus. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen von Walsh et al. [77], der eine deutliche Verstärkung des nichtlinearen Signals bei periodischer Anordnung von metallischen Nanopartikeln beobachtete.

Da das Substrat kein nichtlineares Signal liefern kann, liegt der Beitrag zum detektierten SHG ausschließlich bei den Dipolantennen. Somit wirkt sich die durch die Nanoantennen und Gitteranomalien erzeugte Felderhöhung im Substrat (vgl. Kapitel 4.6) nicht auf das detektierte SHG-Signal aus. Zudem ist das elektrische Feld innerhalb der Dipole verhältnismäßig gering (ungefähr um den Faktor 10 kleiner gegenüber der Feldstärke an der Antennenspitze), was den Beitrag des Gesamtsignals noch zusätzlich mindert und auch den durch die Gitteranomalie erzeugten Effekt abschwächt.

Des Weiteren wird aus idealisierten Dipolantennen mit perfekter Symmetrie kein SHG-Signal erwartet [91–94], da für die Erzeugung von frequenzverdoppelten Licht ein Symmetriebruch der Struktur benötigt wird. Dieser ist jedoch bereits durch herstellungsbedingte Rauigkeiten des Metalls gegeben, sodass von den Strukturen dennoch ein geringes SHG-Signal detektierbar ist.

Da der Beitrag der Nanoantennen zum SHG also verhältnismäßig gering ist, und die elektrischen Feldstärken außerhalb des Metalls deutlich größer sind, ist die Verwendung eines Substrates mit großen nichtlinearen Tensoren zweiter Stufe naheliegend. Diese Eigenschaft ist durch Zinkoxid gegeben.

## 5.3.3. Vorcharakterisierung von einkristallinem Zinkoxid-Substrat

Bevor der Einfluss von Dipolantennen auf das SHG-Signal auf einem optisch nichtlinearen Substrat untersucht wird, soll zunächst das m-Achsenorientierte Zinkoxid-Substrat hinnichtlinearen Eigenschaften charakterisiert Zur sichtlich seiner werden. Charakterisierung soll der Aufbau aus Abb. 5.5 insofern modifiziert werden, dass die Intensität des SHG-Signals des unbehandelten Substrates in Abhängigkeit von der Ausrichtung der linearen Polarisation aufgenommen werden kann. Verwendet wird von dem Titan-Saphir-Laser der Wellenlängenbereich von 1100 bis 1550 nm. Da das Laserlicht bereits mit einer linearen Polarisation vorliegt, kann mit Hilfe einer  $\lambda/2$ -Platte die Polarisationsrichtung beliebig variiert werden. Ein Langpass-Filter entfernt vor der Probe sämtliche störende Signale unterhalb von 1000 nm, die durch andere optische Komponenten erzeugt werden können. Hinter der detektierenden Linse wird ein Bandpass-Filter (350 bis 700 nm) verwendet, um die hohe Intensität des Laserlichts zu verringern und das aus dem Zinkoxid entstehende SHG-Signal zum Spektrometer zu transmittieren.

Bei gleichbleibender Laserleistung wird nun für sämtliche Wellenlängen von 1100 bis 1550 nm in 50 nm Schritten die Polarisationsrichtung variiert (vgl. Abb. 5.7).



Abb. 5.7: Schematische Darstellung zur Erläuterung der nichtlinearen optischen Charakterisierung von einkristallinem m-Achsenorientiertem Zinkoxid. Die lineare Polarisation des elektrischen Feldes wird um den Winkel  $\varphi$  relativ zur c-Achse des Zinkoxid-Einkristalls rotiert.

Das Polardiagramm in Abb. 5.8 zeigt exemplarisch für 1300 nm Wellenlänge die Intensität des SHG-Signals in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel des einfallenden Laserlichts. Da die Substratebene senkrecht zur kristallografischen m-Achse vorliegt ("m-plane"[1 0 -1 0]), variiert die lineare Polarisation zwischen einer Orientierung parallel zur c-Achse und der senkrecht dazu liegenden a<sub>2</sub>-Achse. Da eine parallele Orientierung der Polarisation

zur c-Achse ausschließlich den  $\chi_{zzz}^{(2)}$ -Tensor ansprechen würde [22,90] und da dieser den höchsten Wert für Zinkoxid aufweist, lässt sich diese Achse leicht durch das maximale SHG-Signal identifizieren. Dies ist bei einer Orientierung von  $\varphi = 0^{\circ}$  der Fall. Wird die  $\lambda/2$ -Platte weiter rotiert, erreicht die Signalintensität bei  $\varphi = 90^{\circ}$  bzw. 270° ein Minimum, da nun ausschließlich die Tensorkomponente  $\chi_{xxz}^{(2)}$  zur Frequenzverdopplung beiträgt (siehe Polardiagramm in Abb. 5.8). Laut Cao et al. liegen die Werte für  $\chi_{xxz}^{(2)}$  bei 3,6 pm/V und für  $\chi_{zzz}^{(2)}$  bei 13,4 pm/V [22]. Diese Werte sind durch die oben beschriebene Messung nicht direkt reproduzierbar, jedoch können diese durch Bestimmung des Verhältnisses von Maximum und Minimum verifiziert werden. Demnach müsste sich ein Wert von etwa 3,72 für das Intensitätsverhältnis ergeben. Die experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse für sämtliche Wellenlängen sind in dem Punktdiagramm in Abb. 5.8 grafisch dargestellt. Die Werte variieren dabei, abhängig von der Laserwellenlänge von etwa 2 bis 3,7. Der Maximalwert entspricht dabei ungefähr dem aus der Literatur erwarteten Verhältnis, im Durchschnitt ist der experimentell ermittelte Wert jedoch geringer (ungefähr 2,95).



Abb. 5.8: Verhältnis von maximaler (0°) und minimaler (0°) SHG-Intensität, und daraus resultierendem Verhältnis  $\chi_{zzz}/\chi_{xxz}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Mittelwert aller Verhältnisse. Das Polardiagramm zeigt exemplarisch die SHG-Intensität in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel für 1300 nm Laserwellenlänge.

Mögliche Ursachen für die Abweichungen sind Bauteilbedingte destruktive Interferenzen, die von dem experimentellen Aufbau gegeben sind. Theoretische Rechnungen durch Riefer et al. [95], sowie die Weiterführung dieses Experiments für kleinere Wellenlängen zeigen insbesondere, dass die Verhältnisse von etwa 3,7 gut mit dem weiter verlaufenden Trend übereinstimmen.

Durch unbehandeltes Zinkoxid-Substrat ist somit bereits eine effiziente Frequenzverdopplung gegeben, die nun im Folgenden durch die Verwendung von Dipolantennen noch weiter verstärkt werden soll. Jedoch ist die Intensität dieses Signals auch stark von der Polarisation des elektrischen Feldes abhängig, sodass sich diese noch um das Vierfache erhöhen bzw. verringern kann. Diese Eigenschaft ist insbesondere relevant, da durch Nanoantennen eine starke Umverteilung des lokalen elektrischen Feldes erfolgen kann.

#### 5.3.4. Dipolantennen auf ZnO-Substrat

Die grundsätzliche Vorgehensweise der nichtlinearen optischen Messung erfolgt analog zur SiO<sub>2</sub>-Probe (Kapitel 5.3.2). Da die Vorcharakterisierung des Substrates gezeigt hat, dass bereits das unbehandelte m-Achsenorientierte Zinkoxid-Substrat ein starkes SHG-Signal liefert (Kapitel 5.3.3), ist ein Referenzspektrum erforderlich, um zwischen den Einflüssen des Substrates und den Nanoantennen differenzieren zu können. Division der Intensitätswerte von den Nanoantennen-Feldern durch die Referenzwerte ergibt die normierte SHG-Intensität, die in Abb. 5.9 gegen die Wellenlänge aufgetragen ist.



Abb. 5.9: Wellenlängenabhängige nichtlineare Messung der Dipolantennenfelder auf ZnO-Substrat mit 180 nm Länge. Die Gitterkonstanten der gemessenen Felder betragen 400, 480 und 660 nm. Eine Überlagerung mit der Gitter-Anomalie findet bei  $d_x = 480$  nm statt.

Die Überlagerung der Gitter-Anomalie mit der plasmonischen Resonanz wird bei einer Gitterkonstante von 480 nm erwartet (vgl. Abb. 5.4). Normierung der SHG-Intensitäten liefert dabei relative Intensitätsverhältnisse, welche für sämtliche vermessene Felder unterhalb von Eins sind und jeweils ein eindeutiges Minimum im Bereich der plasmonischen Resonanz (zwischen 960 und 980 nm) aufweisen. Demzufolge bewirken die Antennenfelder eine deutliche Abschwächung des frequenzverdoppelten Signals gegenüber dem freiliegenden Substrat. Aufgrund der großen nichtlinearen Koeffizienten von Zinkoxid [22,90], sowie des großen Substratvolumens, das von dem Laser erfasst wird (500 µm Dicke), liefert das Zinkoxid hier einen deutlich größeren Beitrag zum detektierbaren SHG-Signal als die Nanoantennen-Felder. Resonantes Anregen der Nanoantennen bewirkt eine signifikante Umverteilung der elektrischen Feldkomponenten und der Ausbreitungsrichtung (Poynting-Vektor) der elektromagnetischen Welle. Innerhalb der Nanoantennen, sowie nahe der Metall-Zinkoxid-Grenzflächen, liegen hohe elektrische Feldstärken vor,

welche die Erzeugung von lokalem SHG begünstigen. Jedoch ist für diesen Fall keine effiziente Auskopplung des SHG möglich, insbesondere da im Fall einer Gitter-Anomalie der Poynting-Vektor innerhalb der Ebene der Nanoantennen verläuft und somit den Detektor nicht auf direktem Weg erreichen kann. Des Weiteren verringert sich aufgrund der resonanten Absorption durch die Nanoantennen der SHG-Beitrag des ZnO-Volumens und resultiert somit insgesamt in einer abgeschwächten SHG-Intensität.

Das Überlappen der plasmonischen Resonanz mit der Gitteranomalie ( $d_x = 400$  nm) äußert sich neben der Verringerung der gemessenen SHG-Intensität auch in einer deutlichen Reduzierung der Halbwertsbreite, und zeigt somit quantitativ ein ähnliches Verhalten wie bereits bei der linearen Spektroskopie. Die Halbwertsbreite reduziert sich hier auf 45 nm, während die Werte der anderen Antennenfelder bei 136 nm ( $d_x = 400$  nm) bzw. 78 nm ( $d_x = 660$  nm) liegen und deutet somit auch hier auf eine erhöhte Lebensdauer der plasmonischen Anregung hin [73–75,96].



Abb. 5.10: Simulationsergebnisse der elektrischen Feldverteilung eines Nanoantennenfeldes auf ZnO mit zugehörigem K-Vektorfeld (a) in der Antennenebene und (b) im Querschnitt durch die Antennen

Abb. 5.10 zeigt Simulationsergebnisse für die elektrische Feldverteilung eines Nanoantennenfeldes mit Silberantennen auf Zinkoxid. Schwarze Pfeile deuten hier den Poynting-Vektor, also die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle bei  $\lambda = 980$  nm an, die Farbskala zeigt jeweils den Betrag des elektrischen Nahfeldes. Die Gitterkonstante wurde auf  $d_x = 480$  nm festgelegt, sodass für die Struktur eine Überlagerung von Gitteranomalie und plasmonischer Resonanz vorliegt. Die Anregung der Nanoantennen erfolgt über eine ebene Welle von der Oberseite der Struktur, die parallel zu der Ausrichtung der Dipole polarisiert ist. In Abb. 5.10 a) ist die elektrische Feldverteilung innerhalb der x-y-Ebene dargestellt, die auf der Oberfläche des Zinkoxids vorliegt. Hier ist deutlich sichtbar, dass der Hauptanteil der elektrischen Feldstärke außerhalb der Nanoantennen vorhanden ist, und nur ein verhältnismäßig geringer Anteil innerhalb des Metalls vorliegt. Demzufolge kann durch die starken lokalen elektrischen Felder innerhalb des Zinkoxids viel SHG nahe der Grenzflächen der Antennen erzeugt werden. Die Auskopplung in das Fernfeld ist hier jedoch verhältnismäßig ineffizient, da die Ausbreitung der elektromagnetischen Welle hauptsächlich innerhalb der Gitterebene erfolgt. Dies ist in Abb. 5.10 a) insbesondere durch die horizontalen Poynting-Vektoren angedeutet, die für diesen Fall mittig durch die Dipolantennen verlaufen.

Des Weiteren zeigt Abb. 5.10 b) die Feldverteilung im Querschnitt durch die Dipolantennen in der x-z-Ebene. Dabei zeigt sich durch den dargestellten Poynting-Vektor, dass ein signifikanter Anteil des lokalen elektrischen Feldes keine Ausbreitung in z-Richtung vorweist und nahezu parallel zur Grenzfläche des Zinkoxids verläuft. Die somit erzielte Streuung des Lichts wirkt hier der Detektion des erzeugten SHG-Signals entgegen.

# 5.4. Zusammenfassung

Eine tatsächliche Verstärkung des SHG-Signals kann also mit Hilfe von Dipolantennen auf einem nichtlinearen Substrat nicht erzielt werden. Zwar wird durch die hohen elektrischen Feldstärken, die durch resonantes Anregen der Nanoantennen im Substrat erzeugt werden, lokal viel SHG erzeugt, jedoch kann hier keine effektive Auskopplung zum Detektor erfolgen. Zudem wirken die Umverteilung des elektrischen Feldes, sowie die Absorption des Laserlichts durch die Nanoantennen, der Erzeugung von frequenzverdoppelten Licht aus dem Substratvolumen entgegen, da nun insgesamt weniger Intensität das Substratvolumen erreicht. Lediglich die elektrischen Felder innerhalb der Nanoantennen können zum SHG beitragen. Aufgrund der deutlich geringen elektrischen Feldstärke fällt dieser Beitrag jedoch verhältnismäßig gering aus und kann die Abschwächung des SHG-Signals aus dem Substrat nicht kompensieren. Somit bewirken die Dipolantennen insgesamt eine Verringerung des SHG-Signals gegenüber dem unbehandelten Substrat.

Um eine Verstärkung des SHG zu erzielen, muss insbesondere eine bessere Auskopplung des frequenzverdoppelten Lichts in das Fernfeld gewährleistet sein. Einen vielversprechenden Ansatz dafür bieten doppelresonante Nanoantennen, die neben der Resonanz für die fundamentale Wellenlänge eine weitere Resonanz für die Wellenlänge des SHG-Signals aufweisen. Dieser Ansatz wird in Kapitel 6 ausführlich thematisiert.

# 6. Doppelresonante Nanoantennen

Im vorausgegangenen Kapitel wurden ausführlich die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften einzelner plasmonischer Dipolantennen diskutiert. Die Steigerung der Effizienz von nichtlinearen optischen Effekten, insbesondere der Frequenzverdopplung, soll im Verlauf dieses Kapitels thematisiert werden. Ein möglicher Ansatz ist die Verwendung von nichtlinearen optischen Substraten, deren  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten lediglich aufgrund der Umverteilung des elektrischen Feldes durch Nanoantennen angeregt werden können [97]. Das hohe elektrische Nahfeld, das beim Anregen eines Oberflächenplasmons erzeugt wird, ermöglicht zwar das effiziente Generieren von frequenzverdoppeltem Licht [77,89,98,99], jedoch ist die Reemission des SHG vom lokalen elektrischen Nahfeld ins Fernfeld im Allgemeinen schwach. Ein vielversprechender Ansatz zur Steigerung der Reemission ist der Einsatz einer zweiten plasmonischen Resonanz aus der metallischen Nanostruktur. Liegt diese Resonanz bei der SHG-Frequenz, ist eine effizientere Auskopplug der lokalen Materialpolarisation durch die Nanoantenne in das Fernfeld möglich. Das große Potential der Effizienzsteigerung von SHG durch doppelresonante Nanoantennen war somit von großem Forschungsinteresse in den letzten Jahren [100-103].

Im Folgenden werden ausführlich die Eigenschaften von doppelresonanten Antennen basierend auf dem Design von Thyagarajan et al. [101] untersucht, sowie deren Fähigkeit, das im Fernfeld detektierte SHG-Signal zu verstärken. Als nichtlineares Substrat wird hier Zinkoxid verwendet, dessen  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten bereits relativ groß sind [22], mit dem Ziel, die Effizienz der Frequenzkonversion sowie die Reemission bei senkrechtem Lichteinfall zu steigern. Dabei ist die Beschaffenheit des Substrates von entscheidender Bedeutung, da, je nach Kristallorientierung des Zinkoxids, keine Frequenzverdopplung durch das unbehandelte Substrat unter senkrechtem Lichteinfall möglich ist. Des Weiteren ist auch die Dicke der Zinkoxid-Schicht relevant, deren Bedeutung und Einfluss in diesem Kapitel weiter vertieft werden soll.

Da die Frequenzkonversion auch niederenergetische elektromagnetische Wellen für Zinkoxid nutzbar machen könnte, bieten doppelresonante Nanoantennen viel Potential zur Verbesserung von bereits bestehenden, optischen Zinkoxid-basierten Komponenten, wie beispielsweise Solarzellen [27] oder optische Sensoren und Detektoren [26,104].

Auszüge der nachfolgenden Ergebnisse wurden in [105] veröffentlicht.

# 6.1. Herstellung

Die nichtlinearen Eigenschaften der doppelresonanten Nanoantennen sollen auf zwei verschiedenen Substrattypen untersucht werden. Zum einen wird wieder ein einkristallines ZnO-Substrat verwendet, dessen Oberfläche senkrecht zur m-Achse [1 0 -1 0] des Kristallgitters orientiert ist (Probe A), um einen direkten Vergleich zu den einzelnen Dipolantennen-Feldern aufzeigen zu können (vgl. Kapitel 5.3.4). Zum anderen wird Silizium (100)-Substrat verwendet, auf dem eine etwa 230 nm dünne Zinkoxid-Schicht mittels Molekularstrahlepitaxie (engl.: Molecular Beam Epitaxy – kurz: MBE) aufgewachsen wurde (Probe B). Aufgrund der kristallografischen Vorgabe des Silizium-Substrats liegt für die ZnO-Schicht eine c-Achsenorientierung vor, sodass die Oberfläche des Zinkoxids senkrecht zur [0 0 0 1]-Richtung orientiert ist, wobei einzelnen Domänen unterschiedliche Rotationen um die c-Achse des hexagonalen Kristallgitters aufweisen können.



Abb. 6.1: Verwendetes Probendesign für die Untersuchung doppelresonanter Nanoantennen. (a) Schematische Darstellung der hergestellten doppelresonanten Nanoantenne bestehend aus zwei separaten Dipolen. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nanoantennen-Feldes. (c) und (d) Schematische Darstellung der Proben mit unterschiedlichen Substraten im Querschnitt.

Auf beiden Substraten sollen Nanoantennen hergestellt werden, die zwei unterschiedliche plasmonische Resonanzen aufweisen. Diese werden, wie zuvor, auf  $100x100 \ \mu m^2$ -großen Feldern realisiert, um später eine spektroskopische Analyse zu erleichtern. Das dieser Arbeit zugrunde liegende Antennendesign wird basierend auf dem Ansatz von Thyagarajan et al. [101] gewählt, welches im Wesentlichen aus zwei einzelnen Dipolantennen mit unterschiedlicher Länge besteht, die durch einen schmalen Spalt voneinander getrennt sind, wie in Abb. 6.1 dargestellt ist. Im Folgenden wird die längere der beiden Dipolantennen als "Fundamentale Antenne" bezeichnet, da dessen Resonanz für die fundamentale Antenne ist. Die kleinere Antenne hingegen soll durch das frequenzverdoppelte Licht resonant sein, das durch die fundamentale Antenne erzeugt wird, und wird demzufolge hier als "SHG-Antenne" bezeichnet.
Das Zusammenwirken dieser beiden Antennen soll dabei zwei Aufgaben erfüllen: Zunächst bewirkt der große Streuquerschnitt der fundamentalen Antenne eine starke Konzentration der einfallenden elektromagnetischen Welle. Der überwiegende Teil des Lichts ist dabei in der Nähe der Dipolspitzen konzentriert. Die hohen elektrischen Nahfelder innerhalb dieser konzentrierten Bereiche verstärkt dabei die nichtlineare Polarisation innerhalb des Substratmaterials, und generiert somit ein potenziell intensiveres nichtlineares Signal innerhalb des Zinkoxids. Des Weiteren soll nun die SHG-Antenne das nahegelegene frequenzverdoppelte Licht aus dem Substrat aufsammeln und wieder ins Fernfeld emittieren. Im Idealfall sollte die Resonanz der fundamentalen Antenne also die doppelte Wellenlänge der SHG-Antenne aufweisen.

