

# Plasmonische Nanostrukturen auf nichtlinearen optischen Kristallen

## Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Emre Gürdal  
aus Aalen

Tübingen  
2019

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation: 21.04.2020

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Monika Fleischer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Tilman E. Schäffer

*Nur wenn dein Wissen von dir selber sich befreit, ist dein Erkennen besser als Unwissenheit.*

*Dschalal ad-Din Muhammad Rumi (k.s.)*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Plasmonische Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln . . . . .	7
2.1.1. Maxwell'sche Gleichungen . . . . .	7
2.1.2. Kontinuitätsgleichung . . . . .	9
2.1.3. Poyntingscher Satz . . . . .	9
2.1.4. Materialgleichungen . . . . .	11
2.1.5. Maxwell'sche Gleichungen in Materie . . . . .	12
2.1.6. Elektromagnetische Wellen in Leitern . . . . .	13
2.1.7. Skin-Effekt und Absorptionskoeffizient . . . . .	18
2.1.8. Drude-Lorentz-Modell . . . . .	20
2.1.9. Quasistatische Näherung . . . . .	22
2.1.10. Mie-Theorie . . . . .	28
2.2. Frequenzverdopplung durch Lithiumniobat . . . . .	35
2.2.1. Nichtlineare Schwingungen . . . . .	36
2.2.2. Nichtlineare Polarisation . . . . .	39
2.2.3. Dispersionsgleichung . . . . .	41
2.2.4. Doppelbrechung . . . . .	43
2.2.5. Nichtlineare Suszeptibilität . . . . .	47
<b>3. Experimente</b>	<b>55</b>
3.1. Frequenzverdopplung von Licht mittels eines Lithiumniobat-Kristalls	57
3.2. Simulationen und Optimierung der Resonanzwellenlänge . . . . .	60

3.3. Fabrikation und optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf Lithiumniobat . . . . .	72
3.3.1. Fabrikation der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall . . . . .	72
3.3.2. Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall . . . . .	74
3.3.3. Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall . . . . .	78
3.4. Fabrikation und optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat . . . . .	83
3.4.1. Fabrikation der Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat . . . . .	83
3.4.2. Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat . . . . .	85
3.4.3. Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat . . . . .	89
3.5. Fabrikation und optische Messungen von hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln auf Lithiumniobat . . . . .	93
3.5.1. Fabrikation der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln . . . . .	94
3.5.2. Größenbestimmung der Gold-Nanopartikel . . . . .	97
3.5.3. Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln . . . . .	99
3.5.4. Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanopartikeln auf Lithiumniobat . . . . .	104
<b>4. Diskussion</b>	<b>107</b>
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>

<b>A. Anhang</b>	<b>113</b>
A.1. Herstellung der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall . . .	113
A.2. Herstellung der Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat . . . . .	114
A.3. Herstellung der hexagonalen Gold-Nanopartikel auf dem Lithiumniobat- Kristall . . . . .	115
A.4. Programmiercode zur Mie-Theorie (Python) . . . . .	116
A.5. SCY-Kristall . . . . .	119
A.6. Anregung senkrecht zur optischen Achse des Lithiumniobat-Kristalls	123
A.7. Mitbetreute Arbeiten . . . . .	127
A.8. Teilnahme an Konferenzen . . . . .	128
A.9. Publikationen . . . . .	129
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>Danksagung</b>	<b>151</b>



---

# 1. Einleitung

Was ist Licht? Die Lehre des Lichts, welche unter dem Namen Optik bekannt ist, interessiert die Wissenschaftler seit Jahrtausenden. Bereits in der Antike nahmen Euklid und Ptolemäus eine Theorie an, welche davon ausging, dass das Auge Sehstrahlen erzeugt, welche die Umgebung abtasten und somit die Wahrnehmung des Sehens entsteht. Durch die Entdeckung der Camera obscura von Ibn al-Haytham wurde ungefähr nach einem Jahrtausend die Sehstrahlentheorie experimentell widerlegt, da das Licht von außen durch die Lochkamera gelangt und innen eine Projektion des Gegenstandes darstellt. Auf diese Art und Weise konnte man sich vorstellen, wie das menschliche Auge funktioniert. Nach Vorarbeiten von Wissenschaftlern wie Ptolemäus und Ibn Sahl wurde das Brechungsgesetz von Willebord Snell entwickelt, welches nun den Strahlengang des Lichts an verschiedenen Grenzflächen unterschiedlicher Medien beschreibt. Die Grundlagen der geometrischen Optik standen nun für weitere Forschungen zur Verfügung. Beugung und Interferenz von Licht waren allerdings mit der geometrischen Optik nicht zu erklären. Ab dem siebzehnten Jahrhundert entwickelten sich zwei Theorien, die Korpuskulartheorie von Isaac Newton und die Wellentheorie von Christian Huygens, welche die Wissenschaftler dieser Zeit entzweite. Die einen vertraten die Meinung, dass Licht aus kleinen Partikeln bestünde, während die anderen sich das Licht als eine Welle vorstellten. Als das Doppelspaltexperiment von Thomas Young bekannt wurde, setzte sich die Wellentheorie des Lichts nach und nach durch. Michael Faraday entdeckte im Jahr 1845 den nach ihm benannten Faraday-Effekt, welcher beim Durchgang von Licht durch ein transparentes Medium durch Anlegen eines Magnetfeldes in Ausbreitungsrichtung des Lichts eine Polarisationsdrehung, also die Drehung elektrischer Schwingrichtung bewirkt. Diese war zu dieser Zeit nur aus der Doppelbrechung des Kalkspats bekannt. Daraus folgte, dass es einen Zusammenhang zwischen Licht und Elektromagnetismus geben musste. James Clerk Maxwell stellte wenige Jahre später die nach ihm

benannten Maxwell'schen Gleichungen auf, woraus man schließlich folgern konnte, dass Licht eine elektromagnetische Welle ist. Diese Theorie wurde schließlich im Jahr 1888 von Heinrich Hertz und seinem bekannten Hertz'schen Oszillator bestätigt. Die Wellentheorie des Lichts war mit dem Äther verknüpft, welcher als Medium galt, auf dem sich Licht im gesamten Weltall fortbewegt. Da im Jahr 1881 kein Äther durch das Michelson-Morley-Experiment festgestellt werden konnte, verzichtete Albert Einstein auf die Äthertheorie und umging diese mit der speziellen Relativitätstheorie. Max Planck und Albert Einstein stellten die Quantenhypothese des Welle-Teilchen-Dualismus auf. Nach heutigem Wissen gilt für die moderne Wissenschaft die Quantenelektrodynamik als Beschreibung des Lichts. In der Quantenwelt betrachtet man Licht als Strom von Lichtquanten, den sogenannten Photonen. Was allerdings Photonen sind, wird in [1] auf folgende Weise beschrieben: „Jeder Physiker meint, er wisse, was ein Photon ist“, schrieb Einstein. „Ich habe mein ganzes Leben damit zugebracht, dies herauszufinden, und weiß es doch immer noch nicht.“ Auch wenn wir nicht alles über Photonen wissen, kann man mittels Licht Wissen über Materie erlangen, da jedes Atom eine für sich eigene charakteristische Spektrallinie aufweist.

In der modernen Optik wird intensiv die Licht-Materie Wechselwirkung betrachtet. Die Fortpflanzung von Licht in Materie kann mit dem Brechungsindex und dem Absorptionskoeffizient beschrieben werden, welche von der Frequenz des Lichts abhängen. Doch diese Größen sind in der linearen Optik unabhängig von der Intensität des einfallenden Lichts. Daraus folgt, dass bei der Licht-Materie Wechselwirkung, bei einer bestimmten Frequenz des Lichts keine neuen Lichtfrequenzen entstehen. Zudem gilt das Superpositionsprinzip, welches die Überlagerung von linearen Wellen beschreibt. Bei hohen Intensitäten des einfallenden Lichts gelten jedoch die Erhaltung der Frequenz und das Superpositionsprinzip nicht. Diese neuen Eigenschaften der Wechselwirkung von Licht und Materie bei hohen Lichtintensitäten fallen unter den Zweig der nichtlinearen Optik. Mit mo-

---

dernen hoch intensiven Lasern lässt sich die Intensitätsabhängigkeit der Materie beobachten. Der Laser selbst nimmt seit seiner Erfindung im Jahr 1960 immer mehr Platz in der Gesellschaft ein, wie beispielsweise in CD-Playern oder an Kassenscannern. Im Zeitalter der Digitalisierung, welches seinen Ursprung im zwanzigsten Jahrhundert hat, geschah die Datenübertragung hauptsächlich mittels Elektronen. Im einundzwanzigsten Jahrhundert hingegen, geht man stark davon aus, dass Licht für die Datenübertragung eingesetzt wird, da Licht eine hochfrequente und teilweise kabellose Übertragung anbietet. Ein Sender und Empfänger von elektromagnetischen Wellen reichen somit aus, um eine hochfrequente Kommunikation herzustellen. Um die kabellose Übertragung des Lichts im sichtbaren Bereich zu ermöglichen, muss einige Größenordnungen unterhalb des Sehvermögens gearbeitet werden. Der Durchmesser eines Haares muss um ein Tausendstel verkleinert werden, damit man in die gewünschte Größenordnung Nanometer gelangt.

Im Bereich der Nano-Optik werden in dieser Arbeit metallische Nanopartikel mit Größen um 50-160 nm spektral untersucht. Sowohl eine Halogenlampe (geringe Lichtintensität), als auch ein Femtosekundenlaser (hohe Lichtintensität) dienen als Lichtquelle. Mit beiden Quellen setzt man die Leitungselektronen im Metall in kollektive Schwingungen, die sogenannten lokalisierten Oberflächenplasmonen. Da diese wiederum Licht aussenden, das im Spektrum sichtbarer elektromagnetischer Strahlung liegt, werden sie als optische Antenne bezeichnet [2–4]. Form, Größe, Material und das Umfeld in dem die Partikel liegen sind dabei für die Resonanzfrequenz von entscheidender Rolle [5–7]. Die Anregungen der Metallpartikel mittels Licht weisen an den Plasmonenresonanzen lokal sehr hohe Feldstärken auf. Diese plasmonischen Eigenschaften wecken in vielen Anwendungen das Interesse, wie beispielsweise in der Sensorik, Ramanspektroskopie und in der Therapie von Krebszellen [8–17]. Erhöht man die einfallende Lichtintensität so beobach-

tet man weitere Anwendungsmöglichkeiten wie beispielsweise eine Verdopplung [18–20] oder eine Verdreifachung [21–23] der Frequenz, oder auch Absorptionseffekte wie die Zwei-Photonenlumineszenz [24–26]. Die Frequenzverdopplung und Verdreifachung lassen sich unter anderem bei metallischen Nanopartikeln beobachten und werden aktuell intensiv erforscht [27–32]. Die metallischen Nanopartikeln haben die Eigenschaft das einfallende Licht im nahen Umfeld zu fokussieren und somit eine Überhöhung der Feldstärke zu erzielen. Diese Überhöhung wird als Hotspot bezeichnet und ist in der Nano-Optik und für nichtlineare Effekte besonders von Bedeutung [33–37]. Die Form der metallischen Nanopartikel ist für die lokale Feldkonzentration von entscheidender Bedeutung. Dazu sind besonders metallische Nanopartikeln mit einer Spitze geeignet, da sich Elektronen an diesen Stellen gerne ansammeln, welche wiederum mit einer hohen Feldkonzentration in Verbindung stehen [38–40]. Eine weitere Möglichkeit für eine Verstärkung der Hotspots stellen nah beieinander liegende metallische Nanopartikel dar, da auch hier sich zwischen diesen eine sehr starke Feldkonzentration beobachten lässt [41–43]. Zudem bieten nichtlineare Kristalle nichtlineare Effekte welche im Stand der Forschung intensiv erforscht werden [44–46]. Hierfür werden neuartige Kristalle synthetisiert, um die Umwandlungseffizienz der Frequenzverdopplung zu erhöhen [47–49]. Im Rahmen dieser Arbeit wird hauptsächlich die Verdopplung der Frequenz anhand der lokalen Feldkonzentration von Gold-Nanopartikeln in Kombination mit einem nichtlinearen Material untersucht. Das Ziel dieser Forschungsarbeit liegt darin, eine hohe Umwandlungseffizienz der Frequenzverdopplung mit dem Hybridsystem zu erzielen. In diesem Forschungsbereich ist aktuell wenig geforscht worden, dennoch gibt es bereits experimentelle Forschungen in diesem Gebiet. Hier wurden von Wissenschaftlern die nichtlinearen Kristalle mit einem Ätzprozess behandelt, auf welche anschließend mit einer Aufdampfanlage ein Metallfilm aufgebracht wurde. Somit wurde die Herstellung von metallischen Nanostrukturen, wie Gold-Nanokegel und Gold-Nanoringe auf dem nichtlinearen

---

Kristall realisiert, und schließlich eine Verdopplung beobachtet [50, 51]. Interessanterweise fehlen im aktuellen Stand der Forschung fundamentale Kenntnisse von einzelnen metallischen Nanostrukturen in Kombination mit nichtlinearen Kristallen, die in dieser Arbeit angegangen werden sollen, um ein besseres Verständnis der verstärkten Frequenzverdopplung zu erlangen. Zudem wurde neben dem top-down Ansatz eine bottom-up Methode verwendet um eine ganzflächige Nanostrukturierung der Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) Kristalloberfläche zu erzielen. Um eine leichte Vorstellung der untersuchten Systeme zu erlangen, wurde in Abbildung (1) eine schematische Darstellung der beiden Hybridsysteme gezeigt.

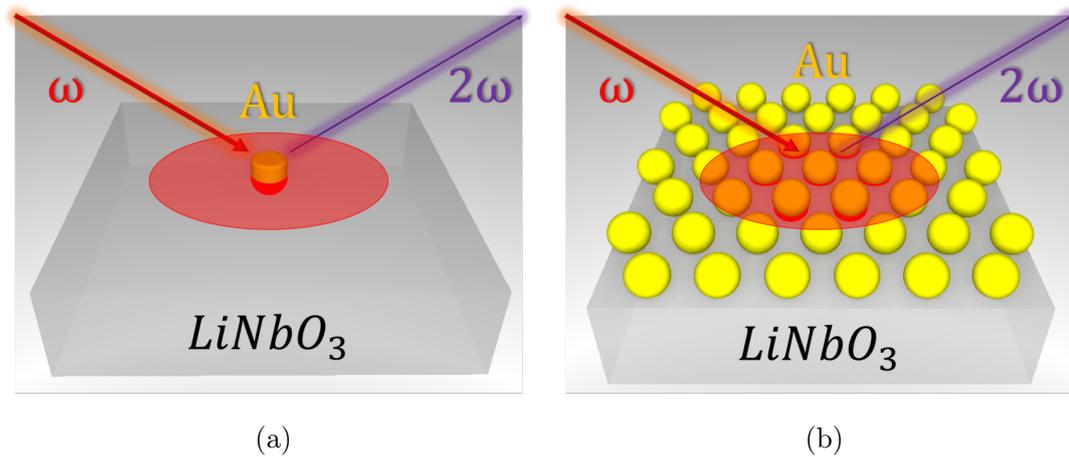


Abbildung 1: Anregungsprinzip des Hybridsystems für die Entstehung der zweiten Harmonischen von a) einer einzelnen Gold-Nanodisc und von b) hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln auf dem Lithiumniobat-Kristall.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen zur Plasmonik und Frequenzverdopplung behandelt. Die experimentellen und simulierten Ergebnisse werden in Kapitel 3 gezeigt, wobei zunächst in Kapitel 3.1 die experimentell erzielte Frequenzverdopplung an einem Lithiumniobat-Kristall mit den theoretischen Werten verglichen wird. In Kapitel 3.2 werden Simulationen durchgeführt, um die maximale Feldstärke von Gold-Nanodiscs an der Anregungswellenlänge des Lasers zu optimieren. Anschließend werden die zum Experiment passenden simulierten

Modelle in Kapitel 3.3 mittels Elektronenstrahlithographie fabriziert und die optischen Eigenschaften verglichen. Zudem wird in diesem Kapitel die Frequenzverdopplung des Hybridsystems gezeigt. In Kapitel 3.4 wird untersucht, wie stark die Frequenzverdopplung der einzelnen Gold-Nanodiscs zur gesamten Frequenzverdopplung des Hybridsystems beiträgt. Nachdem die fundamentalen Erkenntnisse an einer Gold-Nanodisc in den vorherigen Kapiteln behandelt worden sind, wird in Kapitel 3.5 der nichtlineare Kristall ganzflächig mittels einer bottom-up Methode mit quasi-hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln strukturiert. In Kapitel 3.5 werden zunächst die Fabrikation und die optischen Eigenschaften der quasi-hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln behandelt. Anschließend wird das Hybridsystem und dessen erzielte Frequenzverdopplung untersucht.

Die fundamentalen Grundlagen des Hybridsystems wurden anhand von einzelnen Gold-Nanodiscs untersucht, um somit ein tieferes Verständnis zur Problemstellung zu erlangen. Hierbei ergab sich eine in etwa dreifache Verstärkung der Frequenzverdopplung an einem kommerziellen nichtlinearen Lithiumniobat-Kristall durch die Nanodisc. Dabei handelt es sich um einen der effizientesten Kristalle, welche für die Frequenzverdopplung geeignet sind. Nach einem bottom-up Ansatz wurde die gesamte Oberfläche des Kristalls hexagonal mit Gold-Nanopartikeln bedeckt. Für ein Resonanzverhalten der Gold-Nanopartikel wurde deren Größe an die Wellenlänge des Lasers angepasst, sodass eine etwa sechzigfache Verstärkung der Frequenzverdopplung im Fokus gegenüber dem nichtlinearen Kristall gemessen wurde.

---

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Plasmonische Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln

Lokalisierte Oberflächenplasmonen gelten als kollektive Schwingungen der Elektronen in kleinen Metallpartikeln. Die Partikelgröße, Form und Umgebung des Metallpartikels spielen dabei eine wichtige Rolle für eine resonante Schwingung. Als antreibende Kraft der Leitungselektronen dient Licht im nahen Infrarot und sichtbaren Wellenlängenbereich. Bereits im Jahr 1908 gelang es Gustav Mie, die unterschiedlichen Farben von kolloidalen Gold-Nanopartikeln zu beschreiben. Er berechnete die Streuung von einer ebenen elektromagnetischen Welle an einem Gold-Nanopartikel mithilfe der Maxwellschen Gleichungen exakt. Da es sich hier um die Wechselwirkung von Licht und Materie handelt, werden zunächst die elektromagnetischen Wellen mittels Maxwellschen Gleichungen beschrieben. Danach wird anhand des Drude-Lorentz-Modells die Eigenschaft von Gold im sichtbaren und nahen Infrarotbereich beschrieben, und schließlich wird über die Mie-Theorie der Streuungs- und Absorptionsquerschnitt von Gold-Nanopartikeln untersucht. Der Abschnitt plasmonische Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln beruht auf folgenden Quellen: [52–60], wobei die Werte für Gold aus [61] entnommen wurden. Eine weitere Bemerkung ist, dass alle Abbildungen und Tabellen in dieser Arbeit von mir selbst erstellt wurden.

#### 2.1.1. Maxwellsche Gleichungen

Für die Beschreibung der elektromagnetischen Theorie des Lichts gelten die bekannten Maxwellschen Gleichungen von James Clerk Maxwell, die im Jahre 1865 aufgestellt wurden. Für die differentielle Form der mikroskopischen Maxwellschen Gleichungen gilt:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Dabei beschreibt  $\vec{E}$  die elektrische Feldstärke,  $\vec{B}$  die magnetische Flussdichte,  $\vec{j}$  die elektrische Stromdichte,  $\rho$  die elektrische Raumladungsdichte und  $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  die elektrische und magnetische Feldkonstante. Die Maxwell'schen Gleichungen beschreiben die Divergenz und die Rotation von elektrischen und magnetischen Feldern, wobei die ersten beiden Gleichungen die Quellen und Senken des elektrischen und magnetischen Feldes beschreiben. Eine positive Ladungsdichte in der ersten Gleichung steht für eine Quelle und eine negative Ladungsdichte für eine Senke. Da die zweite Gleichung Null ist, beschreibt diese, dass keine monopoligen magnetischen Ladungen existieren. Die dritte und vierte Gleichung beschreiben die elektrischen und magnetischen Wirbelfelder, wobei elektrische Wirbelfelder durch die zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte und die magnetischen Wirbelfelder durch elektrische Ströme beschrieben werden. Die vierte Gleichung hat dabei einen zusätzlichen Beitrag, denn hier können auch Änderungen des elektrischen Feldes zum magnetischen Wirbelfeld beitragen. Eine weitere Besonderheit ist, dass die Maxwell'schen Gleichungen zusammen mit der Lorentz-Kraft

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad (2.5)$$

die Grundgleichungen der klassischen Elektrodynamik bilden. Die Lorentzkraft beschreibt die durch elektrische oder magnetische Felder wirkende Kraft auf eine elektrische Ladung  $q$ , wobei  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit der Ladung ist.

### 2.1.2. Kontinuitätsgleichung

Zunächst soll hier die Kontinuitätsgleichung über die Maxwell'schen Gleichungen hergeleitet, dann beschrieben werden. Dazu wird die Divergenz auf das Amperesche Gesetz mit Maxwell'scher Korrektur (Gleichung 2.4) angewandt. Da die Divergenz einer Rotation Null ergibt, wird die rechte Seite der Gleichung zu Null:

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \mu_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) = 0. \quad (2.6)$$

Daraus folgt, nach Einsetzen der ersten Maxwell'schen Gleichung, welche auch als Gauß'sches Gesetz bekannt ist, die differentielle Form der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}. \quad (2.7)$$

Für die integrale Form wird diese Gleichung über ein Volumen  $V$  integriert und auf der rechten Seite wird der Gauß'sche Satz angewandt:

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} dV = - \oint_{A_o} \vec{j} \cdot d\vec{A}. \quad (2.8)$$

Die integrale Form der Kontinuitätsgleichung setzt den Fluss der Ladungsmenge durch eine geschlossene Oberfläche mit der zeitlichen Änderung der Ladungsdichte im Volumen in Beziehung.

### 2.1.3. Poynting'scher Satz

Mit einem ähnlichen Ansatz wie in der Kontinuitätsgleichung wird der Satz von Poynting beschrieben. Hierfür fügen wir dem Ampereschen Gesetz mit Maxwell'scher Korrektur eine elektrische Feldstärke hinzu:

$$\mu_0 \vec{E} \cdot \vec{j} = \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) - \mu_0 \epsilon_0 \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (2.9)$$

Aus dem Faradayschen Gesetz (Gleichung (2.3)) und der Produktregel

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{B}) = \vec{B} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}), \quad (2.10)$$

folgt

$$\vec{E} \cdot \vec{j} = -\frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} - \epsilon_0 \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{B}) = -\frac{\partial u}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot \vec{S}, \quad (2.11)$$

wobei  $\vec{E} \cdot \vec{j}$  die Umwandlung der Energie des elektromagnetischen Feldes in mechanische Energie beschreibt und

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \epsilon_0 \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.12)$$

die Ableitung der elektromagnetischen Energiedichte der Felder ist. Die Energiestromdichte:

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \times \vec{B}), \quad (2.13)$$

wird auch allgemein als Poynting-Vektor bezeichnet. Integrieren wir nun die differentielle Form des Poynting-Theorems über ein Volumen  $V$  und formen diese um, erhalten wir nach der Anwendung des Gaußschen Satzes auf der rechten Seite der Gleichung folgende integrale Form:

$$\int_V (\vec{E} \cdot \vec{j} + \frac{\partial u}{\partial t}) dV = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{S} dV = - \oint_{A_o} \vec{S} dA. \quad (2.14)$$

Die integrale Form des Poynting-Theorems sagt nun aus, dass die Summe aus der zeitlichen Änderung der elektromagnetischen Energiedichte der Felder und die Verlustleistung in einem Volumen einem Fluss der Energiemenge durch die Oberfläche gleicht. Aus diesem Grund wird das Poynting-Theorem als Leistungsbilanz in der Elektrodynamik beschrieben. Zuletzt soll erwähnt werden, dass der Betrag vom zeitlichen Mittelwert des Poynting-Vektors einer elektromagnetischen Welle als Intensität definiert ist:

$$I = \left| \langle \vec{S} \rangle \right|. \quad (2.15)$$

### 2.1.4. Materialgleichungen

Für die Materialgleichungen gilt es die elektrische Polarisierung ( $\vec{P}$ ) und magnetische Polarisierung ( $\vec{J}$ ) von Materie mitzuberechnen. In Anwesenheit von Materie werden diese durch die Materialgleichungen

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.16)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{J}, \quad (2.17)$$

beschrieben, wobei  $\vec{D}$  die dielektrische Verschiebung und  $\vec{H}$  die magnetische Feldstärke sind. Die elektrische und magnetische Polarisierung sind von der elektrischen und magnetischen Feldstärke abhängig, wobei diese makroskopischen Polarisierungen folgendermaßen in einem linearen Zusammenhang bei homogenen, isotropen Medien dargestellt werden können:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}, \quad (2.18)$$

$$\vec{J} = \mu_0 \chi_m \vec{H}. \quad (2.19)$$

Die elektrische Suszeptibilität  $\chi_e$  und die magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  sind in dieser Darstellung dimensionslose Proportionalitätskonstanten. Setzt man nun Gleichung (2.18) in (2.16) und (2.19) in (2.17), so erhält man unter Verwendung der relativen elektrischen Permittivität  $\epsilon_r = (1 + \chi_e)$ , der relativen magnetischen Permeabilität  $\mu_r = (1 + \chi_m)$ , der Permittivität  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  und der Permeabilität  $\mu = \mu_0 \mu_r$ :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (2.20)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}. \quad (2.21)$$

In dieser Arbeit werden für Edelmetalle hauptsächlich die relativen elektrischen Permittivitäten in Betracht gezogen, da für diese keine magnetischen Effekte

( $\mu_r \approx 1$ ) auftreten. An dieser Stelle wird nun eine weitere Gleichung eingeführt werden. In isotropen Materialien lässt sich die Stromdichte  $\vec{j}$  mit einem Proportionalitätsfaktor  $\sigma$ , welcher auch als Leitfähigkeit des Materials bezeichnet wird, und der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  beschreiben:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (2.22)$$

Diese Gleichung gilt als Ohmsches Gesetz, wobei für einen perfekten Leiter die Leitfähigkeit  $\sigma$  unendlich groß wäre. Eine weitere Bemerkung ist, dass statt der Leitfähigkeit in der Literatur meist der Kehrwert der Leitfähigkeit verwendet wird, welcher als spezifischer Widerstand  $\rho_{sp}$  bezeichnet ist.

### 2.1.5. Maxwell'sche Gleichungen in Materie

Unter Berücksichtigung der örtlich gemittelten Eigenschaften von Materie erhalten wir für die differentielle Form der makroskopischen Maxwell'schen Gleichungen:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f, \quad (2.23)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.24)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.25)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (2.26)$$

Diese gekoppelten linearen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung sind die Maxwell'schen Gleichungen in Materie. Dabei gilt für die eingeführte freie Ladungsdichte  $\rho_f$ :

$$\rho_f = \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{P} = \rho - \rho_P, \quad (2.27)$$

wobei der erste Term die gesamte Ladungsdichte und der zweite Term, mit einem Minuszeichen versehen, die Polarisationsladungsdichte beschreibt. Des Weiteren gilt für die sogenannte freie Stromdichte  $\vec{j}_f$ :

$$\vec{j}_f = \vec{j} - \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} - \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{J} = \vec{j} - \vec{j}_P - \vec{j}_J. \quad (2.28)$$

Die freie Stromdichte setzt sich aus drei Termen zusammen. Der erste Term ist die gesamte Stromdichte, der zweite und dritte Term tragen mit der elektrischen und magnetischen Polarisierung zur Stromdichte bei.

### 2.1.6. Elektromagnetische Wellen in Leitern

Aus der Kontinuitätsgleichung und dem Ohmschen Gesetz folgt in einem homogenen linearen Medium:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_f = \sigma(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) = \frac{\sigma \rho_f}{\epsilon}, \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} = -\frac{\sigma \rho_f}{\epsilon}. \quad (2.30)$$

Wobei hier das Gaußsche Gesetz angewendet wurde. Integrieren wir nun diese Gleichung nach einigen Umformungen über die Zeit so erhalten wir:

$$\int_0^t \frac{\partial \rho_f}{\rho_f} dt_\alpha = -\frac{\sigma}{\epsilon} \int_0^t dt_\alpha, \quad (2.31)$$

$$\ln \left( \frac{\rho_f(t)}{\rho_f(0)} \right) = -\frac{\sigma t}{\epsilon}, \quad (2.32)$$

$$\rho_f(t) = \rho_f(0) e^{-\frac{\sigma t}{\epsilon}}. \quad (2.33)$$

Bei einem guten elektrischen Leiter ist die Leitfähigkeit groß genug, so dass alle Ladungen innerhalb kürzester Zeit abfließen. Alle Ladungsanhäufungen fließen

somit schnell ab bei diesem Problem, und somit gilt ab einem Zeitpunkt  $\rho_f \approx 0$ .

Für die Maxwell'schen Gleichungen gelten jetzt:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \quad (2.34)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0, \quad (2.35)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (2.36)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma \vec{E}. \quad (2.37)$$

Wenden wir nun eine Rotation auf das Faradaysche Gesetz und das Ampere'sche Gesetz mit Maxwell'scher Korrektur an, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) &= \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t}(\vec{\nabla} \times \mu \vec{H}) \\ &= -\mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{H}) &= \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{H}) - \vec{\nabla}^2 \vec{H} = \vec{\nabla} \times \left( \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma \vec{E} \right) \\ &= -\mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} - \mu \sigma \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Wegen  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$  und  $\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0$  erhalten wir folgende Wellengleichung für  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$ :

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (2.40)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}. \quad (2.41)$$

Diese partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung sind entkoppelt, so dass das elektrische und magnetische Feld nun separat stehen. Des Weiteren gilt das

Superpositionsprinzip, und somit kann eine Fourier-Transformation folgendermaßen angesetzt werden:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^3k_\alpha \int d\omega_\alpha \vec{E}(\vec{k}_\alpha, \omega_\alpha) e^{i(\vec{k}_\alpha \vec{r} - \omega_\alpha t)}, \quad (2.42)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^3k_\alpha \int d\omega_\alpha \vec{H}(\vec{k}_\alpha, \omega_\alpha) e^{i(\vec{k}_\alpha \vec{r} - \omega_\alpha t)}. \quad (2.43)$$

Für eine bestimmte Ausbreitungsrichtung und eine einzige Frequenz kann die elektrische und magnetische Feldstärke mithilfe der Delta-Distribution dargestellt werden:

$$\vec{E}(\vec{k}_\alpha, \omega_\alpha) = (2\pi)^2 \vec{E}_0 \delta(\omega_\alpha - \omega) \delta(\vec{k}_\alpha - \vec{k}), \quad (2.44)$$

$$\vec{H}(\vec{k}_\alpha, \omega_\alpha) = (2\pi)^2 \vec{H}_0 \delta(\omega_\alpha - \omega) \delta(\vec{k}_\alpha - \vec{k}). \quad (2.45)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.42) und (2.43) ergibt sich:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (2.46)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}. \quad (2.47)$$

Diese Gleichungen stellen die monochromatische ebene Welle dar. Der Wellenvektor  $\vec{k}$ , die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$ , die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  und die Amplituden  $\vec{E}_0$  und  $\vec{H}_0$  sind jetzt komplex, nur die Realteile von  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  sind die physikalisch messbaren Felder. Um das Verhalten der ebenen Wellen zu untersuchen, werden diese nun in die oben aufgeführten Maxwellschen Gleichungen eingesetzt:

$$\vec{k} \cdot \vec{E} = 0, \quad (2.48)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{H} = 0, \quad (2.49)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\mu\omega}, \quad (2.50)$$

$$\vec{E} = \frac{\vec{H} \times \vec{k}}{i\sigma + \epsilon\omega}. \quad (2.51)$$

Aus Gleichung (2.48) und (2.49) ergibt sich, dass das elektrische Feld  $\vec{E}$  und magnetische Feld  $\vec{H}$  senkrecht zum Wellenvektor  $\vec{k}$ , welcher in Ausbreitungsrichtung zeigt, stehen und somit transversal sind. Zusätzlich zeigen Gleichung (2.50) und (2.51), dass  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$  und  $\vec{k}$  orthogonal zueinander stehen. Setzen wir die Gleichungen (2.46) und (2.47) in die entkoppelten Wellengleichungen (2.40) und (2.41), so erhalten wir folgende Beziehung:

$$k^2 = \mu\epsilon\omega^2 + i\mu\sigma\omega. \quad (2.52)$$

Dies ist die Dispersionsrelation für elektromagnetische Wellen in Leitern. Es ist nun zu erkennen, dass der Wellenvektor komplex ist und somit einen realen und imaginären Anteil besitzt:

$$k = k' + ik'' = \frac{\omega}{c}n. \quad (2.53)$$

Dabei stellt  $n$  in dieser Gleichung den Brechungsindex  $n = n' + in''$  und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$  dar. Für  $\sigma \approx 0$  erhält man die Dispersionsrelation im Medium  $k^2 = \mu\epsilon\omega^2$  und mit  $\sigma = 0$ ,  $\epsilon_r = 1$  und  $\mu_r = 1$  die im Vakuum  $k^2 = \mu_0\epsilon_0\omega^2$ . Da Isolatoren einen hohen spezifischen Widerstand besitzen wurde die Leitfähigkeit, welche aus dem Kehrwert des spezifischen Widerstandes gebildet wird, auf Null gesetzt. Wir nehmen nun an, dass die Ausbreitungsrichtung der ebenen Welle in  $z$ -Richtung folgt. Die ebene Welle nimmt somit nach der Einführung der komplexen Dispersionsrelation folgende Form an:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{-k''z} e^{i(k'z - \omega t)}, \quad (2.54)$$

$$\vec{H}(z, t) = \vec{H}_0 e^{-k''z} e^{i(k'z - \omega t)}. \quad (2.55)$$

Der Imaginärteil von Gleichung (2.53) beschreibt die Dämpfung der Welle, wobei die in den Leiter eindringende Tiefe, bei welcher die Amplitude auf  $1/e^2$  abgefallen ist, als Skin-Effekt ( $\delta_{skin} = 1/k''$ ) bezeichnet wird. Der Realteil hingegen bestimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit ( $v = \omega/k'$ ), die Wellenlänge ( $\lambda = 2\pi/k'$ ) und den Brechungsindex ( $n' = ck'/\omega$ ). Des Weiteren gilt für die elektrischen und magnetischen Felder, aufgrund der komplexen Dispersionsrelation ein Phasenunterschied [54]:

$$\phi = \arctan\left(\frac{k''}{k'}\right) = \arctan\left(\frac{n''}{n'}\right). \quad (2.56)$$

Der Phasenunterschied ist dabei in der komplexen Amplitude von Gleichung (2.54) und (2.55) enthalten. In Abbildung (2) (a) ist die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Leitern mit Berücksichtigung des Dämpfungsverhaltens und der Phasenverschiebung graphisch dargestellt, wohingegen in Abbildung (2) (b) die Phasenverschiebung anhand von Gleichung (2.56) mit den Werten aus [61] für Gold dargestellt wurde.

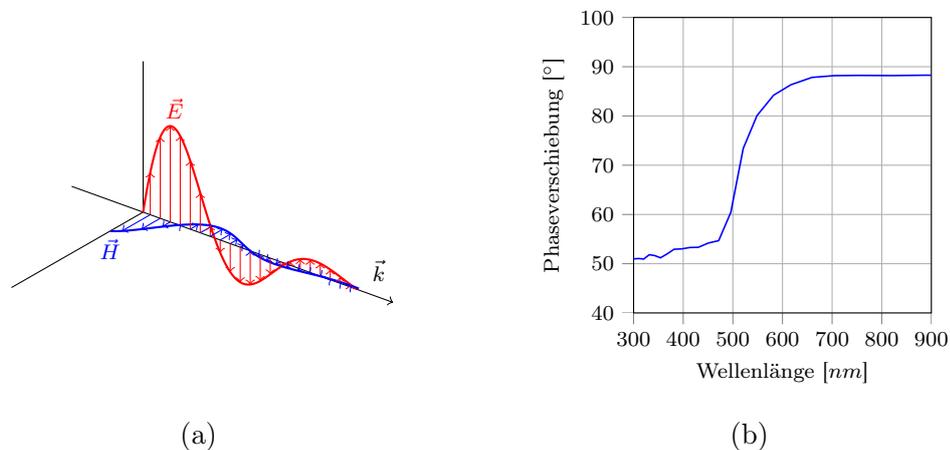


Abbildung 2: a) Graphische Darstellung einer elektromagnetischen Welle in einem Leiter. b) Phasenverschiebung des  $\vec{E}$ -Feldes zum  $\vec{H}$ -Feld in Abhängigkeit der Wellenlänge bei Gold.

### 2.1.7. Skin-Effekt und Absorptionskoeffizient

In diesem Unterkapitel soll die Eindringtiefe und der Absorptionskoeffizient von Metallen bestimmt werden. Wie bereits erwähnt (Gleichung (2.15)) ist der Betrag des zeitlichen Mittelwerts des Poynting-Vektors als Intensität einer elektromagnetischen Welle definiert. Für zeitharmonische Felder lässt sich dieser folgendermaßen ausdrücken [52]:

$$I = \left| \langle \vec{S} \rangle \right| = \left| \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E} \times \vec{H}^* \} \right|. \quad (2.57)$$

Wir legen nun die Richtung der Schwingung für das elektrische Feld in x-Richtung aus. Die Schwingrichtung des elektrischen Feldes wird als Polarisation der Welle bezeichnet und ist in diesem Fall, da es nur in eine Richtung schwingt, linear polarisiert. Wir erhalten aus Gleichung (2.54) und (2.55) mit dem komplexen Brechungsindex ausgedrückt, folgende elektromagnetische Felder:

$$\vec{E}(z, t) = E_0 e^{-n'' \frac{\omega}{c} z} e^{i(n' \frac{\omega}{c} z - \omega t)} \vec{e}_x, \quad (2.58)$$

$$\vec{H}(z, t) = H_0 e^{-n'' \frac{\omega}{c} z} e^{i(n' \frac{\omega}{c} z - \omega t)} \vec{e}_y. \quad (2.59)$$

Die magnetische Feldstärke aus Gleichung (2.50) wird nun in die Gleichung (2.57) eingesetzt. Somit kann man die Intensität nur mit der elektrischen Feldstärke folgendermaßen ausdrücken:

$$I = \left| \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \frac{\vec{E} \times (\vec{k}^* \times \vec{E}^*)}{\mu^* \omega} \right\} \right|. \quad (2.60)$$

Aus dem Mehrfachprodukt

$$\vec{E} \times (\vec{k}^* \times \vec{E}^*) = \vec{k}^* (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) - \vec{E}^* (\vec{k}^* \cdot \vec{E}), \quad (2.61)$$

und der Gleichung (2.58) ergibt sich die folgende Intensität:

$$I = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \right\} |E_0|^2 e^{-2n'' \frac{\omega}{c} z} = I_0 e^{-2n'' \frac{\omega}{c} z}. \quad (2.62)$$

Dabei ist  $I_0$  die Anfangsintensität bei  $z = 0$ . Der Ausdruck

$$\alpha = 2n''\frac{\omega}{c} = \frac{4\pi n''}{\lambda}, \quad (2.63)$$

welcher sich im Exponenten befindet, wird als Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und der Kehrwert

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi n''}, \quad (2.64)$$

als Eindringtiefe  $\delta_p$  bezeichnet, welches nicht zu verwechseln ist mit dem Skin-Effekt ( $\delta_{skin} = 2\delta_p$ ). Des Weiteren ist ein Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizient und dem imaginären Brechungsindex zu erkennen. In Abbildung (3) (a) ist sowohl der Absorptionskoeffizient als auch die Skintiefe über die Wellenlänge und für (b) die Transmission in Abhängigkeit der Tiefe bei einer Wellenlänge von 496 nm aus den Werten [61] für Gold aufgetragen.

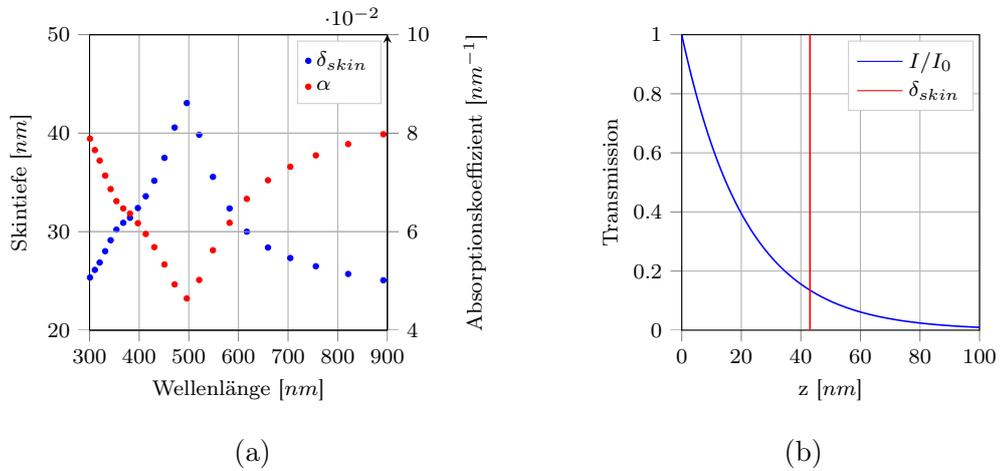


Abbildung 3: a) Absorptionskoeffizient und Skintiefe über die Wellenlänge und b) Transmission am Maximum der Skintiefe (496nm) aus (a) mit einer Skintiefe von 43 nm bei Gold.

### 2.1.8. Drude-Lorentz-Modell

Mithilfe des Drude-Lorentz-Modells soll die dielektrische Funktion von Metallen beschrieben werden. Das Drude-Lorentz-Modell ist eine Erweiterung des Drude-Modells, welches die gebundenen Elektronen an den Atomrümpfen mitberücksichtigt. Im Drude-Modell werden die Elektronen im Leitungsband der Edelmetalle als freies Elektronengas angenommen. Die Elektronen werden mit einem elektromagnetischen Wechselfeld zur Schwingung angeregt, wobei diese wiederum eine mittlere Stoßzeit mit den Atomrümpfen haben. Diese Stöße führen zu einer Dämpfung der Schwingung. Mit diesem Modell gelang es annähernd das Ohmsche Gesetz zu erklären. Die kurze mittlere freie Weglänge, welche aus der thermischen Geschwindigkeit berechnet wurde, führte trotzdem zu starken Abweichungen. Eine Lösung kam mit dem Sommerfeld-Modell, welches statt der thermischen Geschwindigkeit die Fermigeschwindigkeit berücksichtigte. Des Weiteren wird das Gitterpotenzial über eine effektive Masse statt der Masse von Elektronen mit eingeschlossen. Im Drude-Lorentz-Modell werden zusätzlich die gebundenen Elektronen in den energetisch tieferliegenden Bändern mitberücksichtigt. Die Bewegungsgleichung des Drude-Lorentz-Modells lässt sich mit der folgenden Differentialgleichung beschreiben:

$$m_{eff} \frac{\partial^2 \vec{r}(t)}{\partial t^2} = -m_{eff} \Gamma \frac{\partial \vec{r}(t)}{\partial t} - m_{eff} \omega_0^2 \vec{r}(t) - e \vec{E}(t) \quad (2.65)$$

Wobei  $m_{eff}$  die effektive Masse der Elektronen,  $\Gamma$  die Dämpfungskonstante,  $\omega_0$  die Eigenfrequenz der gebundenen Elektronen und  $e$  die Elementarladung ist. Der erste Term ist für die Dämpfung im System zuständig. Der zweite Term ist der zugeführte zusätzliche Term, welcher die gebundenen Elektronen an dem Atomrumpf mitberücksichtigt. Der letzte Term beschreibt die Kraft, welche durch das elektromagnetische Wechselfeld  $\vec{E}(t) = \vec{E}(\omega) \cos(\omega t)$  auf die Elektronen ausgeübt wird. Für eine leichtere Berechnung ohne Additionstheoreme und mühsames Ableiten geht man in die komplexe Schreibweise über und betrachtet deren Realteil

[60]:

$$\vec{E}(t) = \text{Re}\{\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}\} = \frac{1}{2}\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}\vec{E}^*(\omega)e^{i\omega t}. \quad (2.66)$$

Dem entsprechend kann der Lösungsansatz als

$$\vec{r}(t) = \frac{1}{2}\vec{r}(\omega)e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}\vec{r}^*(\omega)e^{i\omega t}, \quad (2.67)$$

festgelegt werden, welcher als Lösung der Bewegungsgleichung

$$\vec{r}(\omega) = -\frac{e}{m_{eff}} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \vec{E}(\omega), \quad (2.68)$$

dient. Mit  $\vec{p} = -e\vec{r}$  erhält man das Dipolmoment:

$$\vec{p}(\omega) = \frac{e^2}{m_{eff}} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \vec{E}(\omega). \quad (2.69)$$

Um zu makroskopischen Größen zu gelangen werden alle Dipolmomente pro Volumeneinheit unter Berücksichtigung, dass sie mehrere Oszillationen mit unterschiedlichen Frequenzen besitzen, aufsummiert:

$$\vec{P}(\omega) = \frac{N_e e^2}{m_{eff}} \left( \sum_{l=0}^N \frac{f_l}{\omega_l^2 - \omega^2 - i\Gamma_l \omega} \right) \vec{E}(\omega). \quad (2.70)$$

Hier entspricht  $f_l$  der Stärke der Oszillatoren und  $N_e$  der Elektronendichte. Vergleicht man diese Gleichung mit  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}$ , so ergibt sich für die relative Permittivität:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \sum_{l=0}^N \frac{f_l \omega_p^2}{\omega_l^2 - \omega^2 - i\Gamma_l \omega}. \quad (2.71)$$

Wobei hier die Plasmafrequenz  $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}}$ , welche die periodische Schwingung der Elektronendichte beschreibt, eingeführt wurde. Setzt man nun für  $l = 0$ ,  $\omega_0 = 0$  (kein Interbandübergang) so ergibt sich:

$$\epsilon_r(\omega) = \underbrace{1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_0 \omega}}_{\epsilon_{r(f)}} + \underbrace{\sum_{l=1}^N \frac{f_l \omega_p^2}{\omega_l^2 - \omega^2 - i\Gamma_l \omega}}_{\epsilon_{r(b)}}. \quad (2.72)$$

Die relative Permittivität setzt sich aus einem freien Anteil  $\epsilon_{r(f)}$  und einem gebundenen Anteil  $\epsilon_{r(b)}$  zusammen, wobei der freie Anteil den Lösungen der relativen Permittivität aus dem Drude-Modell entspricht. In dem ersten Term werden nur interne Kollisionen und damit verbundene Dämpfungen berücksichtigt (Intra-band) und im zweiten Term werden die Bandübergänge (Interband) mitberücksichtigt. In Abbildung (4) ist der reale und komplexe Brechungsindex über die Wellenlänge von Gold dargestellt. Dabei gilt für nicht magnetische Materialien die Beziehung  $n = \sqrt{\epsilon_r}$ . Die hierfür verwendeten Werte für die Oszillatorstärken mit ihren entsprechenden Resonanzfrequenzen wurden aus [62] und die Messwerte aus [61] entnommen.

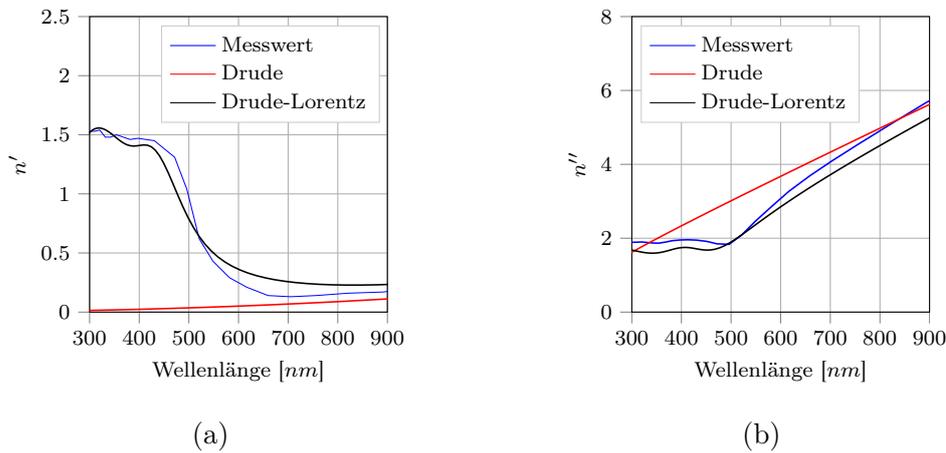


Abbildung 4: Vergleich von a) realem und b) komplexem Brechungsindex von Gold mit experimentell ermittelten Messwerten mittels Drude-Modell und Drude-Lorentz-Modell.

Hier soll bereits bemerkt werden, dass der Spektralbereich des Interbandübergangs von Gold ungünstig für eine Frequenzverdopplung ist.

### 2.1.9. Quasistatische Näherung

Bisher wurde mittels Licht das Wissen über die Eigenschaften von Metallen erlangt. Diese Erkenntnisse sollen uns nun als Werkzeuge dienen, um die Polarisier-

barkeit der metallischen Nanopartikel zu untersuchen. Die Resonanzfrequenz der Nanopartikel ist von Material, Form, Größe und der dielektrischen Umgebung abhängig. Die sphärische Form des Partikels gilt dabei als einfachstes Modell. Die Mie-Theorie beschreibt eine exakte Berechnung an sphärischen Nanopartikeln. Da der detaillierte Lösungsweg recht lang ist, dennoch für Hilfe zum Verständnis sorgt, soll die quasistatische Näherung in Betracht gezogen werden. Dabei betrachtet man Nanopartikel, deren Durchmesser kleiner als die Eindringtiefe des Lichts ist. Nanopartikel, welche viel kleiner als die anregende Wellenlänge sind, können somit in einem statischen Feld ( $\vec{E}_0$ ) in Betracht gezogen werden, wobei hier das statische Feld entlang der z-Achse liegt. Aufgrund dieser Konstellation können Retardierungseffekte vernachlässigt werden. Für die Lösung der elektrostatischen Näherung des Potentials gilt es die Laplace-Gleichung zu lösen:

$$\Delta\Phi(r, \vartheta, \varphi) = 0. \quad (2.73)$$

In sphärischen Koordinaten erhalten wir:

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Phi(r, \vartheta, \varphi) = 0. \quad (2.74)$$

Mit der azimuthalen Symmetrie lässt sich die Gleichung zu

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] \Phi(r, \vartheta) = 0 \quad (2.75)$$

vereinfachen. Die  $\varphi$ -Abhängigkeit entfällt hier. Mit dem allgemeinen Lösungsansatz

$$\Phi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}) P_l(\cos\vartheta) \quad (2.76)$$

lässt sich das Problem lösen, wobei  $A_l$ ,  $B_l$  die Koeffizienten und  $P_l(\cos\vartheta)$  die Legendre-Polynome darstellen. Man unterscheidet zwischen dem inneren und äußeren Potential:

$$\Phi(r, \vartheta)_{innen} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\vartheta), \quad (2.77)$$

$$\Phi(r, \vartheta)_{au\beta en} = \Phi_0 + \Phi_{streu} = -E_0 r \cos \vartheta + \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos \vartheta). \quad (2.78)$$

Hier stellt  $\Phi_0$  das Potenzial des einfallenden Feldes und  $\Phi_{streu}$  das Potenzial des Streufeldes dar. Für die Lösung dieser Schwierigkeit werden zunächst die Randbedingungen festgelegt. Dabei ist zu beachten, dass die Tangentialkomponente des elektrischen Verschiebungsfeldes

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{innen}}{\partial \vartheta} \right]_{r=a} = \left[ \frac{\partial \Phi_{au\beta en}}{\partial \vartheta} \right]_{r=a}, \quad (2.79)$$

und die Normalkomponente des dielektrischen Verschiebungsfeldes

$$\epsilon_r \left[ \frac{\partial \Phi_{innen}}{\partial r} \right]_{r=a} = \epsilon_{r(m)} \left[ \frac{\partial \Phi_{au\beta en}}{\partial r} \right]_{r=a}, \quad (2.80)$$

an der Grenzfläche ( $r = a$ ) erhalten bleiben, wobei  $\epsilon_{r(m)}$  die relative Permittivität des umliegenden Mediums darstellt. Die Koeffizienten ( $A_l, B_l$ ) können somit bestimmt werden und in Gleichung (2.77) und (2.78) eingesetzt ergibt sich:

$$\Phi(r, \vartheta)_{innen} = -E_0 \frac{3\epsilon_{r(m)}}{\epsilon_r + 2\epsilon_{r(m)}} r \cos \vartheta, \quad (2.81)$$

$$\Phi(r, \vartheta)_{au\beta en} = -E_0 r \cos \vartheta + E_0 \frac{\epsilon_r - \epsilon_{r(m)}}{\epsilon_r + 2\epsilon_{r(m)}} a^3 \frac{\cos \vartheta}{r^2}. \quad (2.82)$$

Mit  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$  soll nun mittels errechnetem Potenzial das elektrische Feld innerhalb und außerhalb des Partikels bestimmt werden:

$$\vec{E}(r, \vartheta)_{innen} = \frac{3\epsilon_{r(m)}}{\epsilon_r + 2\epsilon_{r(m)}} E_0 \vec{e}_z, \quad (2.83)$$

$$\vec{E}(r, \vartheta)_{au\beta en} = E_0 \vec{e}_z + \frac{\epsilon_r - \epsilon_{r(m)}}{\epsilon_r + 2\epsilon_{r(m)}} E_0 \frac{a^3}{r^3} (2 \cos \vartheta \vec{e}_r + \sin \vartheta \vec{e}_\vartheta). \quad (2.84)$$

Betrachtet man nur den Anteil des Streupotenzials für die Bestimmung des Potenzials und elektrischen Feldes, so ergibt sich die Darstellung aus Abbildung (5).

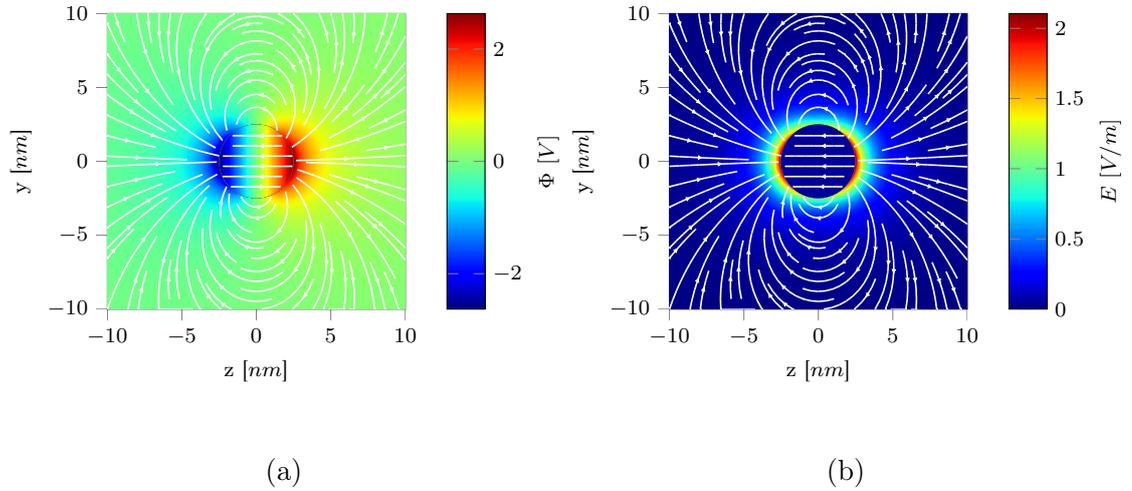


Abbildung 5: Graphische Darstellung a) des Potentials und b) der elektrischen Feldstärke mit elektrischen Feldlinien für Gold-Nanopartikel mit 5 nm Durchmesser bei einem anregenden Feld von 496 nm (maximale Skintiefe für Gold).

Wobei hier für das anregende Feld  $E_0$  ein Wert von 1 V/m zugeordnet wurde. Wie bereits im Unterkapitel Skin-Effekt und Absorptionskoeffizient gezeigt wurde fällt das elektrische Feld im Metall exponentiell ab. Aus diesem Grund werden kleine Partikel betrachtet, welche kleiner als die Eindringtiefe in das Metall sind. Dementsprechend erhalten wir, wie in Abbildung (5) zu sehen ist, ein homogenes elektrisches Feld im Inneren der Kugel. Des Weiteren ist auch im zweiten Term von Gleichung (2.84) und in Abbildung (5) für das äußere elektrische Feld zu erkennen, dass dieses auch als Dipolfeld betrachtet werden kann, wobei für das Dipolmoment

$$\vec{p} = \epsilon_{r(m)} \epsilon_0 \alpha_d \vec{E}_0, \quad (2.85)$$

gilt. Im Bereich des Nahfelds ( $r \ll \lambda$ ) gilt für das elektrische Feld eines Dipols im statischen Grenzfall [54]:

$$\vec{E}(r, \vartheta)_{dipol} = \frac{p}{4\pi \epsilon_{r(m)} \epsilon_0 r^3} (2 \cos \vartheta \vec{e}_r + \sin \vartheta \vec{e}_\vartheta). \quad (2.86)$$

Nach Gleichsetzen mit dem äußeren elektrischen Feld aus Gleichung (2.84) ergibt sich für die Polarisierbarkeit

$$\alpha_d = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_r - \epsilon_{r(m)}}{\epsilon_r + 2\epsilon_{r(m)}}, \quad (2.87)$$

welche auch unter dem Namen Clausius-Mossotti-Gleichung bekannt ist. In Abbildung (6) ist der Real- und Imaginärteil der Polarisierbarkeit von Gold-Nanopartikeln in Vakuum und in Wasser in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt.

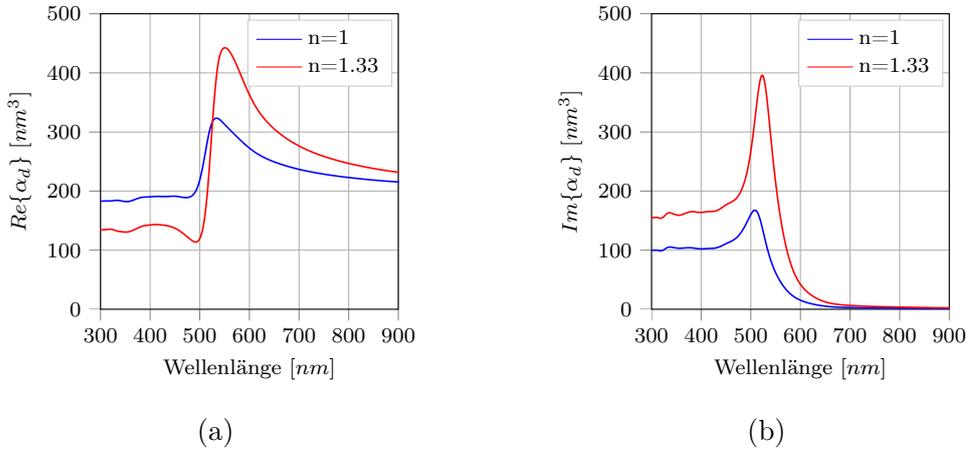


Abbildung 6: a) Real- und b) Imaginärteil der Polarisierbarkeit von Gold-Nanopartikeln mit 5 nm Durchmesser in Vakuum und in Wasser, in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Hier ist zu erkennen, dass für größer werdende Brechungsindexe unter der Resonanzbedingung ( $\epsilon_r = -2\epsilon_{r(m)}$ ) eine Verschiebung und Verstärkung der Polarisierbarkeit stattfindet. Des Weiteren ist im Spektrum zu erkennen, dass die Resonanzwellenlänge des Realteils der Polarisierbarkeit im Vergleich zum Imaginärteil der Polarisierbarkeit rotverschoben ist. Nun wird der zweite Term aus Gleichung (2.84) mit der Polarisierbarkeit ausgedrückt:

$$\vec{E}(r, \vartheta)_{\text{außen, streu}} = \frac{\alpha_d E_0}{4\pi r^3} (2\cos\vartheta \vec{e}_r + \sin\vartheta \vec{e}_\vartheta). \quad (2.88)$$

Es ist zu erkennen, dass das elektrische Feld  $\vec{E}(r, \vartheta)_{\text{außen, streu}}$  zur Polarisierbarkeit  $\alpha_d$  proportional ist. Dies soll näher untersucht werden, indem der maximale Wert

der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche des Gold-Nanopartikels bestimmt und über die Wellenlänge aufgetragen wird, welches in Abbildung (7) (a) zu sehen ist. In Abbildung (7) (b) ist die elektrische Feldstärke an der Oberfläche des Gold-Nanopartikels bei der Resonanzwellenlänge dargestellt.

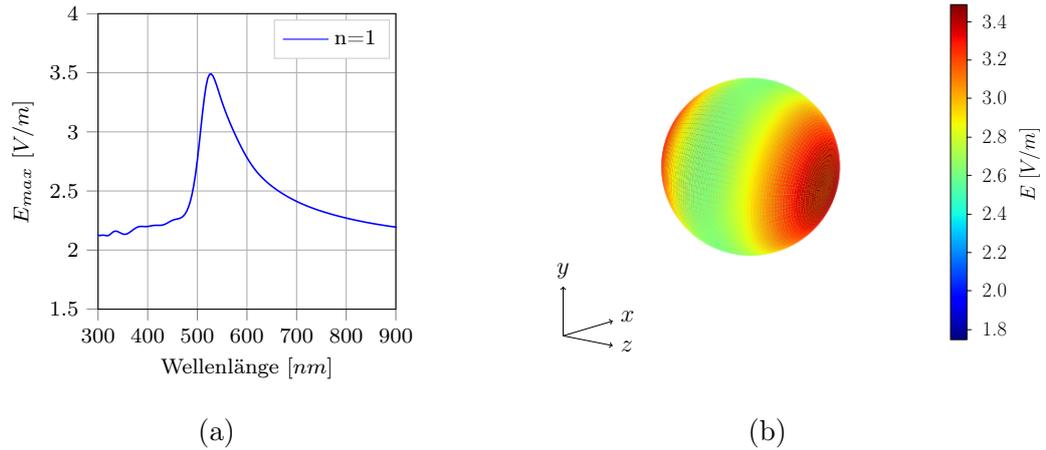


Abbildung 7: a) Maximaler Wert der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche des Gold-Nanopartikels in Abhängigkeit der Wellenlänge im Vakuum und b) graphische Darstellung der elektrischen Feldstärke bei einer Anregung von 527 nm an einem Gold-Nanopartikel mit 5 nm Durchmesser.

Vergleicht man nun Abbildung (7) (a) mit Abbildung (6) (a) und (b), so ist die Ähnlichkeit der Kurven direkt zu erkennen, da die elektrische Feldstärke proportional zur Polarisierbarkeit ist

$$|\vec{E}(r, \vartheta)_{\text{außen, streu}}| \propto |\alpha_d| = \sqrt{(\text{Re}\{\alpha_d\})^2 + (\text{Im}\{\alpha_d\})^2}, \quad (2.89)$$

tragen Real- und Imaginärteil der Polarisierbarkeit zur elektrischen Feldstärke bei.

### 2.1.10. Mie-Theorie

In diesem Unterkapitel soll statt einer Herleitung mehr das Verhalten von Gold-Nanopartikeln anhand der Mie-Theorie untersucht werden. Die Mie-Theorie, auch Lorenz-Mie-Theorie genannt, ist nach Gustav Mie und Ludvig Lorenz benannt. Die Mie-Theorie beschreibt eine exakte Berechnung der Absorptions-, Extinktions- und Streuquerschnitte an sphärischen Nanopartikeln. Die Herleitung der Mie-Theorie kann in [52] nachgeschlagen werden, wobei im Anhang ein von mir nach diesem und nach [63] orientierter Programmiercode, mit Python geschrieben, zu finden ist. Alle Rechnungen mit der Mie-Theorie und daraus folgenden Abbildungen wurden mittels diesem Programmiercode errechnet. Die folgenden Gleichungen sollen den Programmiercode näher erläutern. Dazu betrachten wir den Absorptionsquerschnitt ( $\sigma_{abs}$ ), welcher durch Subtraktion

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}, \quad (2.90)$$

zu erhalten ist. Wobei sich der Extinktions- ( $\sigma_{ext}$ ) und Streuquerschnitt ( $\sigma_{sca}$ ) mit den Entwicklungskoeffizienten  $a_L$  und  $b_L$  errechnen lassen:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}\{a_l + b_l\}, \quad (2.91)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2). \quad (2.92)$$

Die Entwicklungskoeffizienten

$$a_l = \frac{m_n j_l(m_n x) j_l'(x) - j_l(x) j_l'(m_n x)}{m_n j_l(m_n x) h_l^{(1)'}(x) - h_l^{(1)'}(x) j_l'(m_n x)}, \quad (2.93)$$

$$b_l = \frac{j_l(m_n x) j_l'(x) - m_n j_l(x) j_l'(m_n x)}{j_l(m_n x) h_l^{(1)'}(x) - m_n h_l^{(1)'}(x) j_l'(m_n x)}, \quad (2.94)$$

wiederum, lassen sich mit der sphärischen Bessel- und Hankelfunktion

$$j_l(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} J_{l+\frac{1}{2}}(\xi), \quad (2.95)$$

$$h_l(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} H_{l+\frac{1}{2}}(\xi), \quad (2.96)$$

bestimmen, wobei  $m_n$  für  $m_n = n_m/n_p$  und  $x$  für  $x = ka$  steht. Des Weiteren werden die Ableitungen der sphärischen Bessel- und Hankelfunktion

$$j'_l(\xi) = j_{l-1}(\xi) - \frac{l}{\xi} j_l(\xi), \quad (2.97)$$

$$h'_l(\xi) = h_{l-1}(\xi) - \frac{l}{\xi} h_l(\xi), \quad (2.98)$$

benötigt, um zur Lösung des Streuproblems zu gelangen. Nun soll anhand des Streu- und Absorptionsquerschnitts das Verhalten von kleinen sphärischen Gold-Nanopartikeln mit bis zu 50 nm Durchmesser untersucht werden. Dazu wird der Gültigkeitsbereich der quasistatischen Näherung verglichen, wobei für den Streu- und Absorptionsquerschnitt in quasistatischer Näherung

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha_d|^2 = \frac{k^4}{6\pi} ((Re\{\alpha_d\})^2 + (Im\{\alpha_d\})^2), \quad (2.99)$$

$$\sigma_{abs} = k Im\{\alpha_d\}, \quad (2.100)$$

gilt [56]. In Abbildung (8) ist der Vergleich sowohl für den Streuquerschnitt (a) als auch für den Absorptionsquerschnitt (b) zu sehen.