Die Resonanzwellenlänge der Dipolantenne lässt sich dabei gezielt über deren Länge abstimmen (siehe Kapitel 4.3). Um zu gewährleisten, dass die gewünschte Doppelresonanz bei  $\lambda$  und  $2\lambda$  vorliegt, wurde die Länge der SHG-Antenne für jedes hergestellte Antennenfeld auf  $L_s = 90$  nm festgelegt und lediglich die Länge der fundamentalen Antenne variiert. Diese liegen bei  $L_f = 160$  bis 320 nm für Probe A, und 200 bis 300 nm für Probe B. Die Spaltgröße zwischen den Antennen lag bei 30 und 40 nm bei beiden Proben, zudem liegen auf Probe B noch Antennenfelder mit einzelnen Dipolen in den entsprechenden Längen der fundamentalen Antenne vor, um eine gezieltere Untersuchung des Einflusses der zweiten Dipolantenne zu ermöglichen. Um Beugungseffekte zu vermeiden, wurde die Gitterkonstante für sämtliche Antennenfelder auf 300 nm in x-Richtung und 700 nm in y-Richtung festgelegt, um weitere Nahfeld-Wechselwirkungen für jedes individuelle Antennenpaar zu unterbinden.

Die Herstellung der Nanoantennen erfolgte mittels Elektronenstrahllithografie auf beiden Substraten. Als Antennenmaterial wurde hier Gold gewählt, da es zum einen weniger Anfällig für Oxidationen ist und somit das chemisch stabilere Material ist, zum anderen fallen aufgrund der Elektronenkonfiguration die Resonanzwellenlängen von Goldstrukturen größer aus als bei Silber, sodass Resonanzen im nahen Infrarotbereich auch mit kleineren Dipolen realisierbar sind. Auf die entwickelte Probe wurde zunächst wieder 1 nm Chrom mittels Elektronenstrahlverdampfer abgeschieden, um eine gute Haftung des Goldes auf den Substraten zu gewährleisten. Anschließend erfolgte das Aufdampfen von insgesamt 30 nm Gold, sowie ein abschließender Lift-off-Prozess des unstrukturierten Elektronenstrahl-Lacks in einem Acetonbad.

# 6.2. Lineare spektroskopische Analyse

Bevor die Untersuchung der Strukturen bezüglich ihrer nichtlinearen Eigenschaften erfolgen kann, werden diese zunächst linear spektroskopiert, um die spektralen Positionen der plasmonischen Resonanzen zu identifizieren. Diese Analyse erfolgt wieder mittels FTIR-Spektroskopie. Als Weißlichtquelle wird eine Wolframlampe verwendet, deren Licht mit einem Mikroskop-Objektiv auf die Antennenfelder fokussiert wurde. Die numerische Apertur des Objektivs liegt bei 0,5, sodass die Anregung und Detektion in einem Winkel von insgesamt 60° erfolgen kann. Für die Detektion werden zwei verschiedene Detektoren benötigt, da die Resonanz der fundamentalen Antenne im nahen Infrarotbereich erwartet wird und die der SHG-Antenne deutlich näher am sichtbaren Spektralbereich liegt. Die Detektion der Resonanz der SHG-Antenne kann mit einer Silizium-Fotodiode erfolgen, während für die fundamentalen Antennen ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (engl: Mercury Cadmium Telluride) benötigt wird, der auch eine zuverlässige Detektion bis ins ferne Infrarot ermöglicht.

Für jedes Antennenfeld wurde ein Transmissionsspektrum aufgenommen. Das Ergebnis wurde anschließend noch auf ein Transmissionsspektrum des unbehandelten Substratmaterials normiert. Die Resultate für Probe A sind in Abb. 6.2 dargestellt. Jedes Antennenfeld weist dabei zwei eindeutige plasmonische Resonanzen in den Transmissionsspektren auf, die jeweils aus den unterschiedlichen Lägen der einzelnen Dipole jedes Antennenpaares resultieren. Die Resonanz der SHG-Antenne bleibt für jedes vermessene Antennenfeld unverändert bei 750 nm, da deren Länge für alle Felder gleich ist. Die plasmonische Resonanz der fundamentalen Antenne skaliert nahezu linear mit dessen Länge, ähnlich wie es auch bei einzelnen Dipolantennen der Fall ist (siehe Kapitel 4.3). Die spektrale Position der Resonanz variiert hier von 1200 bis 1700 nm.



Abb. 6.2: Experimentell bestimmte Extinktionsspektren der verschiedenen Antennenfelder in Abhängigkeit von der Länge der fundamentalen Antenne L<sub>f</sub> auf dem einkristallinen ZnO-Substrat (Probe A). Jedes Antennenfeld weist zwei separate Resonanzen auf. Die Resonanz der SHG-Antenne bleibt für jedes Feld stationär bei 750 nm, während die fundamentale Resonanz abhängig von der Dipollänge variiert. Die Spaltgröße beträgt hier 40 nm.

Die Extinktionsspektren von Probe B zeigen hierbei ein sehr ähnliches Verhalten, jedoch muss bei der Bestimmung der plasmonischen Resonanz beachtet werden, dass unterhalb von 1100 nm nicht mehr in Transmission gemessen werden kann, da das Silizium für diesen spektralen Bereich nicht mehr transparent ist [106]. Insbesondere für die SHG-

Antenne muss die FTIR-Spektroskopie in Reflexion erfolgen, wobei auch hier das Reflexionsspektrum des SHG-Antennenfeldes auf das unbehandelte Substrat normiert werden muss.

Die Resonanz liegt für diese Probe bei etwa 700 nm, während die Resonanzen der fundamentalen Antennen den Bereich von 1300 bis etwa 1750 nm abdecken. Verglichen mit Probe A sind die plasmonischen Resonanzen der fundamentalen Antennen geringfügig rotverschoben. Neben den herstellungsbedingten Ungenauigkeiten spielt hier auch der Brechungsindex des Substrates eine entscheidende Rolle. Mittels Ellipsometrie wurde hier ein Brechungsindex von  $n_{ZnO} = 1,8$  bestimmt, der unterhalb des Wertes von einkristallinem ZnO-Volumenkristall liegt ( $n_{ZnO} = 1,94$ ) [78]. Die Abweichung des Brechungsindexes ist dabei bedingt durch die Qualität der per MBE aufgewachsenen Zinkoxid-Schicht. Diese ist bei der verwendeten Probe nicht einkristallin, die Oberflächen und Korngrenzen der einzelnen Domänen, sowie Defekte innerhalb des Materials können hier den Brechungsindex beeinflussen. Des Weiteren wirkt sich aufgrund der dünnen Zinkoxid-Schicht hier auch der Brechungsindex des Siliziums aus, sodass die Nanoantennen hier einen effektiven Brechungsindex wahrnehmen, der höher als der Wert von Zinkoxid ist.

## 6.3. Modenaufspaltung von gekoppelten Nanoantennen

Beim Vergleich der einzelnen Dipolantennen mit den doppelresonanten Strukturen auf Probe B fällt auf, dass sämtliche Resonanzen der doppelresonanten Antennen geringfügig rotverschoben sind. Dieser Effekt lässt sich auf die Kopplung zwischen zwei benachbarten Dipolantennen zurückführen, die, ähnlich wie zwei gekoppelte harmonische Oszillatoren in der klassischen Mechanik, miteinander wechselwirken [107,108]. Werden zwei metallische Dipole nahe aneinander positioniert, können die plasmonischen Moden miteinander koppeln, sodass zwei neue Eigenmoden entstehen können. Diese resultieren aus dem gleichphasigen (bindend) oder gegenphasigen (antibindend) Oszillieren der Oberflächenplasmonen von jeder individuellen Antenne.

Im Fall der antibindenden Eigenmode ist das vorliegende Energieniveau blauverschoben, jedoch kann das elektrische Feld nicht mehr effizient ins Fernfeld auskoppeln, da beide plasmonische Oszillationen der einzelnen Dipole gegenphasig sind, und somit destruktiv interferieren (sog. "dark mode"). Die bindende Eigenmode ist hingegen rotverschoben gegenüber dem ursprünglichen Energieniveau und ist hier das Resultat der gleichphasigen Oszillation der Oberflächenplasmonen beider Antennen. Aufgrund des dipolartigen Charakters der Feldverteilung lässt sich diese Mode durch einfallende ebene elektromagnetische Wellen anregen und auch im Fernfeld detektieren (sog. "bright mode") [108]. Ausschlaggebend für die Aufspaltung ist dabei insbesondere der Abstand zwischen den beiden metallischen Dipolen, sodass die Rotverschiebung des Energieniveaus als Maß für die Effektivität der Kopplung zwischen beiden Antennen betrachtet werden kann.

Um eine effektive Kopplung der beiden Dipole zu gewährleisten, sind jedoch etwa gleichgroße Energieniveaus der beiden Resonanzen vorausgesetzt. Da plasmoische Resonanzen jedoch im Allgemeinen eine hohe spektrale Breite aufweisen, kann hier auch eine schwache Kopplung bei ungleichen Größen auftreten. Sun et al. [109] stellt hier einen Ansatz, mit dem sich quantitativ die Effizienz der Kopplung zweier sphärischer metallischer Nanopartikel bestimmen lässt. Der Kopplungskoeffizient zwischen den Dipolmoden  $l_1 = 1$ in der ersten Struktur und sämtlichen weiteren Dipolmoden  $l_2 = l$  der zweiten Struktur lässt sich hier analytisch mit folgender Formel berechnen:

$$\kappa_{1l} = \frac{l+1}{2} \left(\frac{a_1}{r_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{a_2}{r_0}\right)^{l+1/2} \tag{6.1}$$

Hier sind  $a_1$  und  $a_2$  die Radien der beiden metallischen Sphären,  $r_0$  ist der Abstand der Mittelpunkte beider Kugeln voneinander. Um diese Formel auf die hier verwendeten Dipole anwenden zu können, muss zunächst eine geeignete Näherung der Strukturen an die geforderte Kugelsymmetrie angewendet werden. Dazu wird zunächst das Volumen der beiden Dipole errechnet, deren Breite (50 nm), Höhe (30 nm) und Länge (beispielhaft  $L_{\rm f} = 240$  nm und  $L_{\rm s} = 90$  nm) bekannt sind. Das errechnete Volumen wird dann als Kugelvolumen betrachtet und daraus der entsprechende Kugelradius  $a_1$  und  $a_2$  bestimmt. Der Abstand  $r_0$  ergibt sich aus dem Abstand der Mittelpunkte von beiden Dipolen und liegt für dieses Beispiel bei 195 nm. Betrachtet wird hier die Kopplung der ersten Dipolmode l = 1 für beide Antennen. Daraus ergibt sich ein Kopplungskoeffizient von  $\kappa_{11} = 0,0071$ . Würden beide Dipole dieselbe Länge aufweisen (240 nm), läge dieser Wert bei etwa 0,012. Demnach kann eine Kopplung zwischen Energieniveaus von elektromagnetisch angeregten Nanopartikeln auch mit unterschiedlichen Größen stattfinden, jedoch fällt für das hier betrachtete System die Kopplung deutlich schwächer aus. Elementar ist hier jedoch insbesondere die Spaltgröße zwischen den Dipolantennen, deren Kehrwert die Kopplung, und somit die Aufspaltung der Energieniveaus maßgeblich beeinflusst.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen keine erkennbare Verschiebung der Energieniveaus bei einer Spaltgröße von 40 nm im direkten Vergleich zu den einzelnen Nanoantennen, während eine Spaltgröße von 30 nm eine Rotverschiebung von etwa durchschnittlich 10 meV aufweist (siehe Abb. 6.3). In der Literatur wurden Aufspaltungen von etwa 10 bis 15% beobachtet [107,109], während die hier vorliegenden Aufspaltungen nur bei etwa 1% liegen. Für größere fundamentale Antennen verringert sich zudem die Aufspaltung, was ebenfalls die schwächere Kopplung bei größeren Längendifferenzen bestätigt. Dennoch kann dieser Mechanismus der Rotverschiebung von doppelresonanten Strukturen gegenüber einzelnen Dipolen als Maßstab zur Kopplungseffizienz zwischen der fundamentalen und SHG-Antenne verwendet werden. Erfolgversprechend für die Effizienz der doppelresonanten Nanoantennen ist somit eine möglichst geringe Spaltgröße.



Abb. 6.3: Oben: Spektrale Position der plasmonischen Resonanzen von einzel- und doppelresonanten Strukturen auf Probe B. Unten: Energiedifferenz der beiden gemessenen Resonanzen. Rechts: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Modenaufspaltung, exemplarisch anhand der Antennenlänge von 230 nm.

# 6.4. Nichtlineare Charakterisierung

### 6.4.1. Aufbau

Der prinzipielle Aufbau, sowie die Vorgehensweise der Charakterisierung, ähneln hier der Vermessung der Dipolantennen aus Kapitel 5.3. Da die Resonanzwellenlängen der doppelresonanten Antennen hier deutlich größer sind als die der untersuchten Dipolantennen, liegen diese deutlich außerhalb des Spektrums des Titan-Saphir-Lasers. Daher wird zusätzlich noch ein optisch parametrischer Oszillator (kurz: OPO) verwendet, welcher die Laserfrequenz durch einen nichtlinearen Kristall konvertiert und auch Laserstrahlung im Bereich von 1000 bis 1600 nm erzeugen kann.

Das Laserlicht aus dem OPO ist im Allgemeinen linear polarisiert, wobei die Polarisationsrichtung mit einer  $\lambda/2$ -Platte rotiert werden kann. Ein polarisationsabhängiger Strahlteiler dient anschließend zum Justieren der Laserleistung, da jeweils ein gewünschter Anteil der Intensität durch den Strahlteiler abgelenkt und geblockt werden kann. Um eine Beschädigung der Strukturen auszuschließen, wird hier eine Laserleistung von etwa 50 mW eingestellt. Eine weitere  $\lambda/2$ -Platte wird anschließend verwendet, um eine zu den Nanoantennen parallele Polarisation des Laserlichts zu gewährleisten. Zusätzlich wird ein Langpass-Filter mit 1000 nm cut-off-Wellenlänge verwendet, um störende Signale, die von anderen Bauteilen generiert werden können, aus dem Signal zu entfernen. Die Fokussierung des Laserlichts erfolgt durch eine Linse mit 100 mm Brennweite durch die Rückseite der Probe, die einen Strahldurchmesser von etwa 50 µm ermöglicht. Insbesondere für Probe B ist eine Messung in Transmission möglich, wenn das Laserlicht rückseitig eingekoppelt wird, da das Silizium-Substrat nur für das infrarote Licht oberhalb von 1100 nm transparent [106] ist, jedoch nicht mehr für das SHG-Signal, das vom Zinkoxid oder den Nanoantennen generiert wird.

Das von den Proben generierte Signal wird mit einem 20x-Objektiv wieder parallelisiert. Ein Bandpass-Filter (350-700 nm) entfernt anschließend das für die Messung störende Laserlicht, bevor es zum Spektrometer weitergeleitet wird. Auch hier kann mit einem Klappspiegel der Strahlengang zu einer CCD-Kamera abgelenkt werden, um eine gezielte Anregung der Nanoantennenfelder zu gewährleisten.



Abb. 6.4: Schematische Darstellung zur Erläuterung des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung der doppelresonanten Nanoantennen

# 6.4.2. Ergebnisse

Die Wellenlänge des OPO wird für jedes vermessene Feld von 1300 bis 1600 nm in 10 nm-Schritten variiert und deckt somit einen Großteil des Spektrums der plasmonischen Resonanzen der fundamentalen Antennen ab. Es werden sämtliche Antennenfelder untersucht, deren Wellenlängen in diesem spektralen Bereich liegen. Insbesondere für den Fall, dass die Resonanzwellenlänge der kleineren Antenne mit dem frequenzverdoppelten Signal, das durch die Resonanz der fundamentalen Antenne erzeugt wird, übereinstimmt, wird hier eine Verstärkung des gemessenen SHG-Signals erwartet. Diese Bedingung erfüllt Probe A bei einer Länge von 280 nm für die fundamentale Antenne, bei welcher die Resonanzwellenlänge 1500 nm beträgt, und somit deren SHG-Wellenlänge mit den gewünschten 750 nm der kleinen Antenne übereinstimmt. Probe B erfüllt diese Bedingung bei  $L_{\rm f} = 240$  nm. Hier liegt die Wellenlänge der fundamentalen Antenne bei etwa 1400 nm, und die der SHG-Antenne bei dessen frequenzverdoppelter Wellenlänge von 700 nm.

Bei der Untersuchung von Probe A wird, ähnlich wie in Kapitel 5.3.4, bereits vom unbehandelten Substrat ein starkes nichtlineares Signal generiert. Ursache dafür sind die hohen nichtlinearen Tensoren des einkristallinen Zinkoxids, die bei  $\chi_{zzz}^{(2)} = 14,31 \text{ pm/V}$  und  $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} = 1,36 \text{ pm/V}$  liegen [22,55]. Da die Substratoberfläche senkrecht zur m-Achse des ZnO-Kristalls orientiert ist, kann durch das

einfallende Licht bei einer Polarisation senkrecht zur kristallografischen c-Achse die zzz-Komponente des nichtlinearen Tensors angeregt werden. Da die Antennen hier jedoch senkrecht zur c-Achse orientiert sind, wird beim Anregen der Nanoantennen zeitgleich nur die wesentlich geringere xxz-Komponente angeregt. Somit wird das SHG-Signal, das unabhängig von den Antennen vom Substrat generiert wird, beim resonanten Anregen der Nanoantennen auf ein Minimum reduziert. Da trotzdem ein nicht vernachlässigbarer Anteil des SHG-Signals vom Substrat generiert wird, muss auch für diese Probe das detektierte SHG-Signal von den Antennenfeldern auf die Intensität vom unbehandelten Substrat normiert werden. In Abb. 6.5 (a) ist die gemessene SHG-Intensität nach der Normierung in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Signals dargestellt. Die Antennenlänge beträgt hier 280 nm, sodass ein größtmöglicher Überlapp des generierten SHG-Signals mit der plasmonischen Resonanz der SHG-Antenne gewährleistet ist. Wider Erwarten ist das normierte SHG-Signal jedoch nicht verstärkt, sondern weist, ähnlich wie die Silber-Dipolantennen (vgl. Kapitel 5.3.4), ein Minimum an der Stelle im Spektrum auf, an der die plasmonische Resonanz erwartet wird.



Abb. 6.5: Gemessene SHG-Intensitäten der doppelresonanten Nanoantennenfelder von Probe A (links) mit einkristallinem Zinkoxid-Substrat, und Probe B (rechts) mit dünner Zinkoxid-Schicht für verschiedene Wellenlängen. Die Schwarze Linie stellt hier einen Lorentz-Fit der Messdaten dar.

Während für den Fall der einzelnen Dipole die normierte SHG-Intensität auf bis zu 0,1 abgesunken ist (siehe Abb. 5.9), fällt diese für den Fall der doppelresonanten Antennen mit knapp 0,01 deutlich geringer aus. Dieses Verhalten erscheint zunächst ungewöhnlich, da aufgrund der hier zusätzlich verwendeten SHG-Antenne eine gezieltere Reemission des SHG-Signals zum Detektor erwartet wird. Diese bewirkt stattdessen jedoch eine zusätzliche Unterdrückung des insgesamt detektierten Signals. Die Ursache dafür ist hier insbesondere die Absorption und Streuung des im Substrat generierten frequenzverdoppelten Signals durch die SHG-Antenne. Ohne diese würde das SHG-Signal vom Substrat ungehindert den Detektor erreichen, stattdessen wird jedoch durch die Umverteilung der elektrischen Feldvektoren eine starke Unterdrückung des Signals wahrgenommen. Dem entgegen wirkt jedoch die Reemission des lokal durch die fundamentale Antenne generierten SHG-Signals. Da dieser Effekt jedoch nur an der Oberfläche des Zinkoxid-Substrates stattfindet, ist das somit generierte Signal zu schwach, um die Absorption und Streuung des Substrat-SHGs zu kompensieren.

Um den kristallografischen Beitrag des Zinkoxids zum insgesamt detektierten SHG-Signal zu reduzieren, wird diese Messung an Probe B wiederholt, bei der nur eine dünne Zinkoxid-Schicht auf dem Silizium-Substrat vorliegt. Das Zinkoxid ist dabei in Richtung der [0001]-Achse (c-Achse) orientiert, wobei einzelne Kristalldomänen um die c-Achse rotiert sind. Durch senkrechten Lichteinfall ist es hier nicht möglich, ein nichtlineares Signal zu erzeugen, da diese Geometrie lediglich das Anregen von Suszeptibilität-Komponenten des nichtlinearen Tensors ohne z-Index zulässt, die allesamt gleich Null sind [22,90]. Zusätzlich ist zu beachten, dass die  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten geringfügig von den Werten aus Zinkoxid-Festkörpern abweichen. Für dünne Schichten gilt dabei bei  $\chi^{(2)}_{zzz} = 13,6 \text{ pm/V}$  und  $\chi^{(2)}_{xxz} = 3,6 \text{ pm/V}$ . Des Weiteren wird ein Großteil des frequenzverdoppelten Signals an Korngrenzen und Oberflächen generiert, sodass sich die herstellungsbedingt körnige Oberfläche des verwendeten Materials begünstigend auf das detektierte SHG-Signal auswirken kann [22].

Resonantes Anregen der Nanoantennen ermöglicht bei Probe B aufgrund der Umverteilung der elektrischen Feldvektoren das Anregen von  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten, die unter senkrechtem Lichteinfall nicht erreicht werden können. Insgesamt zeigen die untersuchten Antennenfelder ein deutliches frequenzverdoppeltes Signal, dessen Maximum bei der jeweils halben Resonanzwellenlänge der fundamentalen Antenne liegt (Abb. 6.5 (b)).