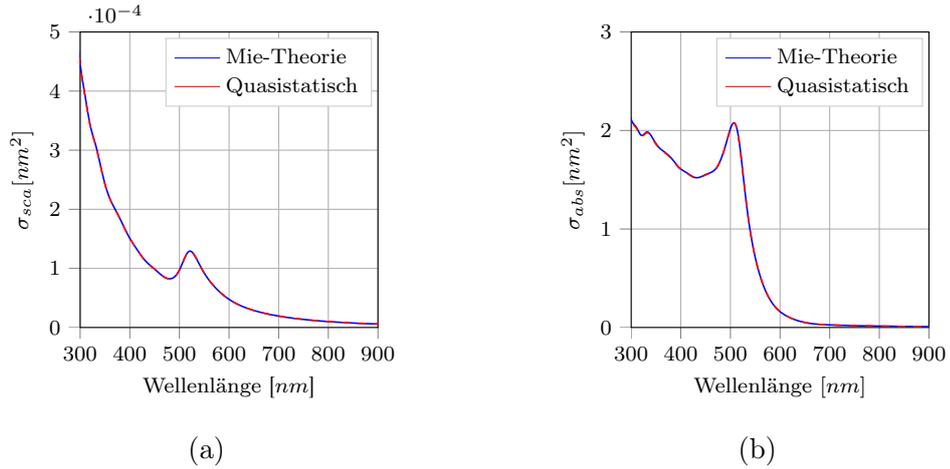


Abbildung 8: a) Streu- und b) Absorptionsquerschnitt von Gold-Nanopartikel mit 5 nm Durchmesser in Vakuum.

Für eine Partikelgröße von 5 nm Durchmesser für  $n_m = 1$  scheinen diese sehr gut übereinzustimmen. Bei einer näheren Betrachtung ist anhand des Spektrums zu erkennen, dass die Resonanzstelle des Streuquerschnitts gegenüber dem Absorptionsquerschnitt rotverschoben ist. Dies kann anhand der Gleichung (2.99) und (2.100) erklärt werden. Im Streuquerschnitt sind sowohl Realteil als auch Imaginärteil der Polarisierbarkeit vorhanden, wobei im Absorptionsquerschnitt nur der Imaginärteil der Polarisierbarkeit in die Gleichung mit eingeht. Wie aus Abschnitt 2.1.9 bekannt ist, ist der Realteil der Polarisierbarkeit gegenüber dem Imaginärteil rotverschoben, somit ist auch das Streuspektrum gegenüber dem Absorptionsspektrum rotverschoben. Wie man später in Abbildung (29) sehen wird, ist auch eine Rotverschiebung des Nahfeldspektrums gegenüber dem Streuspektrum (Fernfeldspektrum) ersichtlich. Es soll nun der Gültigkeitsbereich der quasistatischen Näherung anhand der erlangten Ergebnisse aus der Mie-Theorie untersucht werden. Hierfür wurde die prozentuale Abweichung der quasistatischen Näherung im Vergleich zur Mie-Theorie in Abbildung (9) dargestellt. Die Farbskala zeigt den Fehler gegenüber der Mie-Theorie in Prozent an.

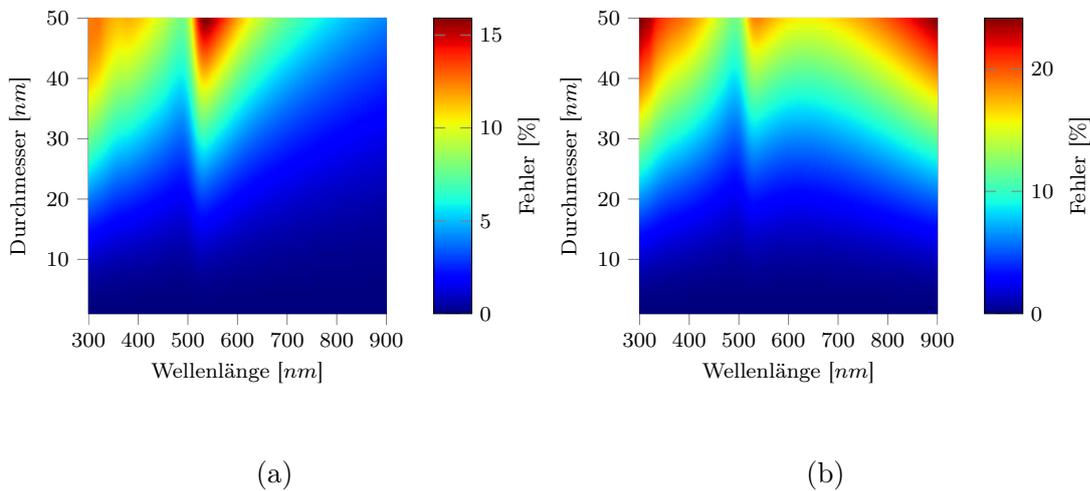


Abbildung 9: Prozentualer Fehler der quasistatischen Näherung für den a) Streu- und b) Absorptionsquerschnitt mit Gold-Nanopartikeln bis 50 nm im Durchmesser mit  $n_m = 1$ .

Hier ist zu erkennen, dass für größer werdende Partikel der prozentuale Fehler stärker ansteigt. Zudem ist für die untersuchten Partikelgrößen kaum eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge zu erkennen, daher sollen im weiteren Ablauf mit der Mie-Theorie größer werdende Partikel untersucht werden. Dazu werden Gold-Nanopartikel von  $60 \text{ nm}$  bis  $150 \text{ nm}$  Durchmesser betrachtet und wie zuvor der Streu- und Absorptionsquerschnitt untersucht, welche in Abbildung (10) dargestellt sind.

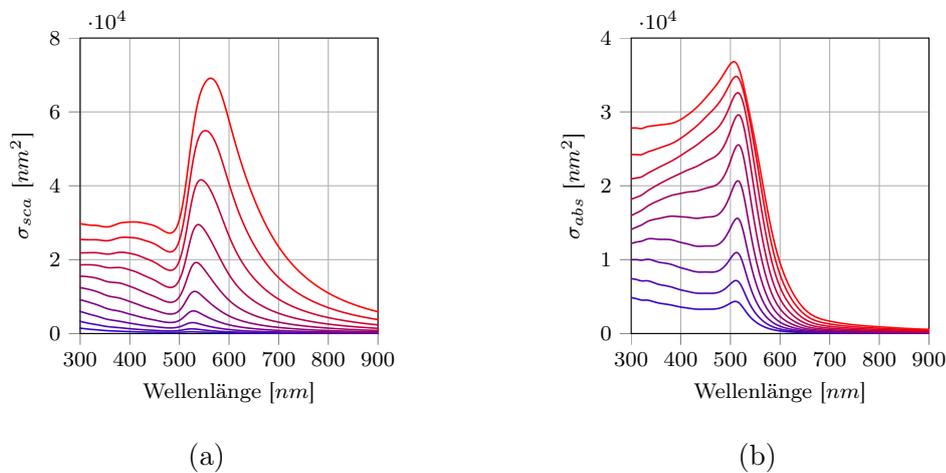


Abbildung 10: a) Streu- und b) Absorptionsquerschnitt von Gold-Nanopartikeln von  $60 \text{ nm}$  bis  $150 \text{ nm}$  Durchmesser (in  $10 \text{ nm}$  Schritten) in Vakuum.

In Abbildung (10) (a) ist zu erkennen, dass die Gold-Nanopartikeln mit größer werdendem Durchmesser sowohl eine Rotverschiebung mit der Resonanzwellenlänge, als auch eine Verbreiterung der Halbwertsbreite des Streuspektrums erfahren. Dieses Verhalten wird sich genauso im experimentellen Teil dieser Arbeit für Gold-Nanodiscs zeigen. In Abbildung (10) (b) hingegen sieht man stattdessen eine Blauverschiebung des Absorptionsspektrums. Um dieses Verhalten zu erklären, wird zunächst ein Gold-Nanopartikel aus Abbildung (10) in Betracht gezogen. Es wird ein Gold-Nanopartikel mit  $100 \text{ nm}$  Durchmesser gewählt, dessen Brechungsindex im Umfeld schrittweise verändert wird. In Abbildung (11)

ist der Streu- und Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit des Brechungsindex des Umfeldes und der Wellenlänge aufgetragen.

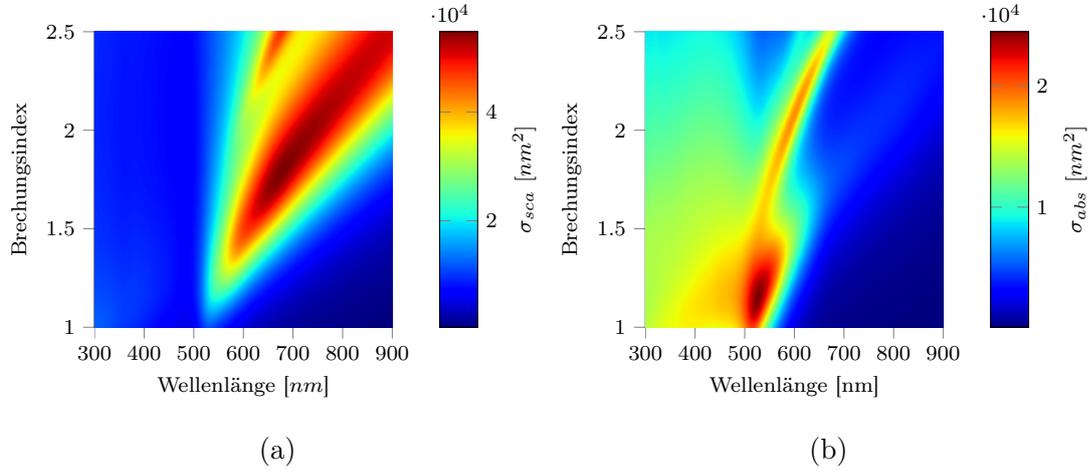


Abbildung 11: Graphische Darstellung des a) Streu- und b) Absorptionsquerschnitts in Abhängigkeit der Wellenlänge und des umgebenden Brechungsindex des Gold-Nanopartikels mit 100 nm Durchmesser.

Hier ist nun zu erkennen, dass bei höherem Brechungsindex die quadrupolare Mode neben der dipolaren Mode erscheint. Die quadrupolare Mode erscheint im Absorptionsspektrum bei kleineren Brechungsindexen und dominiert im Spektrum. Somit lässt sich die Verschiebung in Abbildung (10) (b) erklären. Es trägt anfangs hauptsächlich die dipolare Mode zur Absorption bei, und für größere Partikel hauptsächlich die quadrupolare Mode. Des Weiteren ist im linken Bereich (ungefähr unterhalb 540 nm) ein weiterer Beitrag zur Absorption erkennbar. Es ist bereits aus Abbildung (4) bekannt, dass hier Interbandübergänge stattfinden. Um einen näheren Einblick in die Interbandübergänge und höheren Moden zu erhalten, wird nun bei einem höheren Brechungsindex ( $n_m = 2.25$ ) das Verhalten für größer werdende Gold-Nanopartikeln untersucht. Um den Einfluss des Interbandübergangs auf die Gold-Nanopartikeln klar unterscheiden zu können, wird der Brechungsindex des Drude-Modells, welches nur aus dem Intra-bandbeitrag und nicht aus dem Interbandbeitrag besteht, mit in Abbildung (12) dargestellt.

In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass sowohl für das Streuspektrum (Abbildung (12) (a)), als auch für das Absorptionsspektrum (Abbildung (12) (b)) das Drude-Modell eine gute Näherung ab ungefähr 800  $nm$  darstellt.

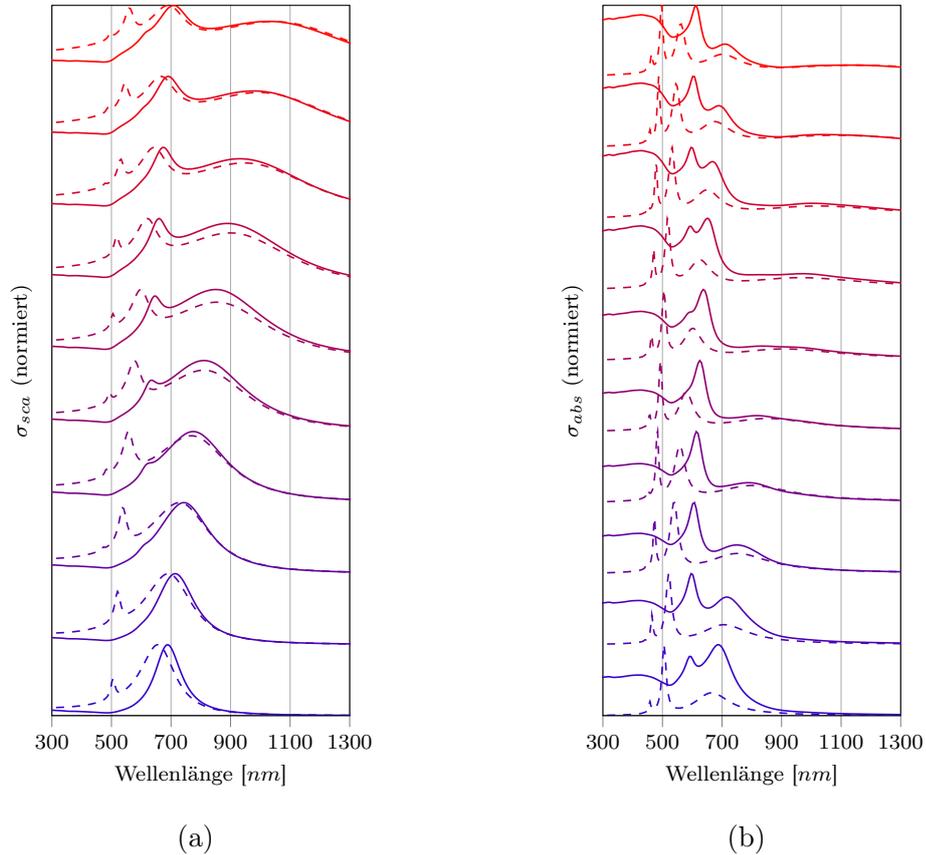


Abbildung 12: Normierter a) Streu- und b) Absorptionsquerschnitt von Gold-Nanopartikeln mit 60  $nm$  bis 150  $nm$  Durchmesser (in 10  $nm$  Schritten mit einem Offset von 1 versehen) mit  $n_m = 2.25$ . Der Brechungsindex für die Berechnung der durchgezogenen Linien entspricht den experimentell bestimmten Werten für Gold aus [61] und die gestrichelten Linien dem Drude-Modell.

In Abbildung (12) (a) ist zu erkennen, dass alle Moden unterhalb von 800  $nm$  aufgrund des Interbandübergangs rotverschoben und abgeschwächt im Spektrum erscheinen. Diese Erkenntnis gilt auch für das Absorptionsspektrum. Betrachtet

man das Absorptionsspektrum (Abbildung (12) (b)), so sind hier mit dem Drude-Modell dipolare, quadrupolare, oktopolare und höhere Moden zu erkennen. Aufgrund des Interbandübergangs kommen diese mit der Mie-Theorie weniger zum Ausdruck. Der linke Bereich in Abbildung (11) (b) ist somit dem Einfluss des Interbandübergangs der Gold-Nanopartikel zuzuordnen.

## 2.2. Frequenzverdopplung durch Lithiumniobat

Bereits im Jahr 1960 wurde der erste Laser von T. Maiman eingeführt, welcher seinen Platz in der Forschung als bedeutendes Mittel mit vielen Anwendungen eingenommen hat [64]. Die Realisierung des Rubinlasers ermöglichte P. A. Franken kurze Zeit später (1961) den Nachweis der Frequenzverdopplung, anhand der hohen Lichtintensitäten des Lasers [65]. In seinem Experiment wurde ein Quarzkristall mit intensivem roten Licht ( $\lambda = 694 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Man stellte neben diesem ein ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von 347 nm fest. Dies eröffnete ein neues Kapitel der Optik, die nichtlineare Optik. In diesem gilt die bisher angenommene Linearität der optischen Medien nicht mehr. Die Frequenz ist nicht mehr erhalten, das Superpositionsprinzip ist verletzt, Photonen können nun miteinander wechselwirken und die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium ist intensitätsabhängig [66]. Diese neuen Eigenschaften bieten vielfältige neue Anwendungen. Diese Arbeit handelt von der Erhöhung der Frequenzverdopplung eines Lithiumniobat-Kristalls in Kombination mit Gold-Nanopartikeln. Im letzten Kapitel wurden die Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln und deren Wechselwirkung mit Licht untersucht. In diesem Kapitel sollen nun die Materialeigenschaften von Lithiumniobat und deren Wechselwirkung mit Licht untersucht werden. Zunächst soll die nichtlineare Schwingung von Elektronen in nicht zentrosymmetrischen Medien in Betracht gezogen werden. Danach wird die nichtlineare Polarisation und Suszeptibilität in anisotropen Medien behandelt. Dieser Abschnitt Frequenzverdopplung durch Lithiumniobat basiert auf den Quellen [60, 66–71].

### 2.2.1. Nichtlineare Schwingungen

Mit einem klassischen Modell soll die nichtlineare Schwingung von Elektronen, welche an ortsfeste Kerne gebunden ist, anhand einer Störungsrechnung gelöst werden. Der Lösungsansatz beruht auf eine Reihenentwicklung kleiner Störungen im System, welcher einen berechtigten Ansatz für unseren Fall darstellt, da die Intensität der beobachteten Frequenzverdopplung relativ gering im Vergleich zum einfallenden Strahl ist. Man betrachtet zunächst das Hooksche Gesetz:

$$F(z) = -Kz. \quad (2.101)$$

Hier stellt  $K$  die Federkonstante dieser Kräftegleichung dar, wobei eine Auslenkung in  $z$ -Richtung festgelegt wurde. Integriert man die Kraft  $F$  über die Auslenkung  $z$ , so erhält man das Potenzial

$$V(z) = - \int F dz = \frac{1}{2}Kz^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2 z^2, \quad (2.102)$$

welches eine parabelförmige Abhängigkeit der Auslenkung aufweist. Für größere Auslenkungen ist jedoch eine Reihenentwicklung des Potenzials realistischer:

$$V(z) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 z^2 + \frac{1}{3}maz^3 + \frac{1}{4}mbz^4. \quad (2.103)$$

Dementsprechend sieht die Kräftegleichung folgendermaßen aus:

$$F(z) = -\frac{dV}{dz} = -m\omega_0^2 z - maz^2 - mbz^3. \quad (2.104)$$

Hier sind  $a$  und  $b$  die anharmonischen Koeffizienten. Man unterscheidet zwischen einem zentrosymmetrischen ( $V(z) = V(-z)$ ) und nicht zentrosymmetrischen ( $V(z) \neq V(-z)$ ) Potenzial, welches in Abbildung (13) verdeutlicht werden soll.

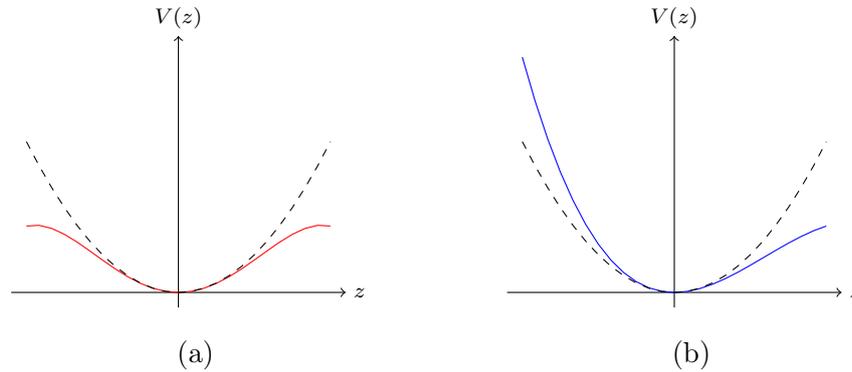


Abbildung 13: Vergleich des idealen Potentials (schwarz) mit a) dem zentrosymmetrischen (rot) und b) dem nicht zentrosymmetrischen (blau) Potenzial.

In Abbildung (13) ist zu erkennen, dass die Potentiale mit kleiner Auslenkung vom Gleichgewichtszustand harmonisch und mit großer Auslenkung anharmonisch wirken. Daraus lässt sich für die Rückstellkraft folgern, dass diese sich für kleine Auslenkungen linear und für große Auslenkungen nicht linear verhält. Da für die Frequenzverdopplung zentrosymmetrische Kristalle keinen Beitrag zur zweiten Harmonischen liefern, werden im Folgenden nicht zentrosymmetrische Kristalle betrachtet. Dementsprechend ergibt sich für die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dz(t)}{dt} + \omega_0^2 z(t) + az(t)^2 = -\frac{e}{m} \lambda E(t). \quad (2.105)$$

Wobei  $\lambda$  die Störungsstärke,  $\gamma$  die Dämpfungskonstante,  $\omega_0$  die Eigenfrequenz der gebundenen Elektronen und  $F = -eE$  die antreibende Kraft der Elektronen darstellt. Für die Störungsrechnung gilt folgender Lösungsansatz [67]:

$$z(t) = \lambda z^{(1)}(t) + \lambda^2 z^{(2)}(t) + \lambda^3 z^{(3)}(t) + \dots \quad (2.106)$$

Dieser Ansatz gilt für kleine Störungen im System, d.h. für schwache nichtlineare Rückstellkräfte und somit für kleine Parameter  $\lambda$ . Für die Näherung der Frequenzverdopplung werden die Potenzen bis  $\lambda^2$  sortiert:

$$\frac{d^2 z^{(1)}(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dz^{(1)}(t)}{dt} + \omega_0^2 z^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} E(t), \quad (2.107)$$

$$\frac{d^2 z^{(2)}(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dz^{(2)}(t)}{dt} + \omega_0^2 z^{(2)}(t) = -a(z^{(1)}(t))^2. \quad (2.108)$$

Mit einer antreibenden elektrischen Feldstärke von  $E(t) = E(\omega)\cos(\omega t)$ , welche sich wie in Gleichung (2.66) folgenderweise ausdrücken lässt

$$E(t) = \frac{1}{2}E(\omega)e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}E^*(\omega)e^{i\omega t}, \quad (2.109)$$

kann der Lösungsansatz der ersten Bewegungsgleichung folgendermaßen festgelegt werden:

$$z^{(1)}(t) = \frac{1}{2}z^{(1)}(\omega)e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}z^{*(1)}(\omega)e^{i\omega t}. \quad (2.110)$$

Damit gilt für die Lösung der ersten Bewegungsgleichung:

$$z^{(1)}(\omega) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} E(\omega). \quad (2.111)$$

In der zweiten Bewegungsgleichung ist allerdings auf der rechten Seite der Gleichung die Auslenkung  $z^{(1)}(t)$  quadratisch vorhanden. Man quadriert daher den Lösungsansatz der ersten Bewegungsgleichung und erhält:

$$(z^{(1)}(t))^2 = \frac{1}{2}|z^{(1)}(\omega)|^2 + \frac{1}{4}(z^{(1)}(\omega))^2 e^{-i2\omega t} + \frac{1}{4}(z^{*(1)}(\omega))^2 e^{i2\omega t}. \quad (2.112)$$

Wie zu sehen ist, ergibt sich neben einem Gleichanteil ohne Frequenz eine Oberwelle mit doppelter Frequenz  $\pm 2\omega$ . Als Lösungsansatz der Bewegungsgleichung mit geringer Störung bietet sich daher

$$z^{(2)}(t) = \frac{1}{2}z^{(2)}(2\omega)e^{-i2\omega t} + \frac{1}{2}z^{*(2)}(2\omega)e^{i2\omega t}, \quad (2.113)$$

an. Die Lösung der zweiten Bewegungsgleichung mit doppelter Frequenz ergibt sich nach Einsetzen des Lösungsansatzes in Gleichung (2.108) zu:

$$z^{(2)}(2\omega) = -\frac{a}{2} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{1}{\omega_0^2 - (2\omega)^2 - i2\omega\gamma} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)^2} E^2(\omega). \quad (2.114)$$

Analog erhält man für den Gleichanteil die Lösung:

$$z^{(2)}(0) = -a \left( \frac{e}{m} \right)^2 \frac{1}{\omega_0^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)^2} E^2(\omega). \quad (2.115)$$

Schließlich kann die gesamte Auslenkung aus allen Beiträgen berechnet werden:

$$z = z^{(2)}(0) + z^{(1)}(\omega) + z^{(2)}(2\omega). \quad (2.116)$$

Die gesamte Auslenkung  $z$  setzt sich somit aus dem Grundanteil  $z^{(2)}(0)$ , dem Anteil der Grundwelle  $z^{(1)}(\omega)$  und dem Anteil der Oberwelle  $z^{(2)}(2\omega)$  zusammen.

### 2.2.2. Nichtlineare Polarisation

In Abschnitt 2.2.1 wurde die Auslenkung der Elektronen um die Gleichgewichtslage bei hoher elektrischer Feldstärke untersucht, nun sollen diese erlangten Kenntnisse als Werkzeug für die Untersuchung der nichtlinearen Polarisation benutzt werden. Dazu betrachtet man zuerst die mikroskopischen Dipolmomente pro Volumeneinheit und summiert alle auf:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_l \vec{p}_l. \quad (2.117)$$

Werden alle Komponenten, die zur Polarisationswelle beitragen, einzeln in Betracht gezogen, so erhält man:

$$P_1^{(2)}(t) = P^{(2)}(0) = -N_e e z^{(2)}(0), \quad (2.118)$$

$$P^{(1)}(t) = P^{(1)}(\omega) e^{-i\omega t} = -N_e e z^{(1)}(\omega) e^{-i\omega t}, \quad (2.119)$$

$$P_2^{(2)}(t) = P^{(2)}(2\omega) e^{-i2\omega t} = -N_e e z^{(2)}(2\omega) e^{-i2\omega t}. \quad (2.120)$$

Wobei hier  $\vec{P} = N_e q \vec{r}$  und die zeitabhängige Polarisationswelle anhand der Fourier-Reihe

$$\vec{P}(t) = \sum_l \vec{P}(\omega_l) e^{-i\omega_l t}, \quad (2.121)$$

verwendet wurde. In Abbildung (14) ist sowohl eine Skizze der Frequenzkomponenten, als auch der Gleichanteil, die Grundwelle und die Oberwelle der Polarisationswelle in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.

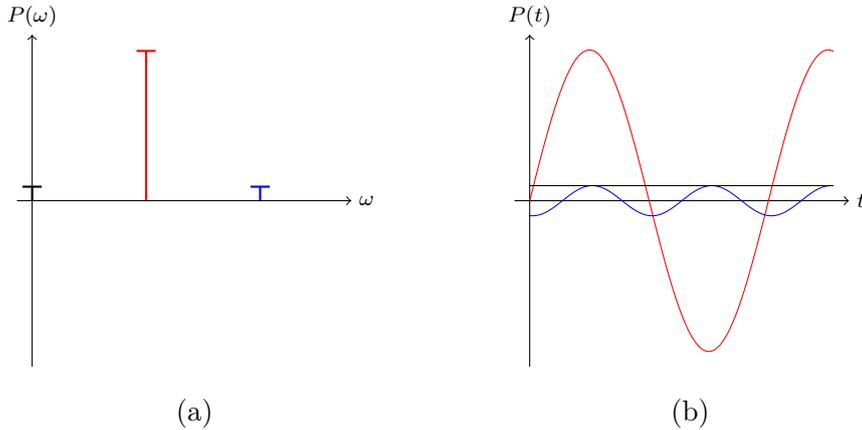


Abbildung 14: Polarisation in Abhängigkeit (a) der Frequenz und (b) der Zeit in Komponenten dargestellt, wobei die schwarze Linie dem Gleichanteil, die rote Linie der Grundwelle und die blaue Linie der Oberwelle zuzuordnen ist.

Es liegt nun nahe, die zeitabhängige Polarisationswelle mit der Polarisation in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke zu vergleichen. Dazu bildet man für hohe elektrische Feldstärken die Potenzreihenentwicklung von  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$ , wobei man hier

$$\vec{P}(\vec{E}) = \vec{P}^{(1)}(\vec{E}) + \vec{P}^{(2)}(\vec{E}) = \epsilon_0 \chi_e^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e^{(2)} \vec{E} \vec{E}, \quad (2.122)$$

erhält. In Abbildung (15) ist dieser Vergleich graphisch dargestellt. Links dargestellt in Abbildung (15) ist die Polarisation über die Zeit und rechts die Polarisation in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke. Die schwarze Linie stellt die Summe aller Komponenten, die blaue Linie die Summe der Anteile der zweiten Harmonischen und die rote Linie den Anteil der Grundwelle dar. In der Skizze wird verdeutlicht, welche Polarisationswelle zur Polarisation in Abhängigkeit der

elektrischen Feldstärke beiträgt. Die gesamte Polarisation in Abhängigkeit der Feldstärke (schwarze Linie) weist auf ein nichtlineares Verhalten hin. Das heißt in diesem Fall, dass für stärker werdende elektrische Feldstärken der quadratische Anteil immer mehr zur Gesamtpolarisation beiträgt.

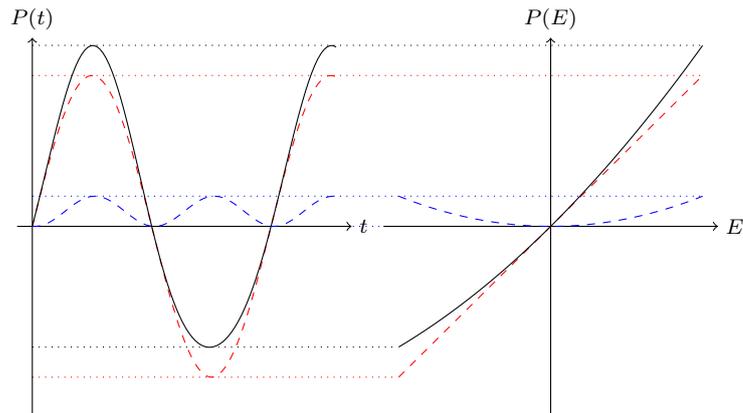


Abbildung 15: Polarisation in Abhängigkeit der Zeit (links) und der elektrischen Feldstärke (rechts), wobei der lineare Anteil gestrichelt rot, der nichtlineare Anteil gestrichelt blau und die Überlagerung durchgezogen schwarz dargestellt ist.

### 2.2.3. Dispersionsgleichung

Im Jahr 1871, lange vor der Einführung des Lasers, veröffentlichte Wolfgang von Sellmeier die nach ihm benannte Sellmeier-Gleichung. Vierunddreißig Jahre später im Jahr 1905 führte diese zu einer Erweiterung der Drude-Theorie mit dem Lorentz-Oszillator von Hendrik Antoon Lorentz, welcher den Brechungsindex der Metalle wiedergibt. Die Sellmeier-Gleichung beschreibt hingegen den Brechungsindex transparenter Medien in einem begrenzten Spektralbereich. Allerdings soll der nichtlineare Beitrag des Brechungsindexes zuvor behandelt werden. Um den Beitrag des nichtlinearen Brechungsindexes abschätzen zu können, definiert man

eine wirksame Suszeptibilität

$$\chi_e(E) = \chi_e^{(1)} + \chi_e^{(2)}(E), \quad (2.123)$$

mit linearem und nichtlinearem Anteil [69]. Den Brechungsindex erhält man mit der Beziehung  $n = \sqrt{1 + \chi_e}$ :

$$n(E) = \sqrt{1 + \chi_e^{(1)} + \chi_e^{(2)}(E)}. \quad (2.124)$$

Zieht man nun  $(n^{(1)})^2 = 1 + \chi_e^{(1)}$  aus der Wurzel, so ergibt sich:

$$n(E) = n^{(1)} \sqrt{1 + \frac{\chi_e^{(2)}(E)}{(n^{(1)})^2}}. \quad (2.125)$$

Da  $\chi_e^{(2)}$  ziemlich klein ist, lässt sich mit der Näherung  $\sqrt{1 + \frac{\chi_e^{(2)}}{(n^{(1)})^2}} \approx 1 + \frac{\chi_e^{(2)}}{2(n^{(1)})^2}$  die Gleichung als

$$n(E) = n^{(1)} + \frac{\chi_e^{(2)}(E)}{2n^{(1)}}, \quad (2.126)$$

schreiben. Die Größenordnung der nichtlinearen Suszeptibilität ist wesentlich geringer ( $\chi_e^{(2)} \approx 10^{-12} m/V$ ) [67] und macht sich auch bei hohen elektrischen Feldstärken kaum an der Brechzahl bemerkbar. Aus diesem Grund soll ab nun die lineare Bewegungsgleichung aus Abschnitt 2.2.1 in Betracht gezogen werden. Es geht weiter mit der Beschreibung der Sellmeier-Gleichung. Dazu betrachtet man Gleichung (2.111), setzt diese in  $\vec{p} = q\vec{r}$  ein und erhält für das Dipolmoment:

$$p^{(1)}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} E(\omega). \quad (2.127)$$

Die Summe aller Dipolmomente pro Einheitsvolumen unter Berücksichtigung von mehreren Oszillatoren ergibt:

$$P^{(1)}(\omega) = \frac{N_e e^2}{m} \sum_{l=0}^N \frac{f_l}{\omega_l^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_l} E(\omega). \quad (2.128)$$

Hier entspricht  $N_e$  der Elektronendichte und  $f_l$  der Stärke von Oszillatoren. Der Brechungsindex lässt sich mit den Beziehungen  $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E}$  und  $n^2 = \epsilon_r$  berechnen:

$$n^2(\omega) = \epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{l=0}^N \frac{f_l}{\omega_l^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_l}. \quad (2.129)$$

Wie bereits erwähnt gilt die Sellmeier-Gleichung für transparente Medien und in einem begrenzten Spektralbereich, fern von den Resonanzen. In diesem Gültigkeitsbereich kann man den Term mit der Dämpfung vernachlässigen und erhält:

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{l=0}^N \frac{A_l}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_l^2}}. \quad (2.130)$$

Wobei hier der Koeffizient  $A_l = N_e e^2 f_l / (\omega_l^2 \epsilon_0 m)$  eingeführt wurde. Um den Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge darzustellen, verwendet man  $\omega^2 / \omega_l^2 = \lambda_l^2 / \lambda^2$  und erhält die Dispersionsgleichung:

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{l=0}^N \frac{A_l \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_l^2}. \quad (2.131)$$

Dies ist die nach Wolfgang von Sellmeier benannte Sellmeier-Gleichung. Das Verhalten dieser Gleichung wird im nächsten Abschnitt Doppelbrechung genauer untersucht.

#### 2.2.4. Doppelbrechung

Bisher wurden einfachheitshalber optisch isotrope Medien behandelt, welche keine Abhängigkeit des Brechungsindex in verschiedene Raumrichtungen besitzen, wohingegen optisch anisotrope Medien sehr wohl abhängig von der Ausbreitungsrichtung und Polarisation des Lichts sind. In diesem Abschnitt wird allerdings auf uniaxiale Kristalle eingegangen, welche nur eine optische Achse besitzen. Lithiumniobat gehört zu den optisch einachsigen Kristallen mit einem trigonalen Kristallsystem, wobei die optische Achse auf der kristallographischen c-Achse liegt. Fällt

ein Lichtstrahl in einen anisotropen Kristall wie Lithiumniobat ein, so entstehen zwei Lichtstrahlen, wobei man den einen als ordentlichen und den anderen als außerordentlichen Strahl bezeichnet. Der Unterschied der beiden liegt darin, dass ein Lichtstrahl, der parallel polarisiert zur optischen Achse fällt, einen anderen Brechungsindex besitzt, als ein Lichtstrahl, der senkrecht dazu polarisiert ist. Im Fall von Lithiumniobat spricht man von einem negativ einachsigen Kristall. Hier ist der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls kleiner als der Brechungsindex des ordentlichen Strahls ( $n_e < n_o$ ). Bei einem positiv einachsigen Kristall hingegen, ist der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls größer als der des ordentlichen Strahls ( $n_e > n_o$ ). Mit den bekannten Koeffizienten aus der Literatur [72] erhält man für Lithiumniobat mittels der Sellmeier-Gleichung (2.131) für den ordentlichen Strahl

$$n_o^2(\lambda) = 1 + \frac{2.6734\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01764} + \frac{1.2290\lambda^2}{\lambda^2 - 0.05914} + \frac{12.614\lambda^2}{\lambda^2 - 474.6}, \quad (2.132)$$

und für den außerordentlichen Strahl

$$n_e^2(\lambda) = 1 + \frac{2.9804\lambda^2}{\lambda^2 - 0.02047} + \frac{0.5981\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0666} + \frac{8.9543\lambda^2}{\lambda^2 - 416.08}. \quad (2.133)$$

Wobei hier drei Oszillatoren mit unterschiedlichen Oszillatorstärken  $f_l$  berücksichtigt wurden [72]. In Abbildung (16) ist der Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge für den ordentlichen  $n_o$  und den außerordentlichen  $n_e$  Strahl dargestellt. Hier ist die Dispersion, d.h. die Abhängigkeit der Brechungsindexe von der Wellenlänge und somit von der Lichtgeschwindigkeit des Lichtes zu erkennen. Das Verhalten der beiden Strahlen zeigt für kleine Wellenlängen höhere Brechungen des Lichtes, wobei der ordentliche Strahl von Lithiumniobat einen höheren Brechungsindex im dargestellten Spektralbereich zeigt.

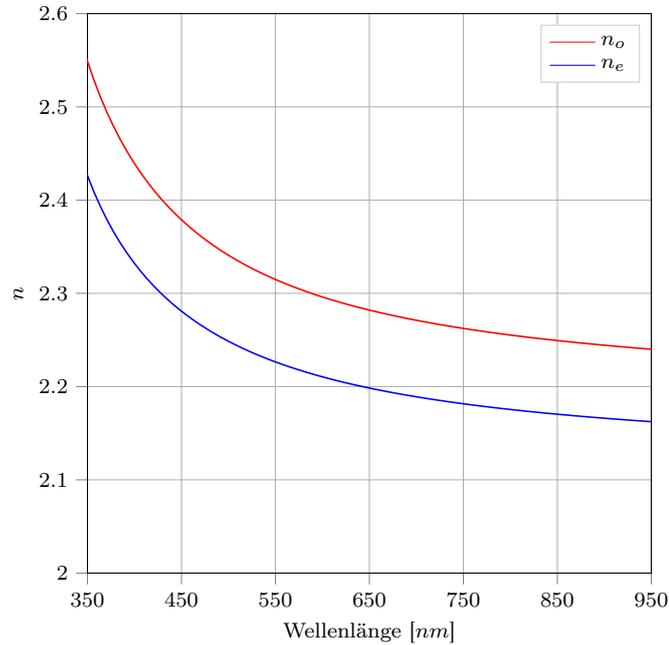


Abbildung 16: Die Brechungsindexe in Abhängigkeit der Wellenlänge von Lithiumniobat für den ordentlichen (rot) und außerordentlichen Strahl (blau) (Koeffizienten aus [72]).

Da der Brechungsindex abhängig von der Raumrichtung ist, soll auch dieser mitberücksichtigt werden. Als Modell kann man sich eine gebundene Ladung mit unterschiedlichen Federkonstanten in Richtung der Achsen vorstellen, wobei diese bei einer Anregung in verschiedene Richtungen unterschiedliche Auslenkungen besitzt. Wir betrachten die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$ , hier wurde die optische Achse in Richtung der schnellen Achse nach dem Neumannschen Prinzip für ein trigonales Kristallsystem gelegt. Dadurch erhält man eine diagonale Matrix mit unterschiedlichen relativen Permittivitäten [71]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon_{ro} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{ro} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{re} \end{pmatrix} \vec{E}. \quad (2.134)$$

Wobei hier  $\epsilon_{ro}$  die relative Permittivität des ordentlichen Strahls und  $\epsilon_{re}$  des außerordentlichen Strahls ist. Betrachtet man nun Gleichung (2.50) und bildet ein Kreuzprodukt mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$ , so erhält man mit der Vektoridentität  $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$  und der Gleichung (2.51):

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) - \vec{E}k^2 = \mu_0\omega(\vec{k} \times \vec{H}) = -\mu_0\omega^2\vec{D}. \quad (2.135)$$

Die Voraussetzung für diese Gleichung ist ein Medium, welches so gut wie keine magnetischen Effekte ( $\mu_r \approx 1$ ) und so gut wie keine Leitfähigkeit ( $\sigma \approx 0$ ) besitzt. Diese kann auch folgendermaßen beschrieben werden:

$$\vec{D} = \frac{k^2}{\mu_0\omega^2} \left( \vec{E} - \frac{\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E})}{k^2} \right) = \epsilon_0\epsilon_r \left( \vec{E} - \frac{\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E})}{k^2} \right). \quad (2.136)$$

Zerlegt man nun die vorhandenen Vektoren in ihre parallelen und senkrechten Anteile zur optischen Achse, so erhält man:

$$k_{\parallel}E_{\parallel} = \frac{\epsilon_r k_{\parallel}^2}{(\epsilon_r - \epsilon_{re})k^2} (\vec{k} \cdot \vec{E}), \quad (2.137)$$

$$k_{\perp}E_{\perp} = \frac{\epsilon_r k_{\perp}^2}{(\epsilon_r - \epsilon_{ro})k^2} (\vec{k} \cdot \vec{E}). \quad (2.138)$$

Beide Anteile werden nun aufsummiert:

$$\vec{k} \cdot \vec{E} = \left( \frac{\epsilon_r k_{\parallel}^2}{(\epsilon_r - \epsilon_{re})k^2} + \frac{\epsilon_r k_{\perp}^2}{(\epsilon_r - \epsilon_{ro})k^2} \right) \vec{k} \cdot \vec{E}. \quad (2.139)$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, muss folgendes gelten:

$$1 = \frac{\epsilon_r k_{\parallel}^2}{(\epsilon_r - \epsilon_{re})k^2} + \frac{\epsilon_r k_{\perp}^2}{(\epsilon_r - \epsilon_{ro})k^2}, \quad (2.140)$$

$$1 = \frac{n^2(\theta)\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{n^2(\theta)\sin^2(\theta)}{n_e^2}. \quad (2.141)$$

Der Brechungsindex kann nun mit dieser Gleichung für uniaxiale Kristalle winkelabhängig dargestellt werden. Setzt man die Werte  $n_e$  und  $n_o$  bei einer Wellenlänge von etwa  $774 \text{ nm}$  ein, so erhält man den in Abbildung (17) dargestellten Brechungsindex in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels.

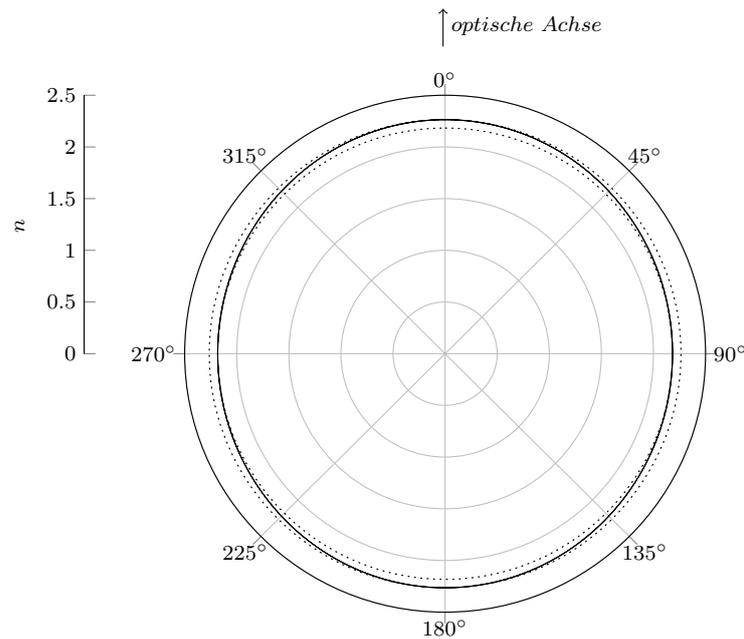


Abbildung 17: Der Brechungsindex in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels von Lithiumniobat bei einer Wellenlänge von  $774 \text{ nm}$ .

Hier wird die Richtung der optischen Achse in einem kartesischen Koordinatensystem als  $z$ -Richtung festgelegt, so kann man die Darstellung in Abbildung (17) in die  $XZ$ -Ebene betrachtet ansehen, wobei die Schwingungsebene des  $E$ -Feldes auch in dieser liegt. Unter Berücksichtigung dieser Betrachtung gilt für die  $YZ$ -Ebene genauso eine elliptische Darstellung, wohingegen in der  $XY$ -Ebene ein winkelunabhängiger Kreis mit dem Brechungsindex  $n_o$  entsteht. Setzt man alle Raumrichtungen zusammen, so erhält man ein Ellipsoiden als Körper, welcher den Brechungsindex in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels beschreibt. Diese räumliche Darstellung ist auch unter dem Namen Indexellipsoid bekannt.

### 2.2.5. Nichtlineare Suszeptibilität

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird die lineare Suszeptibilität in einem anisotropen Medium anstatt einem Skalar wie bei einem isotropen Medium mit einer  $(3 \times 3)$  Matrix beschrieben. Die nichtlineare Suszeptibilität 2.

Ordnung hingegen wird mit einer  $(3 \times 3 \times 3)$  Matrix, also einem Tensor 3. Stufe beschrieben. Um den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der nichtlinearen Suszeptibilität zu erlangen, betrachtet man einfachheitshalber wieder die Anregung in z-Richtung des klassischen Modells. Man bestimmt zunächst mittels der Polarisation

$$P^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) = -N_e e z^{(1)}(\omega), \quad (2.142)$$

die lineare Suszeptibilität:

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N_e e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \omega \gamma}. \quad (2.143)$$

Anschließend werden in gleicher Weise, allerdings im nichtlinearen Fall mittels der Polarisation des Gleichanteils

$$P^{(2)}(0) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) E^2(\omega) = -N_e e z^{(2)}(0), \quad (2.144)$$

und der Oberwelle

$$P^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E^2(\omega) = -N_e e z^{(2)}(2\omega), \quad (2.145)$$

die nichtlinearen Suszeptibilitäten der jeweiligen Anteile bestimmt:

$$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) = \frac{m \epsilon_0^2 a}{e^3 N_e^2} \chi^{(1)}(0) \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(-\omega), \quad (2.146)$$

$$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = \frac{m \epsilon_0^2 a}{2 e^3 N_e^2} \chi^{(1)}(2\omega) (\chi^{(1)}(\omega))^2, \quad (2.147)$$

wobei hier die nichtlineare Suszeptibilität aus den linearen Anteilen besteht. Für ein nicht magnetisches Material gilt allgemein  $n = \sqrt{\chi_e + 1}$ , d.h. in unserem Fall, dass die nichtlineare Suszeptibilität für Medien mit großem Brechungsindex größere Werte erlangt und deswegen als interessanter Kandidat für die Frequenzverdopplung gilt. Diese Regel folgt aus der Millerschen Regel, welche eine Größenabschätzung der nichtlinearen Suszeptibilität erlaubt. Wie bereits bekannt, wird

im anisotropen Fall die nichtlineare Suszeptibilität mit der Tensor-Schreibweise beschrieben, wobei die drei Indizes (i, j, k) darauf hindeuten, dass dies ein Tensor 3. Stufe ist. Allgemein kann die nichtlineare Suszeptibilität 2. Ordnung als folgender Tensor definiert werden:

$$d_{ijk} := \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (2.148)$$

Des Weiteren erlaubt uns die Permutationssymmetrie, die Komponenten des eingestrahlten Feldes j,k zu vertauschen. Aus diesem Grund lässt sich die Notation des  $d$ -Tensors wie in Tabelle (1) aufgelistet vereinfachen [67].

<b>1</b>	1	2	3	4	5	6
<b>jk</b>	11	22	33	23,32	31,13	12,21

Tabelle 1: Vereinfachte Notation des  $d$ -Tensors ( $d_{ijk} \rightarrow d_{il}$ ).

Mithilfe dieser Notation lassen sich die 27 Elemente zu 18 Elementen verringern. Die nichtlineare Polarisation kann somit folgendermaßen beschrieben werden [71]:

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix}. \quad (2.149)$$

Betrachtet man transparente Medien, fern von den Resonanzwellenlängen der antreibenden Wellenlänge, so kann man anhand der Verlustfreiheit mittels der Kleinmann-Symmetrie die Indizes des Tensors folgenderweise vertauschen:

$$d_{ijk} = d_{jki} = d_{kij} = d_{ikj} = d_{kji} = d_{jik}. \quad (2.150)$$

Damit lassen sich die 18 unabhängigen Komponenten auf folgende 10 Elemente vereinfachen:

$$\mathbf{d}_{11} = d_{111}, \quad (2.151)$$

$$\mathbf{d}_{12} = d_{122} = d_{221} = d_{212} = \mathbf{d}_{26}, \quad (2.152)$$

$$\mathbf{d}_{13} = d_{133} = d_{331} = d_{313} = \mathbf{d}_{35}, \quad (2.153)$$

$$\mathbf{d}_{14} = d_{123} = d_{132} = d_{213} = d_{231} = d_{312} = d_{321} = \mathbf{d}_{25} = \mathbf{d}_{36}, \quad (2.154)$$

$$\mathbf{d}_{15} = d_{131} = d_{113} = d_{311} = \mathbf{d}_{31}, \quad (2.155)$$

$$\mathbf{d}_{16} = d_{112} = d_{121} = d_{211} = \mathbf{d}_{21}, \quad (2.156)$$

$$\mathbf{d}_{22} = d_{222}, \quad (2.157)$$

$$\mathbf{d}_{23} = d_{233} = d_{332} = d_{323} = \mathbf{d}_{34}, \quad (2.158)$$

$$\mathbf{d}_{24} = d_{223} = d_{232} = d_{322} = \mathbf{d}_{32}, \quad (2.159)$$

$$\mathbf{d}_{33} = d_{333}. \quad (2.160)$$

Eine weitere Verringerung der Elemente kann mittels des Neumannschen Prinzips anhand der Kristallsymmetrie erlangt werden. Lithiumniobat gehört zu den einachsigen Kristallen und hat seinen Platz unter den trigonalen Kristallstrukturen mit der Punktgruppe 3m. Die nichtlineare Polarisation kann daher nach [67] auf folgende Weise beschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix}. \quad (2.161)$$

Abschließend soll das Verhalten der nichtlinearen Polarisation in Abhängigkeit des Winkels untersucht werden. Dabei geht man von einem Strahl aus, welcher senkrecht in die YZ-, XZ- und XY-Ebene einfällt und in diesen Ebenen mit

$$\vec{E}_{xz} = E_0 \begin{pmatrix} \sin(\theta) \\ 0 \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{yz} = E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \sin(\theta) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{xy} = E_0 \begin{pmatrix} \sin(\theta) \\ \cos(\theta) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.162)$$

polarisiert wird. Man legt den Winkel  $\theta$  für die YZ- und XZ-Ebene, so dass er bei  $\theta = 0$  in Richtung der optischen Achse und in der XY-Ebene in y-Richtung zeigt, wobei  $E_0$  die Amplitude des Feldes darstellt. Für nichtlineare Effekte benötigt man allerdings Spitzenleistungen, die mit einem Femtosekundenlaser erreicht werden können. Hier liegt  $E_0$  ungefähr bei  $\sim 10^{12}$  V/m. Als Nächstes stellt man die Komponenten der nichtlinearen Polarisation folgenderweise auf:

$$P_x(2\omega) = 4\epsilon_0 d_{31} E_x(\omega) E_z(\omega) - 4\epsilon_0 d_{22} E_x(\omega) E_y(\omega), \quad (2.163)$$

$$\begin{aligned} P_y(2\omega) = & -2\epsilon_0 d_{22} E_x(\omega) E_x(\omega) + 2\epsilon_0 d_{22} E_y(\omega) E_y(\omega) \\ & + 4\epsilon_0 d_{31} E_y(\omega) E_z(\omega), \end{aligned} \quad (2.164)$$

$$\begin{aligned} P_z(2\omega) = & 2\epsilon_0 d_{31} E_x(\omega) E_x(\omega) + 2\epsilon_0 d_{31} E_y(\omega) E_y(\omega) \\ & + 2\epsilon_0 d_{33} E_z(\omega) E_z(\omega). \end{aligned} \quad (2.165)$$

Hier wurde die nichtlineare Polarisation aus Gleichung (2.161) ausmultipliziert. Die von der Grundwelle abhängigen Komponenten der elektrischen Feldstärke können somit mit einem beliebigen elektrischen Vektorfeld als Betragsquadrat der nichtlinearen Polarisation mittels

$$|P(2\omega)|^2 = P_x(2\omega)^2 + P_y(2\omega)^2 + P_z(2\omega)^2, \quad (2.166)$$

dargestellt werden. Da das Betragsquadrat nichtlinearer Polarisation proportional zur Intensität mit der doppelten Frequenz ist  $I(2\omega) \propto |P(2\omega)|^2$ , gilt dieses als Abschätzung zur winkelabhängigen Intensitätsverteilung. Mit den Werten  $d_{31} = 5.86$

$pm/V$ ,  $d_{22} = 3.10 pm/V$  und  $d_{33} = 41.10 pm/V$  aus [67] erhält man das in Abbildung (18) dargestellte Polardiagramm.

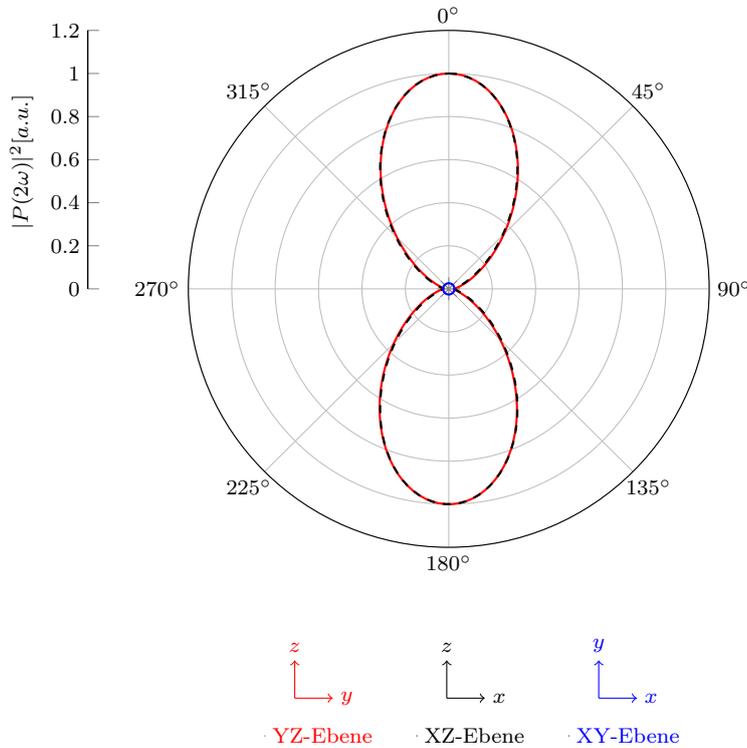


Abbildung 18: Polardiagramm über das Betragsquadrat nichtlinearer Polarisation in Abhängigkeit des Winkels von Lithiumniobat in der YZ-, XZ- und XY-Ebene.

Man kann in Abbildung (18) für den Strahl senkrecht zur YZ-Ebene eine Form erkennen, welche der Cassinischen Kurve ähnelt. In Richtung der optischen Achse ist das Betragsquadrat nichtlinearer Polarisation am stärksten vertreten, da in dieser Richtung der stärkste d-Tensor ( $d_{33}$ ) in die Gleichung (2.166) eingeht. Mit der selben Vorgehensweise wurde das Betragsquadrat nichtlinearer Polarisation in der XZ-Ebene und XY-Ebene berechnet, wobei in der XZ-Ebene eine ähnliche Kurve erscheint, wohingegen in der XY-Ebene ein winkelunabhängiger Kreis entsteht. Zudem fällt die Intensität in der XY-Ebene geringer aus, da der stärkste

d-Tensor ( $d_{33}$ ) hier entfällt. Im nächsten Kapitel wird darauf näher eingegangen.



---

### 3. Experimente

Im experimentellen Teil wurde die Frequenzverdopplung (second harmonic generation; SHG) von Licht durch einen Lithiumniobat-Kristall mit und ohne Nanostrukturierung untersucht. In der Literatur wurde bisher sowohl experimentell als auch theoretisch wenig über die Effizienz der Frequenzverdopplung von nanostrukturierten nichtlinearen Kristallen berichtet [50, 51, 73–77]. Hier wurden von Wissenschaftlern Gold-Nanokegel, Gold-Nanoringe und inverse Silber-Nanoringe in Arrays auf dem Lithiumniobat-Kristall hergestellt und experimentell die Verstärkung der SHG-Intensität untersucht. Ein Verstärkungsfaktor von etwa 20 wurde hier festgestellt. Im theoretischen Bereich wurden Gold-Nanobowties in Form von Dimeren in Arrays untersucht. Des Weiteren wurde die Verstärkung der Frequenzverdopplung von nichtlinearen Materialien mit plasmonischen Nanostrukturen in Form von inversen Gold-Nanoringen, inversen Gold-Nanodiscs und U-förmigen Gold-Nanostrukturen in Arrays auf Galliumarsenid beobachtet. Soweit bekannt ist, wurden bisher keine einzelnen Nanostrukturen in Kombination mit einem nichtlinearen Kristall untersucht. Somit fehlen im aktuellen Stand der Forschung fundamentale Kenntnisse von einzelnen metallischen Nanostrukturen in Kombination mit nichtlinearen Kristallen. Zudem ist in den bisherigen Untersuchungen der Abstand der Gold-Nanopartikeln in den Arrays nicht dicht genug angeordnet, um eine möglichst hohe Verstärkung der SHG-Intensität zu erzielen. Diese Arbeit beinhaltet die Simulation, Herstellung und optische Charakterisierung der Hybridsysteme aus Abbildung (1), wobei genau die beiden letzten erwähnten Punkte des Hybridsystems in dieser Arbeit angegangen werden. Die Simulationen, Nanostrukturierungen und die linearen optische Charakterisierungen der Proben wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Fleischer durchgeführt. Für die nichtlinearen optischen Untersuchungen wurde ein parabolischer Spiegel-Aufbau, welcher zur Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. J. Meixner und PD Dr. Dai Zhang an der Universität Tübingen gehört, verwendet. Am Anfang des Projekts

wurde ein neuartiger, spezieller nichtlinearer Kristall ( $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  (SCY)) der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Meyer verwendet [78]. Dieser Kristall war nur wenige Mikrometer groß und hatte, wie später festgestellt wurde, eine raue Oberfläche. Diese großen Einschränkungen erschwerten die Strukturierung der Oberfläche mit Nanostrukturen. Im Anhang befindet sich eine Methode, wie mit Erfolg diese Schwierigkeit überwunden werden kann. Bei den nichtlinearen Messungen, die zu der Zeit von Dr. Horneber aus der Arbeitsgruppe von Prof. Meixner gemessen wurden, war keine erhebliche Verstärkung der Frequenzverdopplung zu beobachten. Die unbekanntene Materialeigenschaften des Kristalls erschwerten die Abschätzung der Plasmonenresonanz. Daraufhin wurde das Kristallsystem ausgewechselt. Zudem zeigte sich, dass die Frequenzverdopplung des SCY Kristalls geringer als die des kommerziellen Kaliumtitanylphosphat (KTP) Kristalls ist [79]. Der neu gewählte  $\text{LiNbO}_3$  Kristall wies eine höhere Frequenzverdopplung als die des KTP Kristalls auf, was am nichtlinearen Koeffizienten zu erkennen war [67]. Die Ergebnisse von 3.1-3.4 sind in der Veröffentlichung [80] zusammengefasst, 3.5.1-3.5.2 in [81], und 3.5.3-3.5.4 in [82].

---

### 3.1. Frequenzverdopplung von Licht mittels eines Lithiumniobat-Kristalls

In diesem Abschnitt wird die SHG-Intensität des unstrukturierten Kristalls untersucht. Im parabolischen Spiegel-Aufbau befindet sich ein Femtosekundenlaser (Toptica Femto Fiber) mit einer Wellenlänge von  $774 \text{ nm}$ , welcher Lichtpulse von  $110 \text{ fs}$  mit einer Taktfrequenz von  $89 \text{ MHz}$  aussendet. Mithilfe von optischen Elementen lässt sich die Strahlintensität des Lasers zu einem breiten Gauß-Profil (TEM00-Mode) formen, welche sich schließlich mit dem parabolischen Spiegel auf die Probe fokussieren lässt [83, 84]. Zudem lässt sich mit einem Polarisationsfilter die Polarisation des Lichts einstellen. In Abbildung (19) ist der schematische Aufbau des parabolischen Spiegels zu sehen.

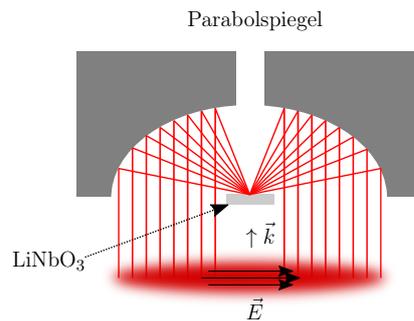


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Fokussierung des polarisierten Laserstrahls (TEM00) mittels eines parabolischen Spiegels auf die Oberfläche des nichtlinearen Kristalls.

Der parabolische Spiegel selbst hat eine numerische Apertur von  $NA = 0.998$  und einen Öffnungswinkel von  $28\text{-}82^\circ$ . Dieser ermöglicht den Strahl bis auf ungefähr  $390 \text{ nm}$  (Abbe'sche Formel) im Durchmesser auf die Oberfläche des Substrats zu fokussieren [85]. Der parabolische Spiegel dient nicht nur zur Anregung sondern gleichzeitig zum Aufsammeln des reflektierten Signals an der Oberfläche des Substrats. Mit einem Spektrometer (Acton SP2500) lässt sich schließlich das

### 3 Experimente

---

aufgesammelte Signal spektral auflösen, wobei ab  $680\text{ nm}$  das Licht mit einem Kurzpassfilter (Semrock FF01 680SP) blockiert wird. Es sollen nun unterschiedliche  $\text{LiNbO}_3$  Kristalle wie z.B. x-cut, y-cut und z-cut orientierte  $\text{LiNbO}_3$  Kristalle (Precision Micro-Optics) in verschiedene Richtungen angeregt werden, wobei beispielsweise ein x-cut  $\text{LiNbO}_3$  Kristall einem Schnitt des Kristalls in der YZ-Ebene entspricht, dementsprechend entspricht ein y-cut einem Schnitt in der XZ-Ebene und ein z-cut einem Schnitt in der XY-Ebene. In Abbildung (20) ist die SHG-Intensität der verschieden orientierten  $\text{LiNbO}_3$  Kristalle bei einem Anregungswinkel von  $45^\circ$  und einer Laserleistung von  $13\text{ mW}$  (vor dem Parabolspiegel) spektral dargestellt.

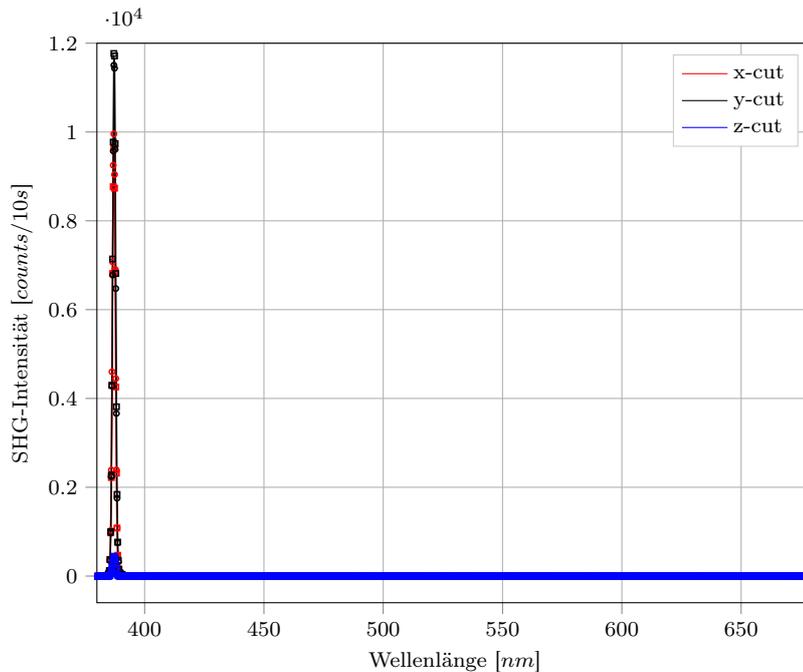


Abbildung 20: Mittelwert der SHG-Intensität bei einem Anregungswinkel von  $45^\circ$  an zwei unterschiedlichen Positionen von verschieden orientierten  $\text{LiNbO}_3$  Kristallen (durchgezogene Linie entspricht dem Mittelwert, die vier-eckigen und kreisförmigen Marker entsprechen den jeweiligen Spektren).

Es ist hier zu sehen, dass genau bei der halben Wellenlänge ( $387\text{ nm}$ ) des Lasers

die SHG-Intensität sichtbar ist. In Abbildung (21) ist die SHG-Intensität der verschieden orientierten LiNbO<sub>3</sub> Kristalle in Abhängigkeit des Anregungswinkels in einem Polardiagramm dargestellt, wobei der Mittelwert des Maximums, wie in Abbildung (20), einem Punkt im Polardiagramm entspricht.