Ebenfalls begünstigend zum Beitrag des SHG-Signals wirkt sich hier aus, dass die hohen Feldstärken direkt an der Grenzfläche des Zinkoxids vorliegen, welche einen stärkeres SHG-Signal liefern kann als ein vergleichbar starkes elektrisches Feld im Volumenkristall [22]. Des Weiteren kann die Silizium-Oberfläche als Reflektor für das nichtlineare Signal fungieren. Mit Hilfe der Fresnel'schen Formeln lässt sich die Reflektivität an der Zinkoxid-Silizium-Grenzfläche für senkrechten Lichteinfall ermitteln:

$$R = \left(\frac{n_{\rm Si} - n_{\rm Zn0}}{n_{\rm Si} + n_{\rm Zn0}}\right)^2 \tag{6.2}$$

Der Brechungsindex von Zinkoxid beträgt bei der SHG-Wellenlänge von etwa 700 nm  $n_{\text{ZnO}} = 1,9655$ , für Silizium liegt dieser Wert bei  $n_{\text{Si}} = 3,7348 - 0,0091i$  [78,110]. Daraus

ergibt sich eine Reflektivität von etwa 9,6%, was ebenfalls eine geringe Verstärkung des nichtlinearen Signals bewirkt. Sämtliches lokal generiertes, sowie das an der Grenzfläche reflektierte SHG-Signal wird durch die SHG-Antenne absorbiert und ins Fernfeld reemittiert, sodass für diese Struktur eine optimale Licht-Materie-Wechselwirkung gewährleistet ist.



Abb. 6.6: Direkter Vergleich der SHG-Intensitäten von einzelnen Dipolantennen und doppelresonanten Nanoantennen. Die Intensität des SHG-Signals wird durch die Resonanz der zweiten Nanoantenne bei 700 nm näherungsweise verdoppelt. Die durchgezogene Linie zeigt den zugehörigen Lorentz-Fit.

Der tatsächliche Einfluss der SHG-Antenne kann in Abb. 6.6 direkt beobachtet werden. Hier sind die Resultate einer wellenlängenabhängigen Messung von Dipolantennen im Vergleich zur doppelresonanten Struktur zu sehen. Für diesen Fall liegt die Resonanz der fundamentalen Antenne bei etwa 1400 nm, während die SHG-Antenne eine Resonanz von 700 nm aufweist. Somit ist die Grundbedingung für eine effiziente Funktion der Struktur gegeben. Die Intensität des SHG-Signals ist für die doppelresonante Antenne näherungsweise doppelt so hoch wie für die einzelne Dipolantenne, sodass für diesen Fall tatsächlich eine effizientere Auskopplung des SHG-Signals gewährleistet wird. Die Verstärkung des SHG-Signals stimmt quantitativ mit den Beobachtungen von Thyagarajan et al. [101] überein. Da durch senkrechten Lichteinfall das c-Achsenorientierte Zinkoxid kein SHG generieren kann, ist dies nur mit Hilfe der resonanten Anregung eines Oberflächenplasmons in der fundamentalen Antenne möglich. Die daraus folgende Umverteilung des elektrischen Feldes liefert dabei Feldkomponenten in sämtliche Raumrichtungen (x, y, z) im Nahfeld. Diese Komponenten ermöglichen erst die Erzeugung von SHG, insbesondere da nun eine Kopplung an die  $\chi^{(2)}_{zzz}$ -Komponente möglich ist, welche den größten Beitrag zum detektierten SHG-Signal leistet. Diese kann lediglich von der z-Komponente des elektrischen Feldes angeregt werden, welche parallel zur c-Achse des Zinkoxids, und somit auch parallel zum K-Vektor des einfallenden Laserlichts orientiert ist. Die Umverteilung des k-Vektors bewirkt hier selbst bei einzelnen Dipolantennen ein detektierbares SHG-Signal vom Zinkoxid. Die Reemission ins Fernfeld wird durch das Hinzufügen der kleineren SHG- Antenne deutlich verstärkt, da diese durch das generierte SHG-Signal resonant angeregt wird. Insgesamt ergibt sich hier eine Konversionseffizienz in der Größenordnung von  $10^{-14}$ . Das durch das Oberflächenplasmon der SHG-Antenne erzeugte elektrische Feld lässt sich im Fernfeld detektieren, und übertrifft hier deutlich die SHG-Intensität der einfachen Dipolantenne.

## 6.4.3. Ursache des SHG-Signals

In Kapitel 5.3.2 wurde bereits dargelegt, dass Dipolantennen trotz ihrer Inversionssymmetrie, die im Allgemeinen keine Frequenzverdopplung zulässt, dennoch ein deutliches SHG-Signal erzeugen können. In diesem Fall stammte das SHG-Signal ausschließlich aus dem Metall, da das dort verwendete SiO<sub>2</sub>-Substrat keine nichtlinearen Tensorkomponenten aufwies. Die Ursache dafür waren hauptsächlich herstellungsbedingte Rauigkeiten auf der Metalloberfläche, die einen geringen Symmetriebruch der Struktur liefern und damit auch die Generierung von frequenzverdoppeltem Signal ermöglichen. Dennoch ist dieser Effekt verhältnismäßig gering, da die elektrischen Feldstärken außerhalb der Nanoantennen, insbesondere in der Nähe der Antennenspitzen erheblich größer sind (Faktor 10), somit würde im Fall der hier betrachteten Probe der Hauptanteil des SHG-Signals aus dem Substrat generiert werden

Um diese Resultate zu bestätigen, wurden dreidimensionale FIT-Berechnungen der doppelresonanten Struktur auf Zinkoxid durchgeführt. Die Anregung erfolgt hier durch eine ebene Welle mit senkrechtem Einfall von oben, wobei das elektrische Feld linear, parallel zur Antenne polarisiert ist (y-Richtung). Der Brechungsindex von Zinkoxid wurde hier als konstant bei  $n_{ZnO} = 1,8$  festgelegt, während das Antennenmaterial dispersiv gemäß dem Modell von Gold nach Johnson und Christy [37] angenommen wurde. Die Länge der fundamentalen Antenne liegt bei  $L_f = 240$  nm, während die Größe der SHG-Antenne auf  $L_S = 90$  nm festgelegt ist. Die plasmonischen Resonanzen liegen für diesen Fall bei etwa 1400 nm und 700 nm, sodass die Bedingung für eine effiziente doppelresonante Nanoantenne gegeben ist. Abb. 6.7 sind die elektrischen Feldverteilungen für die jeweiligen resonanten Anregungen visualisiert.



Abb. 6.7: Berechnete elektrische Feldstärken für resonantes Anregen beider Antennenstrukturen.

Hier ist deutlich erkennbar, dass sich beide Dipole separat durch die verschiedenen Wellenlängen anregen lassen. Für beide Wellenlängen ist eine deutliche Erhöhung des elektrischen Feldes um die jeweilige Nanoantenne erkennbar und für beide Fälle liegt ein stark lokalisiertes elektrisches Feld im Spalt zwischen den beiden Dipolen vor. Zum Vergleich ist zusätzlich die Feldverteilung einer einzelnen Dipolantenne dargestellt, die insgesamt eine ähnliche Charakteristik aufweist wie die fundamentale Nanoantenne bei 1400 nm. Für beide Fälle ist auch erkennbar, dass ein Teil des elektrischen Feldes in das Zinkoxid-Substrat eindringt und somit zum Generieren des nichtlinearen Signals beiträgt. Elementar hierfür ist auch die Ausrichtung des lokalen elektrischen Feldes, da bei c-Achsenorientiertem Zinkoxid keine Frequenzverdopplung möglich ist, wenn das elektrische Feld parallel zur Substratebene verläuft.



Abb. 6.8: Berechnete elektrische Feldstärken (Farbskala) mitsamt Vektorfeld bei resonanter Anregung der fundamentalen Antenne. Links: Übersichtsbild der doppelresonanten Struktur in der y-z-Ebene. Rechts: Vergrößerung des Spalts zwischen den beiden Nanoantennen.

Abb. 6.8 zeigt die elektrische Feldverteilung mitsamt zugehöriger Ausrichtung in der Schnittebene Anregung der fundamentalen Dipolantenne bei resonanter  $(\lambda_{ex} = 1400 \text{ nm})$ . Neben dem charakteristischen Dipolfeld, das sich um die Antenne bildet, sind besonders hohe elektrische Feldstärken im Spalt zwischen der fundamentalen und der SHG-Antenne zu sehen. Ein großer Anteil des Feldes umfasst dabei lediglich Luft, welche keinen Beitrag zum SHG-Signal liefert. Unterhalb der Antennen im Substrat liegen jedoch ebenfalls hohe elektrische Feldstärken vor. Dabei ist insbesondere zu beachten, dass der Vektor des elektrischen Feldes eine hohe z-Komponente aufweist, und somit auch die  $\chi^{(2)}_{zzz}$ -Tensorkomponente anregen kann, welche den größten Beitrag zum gemessenen SHG-Signal leistet. Das daraus resultierende frequenzverdoppelte elektrische Feld behält dabei seine Ausrichtung bei, und besitzt ebenfalls eine große z-Komponente. Diese

kann jedoch ohne Weiteres nicht in das Fernfeld auskoppeln, sodass hier die zweite Antenne (SHG-Antenne) benötigt wird, um mit dem lokalen elektrischen Feld zu interagieren. Durch resonantes Anregen der SHG-Antenne erfolgt eine Umverteilung des lokalen elektrischen Feldes, sodass ein effizienteres Auskoppeln in das Fernfeld ermöglicht wird.

Um die Intensität der SHG-Signale von einfachen Dipolantennen und doppelresonanten Antennen besser vergleichen zu können, ist in Abb. 6.9 das Verhältnis der beiden Intensitäten für jede gegebene Antennenlänge dargestellt. Das Verhältnis erreicht das Maximum bei einer Länge von  $L_f = 240$  nm, da hier die Bedingung für die Doppelresonanz bei  $\omega$  und  $2\omega$  erfüllt ist und beide Dipole der Struktur ideal miteinander koppeln. Beim Auftragen der Extinktionsspektren von fundamentaler und SHG-Antenne liegt für diesen Fall ein starker Überlapp der beiden Spektren vor, sofern die Frequenz der fundamentalen Resonanz verdoppelt wird (siehe Einsatz in Abb. 6.9). Wird die Länge der fundamentalen Antenne variiert, ändert sich auch deren Resonanzfrequenz, sodass kein optimaler Überlapp der beiden Extinktionsspektren mehr gegeben ist. Die daraus resultierende schwächere Kopplung der beiden Antennen äußert sich dabei in einem schwächeren SHG-Verhältnis, da hier die SHG-Antenne nicht mehr resonant vom frequenzverdoppelten Signal angeregt werden kann. Im Extremfall weicht die Intensität des SHG-Signals nur noch geringfügig von dem der einfachen Dipolantenne ab ( $L_f = 300$  nm).



Abb. 6.9: (a) Gemessenes Verhältnis der SHG-Intensität zwischen einzelnen Dipolantennen und doppelresonanten Antennen für verschiedene Längen der fundamentalen Antenne L<sub>f</sub>. Bei Variation der Resonanz der fundamentalen Antenne verringert sich der Überlapp des frequenzverdoppelten Signals mit der Resonanz der SHG-Antenne. (b) Errechnete SHG-Intensität der jeweiligen doppelresonanten Struktur. Die Einsätze zeigen den spektralen Überlapp der Extinktionsspektren zwischen fundamentaler und SHG-Antenne an den jeweiligen Punkten.

#### 6.4.4. Vergleich mit theoretischen Resultaten

Um die gemessenen Daten zu verifizieren, wurden Berechnungen mittels Finiter Elemente-Methode (FEM) aus der kommerziell erhältlichen Software COMSOL durchgeführt. Mit Hilfe der von O'Brien et al. [111] entwickelten Methode kann das nichtlineare optische Verhalten von Metamaterialien quantitativ vorausgesagt werden. Die doppelresonante Antenne wird nach dem dispersiven Modell für Gold von Rakic et al. [112] vorgegeben, während für das Zinkoxid der Wert aus der ellipsometrischen Messung der realen Probe übernommen wird ( $n_{ZnO} = 1,8$ , siehe Kapitel 6.2). Anschließend werden zwei separate Rechnungen durchgeführt, bei der die Struktur durch eine ebene Welle mit der fundamentalen Frequenz  $\omega$ , sowie für die zweite Harmonische 2 $\omega$  angeregt wird. Die Bestimmung der SHG-Intensität ergibt sich aus dem Überlappintegral der beiden elektrischen Felder  $E(\omega)$  und  $E(2\omega)$  über die Oberfläche der Goldstruktur, sowie über das Volumen der Zinkoxid-Schicht:

$$E_{\rm SHG} \propto \int_{\rm Au} \vec{E} (2\omega) [\chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)] d^2 r$$
  
+ 
$$\int_{\rm ZnO} \vec{E} (2\omega) [\chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)] d^3 r$$
 (6.3)

Die Wechselwirkung des nichtlinearen Tensors  $\chi^{(2)}$  von Zinkoxid mit den elektrischen Feldern ist dabei wie folgt gegeben:

$$\chi^{(2)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) = \begin{pmatrix} 2\chi_{xxz}E_{x}E_{z} \\ 2\chi_{xxz}E_{y}E_{z} \\ 2\chi_{zxx}(E_{x}^{2} + E_{y}^{2}) + \chi_{zzz}E_{z}^{2} \end{pmatrix}$$
(6.4)

Hier ist  $\chi^{(2)}$  die lokale nichtlineare Suszeptibilität von Zinkoxid mit den entsprechenden Tensorkomponenten  $\chi_{xxz} = \chi_{zxx} = 3,6 \text{ pm/V}$  und  $\chi_{zzz} = 13,6 \text{ pm/V}$  [22].

In Abb. 6.10 sind die berechneten SHG-Intensitäten aus dem Volumenintegral des Zinkoxids (a) und dem Oberflächenintegral der Goldstruktur (b) grafisch dargestellt. Auffällig ist, dass der Beitrag der Goldstruktur verhältnismäßig gering ist (ungefähr um den Faktor 10<sup>4</sup> schwächer). Die Ursache dafür ist zum einen die deutlich größere nichtlineare Suszeptibilität von Zinkoxid, zum anderen die erheblich geringere elektrische Feldstärke innerhalb der Nanoantennen (vgl. Abb. 6.8). Somit kann der Beitrag der Nanoantennen zum detektierten nichtlinearen Signal vernachlässigt werden, sodass für die gegebene Struktur lediglich der Beitrag der Zinkoxid-Schicht betrachtet werden muss:

$$I_{\rm SHG} \propto \left\{ \int_{\rm ZnO} \vec{E}(2\omega) [\chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)] d^3 r \right\}^2$$
(6.5)

Das quantitative Verhalten der berechneten SHG-Intensitäten stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Intensität ist auch hier stark von der Länge der fundamentalen Antenne abhängig, sodass hier ein Maximum bei einer Länge von  $L_{\rm f} = 260$  nm erreicht wird. In Abb. 6.9 (b) ist der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der Antennenlänge im direkten Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen dargestellt. Insbesondere zeigen sowohl theoretische als auch experimentelle Werte ein eindeutiges Maximum beim Übereinstimmen der Resonanz der SHG-Antenne mit der frequenzverdoppelten fundamentalen Resonanz ( $L_{\rm f} = 240$  nm im Experiment,  $L_{\rm f} = 260$  nm in der Theorie). Eine Abweichung von diesen Werten resultiert auch hier in einem schwächeren Überlapp beider Resonanzen und führt zu den abfallenden Flanken im Diagramm.



Abb. 6.10: Berechnete SHG-Intensität aus dem Volumen der Zinkoxid-Schicht (a) und der Oberfläche der Gold-Nanoantennen (b) für verschiedene Längen der fundamentalen Antennen  $L_{\rm f}$ .

Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment kann insbesondere durch die stark idealisierte Struktur verursacht werden, die für die Rechnung angenommen wurde, sodass hier Rauigkeiten in der Gold-Oberfläche oder im Zinkoxid nicht berücksichtigt werden konnten. Dennoch stimmt der quantitative Verlauf mit den Messergebnissen überein, sodass für beide Fälle insgesamt eine deutliche Verstärkung des detektierbaren SHG-Signals vorliegt.

# 6.5. Zusammenfassung

Mit Hilfe von plasmonischen Nanoantennen wurde erfolgreich eine Verstärkung des frequenzverdoppelten Signals von Zinkoxid demonstriert. Hierfür wurden die nichtlinearen Eigenschaften von Nanoantennen mit zwei separaten Resonanzen auf einkristallinem Zinkoxid-Substraten, sowie auf dünnen Zinkoxid-Schichten untersucht. Die Struktur bestand dabei aus zwei einzelnen Gold-Dipolen, die durch einen schmalen Spalt voneinander getrennt sind. Durch Variation der Länge einer Antenne können die einzelnen plasmonischen Resonanzen der Struktur derart abgestimmt werden, dass diese bei  $\omega$  und  $2\omega$  liegen. Des Weiteren wurden wellenlängenabhängige nichtlineare Messungen an den Strukturen durchgeführt, bei denen die Intensität des SHG-Signals in Abhängigkeit von der fundamentalen Wellenlänge betrachtet wurde. Das Resultat hängt dabei stark von dem gewählten Substrat ab. Bei Verwendung eines einkristallinen Zinkoxid-Substrates wird das detektierte SHG-Signal beim resonanten Anregen der Nanoantennen abgeschwächt, da die kleinere Dipolantenne das aus dem Substratvolumen generierte SHG absorbiert. Wird hingegen eine dünne Zinkoxid-Schicht als Substrat verwendet, ist bei resonanter Anregung der fundamentalen Antenne eine deutliche Verstärkung des SHG-Signals beobachtbar. Für diesen Fall ist der Beitrag des Substrates zum detektierten Signal vernachlässigbar, sodass die starken elektrischen Nahfelder, die durch die Anregung der Oberflächenplasmonen erzeugt werden, einen deutlich größeren Beitrag zum SHG liefern. Dieser Prozess kann durch Abstimmen der beiden Resonanzen auf  $\omega$  und  $2\omega$ maximiert werden, da die kleinere Antenne eine effizientere Reemission des frequenzverdoppelten Lichts vom Zinkoxid ins Fernfeld ermöglicht. Doppelresonante Nanoantennen bieten somit eine Option, das Potential der Frequenzkonversion von Zinkoxid weiter auszuschöpfen und ermöglichen die Entwicklung von effizienteren Bauelementen auf Basis von Zinkoxid für nichtlineare optische Anwendungsbereiche.

# 7. Photonisch-plasmonische Hybridstrukturen

Im Vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass durch den Einfluss von plasmonischen Nanoantennen die nichtlineare optische Wechselwirkung des Substrates gesteigert werden kann. Dabei wurde die lokal erhöhte Feldintensität bei resonanter Anregung von Oberflächenplasmonen verwendet, um eine effizientere Ein- und Auskopplung von Licht in dünne Zinkoxid-Schichten zu ermöglichen. Das nachfolgende Kapitel thematisiert die Kombination von plasmonischen Dipolantennen mit photonischen Mikrodiskresonatoren, um sowohl die Einkopplung von Licht aus dem Fernfeld in den Resonator, als auch die Frequenzkonversion innerhalb der Zinkoxidschicht zu verstärken.

Im Rahmen der integrierten Optik, sowie der Quanteninformationstechnologie, spielen photonische Resonatoren eine zentrale Rolle [113]. Aufgrund ihrer hohen Gütefaktoren bieten insbesondere Mikrodiskresonatoren ein immenses Potential für den Einsatz in Nanolasern als extrem kompakte und kohärente Emissionsquellen. Speziell durch den Einsatz von Zinkoxid in Resonatoren sind auch scharfe Emissionslinien im UV-Bereich möglich [30–32,49]. Aufgrund der enorm großen Bandlücke von etwa 3,37 eV [53] sind jedoch für eine optische Anregung Gaslaser mit UV-Emissionslinien notwendig, die im Allgemeinen kostspielig und ineffizient sind. Eine Alternative zur linearen optischen Anregung ist die sogenannte Drei-Photonen-Absorption, bei der eine Überbandanregung des optisch aktiven Mediums durch die simultane Absorption dreier Photonen bzw. durch THG erfolgt. Dies erlaubt auch den Einsatz von Anregungspulsen im nahen Infrarotbereich, für den auch deutlich günstigere und effektivere halbleiterbasierte Laser verfügbar sind [34].

Teile der nachfolgenden Resultate wurden in [114] veröffentlicht.

# 7.1. Herstellung

Die Herstellung der Strukturen erfolgte auf einem einseitig polierten, einkristallinen Silizium-Substrat mit (111)-Oberfläche. Nach dem Entfernen des Schutzlacks ist ein weiterer Reinigungsprozess notwendig, um eine möglichst partikelfreie und glatte Oberfläche für die weitere Prozessierung zu gewährleisten. Dazu wird das Substrat mit Hilfe eines Röhrenofens auf 1100°C aufgeheizt, während durch die luftdicht abgeschlossene Röhre ein kontinuierlicher Sauerstofffluss geleitet wird. Der Sauerstoff reagiert bei der hohen Temperatur mit der Oberfläche des Substrates und diffundiert allmählich in das Volumen des Silizium-Kristalls zu SiO<sub>2</sub>. Insgesamt wird für den Reinigungsprozess eine 50 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht benötigt, welche bei der gegebenen Temperatur nach bereits 17 Minuten erreicht ist. Diese Schicht wird anschließend durch verdünnte Flusssäure wieder vollständig entfernt, sodass die Siliziumoberfläche wieder freiliegt. Durch diese Methode werden sämtliche Partikel und Verunreinigungen auf der Oberfläche entfernt, sodass im Anschluss eine hochreine Silizium-Oberfläche vorliegt, die für die weitere Herstellung benötigt wird.