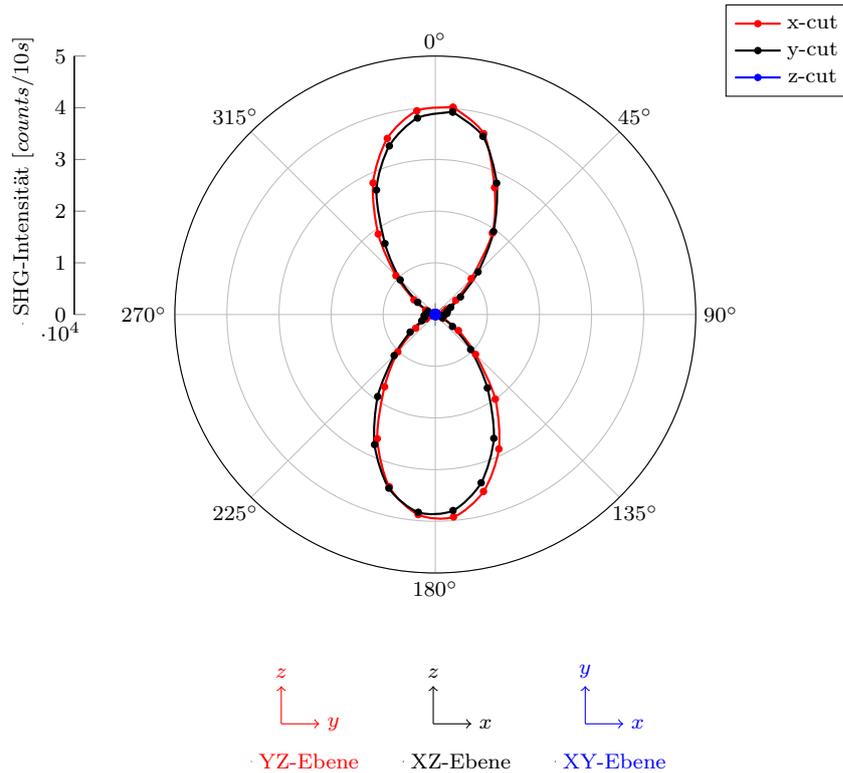


Abbildung 21: Polardiagramm über die SHG-Intensität in Abhängigkeit des Anregungswinkels (in 10° Schritten) von x-cut, y-cut und z-cut orientierten LiNbO<sub>3</sub> Kristallen.

Aus der Abbildung (21) ist gut zu erkennen, dass der nichtlineare LiNbO<sub>3</sub> Kristall die stärkste SHG-Intensität bei einer Anregung in z-Richtung aufweist. Es sei bemerkt, dass die Polardiagramme aufgrund von Setup-Problemen kleine Abweichungen von einigen Grad aufweisen können. Wie bereits im theoretischen Abschnitt erwähnt ist hier der d-Tensor ( $d_{33}$ ) am stärksten vertreten. Die Werte, welche durch Mittelung zweier Messwerte berechnet wurden, zeigen im Vergleich

zu der theoretisch ermittelten Kurve aus Abbildung (18) eine gute Übereinstimmung.

## 3.2. Simulationen und Optimierung der Resonanzwellenlänge

Nachdem ein kommerzieller Kristall mit hohem nichtlinearen Koeffizienten untersucht wurde, soll nun in diesem Abschnitt die Optimierung der Nanostrukturen mittels einer Simulationssoftware (MNPBEM Matlab Toolbox) durchgeführt werden [88–90]. Die Besonderheit dieser Software im Vergleich zu einer herkömmlichen Simulationssoftware (Finite-Elemente-Methode), welche den zu simulierenden Gegenstand in diskrete Volumenelemente unterteilt, ist mit mathematischen Hilfsmitteln wie dem Satz von Gauß, Stokes und Green nur die Oberflächenelemente in Betracht zu ziehen [90]. Dies hat den Vorteil, dass die Rechenzeit des Computers deutlich verkürzt wird, da weniger diskrete Elemente zu berechnen sind. Die Überlegung für die Optimierung der Nanostrukturen ist hier, aufgrund der Anregung metallischer Nanodiscs mittels Licht, eine Überhöhung der Feldverstärkung im nichtlinearen Material zu erzielen, so dass eine möglichst hohe Verstärkung der SHG-Intensität erreicht werden kann. Dazu wird mit der Untersuchung des Materials der Nanostrukturen begonnen. Eine einfache Form der Nanostrukturen soll zum tieferen Verständnis der Problemstellung verhelfen. Hierfür wurden Nanodiscs auf dem  $\text{LiNbO}_3$  Kristall ( $n = 2.18$ ) gewählt, deren Durchmesser (von  $50 \text{ nm}$  bis  $120 \text{ nm}$ ) und Höhe (von  $20 \text{ nm}$  bis  $80 \text{ nm}$ ) variiert wurden. Die Streueffizienz wurde wie in [91, 92] über

$$\eta_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{ext}}, \quad (3.1)$$

berechnet. Hier wird der Streuquerschnitt durch den Extinktionsquerschnitt an der Resonanzwellenlänge der Streuung geteilt. In Abbildung (22) ist ein Streu-, Absorptions-, und Extinktionspektrum als Beispiel für die Bestimmung der Streu-

effizienz dargestellt, wobei die Resonanz des Streuspektrums mit einem Fit durch eine Lorentzkurve bestimmt wurde.

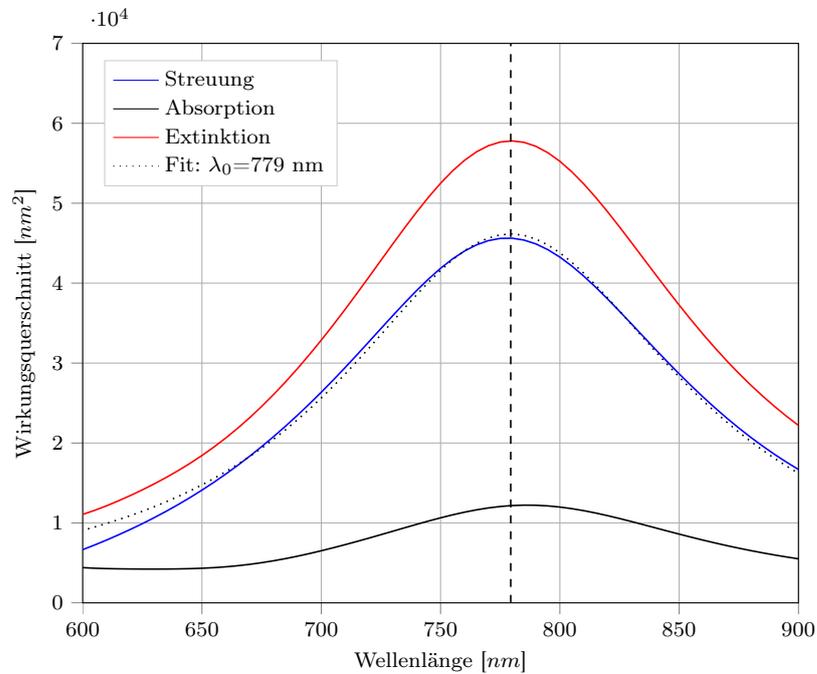


Abbildung 22: Streu-, Absorptions-, und Extinktionspektrum von einer Gold-Nanodisc auf dem  $\text{LiNbO}_3$  Kristall mit  $120 \text{ nm}$  Durchmesser und  $50 \text{ nm}$  Höhe.

Das Absorptionsspektrum in der Abbildung (22) wurde mit dargestellt, um besser erkennen zu können, dass die Streuung bei einer Gold-Nanodisc auf dem  $\text{LiNbO}_3$  Kristall mit  $120 \text{ nm}$  Durchmesser und  $50 \text{ nm}$  Höhe überwiegt. Aus der Literatur [93] ist bekannt, dass Gold (Au), Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Aluminium (Al) die höchsten Streuquerschnitte im sichtbaren Bereich von elektromagnetischen Wellen aufweisen. Aus diesem Grund wurde die Streueffizienz von diesen Materialien untersucht und in Abbildung (23) dargestellt. Hier wurden insgesamt 224 Streu- und Extinktionsspektren simuliert und davon die Streueffizienz berechnet. Die Brechungsindexe dieser Materialien wurde aus [61, 94] entnommen. Es ist zu erkennen, dass je nach Material die Resonanzen der Nanostrukturen in verschiedenen Bereichen des Spektrums liegen.

### 3 Experimente

---

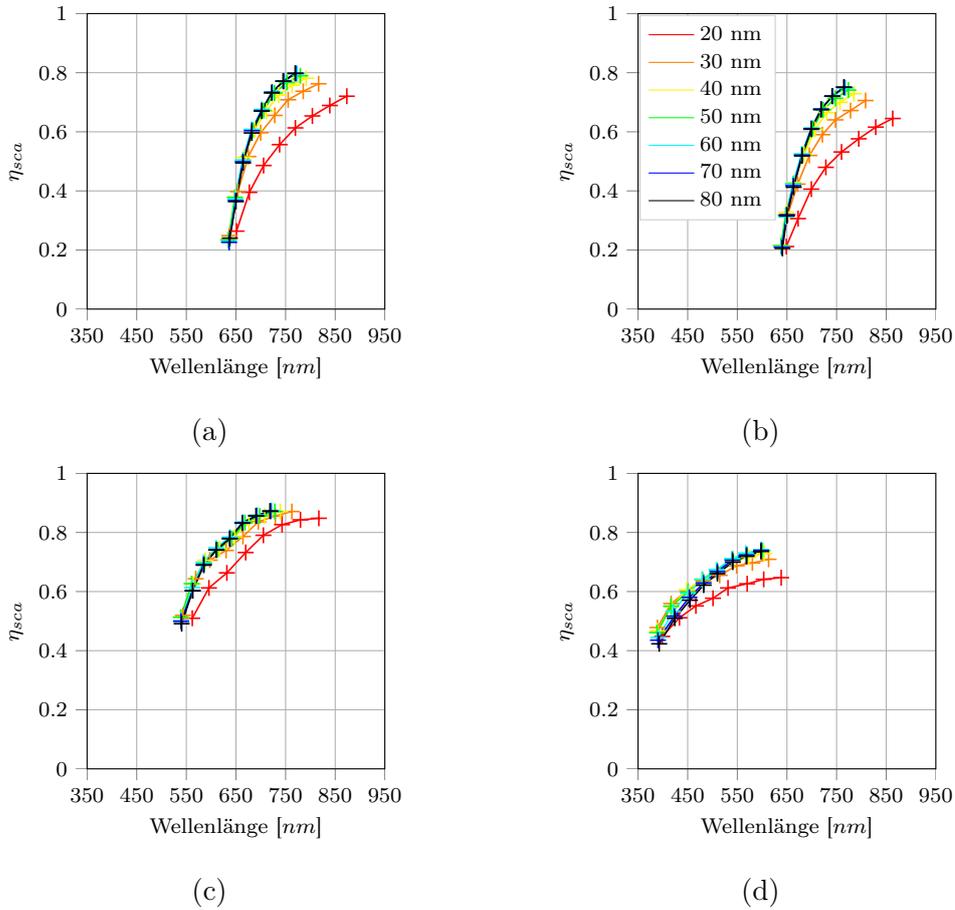


Abbildung 23: Simulationen der Streueffizienz von a) Gold-, b) Kupfer-, c) Silber- und d) Aluminium-Nanodiscs mit Durchmessern von 50 nm bis 120 nm und Höhen von 20 nm bis 80 nm in jeweils 10 nm Schritten, wobei die im Durchmesser größeren Nanodiscs gegenüber den kleineren Nanodiscs im Spektrum rotverschoben sind.

Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit behandelt, erfahren größer werdende Gold-Nanopartikel eine Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge. Wie man in Abbildung (23) erkennen kann, gilt dies auch für diese metallischen Nanodiscs, wobei die Aluminium-Nanodiscs eine Ausnahme in dem Bereich der Anregungswellenlänge von 774 nm machen, da hier für Aluminium Interbandübergänge stattfinden [86]. Besonders bei den Nanodiscs mit einer Höhe von 20 nm ist ei-

ne starke Verschiebung der Resonanzwellenlänge zu beobachten. Dieses Verhalten könnte die Anpassung der Resonanzwellenlänge der Nanodiscs auf die Anregungswellenlänge erschweren. Des Weiteren ist bei allen Materialien zu erkennen, dass sich ab einer Höhe von ungefähr  $50 \text{ nm}$  die Streueffizienz nicht mehr stark mit der Höhe ändert. Die Simulationen in Abbildung (24) zeigen die elektrische Feldverstärkung der metallischen Nanodiscs mit den jeweils resonanten Durchmessern, welche mit dem anregenden Feld ( $E_0$ ) bei einer Wellenlänge von  $774 \text{ nm}$  angeregt werden.

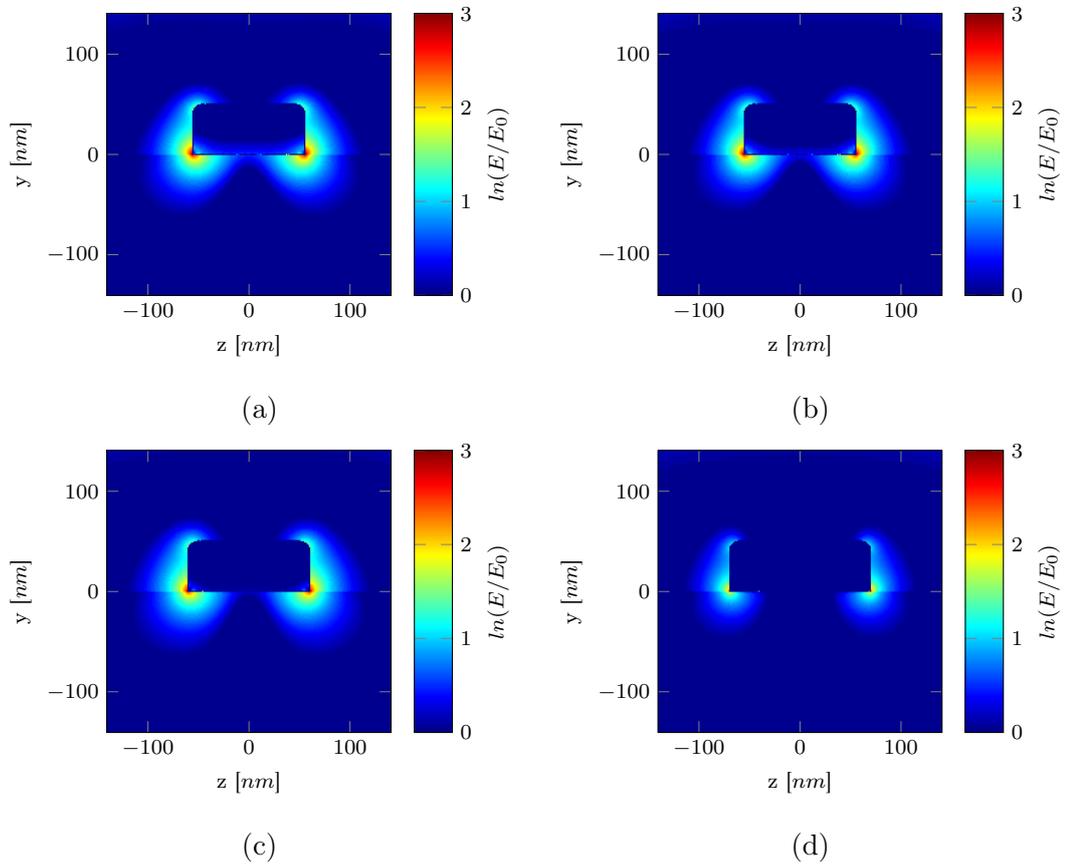


Abbildung 24: Logarithmisch dargestellte Feldverstärkung ( $\ln(E/E_0)$ ) der metallischen Nanodiscs bei einer Anregungswellenlänge von  $774 \text{ nm}$ ; a) Gold ( $D = 111 \text{ nm}$ ), b) Kupfer ( $D = 111 \text{ nm}$ ), c) Silber ( $D = 120 \text{ nm}$ ), d) Aluminium ( $D = 140 \text{ nm}$ ) (ähnlich wie in [80]).

Für eine optimale Anpassung der Nanostrukturen an den Laser mit  $774 \text{ nm}$  Wellenlänge wurde in Abbildung (24) der Durchmesser bei einer Höhe von  $50 \text{ nm}$  der Nanodiscs so angepasst, dass sie im Nahfeldspektrum bei  $774 \text{ nm}$  resonant sind. Der Durchmesser entspricht nach der Optimierung für Gold und Kupfer  $111 \text{ nm}$ , für Silber  $120 \text{ nm}$  und für Aluminium  $140 \text{ nm}$ . In Abbildung (24) ist zu sehen, dass die Gold-Nanodisc die stärkste elektrische Feldverstärkung aufweist, gefolgt von Kupfer und Silber, wobei Aluminium unter diesen die schwächste elektrische Feldverstärkung zeigt. Die schwache elektrische Feldverstärkung von Aluminium kann durch den Interbandübergang von Aluminium erklärt werden, da dieser bei  $\lambda_{int} = 827 \text{ nm}$  auftaucht [86]. Eine weitere wichtige Berechnung ist die Absorptionseffizienz mit

$$\eta_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{ext}}, \quad (3.2)$$

bei der Wellenlänge der Frequenzverdopplung ( $387 \text{ nm}$ ). So wie die Partikel eine möglichst hohe Feldverstärkung an der Anregungswellenlänge aufweisen sollten, so ist auch eine geringe Absorption des frequenzverdoppelten Signals für eine Verstärkung der SHG-Intensität von Vorteil. Die Absorptionseffizienz dieser metallischen Nanodiscs an der Stelle der Frequenzverdopplung ( $387 \text{ nm}$ ) ist im Balkendiagramm in Abbildung (25) zu sehen.

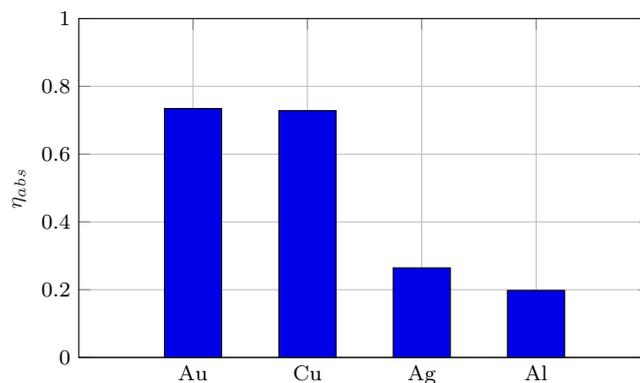


Abbildung 25: Absorptionseffizienz ( $\eta_{abs}$ ) metallischer Nanodiscs an der Wellenlänge der Frequenzverdopplung ( $387 \text{ nm}$ ) (ähnlich wie in [80]).

---

Anhand der Absorptionseffizienz ( $\eta_{abs}$ ) lässt sich erkennen, dass Gold und Kupfer starke Absorber bei einer Wellenlänge von  $387\text{ nm}$  sind, wobei Silber und Aluminium eine geringe Absorption aufweisen. Wie bereits zuvor lassen sich auch hier die Absorptionen mit den Interbandübergängen erklären, da diese für Gold unterhalb von  $539\text{ nm}$  und für Kupfer unterhalb von  $590\text{ nm}$  liegen [86, 95, 96]. In den Simulationen scheint Silber für eine Frequenzverdopplung gut geeignet zu sein, doch die starke Oxidation an den Oberflächen von Silber, Kupfer und Aluminium stellt ein Hindernis im experimentellen Bereich dar. Hinzu kommt, dass Silber und Aluminium aufgrund der schwachen Emission von metallischer Photolumineszenz bei Anregung mit  $774\text{ nm}$  schwer zu detektieren sind [87]. Aus diesem Grund wurden diese Materialien verworfen und mit Gold-Nanodiscs im experimentellen Bereich weiter geforscht. Dementsprechend werden weiterhin nur noch Gold-Nanodiscs in Betracht gezogen. Im experimentellen Bereich wird die Resonanz des Streuspektrums mit einem Dunkelfeld-Aufbau vermessen. Das verwendete Objektiv besitzt eine  $50\times$  Vergrößerung mit einer numerischen Apertur von  $NA = 0.42$ . Das einfallende Licht ist um  $50^\circ$  zur Flächennormale geneigt und ist TE (transversal elektrisch) polarisiert. Das einfallende Licht wird von einem Dunkelfeldmikroskop nicht erfasst, sondern nur das gestreute Licht des Objekts. Aus diesem Grund ist der Hintergrund einer Bildaufnahme mit einem Dunkelfeldmikroskop schwarz und das streuende Objekt farbig dargestellt. In Abbildung (26)(a) ist ein schematischer Aufbau des Dunkelfeld Setups zu sehen, wobei auch hier das einfallende Licht um  $50^\circ$  zur Flächennormale geneigt und TE polarisiert ist. Die Abstrahlung der angeregten Gold-Nanodisc wird im Setup nur bis zu einem Winkel von  $25^\circ$  ( $NA = 0.42$ ) erfasst. Um in den Simulationen diesen mitzuberechnen, wurde mithilfe von Kugelkoordinaten nur dieser Teil des Streuspektrums über den Poynting-Vektor integriert. Der integrierte Bereich des Poynting-Vektors ist in Abbildung (26)(b) dargestellt. Die Simulationen des Streuspektrums im Fernfeld sind nun dem experimentellen Aufbau angepasst. Es

wurde mit der Simulation des Streuspektrums der Gold-Nanodisc aus Abbildung (24)(a) begonnen, welches in Abbildung (27) dargestellt ist.

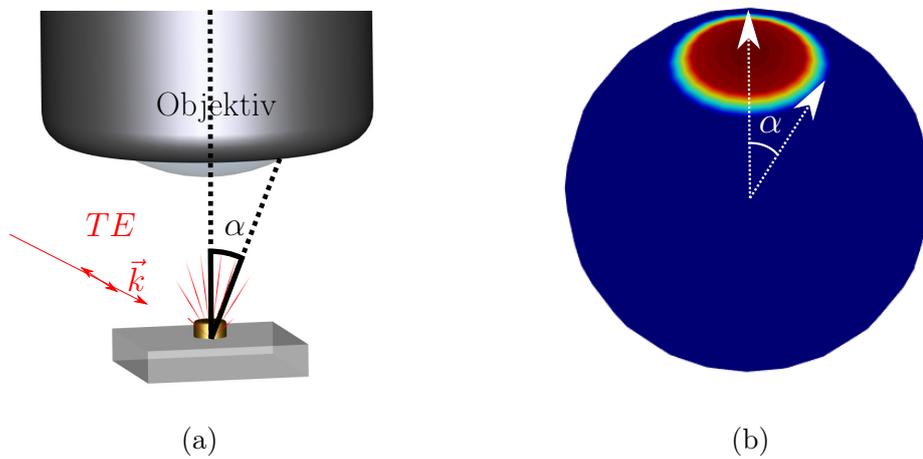


Abbildung 26: a) Schematische Darstellung des Reflexions-Dunkelfeld-Aufbaus und b) integrierter Bereich des Poynting-Vektors.

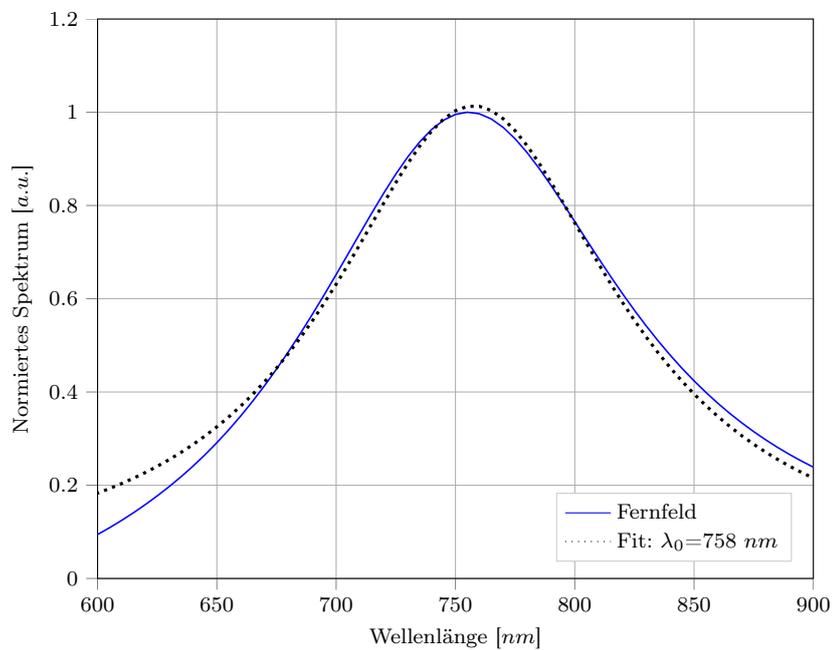


Abbildung 27: Simuliertes Streuspektrum mit Fit einer Lorentzkurve von einer Gold-Nanodisc mit 111 nm Durchmesser und 50 nm Höhe.

---

Die Resonanz des Streuspektrums, welche bei  $\lambda_0 = 758 \text{ nm}$  liegt, wurde mit einem Fit durch eine Lorentzkurve bestimmt. Wie zu sehen ist, stimmt die Resonanz des Streuspektrums nicht exakt mit der Wellenlänge des Lasers überein, wobei bereits in Abbildung (24)(a) dieser an die Resonanzwellenlänge im Nahfeld angepasst war. Da das Streuspektrum einer Fernfeld Messung entspricht, soll als nächstes das Spektrum der Gold-Nanodisc im Nahfeld betrachten werden. Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erwähnt, wird nun die spektrale Verschiebung zwischen dem Nah-, und Fernfeldspektrum behandelt. Dazu wird die Nanostruktur mit einer ebenen Welle, die senkrecht zur optischen Achse des Kristalls einfällt und entlang dieser polarisiert ist, bei einer Wellenlänge von  $774 \text{ nm}$  angeregt. Die elektrische Feldstärke an der Oberfläche des Partikels mit der soeben erwähnten Anregung ist in Abbildung (28) zu sehen.

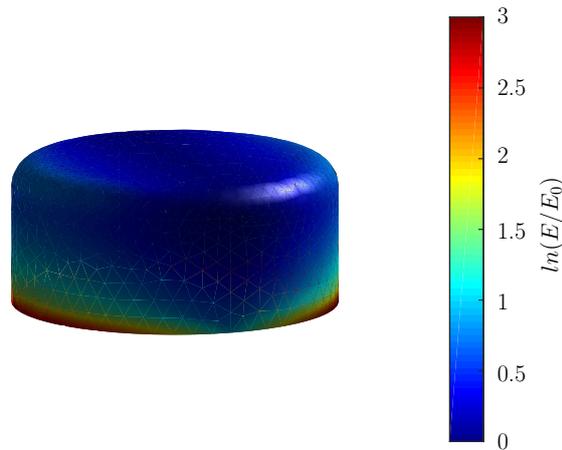


Abbildung 28: Logarithmisch dargestellte elektrische Feldstärke an der Oberfläche der Gold-Nanodisc mit  $111 \text{ nm}$  Durchmesser und  $50 \text{ nm}$  Höhe ( $\lambda_0 = 774 \text{ nm}$ ) auf  $\text{LiNbO}_3$ .

Um das Spektrum im Nahfeld aufzunehmen, wurde hier die elektrische Feldstärke über die gesamte Oberfläche des Partikels integriert. Die integrierte elektrische Feldstärke der Gold-Nanodisc ist in einem Spektrum von  $600 \text{ nm}$  bis  $900 \text{ nm}$  in

Abbildung (29) dargestellt.

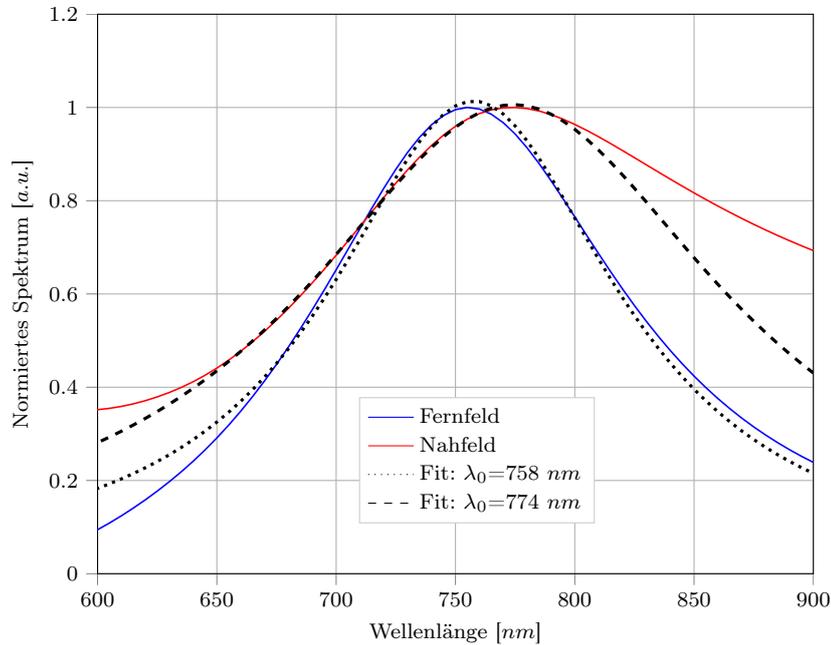


Abbildung 29: Rotverschiebung des normierten Nahfeldspektrums gegenüber dem Fernfeldspektrum von einer Gold-Nanodisc mit  $111 \text{ nm}$  Durchmesser und  $50 \text{ nm}$  Höhe auf  $\text{LiNbO}_3$ .

Auch hier wurde die Wellenlänge der Resonanz mit einer Lorentzkurve bestimmt, welche wie in Abbildung (29) zu sehen ist bei  $774 \text{ nm}$  liegt. Zum Vergleich wurde das Fernfeldspektrum aus Abbildung (27) mit in Abbildung (29) dargestellt. Eine Rotverschiebung des Nahfeldspektrums gegenüber dem Fernfeldspektrum ist ersichtlich, welche aufgrund von intrinsischer Dämpfung und Strahlungsdämpfung auftritt [97]. Im experimentellen Teil wurde das Spektrum im Fernfeld aufgenommen. Hier ist also zu beachten, dass die Resonanzwellenlängen der Gold-Nanostrukturen für eine optimale Anregung etwas blauverschoben im Fernfeldspektrum erscheinen sollten. Des Weiteren ist bekannt, dass bei der Resonanzwellenlänge eine Phasenverschiebung stattfindet, in Analogie zu einer angeregten Feder. In unserem Fall würde dies bedeuten, dass die Elektronen der Gold-Nanodiscs

---

unterhalb der Laserwellenlänge in Phase mit dem Laser schwingen und oberhalb phasenverschoben dazu schwingen. Diese Erkenntnis ist bei einzelnen Nanostrukturen besonders zu beachten, da der Femtosekundenlaser, wie in Abschnitt 3.1 behandelt einen bestimmten Strahlradius besitzt, welcher auf die Oberfläche des Kristalls fokussiert ist. Der Laser regt somit nicht nur den einzelnen Partikel an, sondern auch den Kristall. Oberhalb der Resonanzwellenlänge des Partikels schwingen die Elektronen der Gold-Nanodiscs phasenverschoben zu den Laserwellen, was zu einem Verlust der SHG-Intensität im Fernfeld durch Interferenz der SHG-Signale von Kristall und Nanodisc führt [97, 98]. Experimentell steht uns keine Möglichkeit zur Verfügung, das Nahfeldspektrum aufzunehmen. Aus diesem Grund soll auch hier zur Hilfe auf die Simulationen zurückgegriffen werden. Eine weitere Simulation zeigt die von der Gold-Nanodisc beeinflusste elektrische Feldrichtung im nichtlinearen Substrat. Die elektrische Feldrichtung sollte möglichst in z-Richtung zeigen, da in dieser Richtung die stärkste Verstärkung, wie zuvor in Abschnitt 2.2.5 behandelt, zu erwarten ist. In Abbildung (30) sind die mit Matlab berechneten elektrischen Feldvektoren von einer Gold-Nanodisc im Substrat nach einer Anregung mit einer Wellenlänge von  $774 \text{ nm}$  zu sehen. Hier wurden nur die Felder in Betracht gezogen, welche stärkere elektrische Feldstärken als die einfallende elektrische Feldstärke im Kristall ( $E \gtrsim E_{0,Kristall}$ ) besitzen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der größte Anteil der Feldvektoren in die z-Richtung zeigt. Für die Berechnung der elektrischen Feldkomponenten in x- und y-Richtung wurde der ordentliche Brechungsindex verwendet, wohingegen für die elektrische Feldkomponente in z-Richtung der außerordentliche Brechungsindex gewählt wurde. Mit folgender Abschätzung

$$I(2\omega) \propto |P(2\omega)|^2 = P_x(2\omega)^2 + P_y(2\omega)^2 + P_z(2\omega)^2, \quad (3.3)$$

soll die SHG-Intensität in Abhängigkeit des Anregungswinkels berechnet werden. Hierfür wurde wie in Abbildung (30) die Gold-Nanodisc in jeweils  $10^\circ$  Schritten in der XZ-Ebene bei senkrechtem Einfall angeregt, um die jeweiligen elektrischen

Feldvektoren zu berechnen.

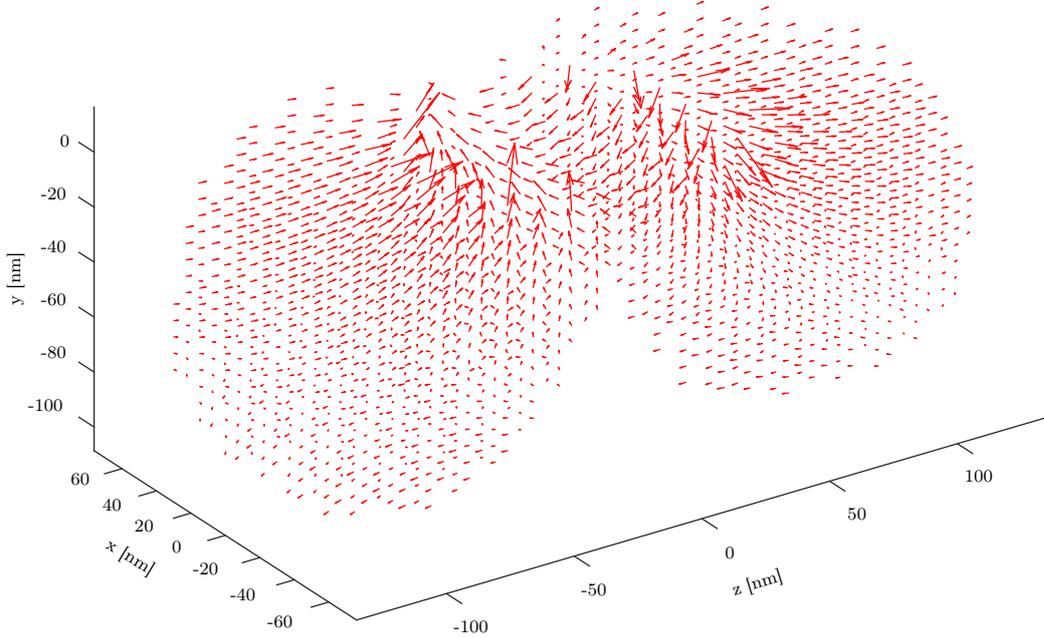


Abbildung 30: Elektrische Feldvektoren von einer Gold-Nanodisc mit  $D = 111 \text{ nm}$  bei  $\lambda_0 = 774 \text{ nm}$  im Lithiumniobat-Kristall (ähnlich wie in [80]).

Da die elektrischen Feldkomponenten in Volumenelementen ( $V_{(i)}$ ) diskretisiert vorliegen, wurden anhand von folgenden Gleichungen

$$P_x(2\omega) \propto 4\epsilon_0 d_{31} \sum_i E_{x(i)}(\omega) E_{z(i)}(\omega) V_{(i)} - 4\epsilon_0 d_{22} \sum_i E_{x(i)}(\omega) E_{y(i)}(\omega) V_{(i)}, \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} P_y(2\omega) \propto & -2\epsilon_0 d_{22} \sum_i E_{x(i)}(\omega) E_{x(i)}(\omega) V_{(i)} + 2\epsilon_0 d_{22} \sum_i E_{y(i)}(\omega) E_{y(i)}(\omega) V_{(i)} \\ & + 4\epsilon_0 d_{31} \sum_i E_{y(i)}(\omega) E_{z(i)}(\omega) V_{(i)}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} P_z(2\omega) \propto & 2\epsilon_0 d_{31} \sum_i E_{x(i)}(\omega) E_{x(i)}(\omega) V_{(i)} + 2\epsilon_0 d_{31} \sum_i E_{y(i)}(\omega) E_{y(i)}(\omega) V_{(i)} \\ & + 2\epsilon_0 d_{33} \sum_i E_{z(i)}(\omega) E_{z(i)}(\omega) V_{(i)}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

die Komponenten der Polarisation berechnet. Das Resultat des Betragsquadrats nichtlinearer Polarisation in Abhängigkeit des Anregungswinkels ist in Abbildung (31) dargestellt.

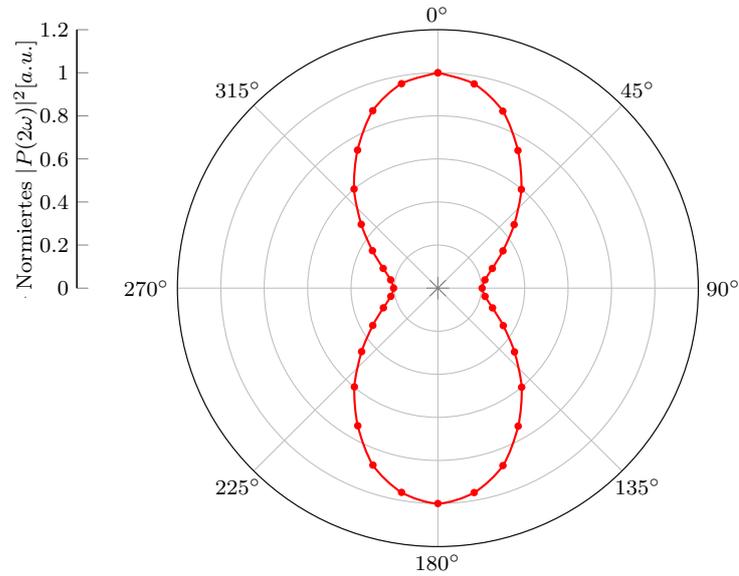


Abbildung 31: Polardiagramm über das Betragsquadrat nichtlinearer Polarisation in Abhängigkeit des Winkels von einer Gold-Nanodisc auf einem y-cut orientierten LiNbO<sub>3</sub> Kristall (XZ-Ebene) (ähnlich wie in [80]).

Ein Vergleich von Abbildung (31) mit Abbildung (18) zeigt ein ähnliches Verhalten der Kurve, doch bei einer Anregung senkrecht zur optischen Achse ist eine Verbreiterung der Kurve mit dieser Approximation ersichtlich. Die Verbreiterung kann mithilfe von Abbildung (30) erklärt werden. Im Vergleich zu elektrischen Feldvektoren in eine Richtung (Kristall ohne Partikel), zeigen unter dem Einfluss der Gold-Nanodisc die elektrischen Feldvektoren in unterschiedliche Raumrichtungen, so dass bei einer Anregung senkrecht zur optischen Achse nicht nur in diese Richtung angeregt wird. Da auch andere Richtungen im Kristall angeregt werden, ist eine Verbreiterung der Kurve bei einer Anregung senkrecht zur optischen Achse ersichtlich.

### 3.3. Fabrikation und optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf Lithiumniobat

#### 3.3.1. Fabrikation der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

Die im letzten Abschnitt durchgeführten Simulationen ermöglichen uns, eine gezielte Fabrikation von Gold-Nanodiscs auf den nichtlinearen Kristallen durchzuführen. Die Herausforderung besteht nun darin, eine Reihe von Gold-Nanodiscs auf einem  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  LiNbO<sub>3</sub> Kristall zu fabrizieren, die in der Nähe der Laserfrequenz resonant sind. Hierfür wurden jeweils drei vergleichbare Gold-Nanodiscs hergestellt und über diese die experimentellen Werte gemittelt. Die Nanostrukturierung des nichtlinearen Kristalls geschieht mithilfe der Elektronenstrahlithographie. In der Elektronenstrahlithographie ist es üblich, einen Lack auf das Substrat aufzubringen und diesen mit einem Elektronenstrahl zu belichten. Als Resist stehen ein Positiv- oder Negativlack zur Verfügung, wobei hier der Positivlack Polymethylmetacrylat (PMMA) verwendet wurde. Dieser lässt sich mit einem Elektronenstrahl belichten. Die belichteten Stellen können mit einem Entwickler entwickelt werden, sodass die belichteten Stellen weggelöst werden. Als Substrat wurde ein y-cut LiNbO<sub>3</sub> Kristall verwendet. Allerdings besitzt dieser eine schlechte Leitfähigkeit, sodass es am Rasterelektronenmikroskop (REM) zu einer Aufladung der Probe kommt. Um eine Aufladung zu verhindern, wurde vor der Elektronenstrahlbelichtung eine dünne Schicht (15 nm) Aluminium auf den zuvor aufgeschleuderte Lack aufgedampft. Der Gitterabstand der belichteten Punkte betrug 5  $\mu\text{m}$ . Nach dem Belichten wurde die Aluminiumschicht mit MAD-331 weggelöst und der Lack entwickelt. Als nächstes wurden 2 nm Titan als Haftsicht und anschließend 50 nm Gold aufgedampft [111]. Abschließend wurde in einem Lift-off-Prozess mit Aceton der restliche Lack entfernt. Im Anhang sind die Prozessparameter der Fabrikationen vorzufinden. Eine schematische Darstellung der Fabrikation von Gold-Nanodiscs auf dem LiNbO<sub>3</sub> Kristall ist in

### 3.3.1 Fabrikation der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

---

Abbildung (32) dargestellt.

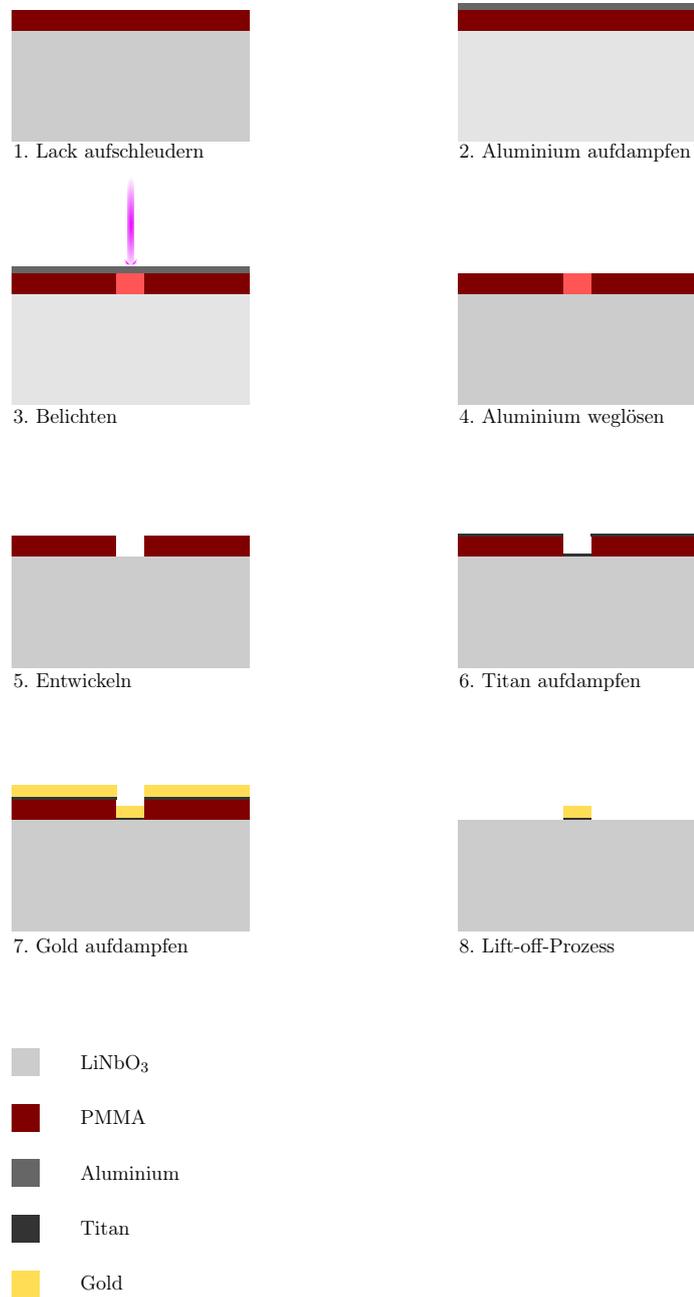


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Fabrikationsschritte von einer Gold-Nanodisc auf dem Lithiumniobat-Kristall.

Nach der Fabrikation wurden die Nanostrukturen am Dunkelfeld Mikroskop (Nikon Ti-U) betrachtet und in Abbildung (33) dargestellt.

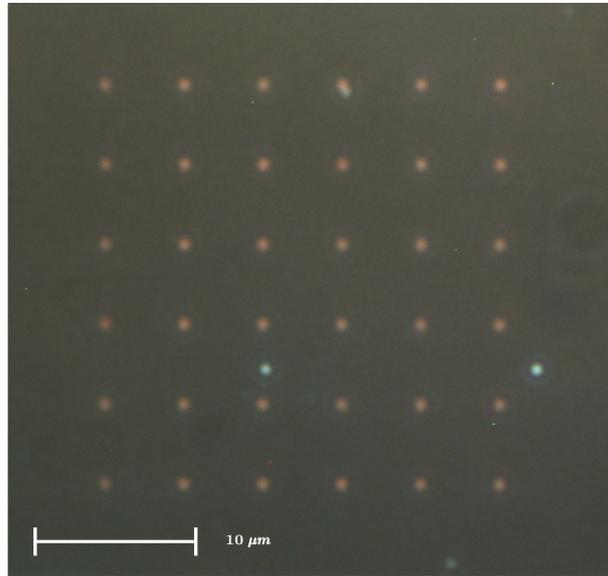


Abbildung 33: Dunkelfeld-Aufnahme von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall.

Die Nanostrukturen wurden über mehrere  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  Felder hergestellt. Als Beispiel wurde ein  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  Feld in Abbildung (33) dargestellt. Der Abstand der einzelnen Gold-Nanodiscs beträgt, wie in Abbildung (33) zu sehen  $5 \mu\text{m}$ .

#### **3.3.2. Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall**

Nach der Herstellung der Gold-Nanodiscs wurden mit einem Dunkelfeld-Aufbau, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben die Resonanzwellenlängen der Nanostrukturen auf dem nichtlinearen Kristall bestimmt. Die Gold-Nanodiscs wurden mit einer Weißlichtquelle (Energetiq EQ-99-FC) angeregt und das gestreute Licht der Nanostrukturen mit einem  $50\times$  Objektiv (Mitutoyo BD Plan APO SL 50X,  $NA = 0.42$ ) aufgesammelt. Das Lichtspektrum wurde mit einem Andor Shamrock

### 3.3.2 Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

---

SR-303i Spektrometer analysiert (Spaltbreite =  $100 \mu\text{m}$ ) und anschließend am Computer ausgewertet. Hierfür wurde das Lichtspektrum um das Lampen-, und Hintergrundspektrum korrigiert. Zunächst wurde das Hintergrundspektrum vom Spektrum des Nanopartikels subtrahiert und anschließend durch das Lampenspektrum geteilt. Die hergestellten Gold-Nanodiscs wurden zuerst spektral analysiert und dann am REM betrachtet. Pro Spektrum wurden drei Gold-Nanodiscs entlang der optischen Achse des Kristalls mit einem Einfallswinkel von  $50^\circ$  angeregt und gemittelt. Die REM Aufnahmen wurden nur mit  $2 \text{ kV}$  betrachtet, da das schlecht leitende Material eine Aufladung an der Probenoberfläche bewirkte. Die experimentell und theoretisch ermittelten Spektren wurden normiert und in Abbildung (34) dargestellt. In Abbildung (34) (a) sind die REM Aufnahmen von den  $95 \text{ nm}$  bis  $130 \text{ nm}$  großen Gold-Nanodiscs zu sehen. Die experimentell ermittelten Fernfeldspektren sind in Abbildung (34) (b) dargestellt. Zudem wurden in Abbildung (34) (c) die simulierten Streuspektren mit eingefügt und in Betracht gezogen. Die simulierten Gold-Nanodiscs stehen in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Streuspektren. In den Streuspektren ist zu erkennen, dass für größer werdende Partikeldurchmesser das Spektrum eine Rotverschiebung erfährt [100]. Des Weiteren ist aufgrund von anwachsenden Partikeln eine Verbreiterung der Halbwertsbreite ersichtlich, welche auf zunehmende Dämpfungseffekte hinweist [101–103]. Wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben, ist das Nahfeldspektrum gegenüber dem Fernfeldspektrum rotverschoben. Die Simulation aus Abbildung (29) zeigt, dass sich die Resonanzwellenlänge von  $758 \text{ nm}$  im Fernfeld auf  $774 \text{ nm}$  im Nahfeld verschiebt. Die Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs wurden mit einem Fit der Lorentzkurve bestimmt und in Tabelle (2) aufgelistet.

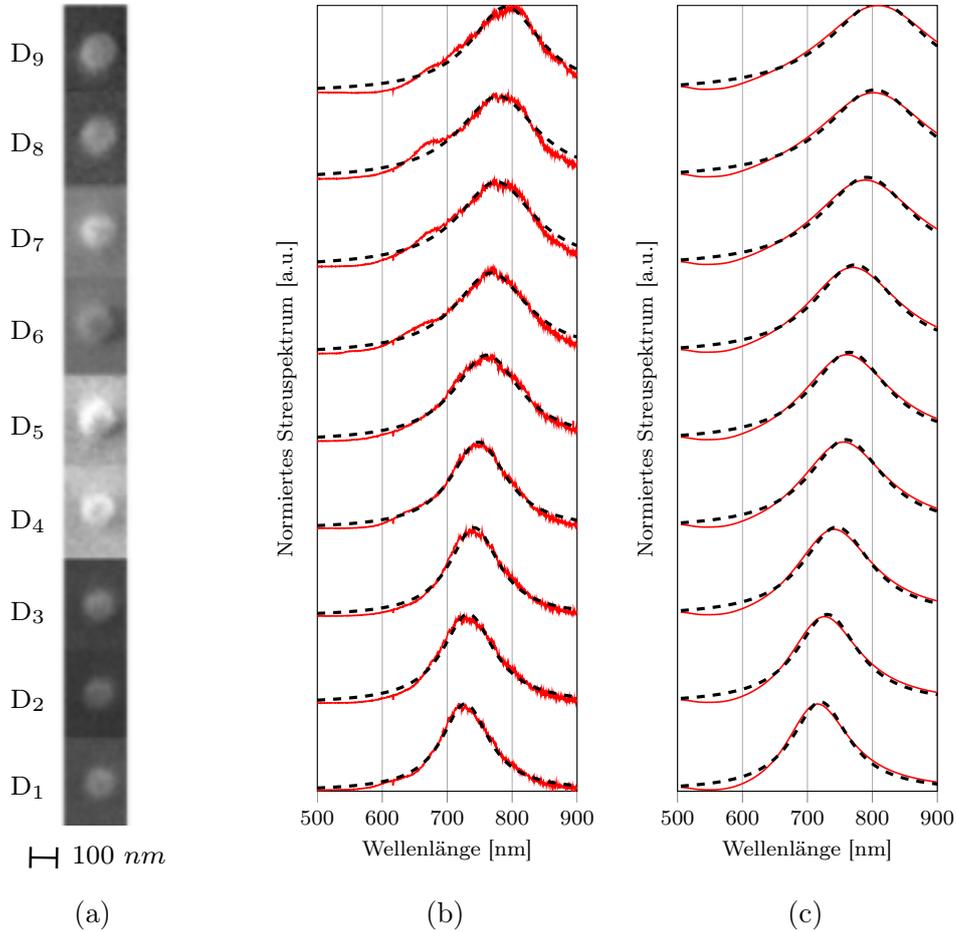


Abbildung 34: a) REM Aufnahmen der Gold-Nanodiscs mit über drei Messungen gemittelten Durchmessern von  $D_1 = 95 \pm 0 \text{ nm}$ ,  $D_2 = 99 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_3 = 105 \pm 0 \text{ nm}$ ,  $D_4 = 111 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_5 = 113 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_6 = 116 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_7 = 123 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_8 = 128 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_9 = 130 \pm 5 \text{ nm}$ ; b) experimentell (durchgezogene Linie) und c) theoretisch (durchgezogene Linie) ermittelte Streuspektren der Gold-Nanodiscs mit dem jeweiligen Fit der Lorentzkurve (gestrichelte Linie) auf dem Lithiumniobat-Kristall (ähnlich wie in [80]).

### 3.3.2 Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

In Tabelle (2) ist zu erkennen, dass die Resonanzwellenlängen wie erwünscht sehr nahe beieinander liegen, sodass ein sehr genauer Übergang in der Nähe der Laserwellenlänge beobachtet werden kann.

Partikel	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>	D <sub>9</sub>
$\lambda_0(\text{exp})$ [nm]	728	732	741	748	761	768	776	778	791
$\lambda_0(\text{sim})$ [nm]	720	730	745	758	764	772	789	799	804

Tabelle 2: Experimentell und theoretisch bestimmte Fernfeld-Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall.

In Abbildung (35) sind neben den Fernfeld-Resonanzwellenlängen aus Tabelle (2) die wie in Abschnitt 3.2 beschrieben simulierten Nahfeld-Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall dargestellt.

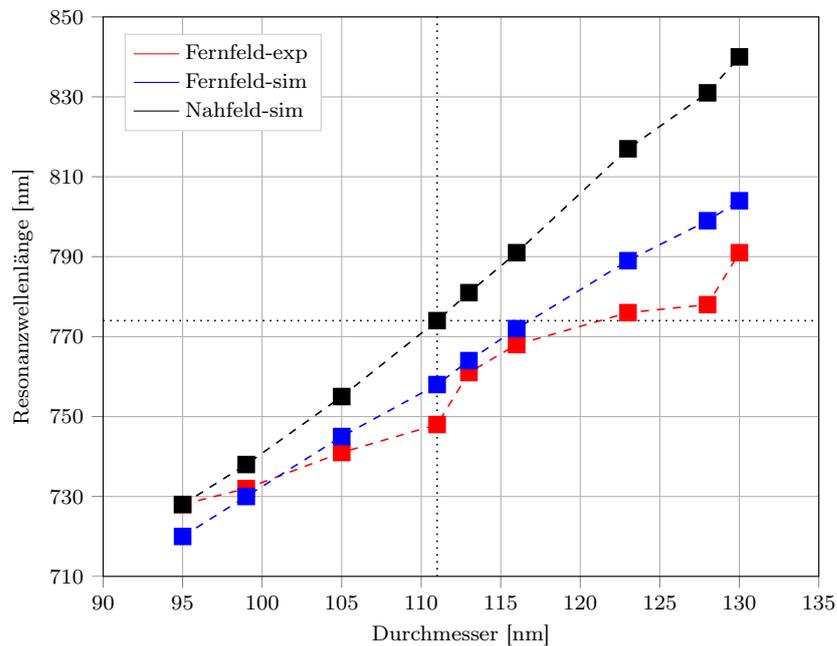


Abbildung 35: Experimentell ermittelte Fernfeld-Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall mit den theoretisch ermittelten Fernfeld-, und Nahfeld-Resonanzwellenlängen.

Aus den Simulationen und dem Phasenübergang an der Resonanzwellenlänge lässt sich vermuten, dass eine Verstärkung des SHG-Signals, wie bereits in Abschnitt 3.2 behandelt, nahe und unterhalb von  $758 \text{ nm}$  im Fernfeld zu erwarten ist. Des Weiteren ist in Abbildung (35) zu erkennen, dass sich mit größer werdenden Partikeldurchmessern eine stärkere Verschiebung zwischen den Fernfeld-, und Nahfeld-Resonanzwellenlängen beobachten lässt, wie aus [97] bereits bekannt, ist dies auf zunehmende Dämpfungseffekte zurückzuführen.

#### 3.3.3. Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

In diesem Abschnitt wird die SHG-Intensität des nanostrukturierten nichtlinearen Kristalls untersucht. Wie in Abschnitt 3.1 wird der nanostrukturierte Kristall im parabolischen Spiegel-Aufbau durch einen Femtosekundenlaser mit einer Wellenlänge von  $774 \text{ nm}$  angeregt. Die Strahlintensität des Lasers entspricht wieder einem Gauß-Profil, welches zunächst entlang der optischen Achse ( $z$ -Richtung) angeregt wird. Eine schematische Darstellung des parabolischen Spiegel-Aufbaus ist in Abbildung (36) zu sehen.

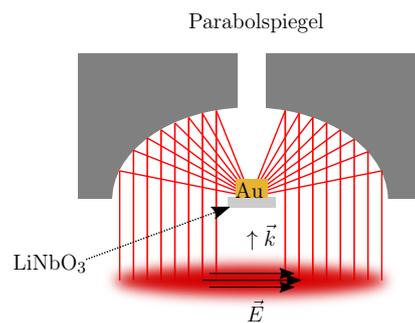


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Fokussierung des polarisierten Laserstrahls (TEM<sub>00</sub>) mittels parabolischen Spiegels auf einer mit Gold-Nanodisc strukturierten Oberfläche des nichtlinearen Kristalls.

### 3.3.3 Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

---

Alle Gold-Nanodiscs aus Abschnitt 3.3.2 wurden angeregt und die SHG-Intensität ausgewertet. Als Beispiel für die Vorgehensweise der Auswertung wird  $D_4$  in Betracht gezogen. In Abbildung (37) wird die SHG-Intensität von  $D_4$ , welches aus drei Partikeln besteht (drei unterschiedliche Positionen) und entlang der optischen Achse ( $0^\circ$ ) mit einer Laserleistung von  $4.3 \text{ mW}$  angeregt wurde, dargestellt.

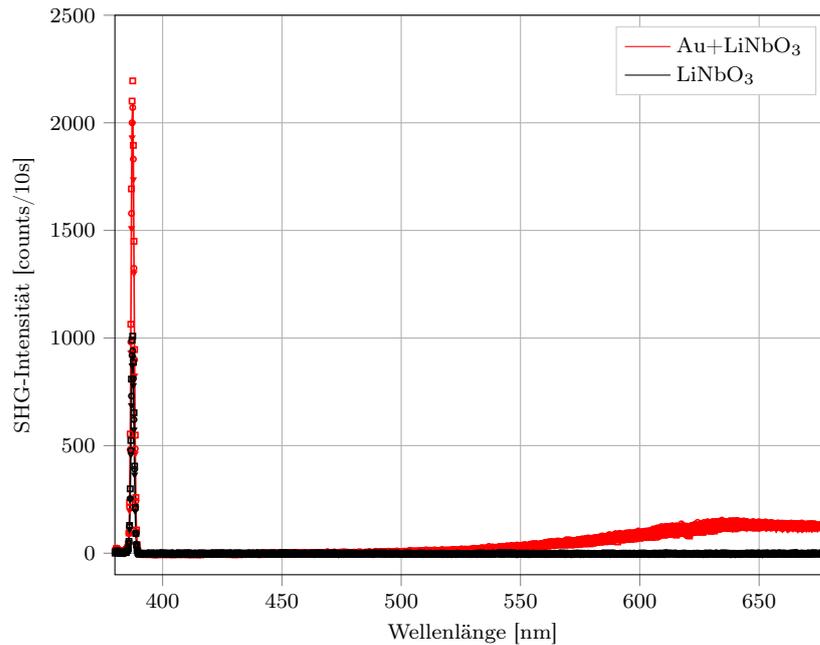


Abbildung 37: Mittelwert der SHG-Intensität von  $D_4$  (rot) auf dem  $\text{LiNbO}_3$  Kristall und nur Kristall (schwarz) bei einem Anregungswinkel von  $0^\circ$  (durchgezogene Linie entspricht dem Mittelwert, die dreieckigen, viereckigen und kreisförmigen Marker entsprechen den jeweiligen Spektren) (ähnlich wie in [80]).

Auf diese Art und Weise wurden in diesem und im nächsten Abschnitt 3.4 die Spektren über drei Partikel gemittelt und am Maximum der Intensität die SHG-Intensität bestimmt. In Abbildung (37) macht sich die metallische Photolumineszenz ab  $400 \text{ nm}$  im Spektrum sichtbar, sodass man das Spektrum der Gold-Nanodiscs von dem der reinen Lithiumniobat-Kristalle leicht voneinander unterscheiden kann. Ein Balkendiagramm der SHG-Intensitäten für unterschiedliche

Partikelgrößen ist in Abbildung (38) aufgetragen.

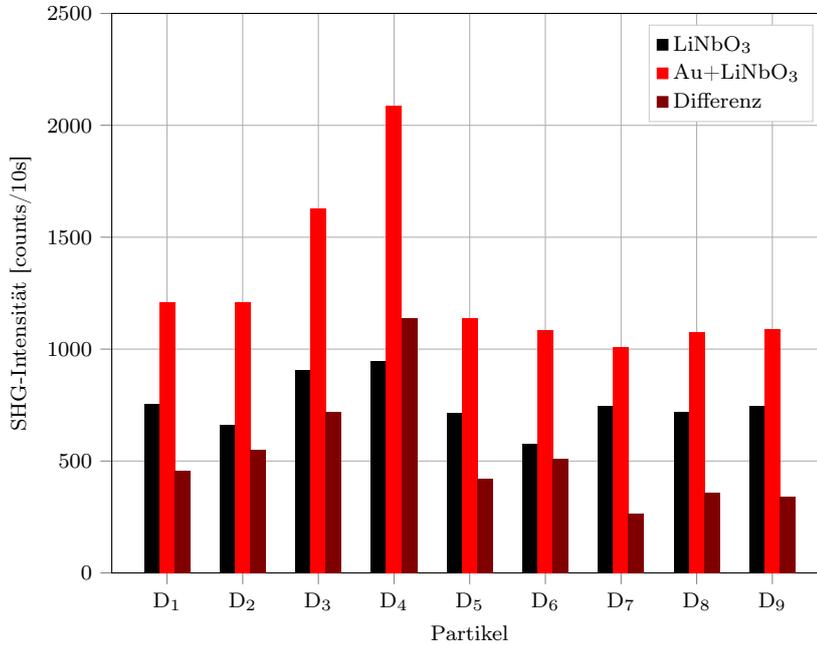


Abbildung 38: Balkendiagramm mit SHG-Intensität unterschiedlicher Partikelgrößen (Abbildung (34) (a)) auf dem Lithiumniobat-Kristall (ähnlich wie in [80]).

In Abbildung (38) entspricht der jeweils erste Balken der SHG-Intensität des Lithiumniobat-Kristalls im Umfeld des Partikels, der zweite Balken entspricht der SHG-Intensität im Bereich des Partikels auf dem Kristall und der dritte entspricht der Differenz der ersten beiden Balken. Hier ist allgemein ein plasmonischer Trend ersichtlich, da man für größer werdende Gold-Nanodiscs zunächst ein anwachsendes und anschließend ein abfallendes Profil der SHG-Intensität sieht. Das Maximum der SHG-Intensität ist bei Partikel D<sub>4</sub> erreicht. Zudem ist ein abrupter Abfall der SHG-Intensität ab Partikel D<sub>5</sub> zu erkennen. Wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben lässt sich daher vermuten, dass hier ein Phasenübergang stattfindet. Für die weiteren Untersuchungen wird deshalb mit Partikel D<sub>4</sub> weitergearbeitet, da dieser die stärkste SHG-Intensität liefert. Als nächstes soll am

### 3.3.3 Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

parabolischen Spiegel-Aufbau Partikel  $D_4$  in unterschiedlichen Richtungen angeregt werden. Die SHG-Intensität des in unterschiedlichen Richtungen angeregten Partikels  $D_4$  ist in einem Polardiagramm in Abbildung (39) dargestellt.

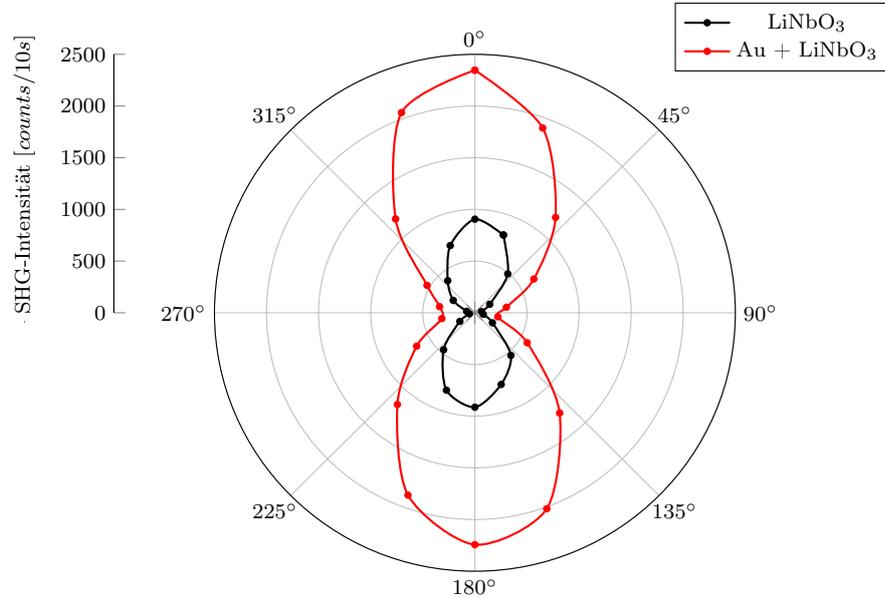


Abbildung 39: Polardiagramm mit SHG-Intensität in Abhängigkeit des Anregungswinkels von einem mit Gold-Nanodisc strukturierten ( $D_4$ ) y-cut orientierten LiNbO<sub>3</sub> Kristall (ähnlich wie in [80]).

Die schwarze Linie in Abbildung (39) entspricht der SHG-Intensität des unstrukturierten LiNbO<sub>3</sub> Kristalls, die rote Linie der SHG-Intensität des nanostrukturierten Kristalls. Es lässt sich direkt aus Abbildung (39) erkennen, dass eine Verstärkung der Frequenzverdopplung durch die nanostrukturierte Oberfläche des Kristalls stattfindet. Im nächsten Schritt wurde Partikel  $D_4$  mit unterschiedlichen Eingangsintensitäten in Richtung der optischen Achse angeregt, sodass man eine leistungsabhängige SHG-Intensität in Betracht ziehen kann. Eine (natürliche) logarithmische Darstellung der leistungsabhängigen SHG-Intensität ist in Abbildung (40) zu sehen. Die roten Marker in Abbildung (40) sind den ermittelten Werten des nanostrukturierten Kristalls zuzuordnen, womit die schwarzen

Marker dem nichtlinearen Kristall zuzuordnen sind.