Abb. 7.1: (a) Schematische Darstellung zur Erläuterung des Herstellungsprozesses von Nanoantennen auf photonischen Mikrodisk-Resonatoren. (b) Elektronenmikroskopische Abbildung einer Mikrodisk mit insgesamt 10 Nanoantennen

Für die Herstellung der Disk werden weiterhin 150 nm SiO<sub>2</sub> benötigt, die abermals durch thermische Oxidation bei 1100°C realisiert werden. Die daraus resultierende glatte SiO<sub>2</sub>-Schicht bietet nun die Grundlage für das anschließende Beschichten mit Zinkoxid mittels Molekularstrahlepitaxie. Die Bedingungen für ein epitaktisches Wachstum von Zinkoxid ist aufgrund der amorphen Kristallstruktur von SiO<sub>2</sub> nicht gegeben, jedoch wächst Zinkoxid hier in kleineren Kristalldomänen, die bevorzugt in Richtung der kristallografischen c-Achse orientiert sind. Da bei der üblichen Wachstumstemperatur von 600°C keine ideale Haftung von Zinkoxid auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche gegeben ist, muss zunächst bei einer Temperatur von 200°C eine 25 nm dicke ZnO-Pufferschicht aufgewachsen werden, bevor das anschließende Wachstum weiterer 25 nm bei 600°C erfolgen kann. Insgesamt werden somit etwa 50 nm Zinkoxid auf der SiO<sub>2</sub>-Schicht aufgewachsen.

Nach dem MBE-Prozess werden zwei separate Elektronenstrahllithografieprozesse benötigt, um die gewünschte Hybridstruktur herzustellen (Abb. 7.1 (a)). Im ersten Lithografie-Schritt wird ein Positivlack (PMMA 950K) verwendet, der mittels Rotationsbeschichtung auf die Probe aufgetragen wird. Nach dem Aushärten des Lacks auf einer Heizplatte bei 90 °C werden durch Elektronenstrahllithografie verschiedene Reihen von Dipolantennen mit verschiedenen Längen (100 – 200 nm) im Lack strukturiert. Zudem werden neben den Antennen Markierungen in den Lack geschrieben, die später für den zweiten Lithografie-Schritt zur Orientierung verwendet werden. Durch Entwickeln des Lacks löst sich dieser an den Stellen, die mit Elektronen bestrahlt wurde. Anschließend wird die Probe mittels Elektronenstrahlverdampfer zuerst mit 1 nm Chrom und anschließend mit 30 nm Gold beschichtet. Das Chrom wird hier lediglich zur besseren Haftung des Goldes auf dem Substrat benötigt und wird aufgrund der geringen Schichtdicke für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt. Der erste Herstellungsschritt wird durch einen Lift-off Prozess abgeschlossen, bei dem der verbleibende Lack mitsamt dem darüberliegenden Metall in einem Acetonbad gelöst wird, sodass lediglich die strukturierten Nanoantennen und Markierungen auf der Probe verbleiben.

Für den zweiten Lithografie-Schritt wird ein Negativlack verwendet (ma-N 1405). Dieser hat im Gegensatz zum Positivlack die Eigenschaft, dass nach dem Entwickeln die Bereiche, die mit Elektronen bestrahlt wurden, weiterhin mit Lack beschichtet sind, während der unbehandelte Lack vollständig entfernt wird. Mit Hilfe der zuvor strukturierten Markierungen können die Positionen der Nanoantennen mit hoher Präzision lokalisiert werden und die Mikrodisk-Strukturen direkt über den Nanoantennen geschrieben werden. Das anschließende Entwickeln des belichteten Lacks hinterlässt dabei die kreisförmigen Lackstrukturen, die vollständig die Dipolantennen aus dem ersten Prozessschritt überdecken. Die Herstellung der Disk erfolgt nun durch mehrschrittiges reaktives Ionenätzen. Zum Ätzen der ZnO und SiO<sub>2</sub>-Schichten werden jeweils stark anisotrope Ätzprozesse verwendet, um möglichst gerade und senkrechte Kanten am Rand der Disk zu erhalten. Um hohe Gütefaktoren des Disk-Resonators zu gewährleisten, wird ein möglichst schmaler Steg benötigt, der die freischwebende SiO<sub>2</sub>/ZnO-Membran trägt. Dies wird durch ein SF<sub>6</sub>-Plasma realisiert, welches ein stark isotropes Ätzprofil aufweist und die Membran fast vollständig unterätzt. Abschließend werden die verbleibenden Lackreste durch ein Sauerstoffplasma entfernt, welches die Beschaffenheit der Mikrodisk-Struktur nicht weiter beeinflusst. Die verwendeten Parameter zum reaktiven Ionenätzen sind in Tab. 7.1 aufgeführt. Durch diesen Herstellungsprozess können Mikrodisk-Resonatoren auch in großen Stückzahlen auf einem einzigen Substrat mit nur geringer Ausfallquote (weniger als 1% für die beschriebene Probe) realisiert werden.

Material	Gase	RF-Power	ICP-Power	Druck	Dauer	Ätzrate
	(Fluss in sccm)	(W)	(W)	(mTorr)	(min:s)	(nm/min)
ZnO	H <sub>2</sub> (2,9), Ar(0,5), CH <sub>4</sub> (9,5)	25	250	7,5	08:06	7,4
SiO <sub>2</sub>	CHF₃(20), Ar(20)	25	0	30	21:00	8
Si	SF6(7,8)	20	220	30	1:00	1500
Lack	02(50)	6	200	50	15:00	-

Tab. 7.1: Parameter zum reaktiven Ionenätzen für die verschiedenen Schichten der Mikrodisk

Die verschiedenen hergestellten Hybridstrukturen unterscheiden sich dabei sowohl in der Anzahl der Antennen, als auch in der Antennenlänge. Der Disk-Durchmesser beträgt für alle Strukturen 8 µm. Hergestellt wurden Disks mit 1, 2, 6 und 10 einzelnen Nanoantennen, deren Länge in 20 nm-Schritten von 100 bis 200 nm variiert. Die Ausrichtung der Dipolantennen erfolgt jeweils radial zur Disk, um eine Kopplung des elektrischen Feldes der WGM innerhalb der Disk zu gewährleisten. Des Weiteren wurden auch Disks ohne Nanoantennen realisiert, die später als Referenz betrachtet werden können. Im nachfolgenden Kapitel werden die verschiedenen Disks hinsichtlich ihrer linearen optischen Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen. Abb. 7.2 zeigt das finale Layout der hergestellten Probe mit den verschiedenen Disk-Typen.



Abb. 7.2: Elektronenmikroskopische Abbildung des Probenlayouts

# 7.2. Lineare optische Eigenschaften

Zunächst werden die grundlegenden optischen Eigenschaften der Mikrodisk-Resonatoren mit Hilfe von Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht. Dazu wird der in Kapitel 3.1.1 beschriebene Messaufbau verwendet. Die Anregung erfolgte hier durch den He:Cd-Laser (325 nm) mit einer Anregungsleistung von etwa 10 mW.

# 7.2.1. Photolumineszenz von Zinkoxid

Da Zinkoxid auf der Probe das einzige optisch aktive Medium innerhalb des betrachteten spektralen Bereiches ist, kann kein Photolumineszenz-Signal im sichtbaren Spektralbereich vom Substrat zwischen den Strukturen detektiert werden. Wird hingegen eine der Mikrodisk-Strukturen vom Laser erfasst, kann die optische Anregung der ZinkoxidSchicht oberhalb der energetischen Bandlücke erfolgen, sodass eine strahlende Rekombination der Exzitonen stattfinden kann. Daraus resultiert ein intensives Photolumineszenz-Spektrum, welches für diese Probe lediglich auf den einzelnen Disks beobachtet werden kann.

Die Bandlücke von Zinkoxid liegt bei Raumtemperatur bei etwa 3,37 eV [24]. Nach der Überbandanregung sind mehrere Arten der Rekombination der Exzitonen möglich. Zum einen kann die Rekombination direkt in der Nähe der Bandlücke erfolgen (engl.: "near band edge emission", kurz: NBE). Dies resultiert in dem Spektrum in Abb. 7.3 in einer ansteigenden Flanke der Intensität ab etwa 3,5 eV. Des Weiteren ist im Spektrum ein Maximum bei etwa 3,2 eV erkennbar. Dieses entsteht durch das Zusammenwirken von Donator-Akzeptor-Paaren (DAP), sowie der Wechselwirkung der Exzitonen mit Phononen, welche bei Raumtemperatur zu einem breiten Maximum zusammenlaufen [115]. In Abb. 7.3 wird dies zusammenfassend mit "DAP" gekennzeichnet. Des Weiteren wird dieser Intensitätsverlauf von einem weiteren Maximum bei etwa 3,1 eV überlagert, welcher aus den Korngrenzen des Zinkoxids resultiert (engl.: "grain boundary emmission", kurz: GBE). Insbesondere, da aufgrund der amorphen Kristallstruktur von SiO<sub>2</sub> kein epitaktisches Wachstum von Zinkoxid möglich ist, kommt es zur Bildung vieler einzelner Körner, die zur Emission der GBE beitragen.



Abb. 7.3: Photolumineszenz-Spektrum von Zinkoxid, das auf SiO<sub>2</sub> mittels MBE aufgewachsen wurde. Farbige Kurven zeigen einzelne angefittete Gauss-Kurven an, aus denen sich das gemessene Spektrum zusammensetzt.

Insgesamt tragen die drei oben genannten Effekte zu einer breiten und intensiven Emissionslinie bei. In Abb. 7.3 sind diese als einzelne Gauss-Kurven im Spektrum dargestellt, deren additive Überlagerung das gemessene Spektrum reproduziert.

Zusätzlich ist im Spektrum eine breite Photolumineszenzbande im Bereich von 1,9 bis 2,5 eV zu erkennen, welche durch tiefe Störstellen im Material verursacht werden (engl.: "deep level emission", kurz: DLE). Die Ursache dieser Störstellen kann auf Fehlstellen von sowohl Sauerstoff, als auch von Zink zurückgeführt werden [29]. Die relativ hohe Intensität der Defektlumineszenzbande weist auf ein defektreiches MBE-Wachstum auf dem amorphen SiO<sub>2</sub> hin, sodass hier eine einkristalline Zinkoxid-Schicht ausgeschlossen werden kann. Die DLE-Lumineszenzbande ist hier jedoch essentiell für die Detektion der photonischen Moden innerhalb der Mikrodisk, da in diesem spektralen Bereich die Ausbildung photonischer Moden erwartet wird [34,49].

#### 7.2.2. Charakterisierung der Mikrodisks

Wird die Disk in ihrem Zentrum mit dem Laser angeregt, ergibt sich das bekannte Emissionsspektrum von der aufgewachsenen Zinkoxidschicht, wie in Abb. 7.3 dargestellt. Mit Hilfe der im Aufbau integrierten x-y-Versteller kann die Position des Lasers auf der Probe präzise ausgerichtet werden. Erfolgt nun eine optische Anregung nah am Rand der Disk, wird die Defektlumineszenzbande des Spektrums mit vielen einzelnen, schmalen Emissionslinien überlagert. Diese stammen aus den Flüstergaleriemoden des Disk-Resonators, und können der radialen Quantenzahl N=1 zugeordnet werden [49,116]. Aufgrund von Streuungen an geringen Oberflächenrauigkeiten sowie durch evaneszente Felder kann das vom Resonator geführte Licht teilweise durch die Oberfläche der Disk ausgekoppelt und detektiert werden. Die detektierte Intensität der Moden kann zudem noch weiter verstärkt werden, indem die Anregung und Detektion über einen flachen Winkel erfolgt. Bei dem in Abb. 7.4 dargestellten Emissionsspektrum wurde die untersuchte Probe um 75° verkippt, sodass die Anregung und Detektion hauptsächlich durch die Seitenflächen der Disk erfolgte. Bei dieser Einstellung lassen sich die Moden wesentlich effizienter detektieren, da das im Resonator umlaufende Licht vorzugsweise durch die Seitenflächen auskoppelt. Die Detektion erfolgte dabei mit dem 150 l/mm-Beugungsgitter im Spektrometer, mit dem zunächst das vollständige Spektrum in einer groben Auflösung aufgezeichnet wird.



Abb. 7.4: Photolumineszenz-Spektrum mit Flüstergaleriemoden einer Mikrodisk unter 75° Detektions-winkel. Der Einsatz in dem Bild zeigt einen höher aufgelösten Ausschnitt mit einzelnen Moden und einem zugehörigen Gütefaktor.

Scharfe photonische Moden treten dabei insbesondere im Bereich von 1,8 bis 2,5 eV auf. Für die Qualität der Mikrodisk ist eine hohe Lumineszenz in diesem spektralen Bereich nachteilig, da somit auch Absorptionen von Licht stattfinden kann, was im Allgemeinen zu einer Verminderung der Resonatorgüte führt [56,57]. Jedoch wäre eine Detektion photonischer Moden durch Photolumineszenz-Spektroskopie ohne die Defektlumineszenz nicht möglich, da ansonsten keine Lichtausbreitung im Frequenzbereich der Moden stattfinden kann.

Die Positionen der photonischen Moden sind im Resonator auf einer Frequenz- bzw. Energieskala äquidistant voneinander, somit kann eine Zuordnung der azimutalen Quantenzahl N durch einen linearen Fit der spektralen Modenposition über einen beliebigen ganzzahligen Laufindex erfolgen. Der Startwert des Laufindexes wird dabei soweit angepasst, dass die Regressionsgerade einen y-Achsenabschnitt bei Null aufweist. Somit kann jeder Modenenergie ein Laufindex zugeordnet werden, welcher der azimutalen Quantenzahl N entspricht (siehe Abb. 7.4(b)).

Die vertikale Modenführung innerhalb von Mikrodisk-Resonatoren lässt sich analog zum planaren eindimensionalen Schichtwellenleiter beschreiben [56]. Bei dünnen Schichtsystemen bildet sich häufig lediglich die Grundmode aus. Abb. 7.5 zeigt die berechnete Feldintensität der transversal elektrischen (TE) Grundmode in einem SiO<sub>2</sub>-ZnO-Schichtsystem, das vollständig von Luft umgeben ist. Die Berechnung erfolgte für die Wellenlängen 350, 525 sowie 1050 nm, welche insbesondere für die spätere nichtlineare Charakterisierung (Kapitel 7.3) von Relevanz sind. Die Brechungsindizes von SiO<sub>2</sub> und Zinkoxid sind durch die dispersiven Modelle gemäß Malitson [79] und Bond [78] vorgegeben. Für den UV-Bereich bei 350 nm (3,54 eV) wird der überwiegende Anteil der Mode in der Zinkoxid-Schicht geführt, jedoch ist ein großer Anteil von 39% in der SiO<sub>2</sub>-Schicht lokalisiert. Insgesamt befinden sich 14% der Feldintensität außerhalb des Schichtwellenleiters, welche überwiegend an der Oberseite der Zinkoxid-Schicht als evaneszentes Feld auskoppelt. Für größere Wellenlängen (525 und 1050 nm) verringert sich der Anteil der Feldintensität innerhalb der Zinkoxidschicht, sodass die Modenführung nun überwiegend innerhalb der SiO<sub>2</sub>-Schicht erfolgt. Des Weiteren erhöht sich der evaneszente Anteil der Mode auf 21% für 525 nm (2,36 eV), wodurch auch eine erhöhte Auskopplung von Licht im spektralen Bereich der WGM gegeben ist. Im Extremfall von 1050 nm (1,18 eV), welche für die nichtlineare Charakterisierung als Anregungswellenlänge verwendet wird, kann insgesamt nur noch 51% der Modenintensität von dem Schichtwellenleiter geführt werden, sodass für diesen Fall nur noch eine schwache Kopplung an den Resonator gegeben ist.



Abb. 7.5: Modenführung der TE-Grundmode in einem eindimensionalen SiO<sub>2</sub>-ZnO-Schichtsystem für verschiedene Wellenlängen [117]. Die Prozentwerte geben den Anteil der Feldintensität in der jeweiligen Schicht an.

Weiterhin soll die Bestimmung der Gütefaktoren verschiedener Mikrodisks erfolgen. Dazu wird im Spektrometer anstelle des 150 l/mm-Gitters ein 1200 l/mm-Gitter verwendet. Somit kann nun aufgrund des deutlich höheren spektralen Auflösungsvermögens der Gütefaktor der Disk durch nähere Analyse der Resonatormoden bestimmt werden. Dazu wird mit Hilfe eines Lorentz-Fits die spektrale Position *E* und die Halbwertsbreite  $\Delta E$  der einzelnen Moden bestimmt. Der Gütefaktor lässt sich wie folgt ermitteln:

$$Q = \frac{E}{\Delta E} \tag{7.1}$$

Die Referenz-Disks, bei denen keine Nanoantennen auf der Zinkoxid-Oberfläche liegen, zeigen dabei besonders hohe Gütefaktoren, wobei der größte ermittelte Wert bei über 7000 liegt. Der Mittelwert des Gütefaktors lag beim Betrachten mehrerer verschiedener Referenzstrukturen bei etwa 4500 und ist somit vergleichbar mit anderen ZnO-basierten Mikrodisk-Resonatoren [34,49]. Der Gütefaktor der Mikrodisks kann zudem noch weiter gesteigert werden, indem die Probe in einem Röhrenofen erhitzt wird, um eine möglichst einkristalline Zinkoxid-Schicht zu erhalten, oder durch das Aufwachsen einer weiteren SiO<sub>2</sub>-Schicht, um eine bessere Modenführung in z-Richtung zu gewährleisten [61]. Da beide Prozesse jedoch die Resonanzeigenschaften der plasmonischen Dipolantennen beeinflussen würden und die Qualität der Mikrodisks bereits ausreichend groß ist, wird auf eine weitere Optimierung der photonischen Resonatoren im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Die Gütefaktoren wurden für mehrere verschiedene Disks anhand der einzelnen Resonatormoden bestimmt, und für jeden Disk-Typen individuell gemittelt. In Abb. 7.6 sind die Mittelwerte der Gütefaktoren sämtlicher Disk-Typen mit verschiedenen Antennenlängen und -anzahlen grafisch dargestellt. Dabei ist ein grundsätzlicher Trend erkennbar, bei dem sich der Gütefaktor der Disk-Resonatoren mit zunehmender Antennenzahl sowie zunehmender Antennenlänge deutlich sichtbar verringert. Im Extremfall fällt der Gütefaktor auf einen durchschnittlichen Wert von 1500 ab, für den Fall dass insgesamt zehn Nanoantennen mit jeweils 200 nm Länge auf dem Zinkoxid vorliegen. Trotz der Verringerung der Gütefaktoren durch die Nanoantennen liegen diese Werte noch in der Größenordnung, die für ZnO-basierte photonische Resonatoren typisch ist [30–32,34,49], sodass die grundsätzliche Funktionalität des Mikrodisk weiterhin gegeben ist.

Verursacht wird diese Verringerung hauptsächlich durch die Lichtstreuung an den Nanoantennen, die von der geführten Resonatormode als Oberflächenrauigkeit wahrgenommen wird und somit eine erhöhte Auskopplung bewirkt. Die Anregung von Oberflächenplasmonen kann in diesem Wellenlängenbereich ausgeschlossen werden, da für diesen spektralen Bereich (400-600 nm) Nanoantennen mit einer Länge von etwa 50 nm erforderlich wären (siehe Kapitel 4.3). Der abfallende Trend des Gütefaktors deutet des Weiteren darauf hin, dass die elektromagnetische Feldverteilung der Resonatormoden mit radialer Quantenzahl N=1 mit den Positionen der metallischen Dipole auf der Disk überlappen, sodass die Bedingungen für eine Kopplung von Plasmonen an die photonischen Moden gegeben ist.



Abb. 7.6: (a) Mittlere Gütefaktoren der verschiedenen hergestellten Mikrodisk-Typen mit verschiedenen Antennenlängen und Antennenzahlen. Das schwarze Quadrat gibt hier den Wert der Referenz-Disk ohne Nanoantennen an. (b) Resonatormoden der unbehandelten Referenz-Disk. (c) Resonatormoden einer Disk mit 10 Nanoantennen (200 nm Länge)

Des Weiteren wurden einzelne Disk-Typen mittels ortsaufgelöster Photolumineszenz-Spektroskopie großflächig untersucht. Dazu wurde die Probe mittels der x-y-Piezoversteller in 500 nm-Schritten über eine  $16x16 \,\mu\text{m}^2$ -Fläche verstellt und für jeden untersuchten Punkt auf der Disk ein vollständiges Photolumineszenz-Spektrum aufgenommen. Von den aufgenommenen Spektren lassen sich nun verschiedene Anteile separat betrachten. Abb. 7.7 (a) zeigt die Gesamtintensität der Photolumineszenz für jeden gemessenen Punkt auf der Disk. Diese lässt sich durch das Integral der Intensität über die Wellenlänge des gesamten vom Detektor erfassten spektralen Bereichs ermitteln (blaue Fläche in Abb. 7.4). Wird die integrierte Intensität nun in Abhängigkeit von den zugehörigen x-y-Koordinaten dargestellt, ergibt sich der in Abb. 7.7 (a) dargestellte ortsabhängige Intensitätsverlauf. Insgesamt zeigt das Intensitätsprofil eine kreisrunde Form mit einem Durchmesser von etwa 8 µm und kann somit die Form der Mikrodisk reproduzieren. Außerhalb der Disk fällt die Intensität abrupt auf Null ab, da lediglich vom Zinkoxid eine Lumineszenz im untersuchten spektralen Bereich erfolgen kann. Im Zentrum der Disk ist eine Fläche mit etwa 2 µm Durchmesser mit besonders hoher Intensität beobachtbar. Die Form und Größe stimmt dabei mit der des Silizium-Stegs überein, welche die Disk-Membran trägt. Da hier unterhalb der ZnO/SiO<sub>2</sub>-Schicht direkt das Silizium vorliegt, kommt es zu einer erhöhten Reflexion an der Grenzfläche, wodurch sich die effektiv beobachtete Photolumineszenz erhöht und somit nicht durch die Unterseite der Disk-Membran auskoppeln kann.