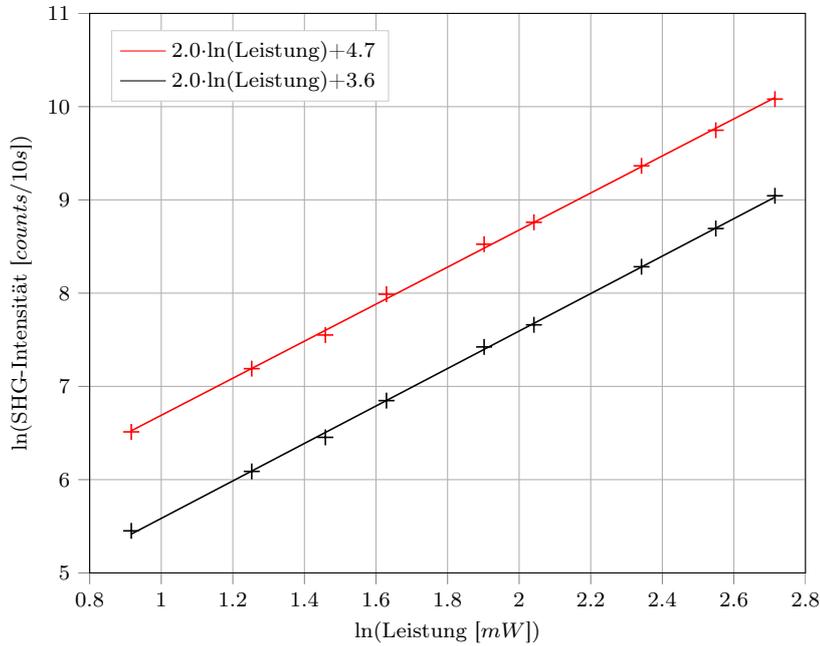


Abbildung 40: Logarithmische Darstellung der leistungsabhängigen SHG-Intensität von einem mit einer Gold-Nanodisc strukturierten ( $D_4$ ) y-cut orientierten  $\text{LiNbO}_3$  Kristall (ähnlich wie in [80]).

Die ermittelten Werte wurden linear gefittet, sodass aus der logarithmischen Kurve die Potenz der Leistungsabhängigkeit errechnet werden kann. Aus beiden linearen Gleichungen lässt sich eine Steigung von 2.0 feststellen, welche eine quadratische Leistungsabhängigkeit aufweist, und somit lässt sich ein nichtlineares Verhalten 2. Ordnung erkennen. Um den Faktor der Verstärkung zu errechnen, wurde der Achsenabschnitt der Exponentialfunktion von 4.7 durch den Achsenabschnitt der Exponentialfunktion von 3.6 geteilt ( $\frac{e^{4.7}}{e^{3.6}}$ ), da diese den jeweiligen Faktoren ( $A = e^{\ln(A)}$ ) der quadratischen Funktion ( $I_{SHG} = A \cdot Leistung^2$ ) entsprechen. Nach dem logarithmieren der quadratischen Funktion erhält man:

$$\ln(I_{SHG}) = 2 \cdot \ln(Leistung) + \ln(A). \quad (3.7)$$

Hier entspricht der Achsenabschnitt dem zweiten Term auf der rechten Seite der

Gleichung (3.7). Nach der Division, wie oben beschrieben, ergibt sich als Ergebnis ein Faktor der Verstärkung von ungefähr Drei. Mit einer Anregungsfläche von etwa  $\pi(\frac{390\text{ nm}}{2})^2$  (im Fokus) führt somit eine einzelne Gold-Nanostruktur auf einem  $\text{LiNbO}_3$  Kristall zu einer dreifachen Verstärkung!

Im Anhang befinden sich die optischen Messungen der Gold-Nanodiscs, welche senkrecht zur optischen Achse angeregt wurden. Damit es nicht zu einem Tohuwabohu kommt, wurden die optischen Messungen dem Anhang hinzugefügt.

## 3.4. Fabrikation und optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat

### 3.4.1. Fabrikation der Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat

Die Symmetriebrechung an der Oberfläche von Gold ermöglicht eine zusätzliche Frequenzverdopplung unabhängig von der Anwesenheit des nichtlinearen Kristalls [104–106]. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt überprüft werden, wie stark die zusätzliche SHG-Intensität der Gold-Nanodiscs zur gesamten SHG-Intensität beiträgt. Um diesen Beitrag zu überprüfen, wird als Referenzprobe ein mit Gold-Nanodiscs strukturiertes Glas-Indiumzinnoxid (ITO) Substrat verwendet. Hierfür wurden wie zuvor in Abschnitt 3.3 jeweils drei vergleichbare Gold-Nanodiscs hergestellt und die experimentellen Werte gemittelt. Für die Herstellung wurde erneut die Elektronenstrahlolithographie verwendet. Durch die Leitfähigkeit des Glas-ITO Substrats entfallen im Vergleich zur Herstellung der Gold-Nanodiscs auf dem  $\text{LiNbO}_3$  Kristall manche Fabrikationsschritte, da durch die Leitfähigkeit die Aufladungen am REM verhindert werden. Das Glas-ITO Substrat, welches eine ungefähr 145 nm dicke ITO-Schicht besitzt, wird mithilfe eines Spin-Coaters mit PMMA belackt und am REM belichtet. Mit einer Mischung aus Isopropanol und Methylisobutylketon (MIBK) (3:1) werden die Stellen, welche mit dem Elektronenstrahl belichtet worden sind, weg gelöst. Anschließend kann die 50 nm Höhe

### 3 Experimente

---

der Nanodiscs mit der Aufdampfanlage kontrolliert werden. Die Goldschicht auf dem Lack kann schließlich mit einem Lift-off-Prozess entfernt werden. Die Stellen, an denen das aufgedampfte Gold einen direkten Kontakt zur ITO-Schicht hat, bleiben erhalten, sodass nur noch die belichteten Stellen zur Nanostrukturierung beitragen. Eine schematische Darstellung der Herstellung von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat ist in Abbildung (41) zu sehen.

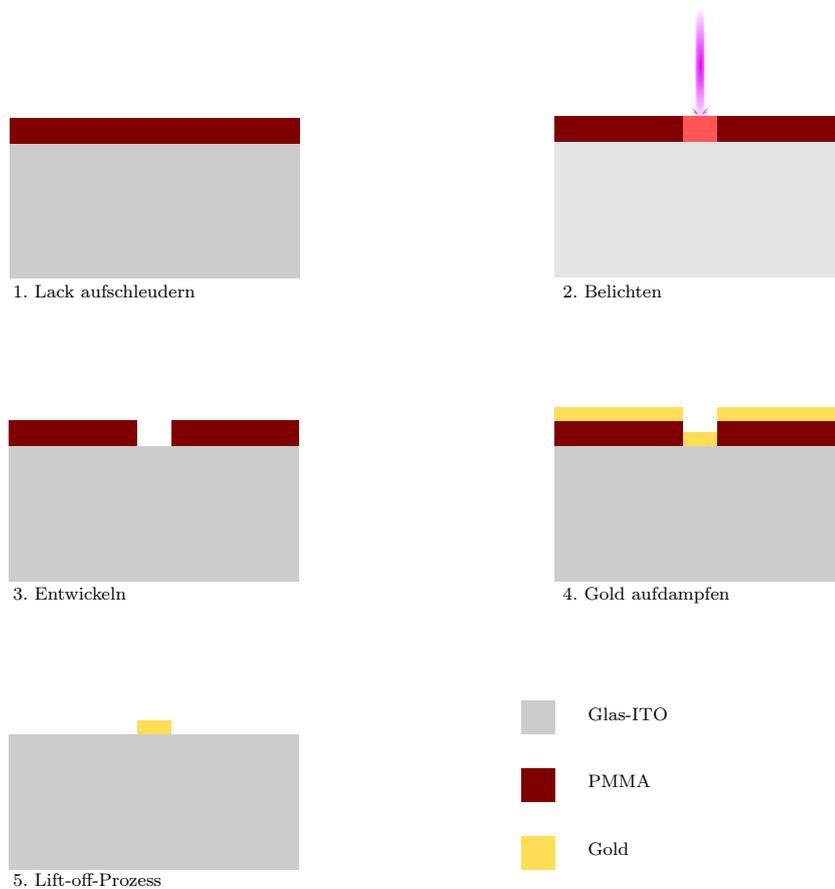


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Fabrikationsschritte von einer Gold-Nanodisc auf Glas-ITO.

### 3.4.2. Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat

Für die Bestimmung der Resonanzwellenlänge werden optische Messungen an demselben Dunkelfeld-Aufbau wie in Abschnitt 3.3.2 durchgeführt. Hierfür wurde die gleiche optische Einrichtung benutzt, sodass alle optischen Parameter den Parametern aus Abschnitt 3.3.2 entsprechen. Zunächst soll auch hier das Nahfeldspektrum gegenüber dem Fernfeldspektrum in Betracht gezogen werden. Für diesen Zweck wird erneut die elektrische Feldstärke über die gesamte Oberfläche der Gold-Nanodisc integriert und diese im Spektrum von 600  $nm$  bis 900  $nm$  dargestellt. In der Simulation wurde näherungsweise ein Brechungsindex des Glas-ITO Substrats wie in [84] mit  $n = 1.9$  verwendet, da in der Literatur verschiedene Brechungsindexe in Abhängigkeit der Wellenlänge vorzufinden sind [107, 108]. In Abbildung (42) ist der Vergleich zwischen Fernfeld- und Nahfeldspektrum der Gold-Nanodisc gegen die Wellenlänge aufgetragen. Wie zuvor in Abbildung (29) ist eine Rotverschiebung im Nahfeld ersichtlich. Die Resonanzwellenlänge des Fernfeld- und Nahfeldspektrums wurde mit einem Fit der Lorentzkurve bestimmt. Der Durchmesser des Partikels, welcher bei einer Wellenlänge von 775  $nm$  resonant ist, liegt bei 136  $nm$ . Angesichts des unterschiedlichen Brechungsindex, welcher nun kleiner ist als beim  $LiNbO_3$  Kristall, kann die Verschiebung des Spektrums in Abhängigkeit vom Durchmesser erklärt werden [109–111]. Um den Durchmesser der Gold-Nanodiscs vor der Fabrikation abschätzen zu können, wurden zunächst Simulationen durchgeführt. Das Ziel war es, eine Reihe von Gold-Nanodiscs mit einer Resonanzwellenlänge in der Nähe der Laserwellenlänge herzustellen.

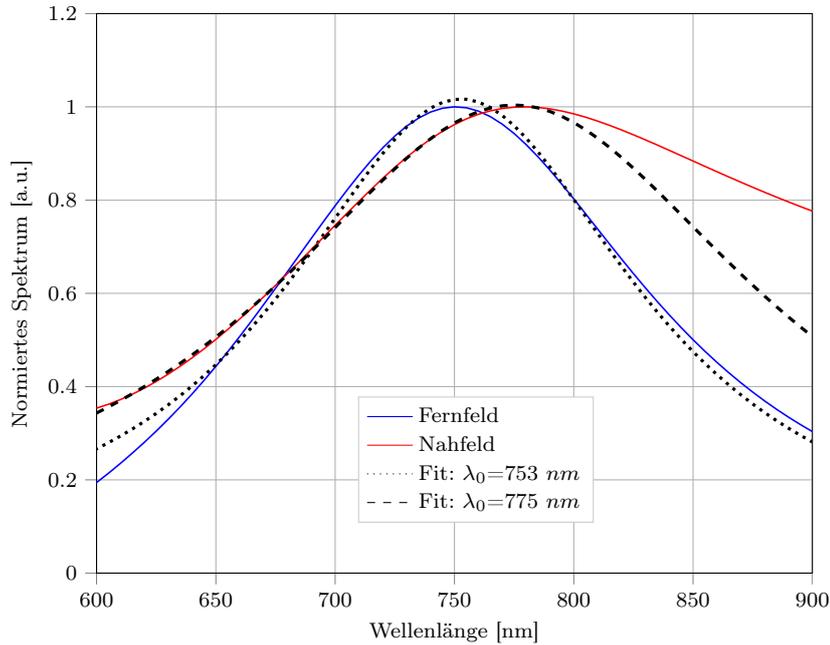


Abbildung 42: Rotverschiebung des Nahfeldspektrums gegenüber dem Fernfeldspektrum einer Gold-Nanodisc mit  $136 \text{ nm}$  Durchmesser und  $50 \text{ nm}$  Höhe auf dem Glas-ITO Substrat.

Die Streuspektren der hergestellten und simulierten Gold-Nanodiscs sind in Abbildung (43) mit den REM Aufnahmen zu sehen. In Abbildung (43) (a) sind die REM Aufnahmen von den  $123 \text{ nm}$  bis  $161 \text{ nm}$  großen Gold-Nanodiscs zu sehen. Abbildung (43) (b) zeigt das über drei Gold-Nanodiscs gemittelte Streuspektrum mit angelegten Fits der Lorentzkurve und Abbildung (43) (c) die dem Experiment entsprechenden Simulationen. Sowohl im Experiment als auch aus den Simulationen ist zu erkennen, dass für größer werdende Partikel eine Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge und eine Verbreiterung der Halbwertsbreite auftritt [101–103]. Vergleichen wir das simulierte Streuspektrum aus Abbildung (42) mit den hier ermittelten Spektren, so ist zu erwarten, dass Partikel  $D_4$  im Nahfeld mit der Resonanzwellenlänge des Lasers übereinstimmt.

### 3.4.2 Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat

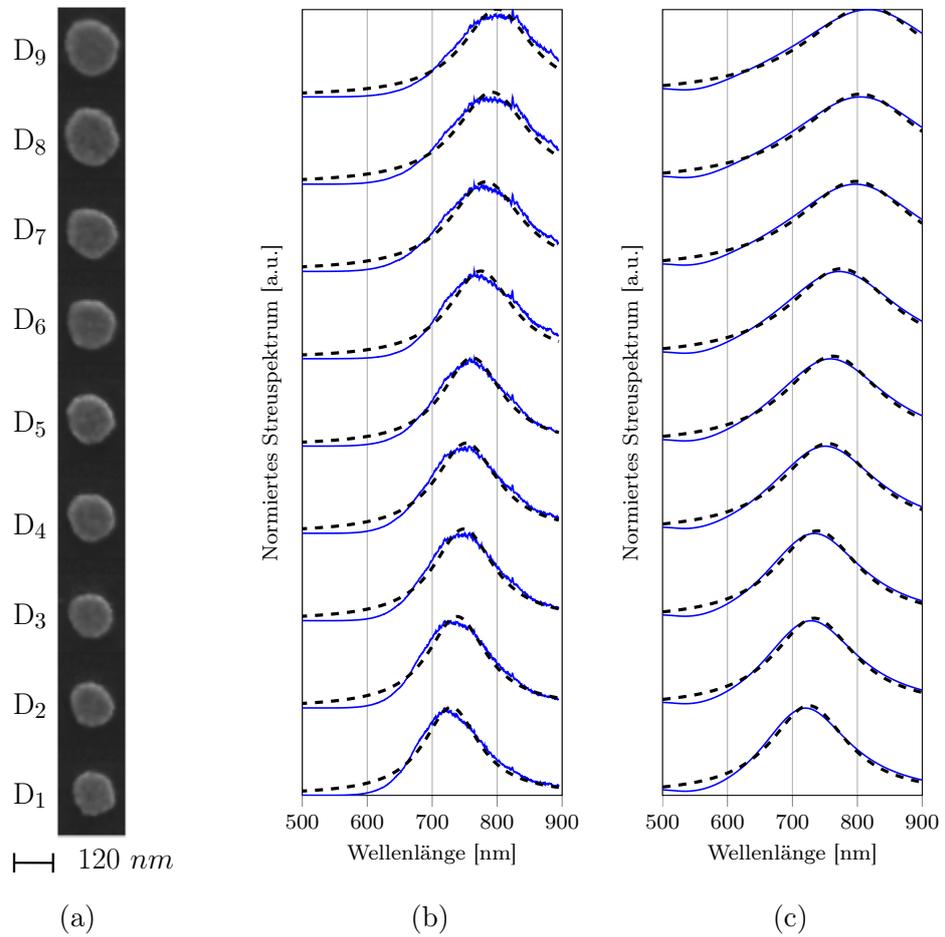


Abbildung 43: a) REM Aufnahmen der Gold-Nanodiscs mit über drei Messungen gemittelten Durchmessern von  $D_1 = 123 \pm 1 \text{ nm}$ ,  $D_2 = 127 \pm 2 \text{ nm}$ ,  $D_3 = 129 \pm 0 \text{ nm}$ ,  $D_4 = 136 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_5 = 139 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $D_6 = 144 \pm 1 \text{ nm}$ ,  $D_7 = 154 \pm 2 \text{ nm}$ ,  $D_8 = 157 \pm 0 \text{ nm}$ ,  $D_9 = 161 \pm 1 \text{ nm}$ ; b) experimentell (durchgezogene Linie) und c) theoretisch (durchgezogene Linie) ermittelte Streuspektren der Gold-Nanodiscs mit dem jeweiligen Fit der Lorentzkurve (gestrichelte Linie) auf dem Glas-ITO Substrat (ähnlich wie in [80]).

### 3 Experimente

---

In Tabelle (3) sind die Resonanzwellenlängen aus dem Experiment und den Simulationen aufgelistet.

Partikel	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>	D <sub>9</sub>
$\lambda_0(\text{exp})$ [nm]	729	738	748	753	762	775	783	792	800
$\lambda_0(\text{sim})$ [nm]	725	734	738	753	762	775	798	804	815

Tabelle 3: Experimentell und theoretisch bestimmte Fernfeld-Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat.

In Abbildung (44) sind neben den Fernfeld-Resonanzwellenlängen aus Tabelle (3) die wie in Abbildung (42) simulierten Nahfeld-Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat dargestellt.

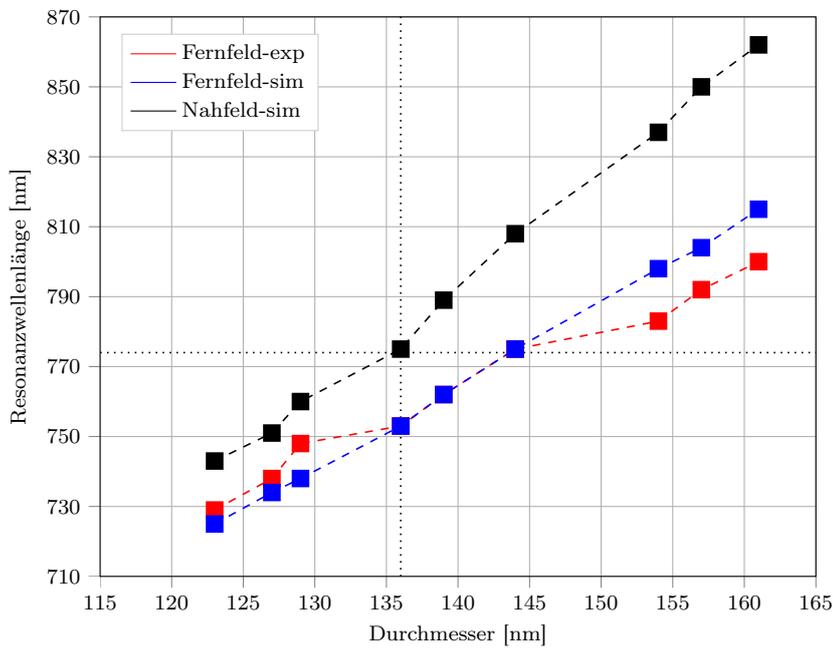


Abbildung 44: Experimentell ermittelte Fernfeld-Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat mit den theoretisch ermittelten Fernfeld-, und Nahfeld-Resonanzwellenlängen.

Auch hier ist ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung (35) zu beobachten. Da der Brechungsindex des Glas-ITO Substrats kleiner ist, sind die Gold-Nanodiscs im Durchmesser größer. Zudem ist die Rotverschiebung vom Nahfeldspektrum gegenüber dem Fernfeldspektrum, aufgrund größerer Dämpfungseffekte, im Vergleich zu den Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall größer [97].

### 3.4.3. Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat

Wie in Abschnitt 3.3.3 wird hier die SHG-Intensität der Gold-Nanodiscs auf einem Glas-ITO Substrat untersucht. Es ist zu bemerken, dass die Messungen im selben Zeitraum durchgeführt worden sind, sodass ein Vergleich der SHG-Intensität verhältnismäßig nachvollziehbar ist. Im parabolischen Spiegel-Aufbau wurden alle Einstellungen wie zuvor übernommen. In Abbildung (45) ist eine schematische Darstellung des parabolischen Spiegel-Aufbaus mit der ITO-Probe dargestellt.

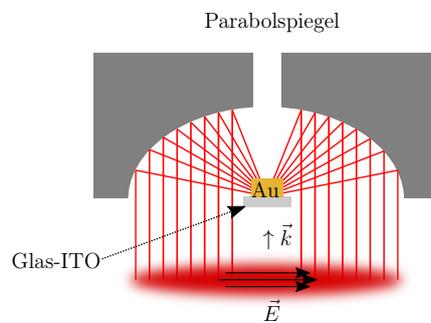


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Fokussierung des polarisierten Laserstrahls (TEM00) mittels eines parabolischen Spiegels auf dem mit einer Gold-Nanodisc strukturierten Glas-ITO Substrat.

Nach der optischen Bestimmung der Resonanzwellenlänge der Gold-Nanodiscs wurden alle Partikel im parabolischen Spiegel-Aufbau untersucht und die ermittelten Werte als Balkendiagramm in Abbildung (46) dargestellt.

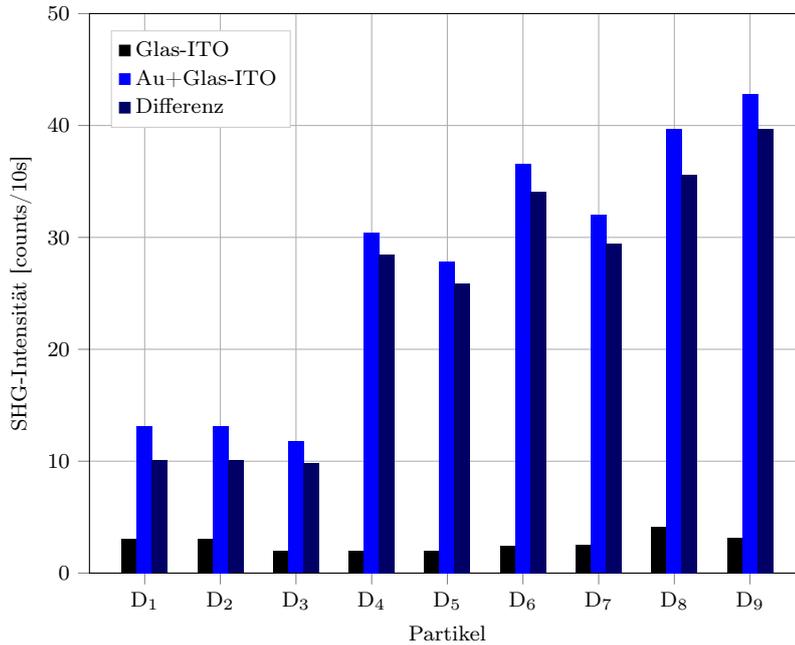


Abbildung 46: Balkendiagramm mit den SHG-Intensitäten unterschiedlicher Partikelgrößen (Abbildung (43) (a)) auf Glas-ITO (ähnlich wie in [80]).

In Abbildung (46) entspricht der erste Balken der SHG-Intensität des Glas-ITO Substrats im Umfeld des Partikels, der zweite Balken entspricht der SHG-Intensität des Substrats mit Partikel und der dritte entspricht der Differenz der ersten beiden Balken. Der Verlauf der Kurve der SHG-Intensität in Abhängigkeit des Durchmessers zeigt hier keinen ersichtlichen plasmonischen Trend (kein Maximum im Bereich von D<sub>4</sub>). Dennoch ist ein abrupter Anstieg der SHG-Intensität ab dem Partikel D<sub>4</sub> zu beobachten. Allerdings ist hier zu beachten, dass die Frequenzverdopplung an der Oberfläche der Gold-Nanodiscs stattfindet. Da aber mit größer werdenden Partikeln auch die Oberfläche der Gold-Nanodiscs anwächst, ist dies mitzubedenken. In der Literatur ist die Frequenzverdopplung von Gold-Nanopartikeln sowohl in Abhängigkeit der Feldverstärkung als auch der Oberfläche vorzufinden [112–116]. Aus den ermittelten Messwerten ist hier ein Beitrag von beiden zu vermuten, wobei dann die von der Oberfläche abhängige SHG-Intensität überwiegen müsste. Als nächstes wird die Nichtlinearität anhand

der leistungsabhängigen SHG-Intensität überprüft. Hierfür wurde Partikel D<sub>9</sub>, welcher die stärkste SHG-Intensität zeigt, mit unterschiedlichen Eingangsentensitäten angeregt. Die leistungsabhängige SHG-Intensität wurde logarithmisch in Abbildung (47) dargestellt.

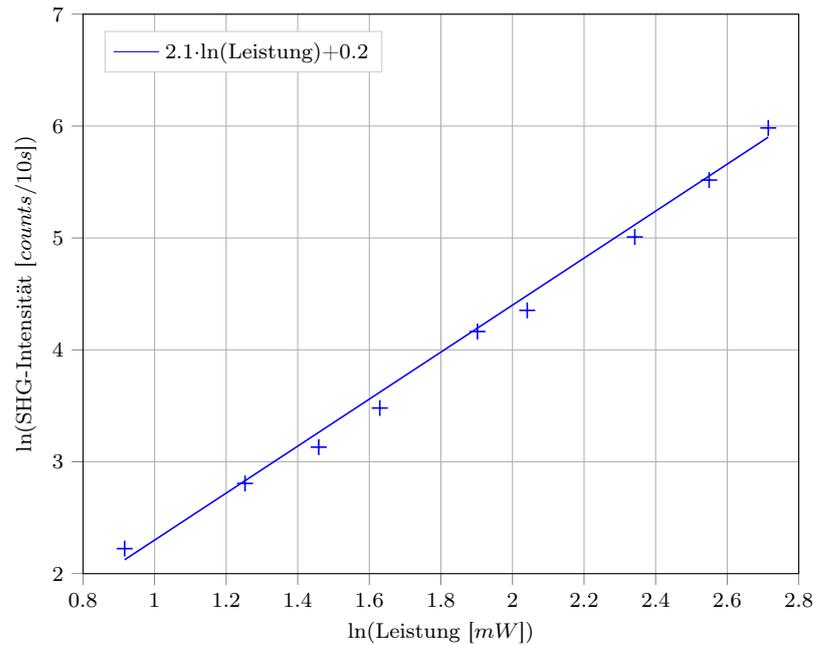


Abbildung 47: Logarithmische Darstellung der leistungsabhängigen SHG-Intensität von einem mit einer Gold-Nanodisc strukturierten (D<sub>9</sub>) Glas-ITO Substrat [80].

Die ermittelten Werte aus Abbildung (47) wurden linear gefittet, sodass aus der Steigung der Kurve die Potenz der Leistungsabhängigkeit errechnet werden konnte. Die Steigung entspricht hier einem Wert von 2.1. Aus diesem Wert lässt sich auch hier ein nichtlineares Verhalten 2. Ordnung feststellen. Als letztes soll die SHG-Intensität von Partikel D<sub>9</sub> mit Partikel D<sub>4</sub> aus dem Abschnitt 3.3.3 verglichen werden. Hierfür wurde Partikel D<sub>9</sub> in unterschiedlichen Richtungen angeregt und in einem Polardiagramm in Abbildung (48) mit Partikel D<sub>4</sub> aus Abbildung (39) dargestellt.

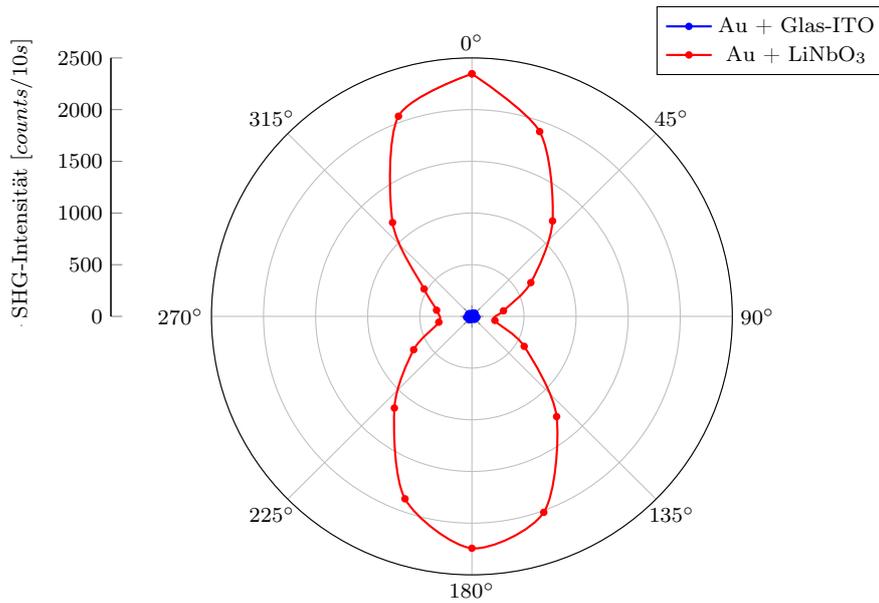


Abbildung 48: Die SHG-Intensität in Abhängigkeit des Anregungswinkels von einem mit Gold-Nanodisc ( $D_4$ ) strukturierten y-cut orientierten  $\text{LiNbO}_3$  Kristall und einem mit Gold-Nanodisc ( $D_9$ ) strukturierten Glas-ITO Substrat (ähnlich wie in [80]).

Die rote Linie in Abbildung (48) entspricht der SHG-Intensität von Partikel  $D_4$  auf  $\text{LiNbO}_3$  und die blaue Linie der SHG-Intensität von Partikel  $D_9$  auf ITO. Es ist aus Abbildung (48) zu erkennen, dass die Intensität der Frequenzverdopplung, welche aufgrund der Symmetriebrechung an der Oberfläche von Gold bzw. durch die reine Nanodisc entsteht, vernachlässigbar klein ist zu der Intensität bei der Anregung in Richtung der optischen Achse des  $\text{LiNbO}_3$  Kristalls mit Nanodisc. Eine gute Übereinstimmung mit der theoretisch ermittelten Kurve aus Abbildung (31) ist dennoch zu erkennen, wobei von vornherein in der Approximation der SHG-Beitrag des Partikels vernachlässigt wurde. Aus den erzielten Ergebnissen lässt sich für den Verstärkungsmechanismus sagen, dass hauptsächlich der Beitrag der elektrischen Feldverstärkung der Nanodiscs im  $\text{LiNbO}_3$  Kristall für die erhöhte SHG-Intensität dominiert.

### **3.5. Fabrikation und optische Messungen von hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln auf Lithiumniobat**

Dieser Abschnitt handelt von einer ganzflächigen Nanostrukturierung des  $\text{LiNbO}_3$  Kristalls. Das Ziel ist es, möglichst viele Partikel resonant anzuregen, um mit den sogenannten Hotspots eine mehrfache Verstärkung der SHG-Intensität zu erreichen. Mit einer bottom-up Methode werden mittels Diblock-Copolymeren quasi-hexagonal angeordnete Gold-Nanopartikeln auf den nichtlinearen Kristall aufgebracht. Diese Methode ist unter anderem im Englischen als block copolymer micelle lithography (BCML) bekannt [117–119]. Die BCML Methode hat bereits in vielen Anwendungen ihren Platz eingenommen. Beispielsweise kann ein Template aus der BCML-Methode für die Oberfläche eines Substrats hergestellt werden [120–122]. Des Weiteren können diese Vorlagen zur Nanostrukturierung in einer Aufdampfanlage, mit dem reaktiven Ionenätzen oder einer Atomlagenabscheidung benutzt werden [123–125]. Bereits in meiner Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Fleischer wurde dieses Verfahren angewendet [126]. Zu dieser Zeit wurde die Oberfläche von Silizium und Glas mit einem Diblock-Copolymer PS-b-PMMA mittels Acetondampf hexagonal strukturiert. Anschließend wurde mit einem Sauerstoff-Ätzprozess der PMMA-Anteil entfernt. Die entstanden Löcher sollten mit der Ablagerung von kolloidalen Gold-Nanopartikeln mittels eines Dip-Coaters befüllt werden. Doch dieser Vorgang füllte nur einen sehr kleinen Bereich der Oberfläche. Das Projekt wurde in meiner Promotionsarbeit weiter verfolgt, indem von Prof. Fleischer ein anderer Ansatz zur ganzflächigen Strukturierung aus der Literatur vorgeschlagen wurde [127]. Statt einem PS-b-PMMA wurde hier das PS-b-P2VP gewählt. Dabei wurden von mir Bachelorstudenten und Praktikanten mitbetreut, die nach und nach die Herstellung optimierten. In den Arbeiten und Berichten der betreuten Studenten (siehe Anhang), in der Diplomarbeit von Elisabeth Krapp und in meiner Diplomarbeit, kann die Theorie zu

dem Verfahren der Diblock-Copolymere nachgeschlagen werden [126, 128–130]. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Fabrikation und optischen Eigenschaften der auf diesem Weg hergestellten hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikel. Durch diese Zusammenarbeit kam eine erfolgreiche Veröffentlichung zu Stande, wobei mein Eigenanteil in der Herstellung der Partikeln lag [81].