Abb. 7.7: Ergebnisse eines Photolumineszenz-Flächenscans einer unbehandelten Mikrodisk. (a) zeigt die Gesamtintensität der Lumineszenz (blaue Fläche in Abb. 7.4). (b) zeigt die Fläche unterhalb der photonischen Moden im Spektrum (rote Fläche in Abb. 7.4) für jeden gemessenen Punkt auf der Disk.

Ein weiteres Resultat, das sich aus dem Flächenscan ermitteln lässt, ist die räumliche Position der photonischen Moden innerhalb der Disk. Dazu werden verschiedene Resonatormoden im Spektrum durch eine Lorentzkurve angefittet und die Fläche unterhalb der Lorentz-Kurve für jede x-y-Koordinate auf der Disk ermittelt. Diese ist exemplarisch in Abb. 7.4 (a) durch eine rote Fläche unterhalb der photonischen Mode angedeutet. Das Auftragen der Modenfläche für jede x-y-Koordinate ergibt dabei das in Abb. 7.7 (b) dargestellte Intensitätsprofil. Dieses zeigt eine ringartige Form entlang der Mikrodisk-Kante und reproduziert dabei die Lokalisierung der elektromagnetischen Felder der Moden innerhalb der Disk für die radiale Quantenzahl N=1 [49]. Das Intensitätsprofil überlappt dabei deutlich mit den Positionen der Nanoantennen, die sich etwa 400 nm von den Kanten der Disk entfernt befinden. Dies bestätigt somit die Vermutung aus der Beobachtung der reduzierten Gütefaktoren, dass Nanoantennen zur Auskopplung der geführten Resonatormoden beitragen. Des Weiteren lässt sich bei der ortsaufgelösten linearen Photolumineszenz-Spektroskopie eine Verschiebung der NBE-Emission in Abhängigkeit von der Position der Anregung auf der Disk beobachten. Im Zentrum der Disk liegt dabei die für Zinkoxid typische NBE-Emission bei etwa 3,3 eV vor, während diese zum Rand der Disk eine deutliche Rotverschiebung auf bis zu 3,0 eV aufweist. In Abb. 7.8 (a) ist die NBE-Lumineszenz von Zinkoxid beispielhaft für einen Anregungspunkt am Rand (Punkt A), sowie im Zentrum der Disk (Punkt B) dargestellt. Die Intensitätsmodulation auf dem Spektrum von Punkt A entsteht dabei durch die Resonatormoden, die an diesem Punkt die NBE-Emission überlagern. Beim Auftragen der NBE-Peakposition in Abhängigkeit von der x-y-Anregungsposition auf der Disk ist erneut ein ringförmiges Profil erkennbar, welches der ortsabhängigen Modenintensität (Abb. 7.7 (b)) stark ähnelt. Eine mögliche Ursache für die Rotverschiebung der Emission ist die Verspannung der Zinkoxidschicht auf der freischwebenden SiO<sub>2</sub>/ZnO-Heterostruktur [118], die durch ein geringes Verbiegen oder Durchhängen entstehen kann. Da sich dieser Effekt jedoch nicht weiter auf die nachfolgende nichtlineare Charakterisierung auswirkt, ist die beobachtete spektrale Verschiebung für die Auswertung nicht weiter relevant.



Abb. 7.8: (a) NBE-Lumineszenz von Zinkoxid an zwei verschiedenen Punkten A und B auf einer Mikrodisk. (b) Grafische Darstellung der NBE-Peakposition auf der Disk

Neben der Referenz-Mikrodisk wurden des Weiteren noch mehrere Disk-Resonatoren untersucht, auf denen verschiedene Dipolantennen vorlagen. Die ortsaufgelöste Messung zeigte hier jedoch keinen sichtbaren Einfluss durch die Nanoantennen, sodass sich stets das Intensitätsprofil aus Abb. 7.7 (a) und (b) ergab. Aufgrund der Größe der Nanoantennen kann weder durch den Laser, noch durch die Lumineszenz des Zinkoxids eine resonante plasmonische Anregung erfolgen. In der linearen spektroskopischen Analyse äußerte sich somit das Vorhandensein der Nanoantennen lediglich durch einen reduzierten Gütefaktor.

# 7.3. Nichtlineare Charakterisierung der Hybridstrukturen

### 7.3.1. Vorcharakterisierung

Da für die durchgeführten Messungen Wellenlängen unterhalb von 1100 nm verwendet werden, bei denen das Silizium-Substrat nicht mehr transparent ist, kann eine nichtlineare optische Charakterisierung lediglich in einem konfokalen Messaufbau in Reflexionsgeometrie realisiert werden. Dieser ergibt sich aus der Modifikation des Messaufbaus von Kapitel 6.4.1, wobei weiterhin die Leistung durch die Kombination einer  $\lambda/2$ -Platte mit einem polarisationsabhängigen Strahlteiler realisiert wird und die lineare Polarisation des Lasers durch eine weitere  $\lambda/2$ -Platte vorgegeben wird. Das Licht des Lasers wird durch einen 50:50-Strahlteiler auf ein 100x-Objektiv gelenkt (NA=0,9), durch den die Fokussierung auf die Probe, sowie die Detektion des Signals erfolgt (siehe Abb. 7.9). Des Weiteren wird der Probenhalter mit denselben Piezoverstellern ausgestattet, die auch in den linearen Photolumineszenz-Messungen verwendet wurden. Diese gewährleisten eine präzise kontrollierbare x-y-Positionierung der Probe für nichtlineare Spektroskopie und bieten zudem die Grundvoraussetzung für automatisierte ortsaufgelöste Messungen. Abb. 7.9 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus.



Abb. 7.9: Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur nichtlinearen Charakterisierung der Hybridstrukturen in Reflexion

Um mit Hilfe von Drei-Photonen-Absorption eine Überbandanregung in Zinkoxid zu ermöglichen, muss die Wellenlänge des OPO so eingestellt werden, dass dessen frequenzverdreifachtes Signal die Bandlücke von Zinkoxid überschreitet (3,37 eV  $\triangleq$ 368 nm). Diese Voraussetzung ist also für eine THG-Wellenlänge von 350 nm gegeben, sodass von dem OPO eine Laserwellenlänge von 1050 nm benötigt werden. Um eine Zerstörung der Mikrodisks zu vermeiden, wird die Leistung des Lasers auf etwa 60 mW festgelegt, wodurch auch bereits bei niedrigen Integrationszeiten das Probensignal deutlich messbar ist.

Ein typisches Drei-Photonen-Lumineszenz (3PL)-spektrum von einer vermessenen ZnO-Mikrodisk ist in Abb. 7.10 dargestellt. Dieses Spektrum zeigt, ähnlich wie bei der linearen Spektroskopie, eine deutliche Emission in der Nähe der Bandlücke (NBE) bei etwa 3,3 eV, sowie eine breite Defektlumineszenz (DLE) im Bereich von 2 bis 2,8 eV. Die Resonatormoden äußern sich bei dieser Messung lediglich durch eine schwache Intensitätsmodulation von 2 bis 2,3 eV. Überlagert wird das Spektrum durch eine besonders hohe Intensitätsspitze bei etwa 525 nm (2,36 eV), welche hier eindeutig dem frequenzverdoppelten Signal (SHG) zugeordnet werden kann. Eine weitere Intensitätsspitze ist bei 350 nm (3,54 eV) zu sehen, welche dem frequenzverdreifachten Signal (THG) des Lasers entspricht. Letzteres wird aufgrund der hohen Interbandabsorption von Zinkoxid teilweise reabsorbiert, und trägt somit zum gemessenen Photolumineszenz-Signal bei. Das hier gezeigte Spektrum ähnelt den Ergebnissen von Bader et al. [34], sodass auch ohne Zuhilfenahme der Nanoantennen bereits eine vergleichbar effiziente nichtlineare Überbandanregung der Mikrodisk erzielt werden konnte.



Abb. 7.10: Drei-Photonen-Lumineszenzspektrum von Zinkoxid. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 1050 nm. Das typische Zinkoxid-Spektrum mitsamt NBE und DLE (grüne Fläche) wird von dem SHG-Signal aus dem Zinkoxid (rote Fläche) sowie dem THG (blaue Fläche) überlagert.

Mit Hilfe der Nanoantennen soll nun die Effizienz der Überbandanregung durch infrarotes Licht gesteigert werden. Dazu wird insbesondere eine resonante Anregung der lokalisierten Oberflächenplasmonen durch die verwendete fundamentale Wellenlänge von 1050 nm vorausgesetzt. Mit Hilfe von FIT-Rechnungen wurde dafür zunächst die Resonanzwellenlänge von Gold-Dipolantennen auf ZnO/SiO<sub>2</sub>-Substrat für sämtliche zur Verfügung stehende Dipollängen ermittelt. Abb. 7.11 zeigt die Intensität des elektrischen Feldes in der Nähe der Spitze des jeweiligen Dipols in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die plasmonischen Resonanzen der verschiedenen Nanoantennen decken dabei einen Bereich von etwa 700 bis 1100 nm ab, die Wellenlänge des Lasers ( $\lambda_{ex} = 1050$  nm) ist in dem Diagramm durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet. Bei einer Dipollänge von 180 nm ist diese Resonanzwellenlänge nahezu erreicht. Da die Resonanzen von lokalisierten Oberflächenplasmonen im Allgemeinen sehr breitbandig sind, können sich für eine resonante Anregung bedingt auch 160 oder 200 nm-Dipole eignen. In späteren Messungen zeigte sich dabei, dass sich sowohl 200 als auch 180 nm zur Beobachtung des gewünschten Effekts eignen.



Abb. 7.11: Berechnete plasmonische Resonanzen von Gold-Dipolen auf Zinkoxid mit verschiedenen Längen. Die vertikale Linie ( $\lambda_{ex}$ ) gibt die Wellenlänge des verwendeten Lasers an.

#### 7.3.2. Ortsaufgelöste Messungen

Um klarer zwischen dem Einfluss der freien Disk-Membran und den einzelnen Nanoantennen differenzieren zu können, sollen auch für die nichtlineare Spektroskopie ortsaufgelöste Messungen erfolgen. Mit Hilfe der x-y-Versteller im Probenhalter werden verschiedene Disks über ihre vollständige Oberfläche spektroskopisch untersucht. Die Schrittweite der Versteller wird auf 500 nm in beide Richtungen festgelegt und die jeweiligen Disks werden über einen Bereich von  $16x16 \,\mu\text{m}^2$  abgerastert. Für jeden einzelnen Punkt des Flächenscans wird ein vollständiges Emissionsspektrum aufgenommen, wie es beispielhaft in Abb. 7.10 dargestellt ist. Aus jedem Spektrum wird anschließend die Fläche des SHG (rote Fläche) und des THG (blaue Fläche) mit Hilfe eines Lorentz-Fits ermittelt, welche als Maß für die jeweilige Intensität verwendet wird. Des Weiteren wird die gemessene Intensität über den gesamten erfassten spektralen Bereich integriert (grüne Fläche), wobei das SHG- und THG-Signal ausgeschlossen werden. Dieser Wert wird dabei als Maß für die Intensität der Drei-Photonen-Lumineszenz verwendet, also die Lumineszenz von Zinkoxid, welche sich durch die simultane Absorption von drei Photonen bzw. durch THG ergibt. Die vollständige ortsabhängige Messung wird anschließend bei einer um 90° verdrehten linearen Polarisation wiederholt. Dabei wurden auch mehrere verschiedene Disk-Typen mit unterschiedlichen Antennenlängen untersucht. Diese unterscheiden sich lediglich in der Intensität der beobachteten Effekte, daher werden diese im Folgenden beispielhaft anhand einer "10x200 nm"-Disk (10 Antennen mit jeweils 200 nm Länge) erläutert. In der nachfolgenden Diskussion wird im Einzelnen auf die ermittelten Werte des SHG, THG und der 3PL eingegangen.

# Second Harmonic Generation (SHG)

Wird die lineare Polarisation des Lasers parallel zu den Dipolantennen ausgerichtet, ergibt sich beim Auftragen der SHG-Intensitäten (blaue Fläche in Spektrum aus Abb. 7.10) in Abhängigkeit von den x-y-Koordinaten der in Abb. 7.12 (a) dargestellte Verlauf. Die Farbskala (logarithmisch) gibt dabei die jeweils gemessene SHG-Intensität an. Um eine Vergleichbarkeit mit allen nachfolgenden Messungen zu gewährleisten, wurde die Intensität von sämtlichen ortsabhängigen Messungen auf den Wert im Zentrum der Disk normiert, welche in den meisten Fällen das intensivste Signal lieferte. Dies ist auch für das SHG der Fall, da hier aufgrund des Silizium-Steges unterhalb der ZnO/SiO<sub>2</sub>-Heterostruktur die Reflexion des SHG deutlich erhöht wird, sodass eine stärker gerichtete Reemission des Signals zum Detektor erfolgen kann.

Da Zinkoxid in der Struktur das einzige vorhandene Material ist, dessen Kristallstruktur nicht inversionssymmetrisch ist, kann SHG lediglich innerhalb des Volumens der dünnen ZnO-Schicht generiert werden. Der Beitrag der verschiedenen Grenzflächen, die zu einem weiteren Symmetriebruch und somit zur Erzeugung von SHG führen, wird im Rahmen dieser Untersuchung vernachlässigt. Das Zinkoxid wurde, bedingt durch das MBE-Schichtwachstum auf amorphem SiO<sub>2</sub>-Substrat, in kleineren Kristalldomänen mit einer Vorzugsrichtung entlang der kristallografischen c-Achse aufgewachsen [49]. Unter senkrechtem Lichteinfall wäre unter gewöhnlichen Umständen keine Generation von SHG möglich, da lediglich  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten angeregt werden, bei denen ein z-Index vorliegt, die jedoch aufgrund der vorliegenden Kristallgeometrie allesamt gleich Null sind [22,90]. Dennoch zeigt die ortsabhängige Messung (Abb. 7.12 (a)) auf der freiliegenden Zinkoxid-Schicht ein deutlich messbares SHG-Signal, das sich aufgrund des hohen Anregungs- und Detektionswinkels von  $\pm 64^{\circ}$  durch die hohe NA des verwendeten Mikroskopobjektivs ergibt. Auf der gesamten Oberfläche der Disk verhält sich die Intensität des SHG-Signals dabei weitestgehend konstant.



Abb. 7.12: Ortsaufgelöste SHG-Messung einer Mikrodisk mit zehn Nanoantennen (200 nm) bei (a) paralleler und (b) senkrechter Polarisation. (c) zeigt die integrierte Intensität entlang eines polaren Winkels  $\theta$  für beide Fälle.

Des Weiteren sind links und rechts vom Siliziumsteg in Abb. 7.12 (a) zwei deutliche Intensitätsspitzen erkennbar, die sich eindeutig den Positionen der Gold-Nanoantennen zuordnen lassen. Die hier beobachtete Erhöhung der SHG-Intensität entspricht dabei dem in Kapitel 6.4.3 beschriebenen Effekt von Nanoantennen auf c-achsenorientierten dünnen ZnO-Filmen. Durch die resonante Anregung eines lokalisierten Oberflächenplasmons in den Dipolantennen erfolgt eine Umorientierung, sowie eine starke lokale Erhöhung des elektrischen Feldes, wodurch nun auch  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten angeregt werden können, die für senkrecht einfallendes Licht nicht erreichbar wären. In Abb. 7.13 ist die berechnete elektrische Feldverteilung grafisch dargestellt, wobei die Farbskala den Betrag der Feldstärke angibt, während die Ausrichtung des Feldes in der dargestellten Schnittebene durch Pfeile angedeutet ist. Die Anregung erfolgte hier durch eine ebene Welle von der Oberseite der Struktur, deren elektrischer Feldvektor parallel zur 200 nm langen Dipolantenne ausgerichtet ist. Eine ausführliche Beschreibung der Rahmenbedingungen für die Rechnung erfolgt in Kapitel 7.3.3.

Durch die Umverteilung ergibt sich hier insbesondere in den Bereichen der hohen Feldintensität eine hohe z-Komponente in der Zinkoxid-Schicht, welche an die  $\chi^{(2)}_{zzz}$ -Komponente koppeln kann, die mit Abstand den größten Beitrag zum SHG liefert ( $\chi^{(2)}_{zzz} = 13,6 \text{ pm/V}$ gegenüber  $\chi^{(2)}_{xxz} = 3,6 \text{ pm/V}$ ) [22]. Diese beiden Effekte bewirken die gemessene SHG-Verstärkung in der ortsaufgelösten Messung.



Abb. 7.13: Berechnete Feldverteilung einer Gold-Dipolantenne auf einer ZnO/SiO<sub>2</sub>-Heterostruktur

Um diese Aussage weiter zu unterstützen, wurde die Messung mit einer um 90° verdrehten linearen Polarisation wiederholt, sodass diese nun senkrecht zu den Dipolantennen orientiert ist. In Abb. 7.12 (b) ist das Resultat dieser ortsabhängigen Messung grafisch dargestellt. Dabei ist deutlich erkennbar, dass die abrupten Intensitätsspitzen, die in Abb. 7.12 (a) an den Positionen der Nanoantennen zu sehen waren, vollständig verschwinden, da hier keine resonante Anregung eines Oberflächenplasmons mehr erfolgen kann. Lediglich in der Mitte der Disk verbleibt die deutlich erhöhte SHG Intensität, deren rundes Profil der Form des Silizium-Stegs entspricht. Um die Intensitätsverteilungen beider Bilder direkt miteinander vergleichen zu können, wurde für beide Bilder die Intensität innerhalb des Disk-Radius integriert und in Abhängigkeit vom polaren Winkel  $\theta$  grafisch aufgetragen. Diese Vorgehensweise ist in Abb. 7.12 (b) exemplarisch angedeutet. Aus der Integration ergibt sich für die Auftragung der Intensität über den polaren Winkel  $\theta$  der in Abb. 7.12 (c) dargestellte grafische Verlauf. Für den Fall einer parallelen Ausrichtung der Polarisation ist an den Positionen der Nanoantennen (90° und -90°) eine scharfe Erhöhung des SHG-Signals zu sehen, welche die des Signals bei senkrechter Polarisation deutlich übertrifft. Dabei ist zu beachten, dass die beiden Maxima, die bei senkrechter Polarisation auftreten, nicht durch die Nanoantennen, sondern aufgrund der inhomogenen Intensitätsverteilung von der Disk entstehen. Eine mögliche Ursache dafür ist die thermische Ausdehnung des Messaufbaus, welche zu einer leichten Defokussierung des Lasers führen kann. Aufgrund der hohen NA des Objektivs reagiert der Messaufbau bereits bei geringen Verschiebungen der Fokusebene sehr anfällig, sodass sich selbst kleinere Schwankungen der Temperatur über die gesamte Dauer der Messung auf die detektierte Intensität auswirken können.

## Third Harmonic Generation (THG)

Im Gegensatz zum SHG ist die Generation von THG nicht auf Materialien beschränkt, deren Kristallstruktur nicht inversionssymmetrisch ist. THG kann von nahezu allen Materialien erzeugt werden, auch von Gasen oder Flüssigkeiten, sowie von sämtlichen Festkörpern, unabhängig von deren Kristallstrukturen [48]. Folglich tragen hier nicht nur das Zinkoxid, sondern auch die SiO<sub>2</sub>-Schicht, sowie das Silizium-Substrat zur Erzeugung von THG bei. Abb. 7.14 (a) und (b) zeigen die Intensität des THG-Signals in Abhängigkeit von der Position auf der untersuchten Disk bei einer Polarisation parallel und senkrecht zu den Nanoantennen. Im Zentrum der Disk ist abermals die höchste Intensität des Signals erkennbar, welche hier insbesondere durch den zusätzlichen Beitrag des Silizium-Stegs erzeugt wird. Die freistehende Disk-Membran zeigt dabei eine weitestgehend konstante Intensität, wobei ein geringer Gradient in y-Richtung erkennbar ist, der auch hier durch thermische Ausdehnung des Messaufbaus über den Messzeitraum zustande kommt. Außerhalb der Disk sollte das vorliegende Silizium-Substrat weiterhin zum THG beitragen. Da aufgrund des Höhenunterschiedes das Substrat jedoch nicht mehr in der Fokusebene des Objektivs liegt, fällt die gemessene Intensität nahezu auf null ab.



Abb. 7.14: Ortsaufgelöste THG-Messung bei (a) paralleler und (b) senkrechter Polarisation. (c) zeigt die integrierte Intensität entlang eines polaren Winkels  $\theta$  für beide Fälle.

An den Positionen der Nanoantennen wurde hier zunächst erwartet, dass sich das gemessene THG-Signal verstärkt, da sowohl Gold ( $\chi_{Au}^{(3)} \sim (10^{-14} - 10^{-19}) \text{m}^2/\text{V}^2$ ) [119] als auch Zinkoxid ( $\chi^{(3)}_{Zn0} \sim (10^{-13} - 10^{-16}) \text{m}^2/\text{V}^2$ ) [120] zur Erzeugung beitragen können. Insbesondere bei der resonanten Anregung eines Oberflächenplasmons, die durch parallele Polarisation (Abb. 7.14 (a)) ermöglicht wird, ist eine signifikante Erhöhung der gemessenen THG-Intensität zunächst naheliegend, welche durch die erhöhten elektrischen Nahfelder in der Nähe der Dipolantennen erzeugt werden kann. Entgegen dieser Erwartungen ist eine Verringerung des THG-Signals an den Antennenpositionen erkennbar, die sowohl für parallele (a) als auch senkrechte Polarisation des Lasers (b) auftreten. Das Auftragen der Intensität gegen den polaren Winkel  $\theta$  zeigt hier ein sehr ähnliches Verhalten für beide Fälle (Abb. 7.14 (c)), sodass sich kaum eine Auswirkung der resonanten plasmonischen Anregung zeigt. Des Weiteren profitiert die Erzeugung von THG im Gegensatz zum SHG nicht von der Umverteilung des elektrischen Feldes durch die Nanoantenne, da der  $\chi^{(3)}$ -Tensor von Zinkoxid nahezu unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldvektors ist [120], was die Effizienz der Konversion für diesen Fall zusätzlich vermindert. Zudem verhindern die Nanoantennen das Auskoppeln des lokal erzeugten THG, da durch das Vorhandensein des Goldes lokal die Absorption und Reflexion an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum erhöht wird, sodass in der ortsaufgelösten Messung ein "Schattenwurf" durch die Antennen erzeugt wird. In Abb. 7.15 ist die Lichtpropagation bei fundamentaler und THG-Wellenlänge für den Fall einer freien ZnO-SiO<sub>2</sub>-Schichtstruktur (a) sowie deren Beeinflussung durch die Nanoantenne (b) schematisch dargestellt.

Den größten Einfluss auf die gemessene THG-Intensität hat hier jedoch das Zinkoxid, dessen Absorptionskoeffizient für den UV-Bereich aufgrund von Interband-Absorptionen stark ansteigt ( $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> bei 350 nm [121]). Die generierten THG-Photonen werden somit zum großen Teil von der Zinkoxid-Schicht reabsorbiert, wodurch das Material zur Lumineszenz angeregt wird.



Abb. 7.15: (a) Propagation von fundamentalem- ( $\hbar\omega$ ) und THG-Licht ( $3\hbar\omega$ ) innerhalb der freien ZnO-SiO<sub>2</sub>-Heterostruktur. (b) zeigt die "Abschattung" des THG-Signals in Reflexionsgeometrie durch die Gold-Nanoantennen.

### Drei-Photonen Lumineszenz (3PL)

Die detektierte 3PL-Intensität ist eng mit der Erzeugung von THG im Zinkoxid verknüpft. Abb. 7.16 zeigt die Gesamtintensität der Photolumineszenz (grüne Fläche in Abb. 7.10) in Abhängigkeit von der x-y-Position auf der Mikrodisk. Die freistehende ZnO/SiO<sub>2</sub>-Membran zeigt im Allgemeinen ein eher geringes Photolumineszenz-Signal, sodass bei einer direkten Anregung durch den NIR-Puls nur eine schwache nichtlineare Wechselwirkung vorliegt. Da zudem durch die Schichtfolge eine effiziente Führung der elektromagnetischen Welle im sichtbaren Spektralbereich gegeben ist, wird eine entsprechend schwache Auskopplung durch die Oberfläche der Disk erwartet. Im Zentrum der Disk liegt unterhalb der Schichtfolge Silizium als zusätzliches Material vor, sodass die Bedingungen zur Modenführung eines Schichtwellenleiters nicht mehr erfüllt sind und eine stärkere Auskopplung erfolgen kann. Zudem ist durch die SiO<sub>2</sub>-Si-Grenzfläche unterhalb der Disk die Reflektivität lokal erhöht, wodurch die Lumineszenz im Wesentlichen durch die Oberseite der Disk ausgekoppelt wird.

Deutlich auffälliger sind jedoch die beiden intensiven Maxima links und rechts von dem Siliziumsteg in Abb. 7.16 (a) und (b), an denen sich auch die Nanoantennen befinden. An diesen Positionen ist die gemessene Lumineszenz für beide Fälle wesentlich intensiver als im Disk-Zentrum, welches für die vorherigen Messungen stets die größte Intensität aufwies. Für beide Bilder wurde die Intensität der ortsabhängigen Messung auf den Wert im Zentrum normiert, um eine Vergleichbarkeit der beiden Messungen zu gewährleisten. Die detektierte Photolumineszenz ist hier bei paralleler Polarisation der Anregungsquelle (a) um etwa eine Größenordnung intensiver ist als bei senkrechter Einstellung (b). Das Auftragen der 3PL-Intensität für beide Einstellungen gegen den polaren Winkel  $\theta$  verdeutlicht diese Aussage. In Abb. 7.16 (c) sind zwei separate Intensitätsspitzen bei  $\pm 90^{\circ}$  erkennbar, die den hellen Punkten der ortsaufgelösten Messung entsprechen. In dieser Darstellungsweise ist der enorme Intensitätsunterschied zwischen parallel- und senkrecht polarisierter Anregungsquelle deutlicher zu erkennen Dies lässt darauf schließen,

dass die Verstärkung der Lumineszenz durch die resonante Anregung von Oberflächenplasmonen in den Dipolantennen verursacht wird.



Abb. 7.16: Ortsaufgelöste 3PL-Intensität bei (a) paralleler und (b) senkrechter Polarisation. (c) zeigt die integrierte Intensität entlang eines polaren Winkels  $\theta$  für beide Fälle.

Die detektierte Photolumineszenz wird überwiegend durch das im Zinkoxid generierte THG erzeugt. Da eine resonante plasmonische Anregung der Nanoantenne eine effiziente Kopplung des einfallenden Laserlichts in das Zinkoxid bewirkt, wird innerhalb der Bereiche der hohen elektrischen Felder die Erzeugung von THG deutlich verstärkt. Durch das zusätzliche THG wird folglich aufgrund der Interbandanregung von ZnO die Intensität der Photolumineszenz weiter gesteigert, und liefert schließlich das dargestellte Resultat. Des Weiteren bieten die Nanoantennen eine bevorzugte Position zum Auskoppeln der geführten Resonatormoden, da aufgrund der metallischen Strukturen die Oberflächenrauigkeit der dielektrischen Heterostruktur erhöht ist.

Nach der Rotation der linearen Polarisation wird die detektierte 3PL-Intensität zwar deutlich verringert, weist jedoch weiterhin einen höheren Wert auf als die Disk-Membran. In diesem Fall bietet das Metall weiterhin zusätzliches Volumen, das zur Erzeugung von THG und somit zur Photolumineszenz beiträgt. Zudem können über die Breite der Antennen weiterhin Oberflächenplasmonen angeregt werden, deren Beitrag zwar deutlich schwächer ist als die einer resonanten plasmonischen Schwingung, aber dennoch eine schwache Verstärkung des erzeugten THG bewirken kann.

# 7.3.3. Vergleich mit Simulationen

Da eine direkte Berechnung der detektierten SHG- und THG-Intensitäten nicht möglich ist, wird im Folgenden die lokale nichtlineare Polarisation zweiter und dritter Ordnung als Maß für die Frequenzkonversion verwendet. Diese lässt sich aus der lokalen elektrischen Feldverteilung innerhalb des Zinkoxids ermitteln, welche sich aus dreidimensionalen FIT-Rechnungen ergibt. Für die Rechnung wird eine von der Oberseite einfallende ebene Welle als Anregungsquelle verwendet, deren elektrischer Feldvektor
parallel zum 200 nm langen Gold-Dipol schwingt. Die Randbedingung in x- und y-Richtung werden als periodisch festgelegt. Dabei liegt die Gitterkonstante in x-Richtung (orthogonal zur Antenne) bei 200 nm und entspricht somit dem Abstand der nebeneinanderliegenden Dipole auf der hergestellten Mikrodisk-Probe. In y-Richtung (parallel zur Ausrichtung der Antenne) liegt dieser Wert bei 700 nm und bietet damit einen ausreichend großen Abstand zur nächstliegenden Antenne, um eine Wechselwirkung weitestgehend zu unterbinden. Die untersuchten Goldstrukturen liegen auf einer freischwebenden 150 nm SiO<sub>2</sub> und 50 nm Zinkoxid-Heterostruktur, und bieten somit die Rahmenbedingungen der hergestellten Disk-Hybridstruktur. In Abb. 7.13 wurde bereits die daraus resultierende Umverteilung des elektrischen Feldes bei resonanter Anregung von Oberflächenplasmonen (1050 nm) gezeigt. Zusätzlich wird die Feldverteilung einer freiliegenden SiO<sub>2</sub>/ZnO-Heterostruktur ohne die Goldstrukturen berechnet, um gezielt den Einfluss der Nanoantenne auf die Verstärkung des lokal erzeugten SHG bzw. THG zu untersuchen. Die Berechnung der Polarisation zweiter Ordnung erfolgt für jeden Punkt innerhalb des ZnO-Volumens gemäß der nachfolgenden Gleichung:

$$\vec{P}^{(2)} = \begin{pmatrix} 2\chi_{xxz}^{(2)}E_xE_z\\ 2\chi_{xxz}^{(2)}E_yE_z\\ 2\chi_{xxz}^{(2)}(E_x^2 + E_y^2) + \chi_{zzz}^{(2)}E_z^2 \end{pmatrix}$$
(7.2)

Die Tensorkomponenten der nichtlinearen Suszeptibilität sind für dünne Zinkoxid-Schichten mit  $\chi_{xxz}^{(2)} = 3,6 \text{ pm/V}$  und  $\chi_{zzz}^{(2)} = 13,6 \text{ pm/V}$  gegeben [22]. In Abb. 7.17 ist der Betrag des elektrischen Feldes dargestellt, welches sich bei resonanter Anregung der Nanoantenne ergibt, sowie der Betrag der nichtlinearen Polarisation zweiter und dritter Ordnung.

Durch Integration der einzelnen  $P^{(2)}$ -Werte über das gesamte Volumen der Zinkoxid-Schicht ergibt die Gesamtpolarisation zweiter Ordnung, welche im Folgenden als Maß für die lokale Erzeugung von SHG verwendet wird. Die daraus resultierenden absoluten Werte sind jedoch nicht direkt mit der experimentell bestimmten SHG-Intensität vergleichbar, sodass stets sowohl für experimentelle als auch für theoretische Werte die relative Verstärkung im Verhältnis zur freiliegenden SiO<sub>2</sub>-ZnO-Schicht ermittelt wird. Durch die berechneten nichtlinearen Polarisationsfelder wird der Verstärkungsfaktor wie folgt bestimmt:

$$\frac{\left|\int_{\text{ZnO}} \vec{P}_{\text{mit}} d^3 r\right|}{\left|\int_{\text{ZnO}} \vec{P}_{\text{ohne}} d^3 r\right|}$$
(7.3)

 $\vec{P}$  ist jeweils die nichtlineare Polarisation zweiter (bzw. dritter) Ordnung. Der zugehörige Index gibt an, ob das Polarisationsfeld mit oder ohne aufliegende Nanoantennen ermittelt wurde. Formel (7.3) liefert somit die Verstärkung der lokalen nichtlinearen Polarisation innerhalb des Zinkoxids, welche sich durch den Einfluss der Nanoantennen auf dem Schichtsystem ergibt.

Für die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung ergibt sich dabei eine Verstärkung um den Faktor 10, sobald Gold-Dipole auf dem Substrat aufliegen. Diese entsteht zum einen durch die enormen elektrischen Feldstärken innerhalb der Zinkoxid-Schicht (Abb. 7.17), zum anderen wird aufgrund der Umverteilung der elektrischen Feldvektoren die wesentlich größere  $\chi^{(2)}_{zzz}$ -Komponente angeregt, welche unter senkrechtem Lichteinfall ohne Einfluss der Nanoantenne nicht erreichbar wäre [122]. Um dieses Ergebnis mit experimentellen Werten vergleichen zu können, wird die SHG-Intensität, die auf der freien Disk-Oberfläche gemessen wurde, mit der Intensität aus der Position der Nanoantennen verglichen. Dabei ist zu beachten, dass gewöhnlich unter senkrechtem Lichteinfall eine Anregung und Detektion von SHG bei freiliegendem, c-achsenorientiertem Zinkoxid nicht möglich ist [22,90]. Aufgrund des hohen Akzeptanzwinkels des Objektivs von  $\pm 64^{\circ}$  kann für den gegebenen Messaufbau dennoch ein schwaches SHG-Signal detektiert werden. Wird dieses Signal als Referenz verwendet, ergibt sich eine Verstärkung um den Faktor 3,5 bei Anregung der Nanoantennen. Ein direkter Vergleich zwischen theoretisch und experimentell bestimmten Verstärkungsfaktoren ist hier jedoch nur bedingt möglich, da im realen Fall lediglich die x und y-Komponente der nichtlinearen Polarisation in das Fernfeld auskoppeln kann. Für den Fall, dass keine Umverteilung durch eine Nanoantenne erfolgen kann, sind diese Komponenten bei senkrecht einfallendem Licht ( $E_z = 0$ ) gleich Null, sodass die Normierung auf einen Referenzwert nur bei Berücksichtigung aller Komponenten möglich ist. Im Experiment müsste demzufolge die Anregung durch einen sehr kleinen Fokuswinkel erfolgen, während das SHG im gesamten Raumwinkel detektiert wird. Des Weiteren werden in der Rechnung lediglich die lokalen Polarisationen innerhalb des ZnO betrachtet, die nicht notwendigerweise auch ins Fernfeld auskoppeln können. Dennoch zeigen beide Resultate eine deutliche Verstärkung der Frequenzkonversion zweiter Ordnung, und stimmen somit quantitativ überein.



Abb. 7.17: Links: Betrag des elektrischen Feldes in der Schnittebene parallel zur Nanoantenne bei fundamentaler Wellenlänge (1050 nm). Rechts: Betrag der nichtlinearen Polarisation zweiter und dritter Ordnung unter Berücksichtigung der richtungsabhängigen Suszeptibilität.

Für die Berechnung der Polarisation dritter Ordnung wird der  $\chi^{(3)}$ -Tensor als homogen angenommen, sodass eine separate Betrachtung der elektrischen Feldvektorkomponenten nicht erforderlich ist. Demzufolge ist die nichtlineare Polarisation dritter Ordnung proportional zu  $\vec{E}^3$ . Die Berechnung der Verstärkung erfolgt auch hier gemäß Formel (7.3) und ergibt hier eine Verstärkung um den Faktor 13 durch den Einfluss der Nanoantennen. Dieses Resultat stimmt jedoch nicht mit der Beobachtung aus den ortsabhängigen Messungen überein (Abb. 7.14), bei denen die Intensität des THG-Signals aus den Nanoantennen im Vergleich zur Umgebung auf die Hälfte absinkt. In diesem Wellenlängenbereich finden Interband-Absorptionen durch das Zinkoxid statt, die in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Da die Absorption von THG-Photonen direkt mit der Lumineszenz des Zinkoxids zusammenhängt, kann hierfür die gemessene Intensität der Drei-Photonen-Lumineszenz zum Vergleich mit der errechneten lokalen Polarisation herangezogen werden. Diese ist an der Position der Nanoantennen etwa um den Faktor 200 im direkten Vergleich zur umgebenden freien Disk-Oberfläche erhöht. Da die Intensität proportional zum Quadrat der Polarisation ist, würde sich durch Quadrieren des Verstärkungsfaktors aus Formel (7.3) ein vergleichbarer Wert zur gemessenen Intensitätserhöhung ergeben. Der daraus ermittelte Wert von 169 weicht weiterhin von der experimentell bestimmten Verstärkung der Photolumineszenz ab, stimmt aber innerhalb von einer Größenordnung mit diesem überein.

Neben den oben genannten Einschränkungen, welche die Vergleichbarkeit zwischen theoretischen und experimentellen Werten erschweren, lässt sich das Zustandekommen der Abweichungen durch die vielen Vereinfachungen begründen, die für das theoretische Modell angenommen wurden. Beispielsweise werden in der Rechnung keine Oberflächenrauigkeiten oder Inhomogenitäten der Strukturen berücksichtigt, welche das Resultat stark beeinflussen können. Des Weiteren wird in der Rechnung lediglich ein kleiner Ausschnitt der gesamten Hybridstruktur betrachtet, wobei das Zusammenwirken der vollständigen Disk mit einer endlichen Anzahl von Dipolantennen erheblich komplexer ausfallen kann. Zudem wird für die Berechnung angenommen, dass sämtliches erzeugtes THG sowohl mit als auch ohne den Einfluss der Nanoantenne in Photolumineszenz umgewandelt wird, was jedoch aufgrund der noch vorhandenen THG-Intensität im Experiment nicht der Fall war.

Somit ermöglicht das errechnete Ergebnis nur einen quantitativen Vergleich zum experimentellen Ergebnis. Dieses jedoch bestätigt die Erwartung, dass innerhalb der Zinkoxid-Schicht durch den Einfluss der Nanoantennen eine effizientere nichtlineare optische Wechselwirkung zweiter und dritter Ordnung stattfindet. Der Widerspruch zur Beobachtung in der ortsabhängigen THG-Messung lässt darauf schließen, dass ein großer Anteil des erzeugten THG vom Zinkoxid reabsorbiert und in Photolumineszenz umgewandelt wird. Der enorme Anstieg der gemessenen Photolumineszenz bei resonanter Anregung der Nanoantennen bestätigt diesen Schluss, da eine gute Übereinstimmung mit der theoretisch erwarteten THG-Verstärkung vorliegt.

### 7.4. Zusammenfassung

Durch die Strukturierung mittels mehrschrittiger Elektronenstrahllithografie war die Herstellung von photonisch-plasmonischen Hybridstrukturen möglich, bei denen Gold-Dipolantennen auf zinkoxidbasierten Mikrodiskresonatoren positioniert wurden. Dabei wurden verschiedene Kombinationen von Nanoantennen und Mikrodisks hergestellt und sowohl linear als auch nichtlinear spektroskopisch untersucht. In der linearen optischen Charakterisierung äußert sich die Anwesenheit der Nanoantennen durch einen reduzierten Gütefaktor, wobei jedoch die grundlegende Funktionalität der Mikrodisk nicht beeinträchtigt wird. Durch ortsabhängige Photolumineszenz-Spektroskopie wird zudem ersichtlich, dass die Positionen der Nanoantennen mit denen der photonischen Moden im Resonator übereinstimmen und somit eine direkte Kopplung der Oberflächenplasmonen mit den Resonatormoden möglich ist.

Nichtlineare optische Messungen zeigen eine deutliche Erhöhung des SHG-Signals bei resonanter Anregung von Oberflächenplasmonen an den Nanoantennen, welches innerhalb der Zinkoxidschicht aufgrund der hohen lokalen elektrischen Felder erzeugt wird. Des Weiteren konnte mittels Drei-Photonen-Absorption, sowie durch Reabsorption des erzeugten THG eine Überbandanregung von Zinkoxid durch NIR-Pulse erzielt werden. FIT-Rechnungen haben zudem eine signifikante Verstärkung der Erzeugung von THG bei resonanter plasmonischer Anregung der Nanoantennen ergeben. Jedoch zeigten die Messungen eine deutliche Reduzierung des THG-Signals, da durch die lokalisierten elektrischen Felder die Einkopplung sowie Interband-Absorptionen innerhalb des Zinkoxids begünstigt wird. Dies wird auch durch die Messung einer enormen Verstärkung der Photolumineszenz bestätigt, welche sich durch den Einfluss der Nanoantenne um einen Faktor von 200 erhöht.

Wie sich an diesen Ergebnissen erkennen lässt, kann durch die plasmoninduzierte Felderhöhung die Effizienz von nichtlinearer optischer Wechselwirkung von Mikroresonatoren deutlich erhöht werden, sodass die Anregung von zinkoxidbasierten photonischen Bauelementen potentiell auch durch NIR-Pulse mit geringeren Leistungen möglich ist.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch den Einsatz plasmonischer Nanoantennen erfolgreich die nichtlineare optische Wechselwirkung sowohl auf dünnen Zinkoxid-Schichten, als auch durch Integration in Mikrodiskresonatoren signifikant verstärkt werden.

Um eine optimale Kopplung aus dem Fernfeld an lokalisierte Oberflächenplasmonen der Nanoantennen zu gewährleisten, wurden zunächst verschiedene Felder aus periodisch angeordneten, metallischen Dipolen auf Siliziumdioxid- und Zinkoxid-Substraten realisiert. Mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie erfolgte die Analyse der verschiedenen Antennenfelder bezüglich der spektralen Position von plasmonischen Resonanzen. Dabei zeigte sich ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen Länge der Dipole und der zugehörigen Resonanzwellenlänge, sowie eine deutliche Rotverschiebung bei Verwendung von Substraten mit höheren Brechungsindizes. Diese Resultate bestätigen quantitativ die analytische Näherungsformel der effektiven Wellenlängenskalierung nach Novotny. Des Weiteren zeigen sich gute Übereinstimmungen der gemessenen Extinktionsspektren mit FIT-Rechnungen, bei denen hohe elektrische Feldamplituden nahe der Antennenspitzen bei resonanter Anregung erkennbar waren. Insbesondere konnte eine immense Erhöhung der Feldstärken durch den Einfluss sogenannter Wood-Anomalien erzielt werden, welche durch Beugung des einfallenden Lichts an periodisch angeordneten Nanoantennen in Richtung der Gitterebene entstehen.

Nichtlineare spektroskopische Untersuchungen an Dipolantennen-Feldern zeigen, dass die Ausnutzung dieses Effekts zum Generieren von frequenzverdoppeltem Licht beitragen kann. Wird SiO<sub>2</sub> als Substrat verwendet, kann die Erzeugung von SHG lediglich aus den metallischen Nanoantennen erfolgen, deren Beitrag jedoch aufgrund ihrer Inversionssymmetrie verhältnismäßig gering ausfällt. Durch die Verwendung eines Substrates mit hohen  $\chi^{(2)}$ -Tensoren, zu denen auch Zinkoxid gehört, kann hingegen auch das elektrische Feld außerhalb der Nanoantennen zum SHG beitragen. Wellenlängenabhängige SHG-Messungen zeigen jedoch, dass Frequenzkonversion bei resonanter Anregung der Nanoantennen abgeschwächt wird, wenn diese auf einem einkristallinen Zinkoxid-Substrat aufliegen. Dies wird zum einen durch Streuung und Absorption des SHG-Signals begründet, welches für diesen Fall hauptsächlich im Volumen des Zinkoxid-Kristalls erzeugt wird. Zum anderen kann aufgrund der Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Wellen, insbesondere beim Zusammenwirken mit Wood-Anomalien, keine effiziente Auskopplung des frequenzverdoppelten Lichts in das Fernfeld erfolgen.

Ein Ansatz zur Verbesserung der Auskopplung wurde im Rahmen dieser Arbeit durch doppelresonante Nanoantennen vorgestellt. Diese bestanden aus zwei individuellen

Gold-Dipolen mit unterschiedlichen Längen, welche durch einen schmalen Spalt voneinander getrennt sind. Spektroskopische Untersuchungen mittels FTIR zeigen für die hergestellten Antennenfelder jeweils zwei separate plasmonische Resonanzen. Durch diese Strukturen soll sowohl die Einkopplung von Licht aus dem Fernfeld bei der fundamentalen Frequenz  $\omega$ , als auch die Reemission von frequenzverdoppeltem Licht bei  $2\omega$ erfolgen. Die Resultate bei nichtlinearer Spektroskopie hängen dabei stark von der Art des gewählten Zinkoxid-Substrates ab. Wird monokristallines Zinkoxid als Substrat verwendet, zeigt sich weiterhin eine Abschwächung der SHG-Intensität, da das vom ZnO-Volumen generierte SHG von den kleineren Nanoantennen resonant absorbiert wird. Dieser Effekt wirkt dabei stets der Erzeugung von SHG durch die plasmoninduzierten lokalen elektrischen Felder entgegen, und weist somit insgesamt ein schwächeres Signal auf als das freiliegende Zinkoxid-Substrat. Um den Beitrag der Frequenzkonversion aus dem Zinkoxid-Volumen zu vermindern, wird zudem eine dünne c-achsenorientierte ZnO-Schicht als Substrat für doppelresonante Nanoantennen verwendet. Diese zeigte bei senkrechtem Einfall des Laserlichts aufgrund der vorliegenden Kristallgeometrie kein Frequenzverdoppeltes Signal. Werden hingegen plasmonische Nanoantennen resonant angeregt, kann aufgrund der Umorientierung der elektrischen Feldvektoren eine Anregung verschiedener  $\chi^{(2)}$ -Tensorkomponenten des Zinkoxids erzielt werden. Ein besonders intensives SHG-Signal zeigte sich insbesondere für den Fall, dass die plasmonische Resonanz der kleineren Antenne bei der doppelten Frequenz der größeren liegt. Insgesamt zeigte sich durch den Einfluss der kleineren Antenne eine Verdopplung des detektierten SHG-Signals, welche dabei auf die gezielte Reemission des lokal erzeugten SHG zurückzuführen ist. Die experimentellen Daten stimmen dabei quantitativ mit den Resultaten von FIT-Rechnungen überein, welche ebenfalls eine eindeutige Verstärkung des SHG voraussagten, sofern die plasmonischen Resonanzen der individuellen Dipole bei  $\omega$  und  $2\omega$  liegen. Mit diesen Resultaten wurde erfolgreich demonstriert, dass mit Hilfe von plasmonischen Nanoantennen das Potential zur Frequenzkonversion an zinkoxidbasierten Bauelementen weiter ausgeschöpft werden kann.

Weitere Ansätze zur Effizienzsteigerung der Frequenzkonversion von doppelresonanten Strukturen bieten sich beispielsweise durch die weitere Verringerung der Spaltgröße zwischen den einzelnen Dipolen. Bei herkömmlichen Elektronenstrahllithografieverfahren ist diese jedoch zum einen durch die Auflösungsgrenze des verwendeten Lacks begrenzt, zum anderen wirken sich substratbedingte Aufladungen sowie der Proximity-Effekt beim Schreiben mit dem Elektronenstrahl auf die realisierbaren Spaltgrößen aus. Um dennoch kleinere Spaltgrößen realisieren zu können, sind mehrschrittige Lithografieprozesse erforderlich, bei denen sich jedoch häufig die Positionierung der einzelnen Dipole mit einer Präzision von nur wenigen Nanometern als herausfordernd erweist. Denkbar wäre zudem das Einbeziehen von Wood-Anomalien innerhalb von doppelresonanten Antennenfeldern, wodurch eine weitere Verstärkung der Frequenzkonversion erzielt werden könnte. Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Effizienz wäre die Untersuchung verschiedener Antennengeometrien für doppelresonante Strukturen. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Nanoantennen in Dipol-Geometrie charakterisiert, welche aufgrund ihrer Inversionssymmetrie keinen Beitrag zum SHG liefern können. Diese bietet hier jedoch den Vorteil, dass gezielt der Einfluss der Feldumverteilung durch Nanoantennen auf nichtlinearen Substraten untersucht werden kann. Um eine effizientere Frequenzverdopplung zu erzielen sind jedoch komplexere Antennenstrukturen erforderlich, welche auch unabhängig vom Substrat SHG erzeugen können [102].

Eine konkrete Anwendung von Nanoantennen zur Verbesserung der Licht-Materie-Wechselwirkung konnte durch die Integration von metallischen Dipolen in zinkoxidbasierte Mikrodisk-Resonatoren realisiert werden. Durch die Nanoantennen kann zum einen die effiziente Einkopplung von Licht in den Resonator gewährleistet werden, zum anderen tragen die starken lokalen elektrischen Felder zur Frequenzverdopplung und -verdreifachung bei. Eine lineare optische Charakterisierung der photonisch-plasmonischen Hybridstrukturen erfolgte zunächst mittels Photolumineszenz-Spektroskopie. Dabei war das für Zinkoxid typische Lumineszenzspektrum mit einer Bandkantenemission bei 3,37 eV, sowie einer breiten Defektlumineszenz im Bereich von 1,8 bis 2,5 eV sichtbar, welche durch scharfe Flüstergaleriemoden vom Resonator überlagert wird. Ortsabhängige Photolumineszenz-Messungen konnten zudem belegen, dass die Moden im Wesentlichen am Rand der Disk lokalisiert sind und teilweise mit den Positionen der Nanoantennen übereinstimmen. Durch Streuung der geführten Resonatormoden an den metallischen Dipolen wird jedoch lokal die Lichtauskopplung erhöht, sodass eine Reduzierung der Gütefaktoren beobachtbar ist. Im Extremfall reduziert sich beim Vorhandensein von insgesamt zehn Nanoantennen auf der Disk der Gütefaktor auf etwa 1500, während unbehandelte Mikrodisks im Durchschnitt Q-Faktoren von etwa 4500 aufweisen. Der höchste ermittelte Wert liegt bei über 7000.

Aufschluss über die nichtlinearen optischen Eigenschaften ergab des Weiteren die Anregung der Mikrodisk mittels Drei-Photonen-Absorption, die durch NIR-Pulse erzielt wurden. Neben der Zinkoxid-Lumineszenz und den Flüstergaleriemoden war bei Anregung der Mikrodisks stets ein intensives SHG und THG Signal erkennbar. Ortsabhängige Messungen zeigen eine deutliche Verstärkung des SHG-Signals bei resonanter Anregung der Nanoantennen, welches durch die lokal erhöhten elektrischen Feldstärken, sowie durch Umverteilung des elektrischen Feldvektors entsteht. Das THG-Signal weist hingegen an der Position der Nanoantennen ein deutliches Minimum auf, da durch das THG- Signal eine Überbandanregung des Zinkoxids möglich ist, und somit ein wesentlicher Anteil des lokal erzeugten THGs wieder reabsorbiert wird. Dies äußert sich insbesondere durch die enorme Verstärkung der detektierten Photolumineszenz, die in diesem Fall um den Faktor 200 erhöht ist.

Durch die hergestellten Hybridstrukturen konnte somit erfolgreich demonstriert werden, dass durch plasmonische Nanoantennen die Einkopplung von Licht in Mikroresonatoren deutlich gesteigert werden kann. Des Weiteren bewirken die hohen lokalen elektrischen Felder, die durch Oberflächenplasmonen erzeugt werden, eine immense Steigerung der nichtlinearen optischen Effekte, wie Frequenzverdopplung und -Verdreifachung. Diese erlauben unter anderem das optische Pumpen von Zinkoxid mittels NIR-Pulse, welches gewöhnlicherweise kostspielige und ineffiziente UV-Lichtquellen, wie beispielsweise He:Cd-Gaslaser erfordert.

Trotz der bisher erreichten Steigerung der nichtlinearen optischen Wechselwirkung bietet die Herstellung der photonisch-plasmonischen Hybridstruktur noch eine Vielzahl von Parametern, die zu einer Optimierung beitragen können. Beispielsweise können die Abstände der einzelnen Dipole zueinander, sowie deren radialer Abstand vom Zentrum der Disk das Resultat maßgeblich beeinflussen. Eine größere Anzahl periodisch angeordneter Nanoantennen auf der Disk könnte zudem die Wechselwirkung mit dem einfallenden Licht aus dem Fernfeld steigern, jedoch reduziert sich dadurch der Gütefaktor einzelner Resonatoren. Vielversprechend ist auch hier die Verwendung verschiedener Antennengeometrien, welche eine effizientere Feldlokalisierung innerhalb des Substrates gewährleisten. Des Weiteren kann das Überwachsen der Strukturen mit Siliziumdioxid die Modenführung innerhalb der Disk deutlich verbessern [49] und gegebenenfalls auch das Auskoppeln durch Streuung an den Nanoantennen reduzieren. Ebenfalls denkbar ist das vollständige Einbetten der Nanoantennen in die Zinkoxid-Schicht, um eine direktere Kopplung der lokalen elektrischen Felder zu ermöglichen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich das Einbetten von Nanoantennen in dielektrischen Medien auf dessen Resonanzfrequenzen auswirkt.

Die experimentellen Resultate dieser Arbeit bieten somit einen vielversprechenden Ausgangspunkt zur Verbesserung der nichtlinearen optischen Wechselwirkung durch plasmonische Nanoantennen, um das Potential bestehender photonischer Bauelemente weiter auszuschöpfen.

#### 9. Literaturverzeichnis

- [1] T.H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature **187**, 493 (1960).
- [2] E.S. Lee and P.I.P. Boulton, *The Principles and Performance of Hubnet: A 50 Mbit/s Glass Fiber Local Area Network*, IEEE J. Sel. Areas Commun. **1**, 711 (1983).
- [3] E.A.J. Marcatili, *Dielectric Rectangular Waveguide and Directional Coupler for Integrated Optics*, Bell Syst. Tech. J. **48**, 2071 (1969).
- [4] A. V. Turukhin, V.S. Sudarshanam, M.S. Shahriar, J.A. Musser, B.S. Ham, and P.R. Hemmer, *Observation of Ultraslow and Stored Light Pulses in a Solid*, Phys. Rev. Lett. 88, 23602 (2001).
- [5] A. Haché and M. Bourgeois, *Ultrafast all-optical switching in a silicon-based photonic crystal*, Appl. Phys. Lett. **77**, 4089 (2000).
- [6] R. Zia, J.A. Schuller, A. Chandran, and M.L. Brongersma, *Plasmonics: the next chipscale technology*, Mater. Today **9**, 20 (2006).
- [7] L. Novotny and N. van Hulst, *Antennas for light*, Nat. Photonics **5**, 83 (2011).
- [8] J. Kern, S. Großmann, N. V. Tarakina, T. Häckel, M. Emmerling, M. Kamp, J.S. Huang, P. Biagioni, J.C. Prangsma, and B. Hecht, *Atomic-scale confinement of resonant optical fields*, Nano Lett. **12**, 5504 (2012).
- [9] J. Takahara, S. Yamagishi, H. Taki, A. Morimoto, and T. Kobayashi, *Guiding of a onedimensional optical beam with nanometer diameter*, Opt. Lett. **22**, 475 (1997).
- [10] S.I. Bozhevolnyi, V.S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T.W. Ebbesen, *Channel* plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators, Nature **440**, 508 (2006).
- [11] J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D.A. Genov, G. Bartal, and X. Zhang, *Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index*, Nature **455**, 376 (2008).
- [12] X. Chen, L. Huang, H. Mühlenbernd, G. Li, B. Bai, Q. Tan, G. Jin, C.-W. Qiu, S. Zhang, and T. Zentgraf, *Dual-polarity plasmonic metalens for visible light.*, Nat. Commun. **3**, 1198 (2012).
- [13] D. Schurig, J.J. Mock, B.J. Justice, S. a Cummer, J.B. Pendry, a F. Starr, and D.R. Smith, *Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies.*, Science (80-.). **314**, 977 (2006).
- [14] T. Ergin, N. Stenger, P. Brenner, J.B. Pendry, and M. Wegener, *Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths.*, Science **328**, 337 (2010).
- [15] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich, *Generation of optical harmonics*, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
- [16] G.H.C. New and J.F. Ward, *Optical Third-Harmonic Generation in Gases*, Phys. Rev. Lett. **19**, 556 (1967).
- [17] W. Kaiser and C.G.B. Garrett, *Two-Photon Excitation in CaF2:Eu2+*, Phys. Rev. Lett. **7**, 229 (1961).
- [18] W. Denk and K. Svoboda, *Photon Upmanship: Why Multiphoton Imaging Is More than a Gimmick*, Neuron **18**, 351 (1997).
- [19] W.J. Kozlovsky, C.D. Nabors, and R.L. Byer, Efficient second harmonic generation of a diode-laser-pumped CW Nd:YAG laser using monolithic MgO:LiNbO/sub 3/ external resonant cavities, IEEE J. Quantum Electron. 24, 913 (1988).
- [20] J. Webjorn, F. Laurell, and G. Arvidsson, *Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide*, IEEE Photonics Technol.

Lett. 1, 316 (1989).

- [21] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik Einführung in Die Grundlagen* (Springer, 2002).
- [22] H. Cao, J.Y. Wu, H.C. Ong, J.Y. Dai, and R.P.H. Chang, *Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films*, Appl. Phys. Lett. **73**, 572 (1998).
- [23] W. Zhang, H. Wang, K.S. Wong, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, and R. Jain, *Third-order optical nonlinearity in ZnO microcrystallite thin films*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3321 (1999).
- [24] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys. 98, 41301 (2005).
- [25] S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto, and H. Yanagida, Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 68, 40 (1985).
- [26] Y.E. Kesim, E. Battal, M.Y. Tanrikulu, and A.K. Okyay, *An all-ZnO microbolometer for infrared imaging*, Infrared Phys. Technol. **67**, 245 (2014).
- [27] S. Greulich-Weber, S.A. Casas, and N. Weber, *Low temperature nanocrystalline zinc oxide for photovoltaic applications*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **80**, 12009 (2015).
- [28] N. Xu, Y. Cui, Z. Hu, W. Yu, J. Sun, N. Xu, and J. Wu, *Photoluminescence and low-threshold lasing of ZnO nanorod arrays*, Opt. Express **20**, 14857 (2012).
- [29] J. Ji, A.M. Colosimo, W. Anwand, L.A. Boatner, A. Wagner, P.S. Stepanov, T.T. Trinh, M.O. Liedke, R. Krause-Rehberg, T.E. Cowan, and F.A. Selim, *ZnO Luminescence and scintillation studied via photoexcitation, X-ray excitation and gamma-induced positron spectroscopy*, Sci. Rep. 6, 31238 (2016).
- [30] S.P. Hoffmann, M. Albert, and C. Meier, *Fabrication of fully undercut ZnO-based photonic crystal membranes with 3D optical confinement*, Superlattices Microstruct. **97**, 397 (2016).
- [31] D.J. Gargas, M.C. Moore, A. Ni, S.-W. Chang, Z. Zhang, S.-L. Chuang, and P. Yang, Whispering Gallery Mode Lasing from Zinc Oxide Hexagonal Nanodisks, ACS Nano 4, 3270 (2010).
- [32] R. Chen, B. Ling, X.W. Sun, and H.D. Sun, Room Temperature Excitonic Whispering Gallery Mode Lasing from High-Quality Hexagonal ZnO Microdisks, Adv. Mater. 23, 2199 (2011).
- [33] X. Wu, A. Yamilov, X. Liu, S. Li, V.P. Dravid, R.P.H. Chang, and H. Cao, *Ultraviolet photonic crystal laser*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3657 (2004).
- [34] C.A. Bader, F. Zeuner, M.H.W. Bader, T. Zentgraf, and C. Meier, Nonlinear optical subbandgap excitation of ZnO-based photonic resonators, J. Appl. Phys. 118, 213105 (2015).
- [35] M.G. Blaber, M.D. Arnold, and M.J. Ford, Search for the Ideal Plasmonic Nanoshell : The Effects of Surface Scattering and Alternatives to Gold and Silver, J. Phys. Chem. C 113, 3041 (2009).
- [36] L. Novotny, *Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas*, Phys. Rev. Lett. **98**, 266802 (2007).
- [37] P.B. Johnson and R.W. Christry, *Optical Constants of the Noble Metals*, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
- [38] D.E. Aspnes, E. Kinsbron, and D.D. Bacon, *Optical properties of Au: Sample effects*, Phys. Rev. B **21**, 3290 (1980).
- [39] A. Pinchuk, U. Kreibig, and A. Hilger, Optical properties of metallic nanoparticles:

influence of interface effects and interband transitions, Surf. Sci. 557, 269 (2004).

- [40] Stefan A. Maier, *Plasmonics Fundamentals and Applications* (Springer, 2007).
- [41] J. Merlein, *Lineare Und Nichtlineare Nanoplasmonik*, Universität Konstanz, 2008.
- [42] S. Kawata and V.M. Shalaev, *Nanophotonics with Surface Plasmons* (Elsevier B.V., 2007).
- [43] C. Dahmen, *Optische Und Strukturelle Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2006.
- [44] U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (Springer, 1995).
- [45] C. Sönnichsen, *Plasmons in Metal Nanostructures*, Ludwig-Maximilians-University of Munich, 2001.
- [46] M. Meier and A. Wokaun, *Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization*, Opt. Lett. **8**, 581 (1983).
- [47] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen*, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).
- [48] Robert W. Boyd, Nonlinear Optics (Elsevier B.V., 2008).
- [49] M. Ruth, T. Zentgraf, and C. Meier, Blue-green emitting microdisks using lowtemperature-grown ZnO on patterned silicon substrates, Opt. Express 21, 25517 (2013).
- [50] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, and N. Sakagami, *Hydrothermal* growth of ZnO single crystals and their optical characterization, J. Cryst. Growth **214–215**, 72 (2000).
- [51] Mohamed Henini, *Molecular Beam Epitaxy from Research to Mass Production, 1st Edition* (Elsevier Science, 2012).
- [52] H. Morkoc and Ü. Özgür, Zinc Oxide (Wiley-VCH, 2009).
- [53] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (Wiley-VCH, 2009).
- [54] G. Wang, G.T. Kiehne, G.K.L. Wong, J.B. Ketterson, X. Liu, and R.P.H. Chang, *Large second harmonic response in ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett. **80**, 401 (2002).
- [55] G. Wang, G.K.L. Wong, and J.B. Ketterson, *zinc oxide single crystals*, Appl. Opt. **40**, 5436 (2001).
- [56] B.E.A. Saleh and M.C. Teich, *Grundlagen Der Photonik* (Wiley-VCH, 2007).
- [57] M. Borselli, *High-Q Microresonators as Lasing Elements for Silicon Photonics*, California Institute of Technology, 2006.
- [58] B.E. Little and S.T. Chu, *Estimating surface-roughness loss and output coupling in microdisk resonators*, Opt. Lett. **21**, 1390 (1996).
- [59] Charles Kittel, Festkörperphysik (R. Oldenburg Verlag GmbH, 1980).
- [60] D.G. Thomas, *The exciton spectrum of zinc oxide*, J. Phys. Chem. Solids **15**, 86 (1960).
- [61] M. Ruth, *Photonische Resonatoren Aus Zinkoxid-Basierten Heterostrukturen*, Universität Paderborn, 2014.
- [62] Kimmon Koha, "Kimmon HeCd-Lasers." Online, available at: http://www.kimmon.com/HeCd\_Lasers.html. Accessed: 24. Oct. 2017.
- [63] E. Hecht, *Optics, Fourth Edition* (Addison-Wesley, 2002).
- [64] P.R. Griffiths and J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc, 2007).

- [65] J. Kauppinen and J. Partanen, *Fourier Transforms in Spectroscopy* (Wiley-VCH, 2001).
- [66] Canadian Light Source Inc., "User Guide Infrared Microscopy Imaging." Online, available at: http://midir.lightsource.ca/user-guide/infrared-microscopicimaging/. Accessed: 25. Oct. 2017.
- [67] H. Harutyunyan, G. Volpe, R. Quidant, and L. Novotny, *Enhancing the Nonlinear Optical Response Using Multifrequency Gold-Nanowire Antennas*, Phys. Rev. Lett. 108, 217403 (2012).
- [68] Lord Rayleigh, *XII. On the manufacture and theory of diffraction-gratings*, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. **47**, 81 (1874).
- [69] R.W. Wood, On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum, Proc. Phys. Soc. London **18**, 269 (1902).
- [70] R.W. Wood, Anomalous diffraction gratings, Phys. Rev. 48, 928 (1935).
- [71] Lord Rayleigh, *III.* Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood, Philos. Mag. Ser. 6 **14**, 60 (1907).
- [72] U. Fano, *The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves)*, J. Opt. Soc. Am. **31**, 213 (1941).
- [73] V.G. Kravets, F. Schedin, and A.N. Grigorenko, Extremely Narrow Plasmon Resonances Based on Diffraction Coupling of Localized Plasmons in Arrays of Metallic Nanoparticles, Phys. Rev. Lett. 101, 87403 (2008).
- [74] B. Auguié and W.L. Barnes, *Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays*, Phys. Rev. Lett. **101**, 143902 (2008).
- [75] Y. Chu, E. Schonbrun, T. Yang, and K.B. Crozier, *Experimental observation of narrow surface plasmon resonances in gold nanoparticle arrays*, Appl. Phys. Lett. **93**, 2006 (2008).
- [76] A.G. Nikitin, A. V Kabashin, and H. Dallaporta, *Plasmonic resonances in diffractive arrays of gold nanoantennas: near and far field effects.*, Opt. Express 20, 27941 (2012).
- [77] G.F. Walsh and L. Dal Negro, *Enhanced second harmonic generation by photonicplasmonic fano-type coupling in nanoplasmonic arrays*, Nano Lett. **13**, 3111 (2013).
- [78] W.L. Bond, *Measurement of the refractive indices of several crystals*, J. Appl. Phys. **36**, 1674 (1965).
- [79] I.H. Malitson, Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica, J. Opt. Soc. Am. 55, 1205 (1965).
- [80] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, *Optical Antennas*, Adv. Opt. Photonics 1, 438 (2009).
- [81] P. Mühlschlegel, H.J. Eisler, O.J.F. Martin, B. Hecht, and D.W. Pohl, *Resonant Optical Antennas*, Science **308**, 1607 (2005).
- [82] E. Cubukcu, E.A. Kort, K.B. Crozier, and F. Capasso, *Plasmonic laser antenna*, Appl. Phys. Lett. **89**, (2006).
- [83] E.K. Payne, K.L. Shuford, and S. Park, *Multipole resonances in gold nanorods*, **110**, 2150 (2011).
- [84] J. Aizpurua, G.W. Bryant, L.J. Richter, F.J. García De Abajo, B.K. Kelley, and T. Mallouk, Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 71, 1 (2005).
- [85] D. Belitz and S. Das Sarma, *Plasmon linewidth in metals and semiconductors: A memory-function approach*, Phys. Rev. 8 **34**, (1986).

- [86] H. Gao, J.M. Mcmahon, M.H. Lee, J. Henzie, S.K. Gray, G.C. Schatz, and T.W. Odom, Rayleigh anomaly-surface plasmon polariton resonances in palladium and gold subwavelength hole arrays, Opt. Express 17, 2334 (2009).
- [87] M. Clemens and T. Weil, *Discrete Electromagnetism with the Finite Integration Technique*, Prog. Electromagn. Res. **32**, 65 (2001).
- [88] T. Weiland, A discretization model for the solution of Maxwell's equations for sixcomponent fields, Arch. Elektron. Und Uebertragungstechnik **31**, 116 (1977).
- [89] K.D. Ko, A. Kumar, K.H. Fung, R. Ambekar, G.L. Liu, N.X. Fang, and K.C. Toussaint, Nonlinear optical response from arrays of Au bowtie nanoantennas, Nano Lett. 11, 61 (2011).
- [90] M. Lafrentz, D. Brunne, A. V Rodina, V. V Pavlov, R. V Pisarev, D.R. Yakovlev, A. Bakin, and M. Bayer, *Second-harmonic generation spectroscopy of excitons in ZnO*, Phys. Rev. B 88, 235207 (2013).
- [91] S. Chen, G. Li, F. Zeuner, W.H. Wong, E.Y.B. Pun, T. Zentgraf, K.W. Cheah, and S. Zhang, *Symmetry-Selective Third-Harmonic Generation from Plasmonic Metacrystals*, Phys. Rev. Lett. **113**, 33901 (2014).
- [92] M. Finazzi, P. Biagioni, M. Celebrano, and L. Duò, *Selection rules for second-harmonic generation in nanoparticles*, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **76**, (2007).
- [93] S. Kujala, B.K. Canfield, M. Kauranen, Y. Svirko, and J. Turunen, *Multipolar analysis* of second-harmonic radiation from gold nanoparticles., Opt. Express **16**, 17196 (2008).
- [94] B. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, J. Turunen, and M. Kauranen, Linear and nonlinear optical responses influenced by broken symmetry in an array of gold nanoparticles., Opt. Express 12, 5418 (2004).
- [95] A. Riefer, N. Weber, J. Mund, D.R. Yakovlev, M. Bayer, A. Schindlmayr, C. Meier, and W.G. Schmidt, *Zn VI quasiparticle gaps and optical spectra from many-body calculations*, J. Phys. Condens. Matter **29**, 215702 (2017).
- [96] B. Luk'yanchuk, N.I. Zheludev, S.A. Maier, N.J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C.T. Chong, *The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials.*, Nat. Mater. **9**, 707 (2010).
- [97] D. Bar-Lev and J. Scheuer, *Efficient second harmonic generation using nonlinear* substrates patterned by nano-antenna arrays., Opt. Express **21**, 29165 (2013).
- [98] A.M. Moran, J. Sung, E.M. Hicks, R.P. Van Duyne, and K.G. Spears, *Second harmonic excitation spectroscopy of silver nanoparticle arrays.*, J. Phys. Chem. B **109**, 4501 (2005).
- [99] D. de Ceglia, M.A. Vincenti, C. De Angelis, A. Locatelli, J.W. Haus, and M. Scalora, *Role of antenna modes and field enhancement in second harmonic generation from dipole nanoantennas*, Opt. Express **23**, 1715 (2015).
- [100] H. Linnenbank, Y. Grynko, J. Förstner, and S. Linden, Second harmonic generation spectroscopy on hybrid plasmonic/dielectric nanoantennas, Light Sci. Appl. 5, e16013 (2016).
- [101] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O.J.F. Martin, Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae, Opt. Express 20, 12860 (2012).
- [102] J. Lee, M. Tymchenko, C. Argyropoulos, P.-Y. Chen, F. Lu, F. Demmerle, G. Boehm, M.-C. Amann, A. Alù, and M. a Belkin, *Giant nonlinear response from plasmonic metasurfaces coupled to intersubband transitions.*, Nature **511**, 65 (2014).
- [103] M. Celebrano, X. Wu, M. Baselli, S. Großmann, P. Biagioni, A. Locatelli, C. De Angelis,

G. Cerullo, R. Osellame, B. Hecht, L. Duò, F. Ciccacci, and M. Finazzi, *Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation*, Nat. Nanotechnol. **10**, 412 (2015).

- [104] L.S. Vikas, K.C. Sanal, M.K. Jayaraj, A. Antony, and J. Puigdollers, Vertically aligned ZnO nanorod array/CuO heterojunction for UV detector application, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 211, 2493 (2014).
- [105] N. Weber, M. Protte, F. Walter, P. Georgi, T. Zentgraf, and C. Meier, *Double resonant plasmonic nanoantennas for efficient second harmonic generation in zinc oxide*, Phys. Rev. B 95, 205307 (2017).
- [106] M.A. Green, *Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficient*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **92**, 1305 (2008).
- [107] P. Biagioni, J.S. Huang, and B. Hecht, *Nanoantennas for visible and infrared radiation*, Reports Prog. Phys. **75**, 24402 (2012).
- [108] N.J. Halas, S. Lal, W. Chang, S. Link, and P. Nordlander, *Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures*, Chem. Rev. **111**, 3913 (2011).
- [109] G. Sun, J.B. Khurgin, and A. Bratkovsky, *Coupled-mode theory of field enhancement in complex metal nanostructures*, Phys. Rev. B **84**, 45415 (2011).
- [110] D.E. Aspnes and A.A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- [111] K. O'Brien, H. Suchowski, J. Rho, A. Salandrino, B. Kante, X. Yin, and X. Zhang, Predicting nonlinear properties of metamaterials from the linear response, Nat. Mater. 14, 379 (2015).
- [112] A.D. Rakic, A.B. Djurisic, J.M. Elazar, and M.L. Majewski, *Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices*, Appl. Opt. **37**, 5271 (1998).
- [113] J. Van Campenhout, P. Rojo Romeo, P. Regreny, C. Seassal, D. Van Thourhout, S. Verstuyft, L. Di Cioccio, J.-M. Fedeli, C. Lagahe, and R. Baets, *Electrically pumped InP-based microdisk lasers integrated with a nanophotonic silicon-on-insulator waveguide circuit*, Opt. Express 15, 6744 (2007).
- [114] N. Weber, S.P. Hoffmann, M. Albert, T. Zentgraf, and C. Meier, *Efficient frequency conversion by combined photonic-plasmonic mode coupling*, J. Appl. Phys. **123**, 103101 (2018).
- [115] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H.O. Everitt, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, Phys. Rev. B 70, 195207 (2004).
- [116] C.A. Bader, *Steuerbarkeit Photonischer Bauelemente Über Die Einwirkung von Licht*, Universität Paderborn, 2017.
- [117] M. Hammer, "1-D mode solver for dielectric multilayer slab waveguides"2017. Online, available at: http://www.computational-photonics.eu/oms.html. Accessed: 02. Dec. 2017.
- [118] X. Han, L. Kou, X. Lang, J. Xia, N. Wang, R. Qin, J. Lu, J. Xu, Z. Liao, X. Zhang, X. Shan, X. Song, J. Gao, W. Guo, and D. Yu, *Electronic and mechanical coupling in bent ZnO nanowires*, Adv. Mater. **21**, 4937 (2009).
- [119] R.W. Boyd, Z. Shi, and I. De Leon, *The third-order nonlinear optical susceptibility of gold*, Opt. Commun. **326**, 74 (2014).
- [120] W. Zhang, H. Wang, K.S. Wong, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, and R. Jain, *Third-order optical nonlinearity in ZnO microcrystallite thin films*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3321 (1999).
- [121] C. Stelling, C.R. Singh, M. Karg, T.A.F. König, M. Thelakkat, and M. Retsch, Plasmonic

nanomeshes: their ambivalent role as transparent electrodes in organic solar cells, Sci. Rep. **7**, 42530 (2017).

[122] F.B. Niesler, N. Feth, S. Linden, J. Niegemann, J. Gieseler, K. Busch, and M. Wegener, Second-harmonic generation from split-ring resonators on a GaAs substrate, Opt. Lett. 34, 1997 (2009).

# 9. Literaturverzeichnis

# 10. Abbildungsverzeichnis

2.1: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion für Silber und Gold	6
2.2: Plasmonischen Anregung von metallischen Nanopartikeln mit Licht	9
2.3: Nichtlineare optische Prozesse im Photonenbild	14
2.4: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Frequenzverdreifachung	16
2.5: Kristallstruktur von Zinkoxid	18
2.6: Resonatormoden in einem Fabry-Perot-Etalon	21
2.7: Feldverteilung innerhalb einer Mikrodisk	25
3.1: Verschiedene Arten der Rekombination bei Photolumineszenz	29
3.2: Schemaskizze des verwendeten konfokalen Photolumineszenz-Messaufbaus	31
3.3: Aufbau eines Michelson-Interferometers	34
3.4: Aufbau des Bruker Hyperion 1000 mit Vertex 70 Spektrometer	35
4.1: Schemaskizze der Antennenfelder mit Bemaßungen	39
4.2: Extinktionsspektrum eines Dipolantennenfeldes	40
4.3: (a) Plasmonenresonanz gegen die Länge der Dipolantennen	41
4.4: Plasmonische Resonanzen in Abhängigkeit der Dipollänge	43
4.5: Extinktionsspektren von Nanoantennen mit verschiedenen Längen	44
4.6: Schematische Darstellung der Gitter-Anomalien in Nanoantennen-Feldern	45
4.7: Spektrale Position der Plasmonenresonanz und der Gitter-Anomalien	48
4.8: Berechnete elektrische Feldverteilungen	49
4.9: Photonendispersion in einem plasmonischen Dipolgitter	50
5.1: Probenlayout der Zinkoxid-Probe	52
5.2: Messaufbau zur linearen Spektroskopie von Nanoantennen	53
5.3: Extinktionsspektren der einzelnen Dipolantennenfelder auf SiO2	53
5.4: Extinktionsspektren der Silberantennen auf Zinkoxid-Substrat	55
5.5: Messaufbau zur Charakterisierung der nichtlinearen Eigenschaften	56
5.6: Nichtlineare Messung der Dipolantennenfelder auf SiO2	57
5.7: Nichtlinearen Charakterisierung von einkristallinem Zinkoxid	58
5.8: Verhältnis von Maximaler und minimaler SHG-Intensität	59
5.9: Wellenlängenabhängige nichtlineare Messung der Dipolantennen auf ZnO	60
5.10: Simulationsergebnisse eines Nanoantennenfeldes auf ZnO	61
6.1: Probendesign für die Untersuchung doppelresonanter Nanoantennen	64
6.2: Extinktionsspektren verschiedener Antennenfelder	66
6.3: Spektrale Position der plasmonischen Resonanzen	69
6.4: Versuchsaufbau zur Charakterisierung der doppelresonanten Antennen	70
6.5: SHG-Intensitäten der doppelresonanten Nanoantennenfelder	71
6.6: Vergleich des SHG von Dipolen und doppelresonanten Nanoantennen	73

6.7: Berechnete Feldstärken für resonantes Anregen der Antennenstrukturen74
6.8: Elektrische Feldstärken mitsamt Vektorfeld
6.9: SHG-Verhältnis zwischen einzelnen und doppelresonanten Antennen
6.10: Berechnete SHG-Intensität aus dem Volumen der Zinkoxid-Schicht
7.1: Herstellungsprozesses von Nanoantennen auf Mikrodisk-Resonatoren
7.2: Elektronenmikroskopische Abbildung des Probenlayouts
7.3: Photolumineszenz-Spektrum von Zinkoxid
7.4: Photolumineszenzspektrum mit Flüstergaleriemoden einer Mikrodisk
7.5: Modenführung der Grundmode in einem eindimensionalen Schichtsystem
7.6: Mittlere Gütefaktoren der verschiedenen hergestellten Mikrodisk-Typen
7.7: Ergebnisse eines Photolumineszenz-Flächenscans
7.8: NBE-Lumineszenz an zwei verschiedenen Punkten auf einer Mikrodisk
7.9: Messaufbaus zur nichtlinearen Charakterisierung der Hybridstrukturen
7.10: Drei-Photonen-Lumineszenzspektrum von Zinkoxid
7.11: Berechnete plasmonische Resonanzen von Gold-Dipolen auf Zinkoxid
7.12: Ortsaufgelöste SHG-Messung einer Mikrodisk mit zehn Nanoantennen
7.13: Feldverteilung einer Dipolantenne auf einer ZnO/SiO2-Heterostruktur96
7.14: Ortsaufgelöste THG-Messung
7.15: Propagation von fundamentalem- und THG-Licht
7.16: Ortsaufgelöste 3PL-Intensität bei paralleler und senkrechter Polarisation 100
7.17: Betrag des elektrischen Feldes und der nichtlinearen Polarisation

### 11. Publikationsliste

- P. Kröger, M. Ruth, **N. Weber**, und C. Meier, *Carrier localization in ZnO quantum wires*, Appl. Phys. Lett. **100**, 263114 (2012).
- S. Greulich-Weber, S.A. Casas, und **N. Weber**, *Low temperature nanocrystalline zinc oxide for photovoltaic applications*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **80**, 12009 (2015).
- S. Blumenthal, M. Bürger, A. Hildebrandt, J. Förstner, **N. Weber**, C. Meier, D. Reuter, und D.J. As, *Fabrication and characterization of two-dimensional cubic AlN photonic crystal membranes containing zincblende GaN quantum dots*, Phys. status solidi **13**, 292 (2016).
- A. Riefer, **N. Weber**, J. Mund, D.R. Yakovlev, M. Bayer, A. Schindlmayr, C. Meier, und W.G. Schmidt, *Zn VI quasiparticle gaps and optical spectra from many-body calcula-tions*, J. Phys. Condens. Matter **29**, 215702 (2017).
- **N. Weber**, M. Protte, F. Walter, P. Georgi, T. Zentgraf, und C. Meier, *Double resonant plasmonic nanoantennas for efficient second harmonic generation in zinc oxide*, Phys. Rev. B **95**, 205307 (2017).
- **N. Weber**, S.P. Hoffmann, M. Albert, T. Zentgraf, and C. Meier, *Efficient frequency conversion by combined photonic–plasmonic mode coupling*, J. Appl. Phys. **123**, 103101 (2018).
- S. P. Hoffmann, M. Albert, **N. Weber**, D. Sievers, J. Förstner, T. Zentgraf, und C. Meier, *Taillored UV emission by nonlinear IR excitation from ZnO photonic crystal nanocavities*, ACS Photonics

### Internationale Konferenzbeiträge:

- "Enhancement of nonlinear effects by plasmonic nanoantennas", **N. Weber**, T. Zentgraf und C. Meier, DPG Frühjahrstagung, Dresden, März 2013.
- "Enhancement of second harmonic generation by plasmonic nanoantennas", N. Weber, M. Protte, T. Zentgraf und C. Meier, Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS13), Dortmund, Oktober 2016.
- "Enhancement of second harmonic generation by plasmonic nanoantennas", N. Weber, T. Zentgraf und C. Meier, Europhotonics-POESII Spring School, Sitges, Barcelona (Spanien), März 2017.

### Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich während der Erstellung meiner Dissertation unterstützt und begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. Cedrik Meier für die Vergabe des interessanten Themas und für seine Hilfestellung und Unterstützung während der gesamten Arbeitszeit.
- Herrn Prof. Dr. Thomas Zentgraf für seine Betreuung als Zweitgutachter, die zahlreichen, hilfreichen Gespräche und die Bereitstellung seines Laborequipments für nichtlineare Messungen.
- Sandro Hoffmann, der mich während meines gesamten Studiums begleitet hat. Vielen Dank für diese unvergessliche Zeit, die tolle Zusammenarbeit, die vielen Hilfestellungen beim Plasmaätzen, Lithografieren und beim MBE-Wachstum, sowie für die zahllosen Gespräche und die moralische Unterstützung!
- Allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe C. Meier danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Namentlich danke ich Maximilian Albert für die vielen hilfreichen Gespräche und Diskussionen, Maximilian Protte für seine Mitarbeit an der Entwicklung und Vermessung der doppelresonanten Antennen, Ronja Köthemann und Christian Golla für ihre Hilfsbereitschaft bei aufwändigen Messungen sowie Ruth für ihre Beiträge bei alltäglichen Arbeiten.
- Felicitas Walter danke ich für ihre Hilfe beim Justieren von Messaufbauten und ihre tatkräftige Unterstützung bei besonders zeitaufwändigen Messungen.
- Holger Mühlenbernd für seine fachliche Zusammenarbeit.
- Xia Wu aus dem AK Wagner für seine ausführliche Einführung in die Verwendung des FTIR.
- Philip Georgi für seinen theoretischen Beitrag zu den doppelresonanten Nanoantennen.
- Andre Hildebrandt für seine Hilfestellungen beim Rechnen mit CST.
- allen Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt für die schnelle und zuverlässige Anfertigung zahlreicher Bauteile.
- Meiner Ehefrau Julia danke ich für ihre Liebe, ihre Geduld, ihre stetige Unterstützung und nicht zuletzt für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht haben danke ich für ihre Ermutigung und Anerkennung.

### Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation selbstständig verfasst, noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Datum, Ort

Nils Weber