### 3.5.1. Fabrikation der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikel

Wie bereits erwähnt wird ein PS-*b*-P2VP Diblock-Copolymer eingesetzt, um die Oberfläche des LiNbO<sub>3</sub> Kristalls mit Gold-Nanopartikeln zu strukturieren. Bei der Diblock-Copolymer Auswahl ist die Kettenlänge für den Mittelpunkt-zu-Mittelpunkt Abstand der Mizellen zu beachten [131–133]. Aus diesem Grund wurde ein symmetrisches Diblock-Copolymer (PS(133000)-*b*-P2VP(13200), polymer source) erworben. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, welches vorzugsweise den PS Block löst [134]. Hierfür wurde das Diblock-Copolymer in Toluol mit einer Konzentration von 0.8 mg/mL gelöst und zwei Tage lang gerührt. Dabei bildeten sich Mizellen, deren Kern aus dem P2VP Anteil und deren Hülle aus dem PS Anteil besteht [135]. Der Kern der Mizellen lässt sich mit einem Goldsalz beladen [136]. Für diesen Schritt wurden die Mizellen mit einem Goldsalz (HAuCl<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich) mit dem Beladungsparameter ( $L = 0.75$ ) beladen, wobei auch diese Lösung während der Beladung zwei Tage gerührt worden ist. Die Lösung wurde im nächsten Prozessschritt mit einem Spin-Coater (30 s bei 2000 rpm) auf die Oberfläche des  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  Kristalls aufgebracht, woraus eine hexagonale Anordnung der beladenen Mizellen entstand. Anschließend kann mit einer Behandlung im Sauerstoffplasma der restliche organische Bestandteil entfernt werden [137]. Mit einer stromlosen Abscheidung, welche im Englischen unter dem Namen electroless deposition (ED) bekannt ist, kann der beladene Kern mit Gold vergrößert werden [138, 139]. Hierfür wurde eine wässrige Lösung, welche aus Ethanolamin (2 mM, Sigma-Aldrich) und Kaliumtetrachloraurat(III) (KAuCl<sub>4</sub>,

### 3.5.1 Fabrikation der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln

0.2 mM, Sigma-Aldrich) besteht, hergestellt. Die Prozessdauer der Probe in der wässrigen Lösung ist dabei für die Bestimmung der Partikelgröße entscheidend. In Abbildung (49) ist eine schematische Darstellung der Fabrikationsmethode von hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln zu sehen.

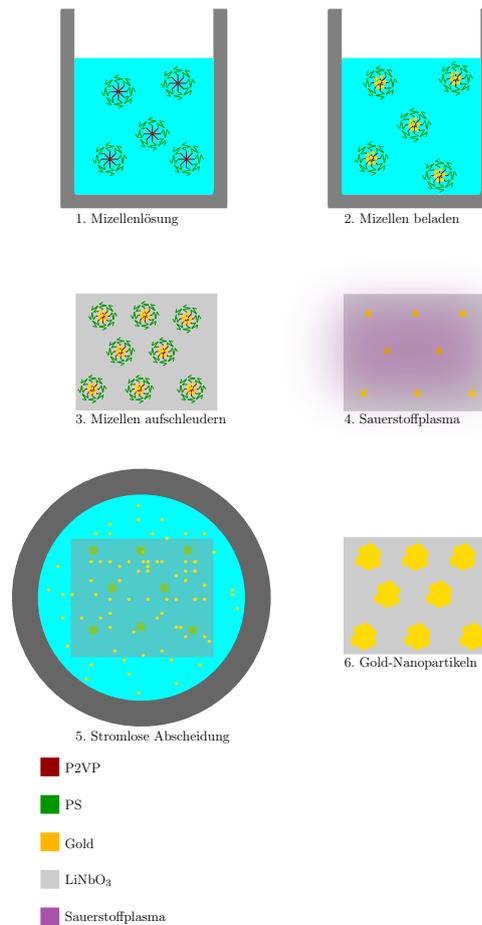


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Fabrikationsschritte von hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln auf dem Lithiumniobat-Kristall (ähnlich wie in [82]).

Die von mir hergestellten Proben mit unterschiedlicher Behandlungsdauer in der ED-Lösung wurden am REM untersucht. Die REM Aufnahmen sind in Abbildung (50) dargestellt.

### 3 Experimente

---

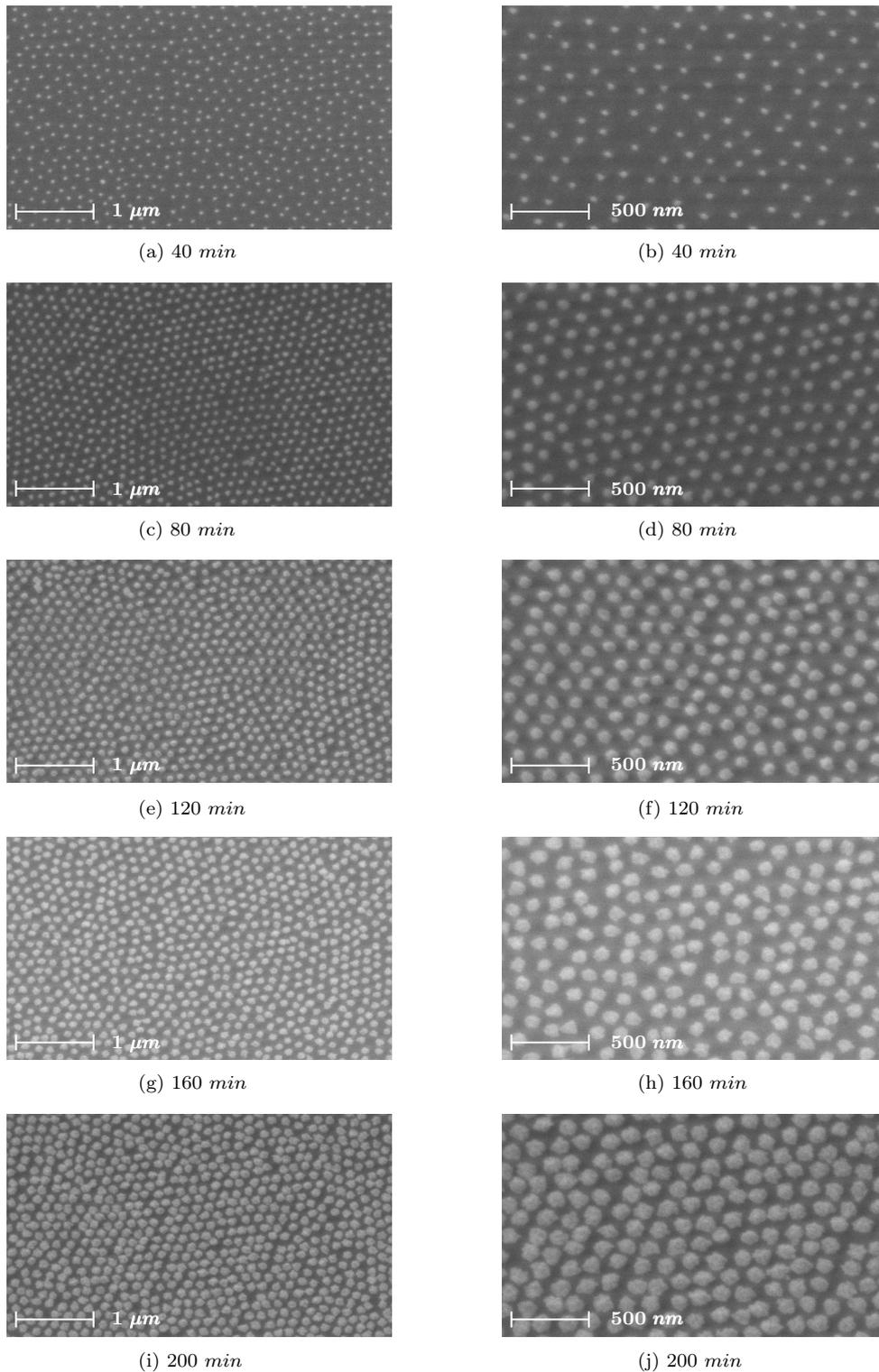


Abbildung 50: REM Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln nach der stromlosen Abscheidung mit zunehmender Zeitdauer in der ED-Lösung [82].

In den dargestellten REM Aufnahmen aus Abbildung (50) wurden zwei verschiedene Vergrößerungen aufgenommen und die Partikel mit Zeitabständen von 40 *min* in der ED-Lösung behandelt. Die kürzeste Behandlung in der ED-Lösung beträgt 40 *min* und die längste Behandlung 200 *min*. Eine nicht mit der ED-Lösung behandelte Probe ist in Abbildung (51) zu sehen.

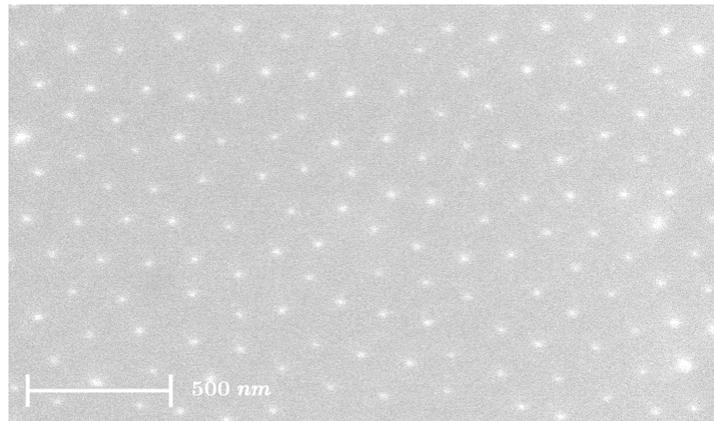


Abbildung 51: REM Aufnahme von Gold-Nanopartikeln ohne stromlose Abscheidung.

Aus den REM Aufnahmen lässt sich erkennen, dass ein Wachstum der Partikel bei längerer Behandlungsdauer in der ED-Lösung entsteht. Zudem ist eine großflächige quasi-hexagonale Anordnung der Gold-Nanopartikel ersichtlich.

#### 3.5.2. Größenbestimmung der Gold-Nanopartikel

Wie bereits von Dr. Simon Dickreuter in der Veröffentlichung [81] behandelt, wurden hier die Größen der Gold-Nanopartikel mit der sogenannten „blob detection“ Methode (Python) bestimmt. Zunächst wird die REM Aufnahme in eine binäre Bilddatei umgeformt und anschließend mit der blob detection Methode die Anzahl der Klümpchen (Blobs) mit den jeweiligen Flächen (Anzahl nebeneinander liegender Pixel) über einen Algorithmus bestimmt. Als Beispiel für die

### 3 Experimente

---

Bestimmung der Größen wird die Probe mit einer Behandlungsdauer von  $80 \text{ min}$  in der ED-Lösung vorgeführt. In Abbildung (52) ist die binäre Bilddatei aus Abbildung (50) (d) und für die Bestimmung der Größe die Häufigkeit der Partikel in Abhängigkeit des Durchmessers dargestellt.

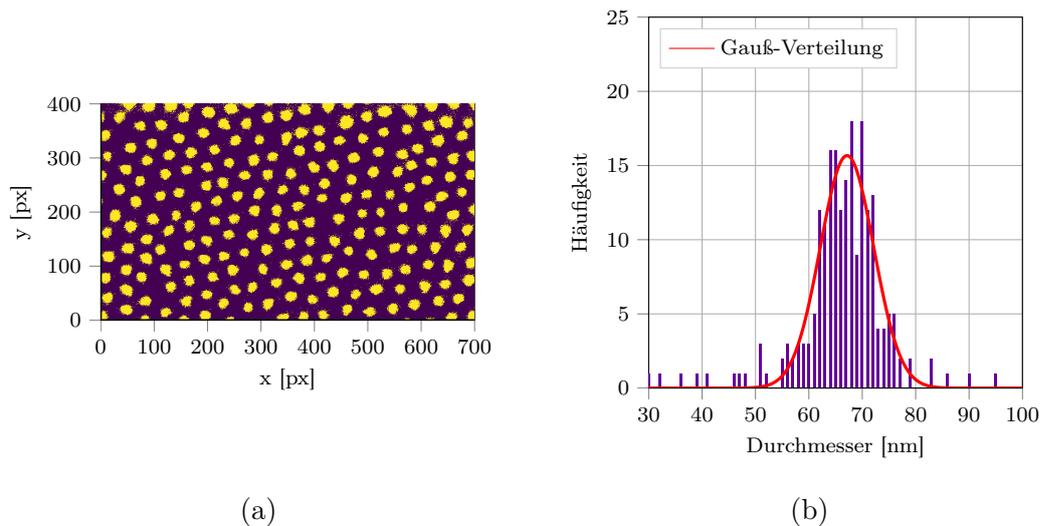


Abbildung 52: Größenbestimmung der Gold-Nanopartikel mit  $80 \text{ min}$  Behandlungsdauer in der ED-Lösung, a) binäre Bilddatei und b) Häufigkeit in Abhängigkeit des Durchmessers.

Der Durchmesser der Gold-Nanopartikel wurde mit

$$d = \sqrt{\frac{4A_{blob}}{\pi}}, \quad (3.8)$$

berechnet, wobei hier als Annäherung eine Kreisfläche in Betracht gezogen wurde. Im Anschluss dazu wurde die Häufigkeit über den Durchmesser der Partikel dargestellt und mit einer Gauß-Verteilung ein Mittelwert von  $67 \text{ nm}$  und eine Standardabweichung von  $5 \text{ nm}$  vom Durchmesser bestimmt. In derselben Vorgehensweise wurde dieser Vorgang für alle Gold-Nanopartikel durchgeführt. Das Resultat ist in Abbildung (53) dargestellt.

### 3.5.3 Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln

---

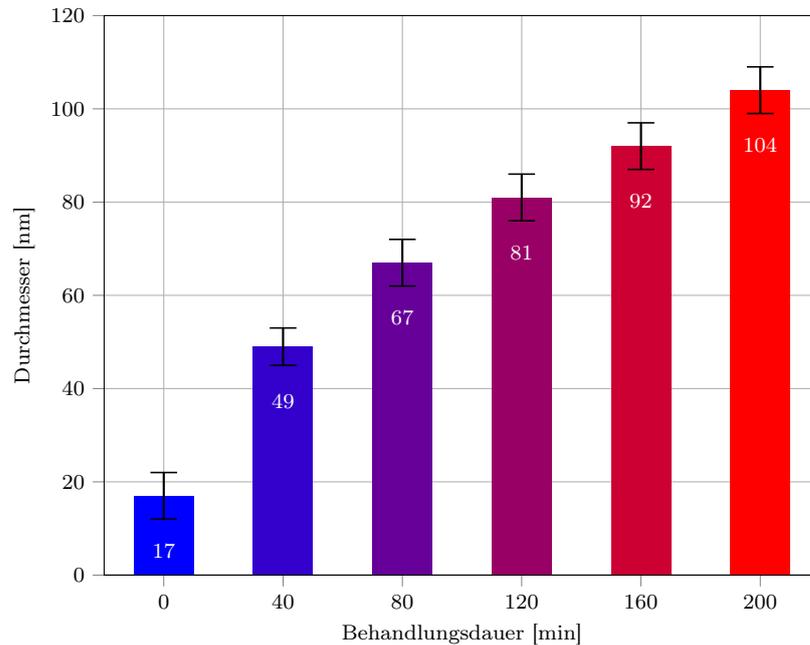


Abbildung 53: Größenbestimmung der Gold-Nanopartikel mit 0 *min* bis 200 *min* Behandlungsdauer in der ED-Lösung mit Zeitabständen von 40 *min* (ähnlich wie in [82]).

Hier ist nochmals ersichtlich, dass für eine längere Behandlungsdauer in der ED-Lösung die Partikel größer werden. Hinzu kommt eine absehbare Sättigung bei längerer Behandlungsdauer in der ED-Lösung.

#### 3.5.3. Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln

Nach der Größenbestimmung der Gold-Nanopartikel soll nun anhand von einem Dunkelfeld-Aufbau die Resonanzwellenlänge vermessen werden. Als Kristall wurde diesmal ein z-cut  $\text{LiNbO}_3$  Kristall gewählt. Wie aus dem theoretischen Abschnitt bekannt ist, erhält man die stärkste SHG-Intensität bei einer Anregung des Kristalls entlang der optischen Achse. In diesem Fall sollen die Partikel aus der Ebene hinaus (out of plane) angeregt werden, da die optische Achse entlang

dieser Achse liegt. Dementsprechend soll ein Dunkelfeld-Aufbau benutzt werden, welcher die out of plane Anregung ermöglicht. Ein Axio Scope A.1 Mikroskop von der Firma Zeiss mit einem  $100\times$  Objektiv, numerischer Apertur  $NA = 0.95$  und einem Einfallswinkel des Lichts von mehr als ungefähr  $80^\circ$  ermöglicht uns die gewünschte Anregung (starke  $E_z$ -Komponente). Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe benutzt und als Spektrometer ein Andor Shamrock SR-303i. Eine schematische Darstellung der Beleuchtung der Gold-Nanopartikel im Dunkelfeld-Aufbau ist in Abbildung (54) zu sehen.

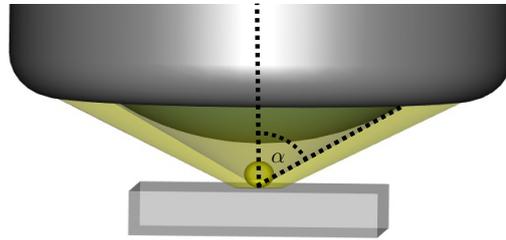


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Anregung eines sphärischen Gold-Nanopartikels im Dunkelfeld-Aufbau mit eingebauter Beleuchtung im Objektiv.

Wie in Abbildung (54) zu sehen ist, ist die Besonderheit dieses Objektivs, dass die Beleuchtung im Objektiv verbaut ist. Dieser Dunkelfeld-Aufbau in Reflektion hat den Vorteil, dass trotz des geringen Arbeitsabstandes das gestreute Licht unter einem großen Winkel ( $\alpha \approx 72^\circ$ ) eingesammelt werden kann. Als nächstes gilt es, Dunkelfeldspektren der Gold-Nanopartikel mit diesem Dunkelfeld-Aufbau aufzunehmen. Infolgedessen, dass die Gold-Nanopartikel unregelmäßig geordnet und nicht ideal abgerundet sind, wurden 25 Spektren an unterschiedlichen Stellen der Proben aufgenommen. Das Lichtspektrum wurde wie in Abschnitt 3.3.2 um das Lampen-, und Hintergrundspektrum korrigiert. Die Gold-Nanopartikel mit kürzerer Behandlungsdauer als  $160 \text{ min}$  in der ED-Lösung konnten aufgrund geringer Streuintensität nicht ausgewertet werden. In Abbildung (55) sind die

### 3.5.3 Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikel

---

Spektren der Gold-Nanopartikel mit 160 *min* und 200 *min* Behandlungsdauer in der ED-Lösung dargestellt.

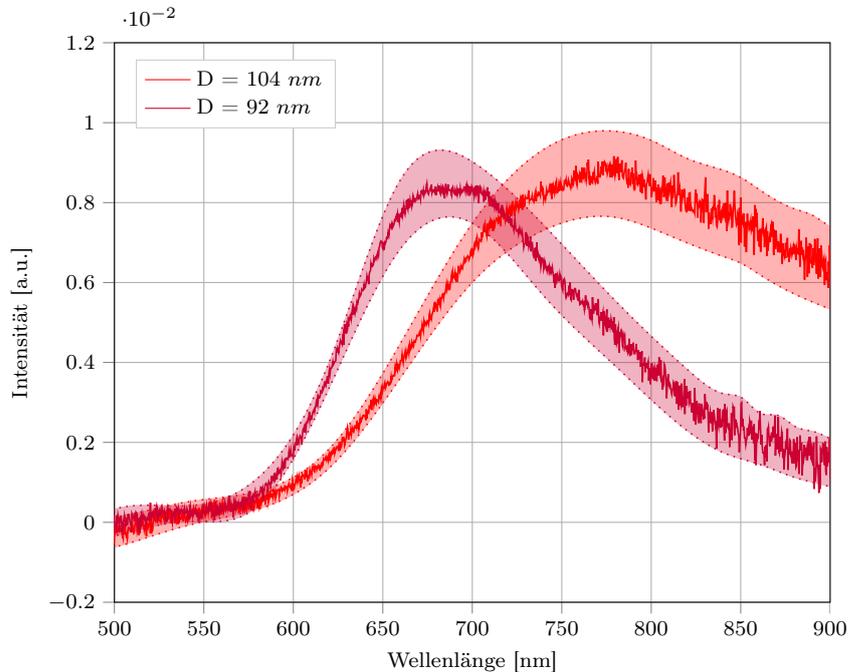


Abbildung 55: Dunkelfeldspektren der Gold-Nanopartikel mit 160 *min* und 200 *min* Behandlungsdauer in der ED-Lösung (ähnlich wie in [82]).

Die Flächen zwischen den gepunkteten Linien in Abbildung (55) stellen den Fehlerbereich mittels der Standardabweichung dar. Anhand der Streuspektren ist erkennbar, dass die Resonanzwellenlänge der Gold-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 104 *nm* in der Nähe von 774 *nm* liegt, wobei die Gold-Nanopartikel mit 92 *nm* Durchmesser im Vergleich dazu blauverschoben sind. Aus Abschnitt 3.2 wissen wir, dass im Gegensatz zum Fernfeldspektrum eine Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge im Nahfeldspektrum zu erwarten ist. Aus diesem Grund ist es an dieser Stelle schwer zu ermitteln, welche Gold-Nanopartikel die stärkste SHG-Intensität liefern. Deswegen wird anhand von Simulationen diese Problemstellung angegangen. Es sei bemerkt, dass hier Approximationen wie eine hexagonale Anordnung der Partikel und eine sphärische Form der Parti-

kel durchgeführt werden. Bei den nichtlinearen optischen Messungen beträgt der Durchmesser im Fokus auf der Oberfläche des Kristalls etwa  $390 \text{ nm}$ . Beachtet man den Mittelpunkt-zu-Mittelpunkt Abstand, der etwa (wie auch aus [81])  $110 \text{ nm}$  beträgt, so werden wie in Abbildung (56) dargestellt etwa vierzehn Gold-Nanopartikel angeregt.

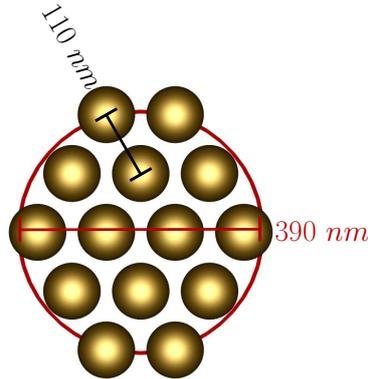


Abbildung 56: Vierzehn Gold-Nanopartikel im Strahldurchmesser.

In Abbildung (56) wurden die Partikel in der XY Ebene dargestellt. Die rote Linie entspricht einem Kreis mit einem Durchmesser von  $390 \text{ nm}$ , welcher dem Durchmesser im Fokus auf der Oberfläche des Kristalls entsprechen soll. Die Partikel mit einem Durchmesser von  $92 \text{ nm}$  und  $104 \text{ nm}$  wurden mit einer Anregung aus der Ebene hinaus simuliert und in Abbildung (57) und (58) in der XZ Ebene dargestellt. Die Simulation erfolgte mit einer hexagonalen Positionierung der in den Simulationen sphärisch angenommenen Gold-Nanopartikel mit einem Abstand von  $1 \text{ nm}$  auf dem Lithiumniobat-Kristall (um Singularitäten zu vermeiden). Des Weiteren wurde die Anregung aus der Ebene hinaus mit zwei ebenen Wellen erreicht, so dass einmal von der rechten und einmal von der linken Seite die Partikel unter einem Winkel von  $80^\circ$  TM (transversal magnetisch) polarisiert angeregt und überlagert dargestellt worden sind. Es lässt sich nun anhand der elektrischen Feldstärke aus Abbildung (57) und (58) erkennen, dass die Partikel mit einem Durchmesser von  $92 \text{ nm}$  eine leicht stärkere elektrische Feldstärke

### 3.5.3 Optische Messungen zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln

im Lithiumniobat-Kristall liefern. Für die Maxima der elektrischen Feldstärke im Kristall in Abbildung (57) und (58) ergibt sich eine Differenz der Feldverstärkung von  $\Delta\left(\frac{E_{max}}{E_{0,Kristall}}\right) = 0.33$ .

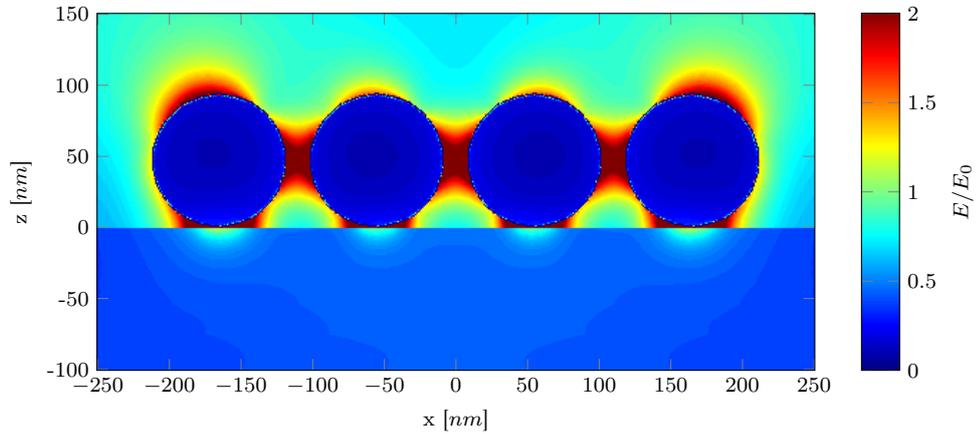


Abbildung 57: Feldverstärkung ( $E/E_0$ ) der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser vom  $D = 92$  nm bei einer Anregungswellenlänge von  $774$  nm (XZ Ebene) (ähnlich wie in [82]).

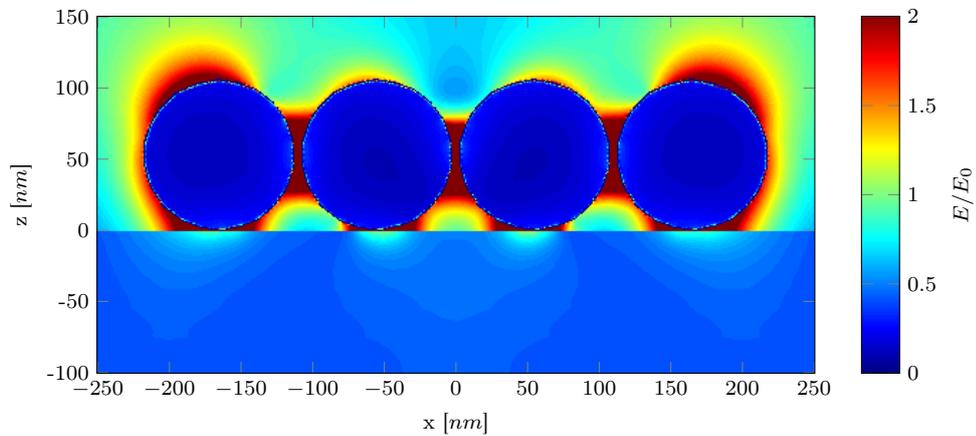


Abbildung 58: Feldverstärkung ( $E/E_0$ ) der hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser vom  $D = 104$  nm bei einer Anregungswellenlänge von  $774$  nm (XZ Ebene) (ähnlich wie in [82]).

### 3.5.4. Nichtlineare optische Messungen von Gold-Nanopartikeln auf Lithiumniobat

Die SHG-Intensitäten der quasi-hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikel auf dem  $\text{LiNbO}_3$  Kristall werden in diesem Abschnitt im parabolischen Spiegel-Aufbau untersucht. Die Anregung der Gold-Nanopartikel wird out of plane angesetzt, um eine möglichst hohe elektrische Feldverstärkung im Medium zu erreichen. Hierfür wurde ein Mode Konverter eingeführt, der aus vier Segmenten mit  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten besteht [140]. Die Strahlintensität des Lasers, welcher einem Gauß-Profil entspricht, gelangt in die unterschiedlich orientierten  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten. Die Polarisation des Lichts wird dabei in jedem Segment so gedreht, dass die Feldrichtung nach außen zeigt. Als nächstes wird das Licht durch eine Lochblende inmitten zweier Linsen überlagert [141]. Mit dem parabolischen Spiegel lässt sich nun der Strahl auf die Probenoberfläche fokussieren, wobei die Anregungsrichtung im Zentrum des Fokus aus der Ebene hinaus zeigt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung (59) zu sehen.

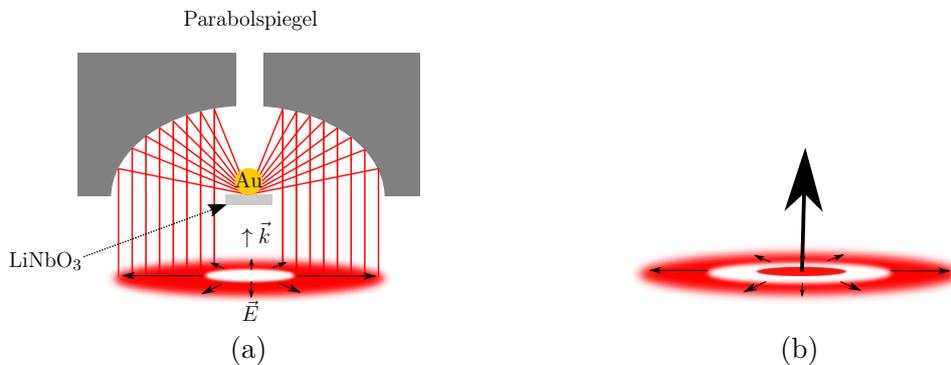


Abbildung 59: Schematische Darstellung a) der Fokussierung des radial polarisierten Laserstrahls mittels parabolischen Spiegels auf einer mit Gold-Nanopartikeln strukturierten Oberfläche des z-cut orientierten Lithiumniobat-Kristalls und b) der Feldverteilung im Fokus.

Alle fünf Proben mit unterschiedlichen ED Zeiten wurden nach und nach im Setup

auf die SHG-Intensität überprüft. Auch ein unstrukturierter z-cut LiNbO<sub>3</sub> Kristall wurde vermessen, sodass der Faktor der Verstärkung ermittelt werden konnte. An den nanostrukturierten Proben und der unstrukturierten Probe wurden jeweils an 25 verschiedenen Stellen Spektren aufgenommen. Die Spektren wurden an der Wellenlänge der SHG ausgewertet (Maximum der SHG-Intensität) und in Abbildung (60) dargestellt.

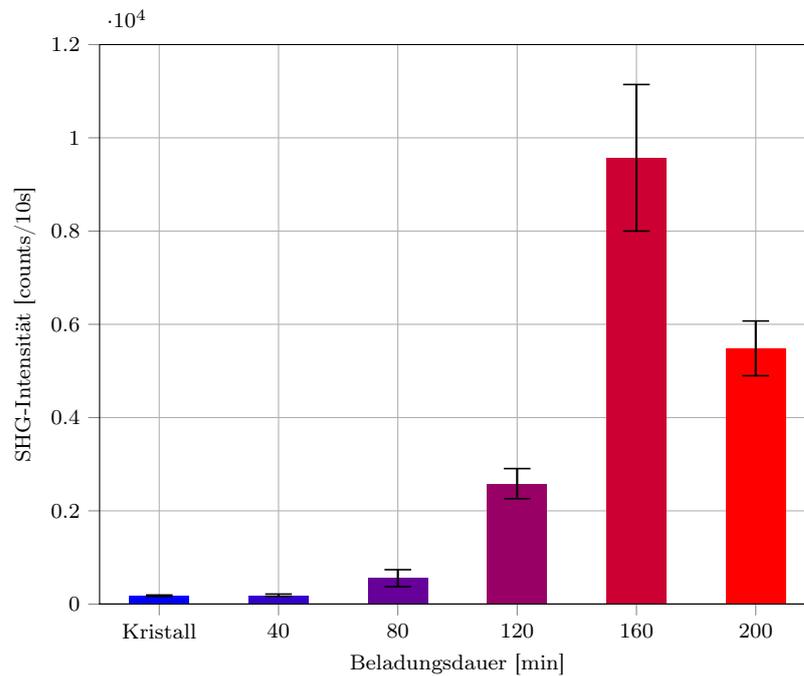


Abbildung 60: SHG-Intensität des unstrukturierten und mit größer werdenden Gold-Nanopartikeln strukturierten z-cut orientierten Lithiumniobat-Kristalls (ähnlich wie in [82]).

Wie in Abschnitt 3.3.3 lässt sich auch hier im Balkendiagramm ein plasmonischer Trend der Kurve erkennen. Zudem zeigen die Gold-Nanopartikel mit 160 *min* ED Zeiten ( $D = 92 \text{ nm}$ ) die stärkste SHG-Intensität. Die schwarzen Balken in Abbildung (60) entsprechen dem Fehler, welcher über die Standardabweichung der SHG-Intensitäten bestimmt wurde. Im nächsten Schritt werden die Gold-Nanopartikel ( $D = 92 \text{ nm}$ ) mit stärkster SHG-Intensität auf die SHG-Intensität

in Abhängigkeit der Leistung untersucht. Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 werden die Gold-Nanopartikel mit unterschiedlichen Eingangsintensitäten bestrahlt und eine leistungsabhängige SHG-Intensität betrachtet. Die leistungsabhängige SHG-Intensität ist logarithmisch in Abbildung (61) dargestellt.

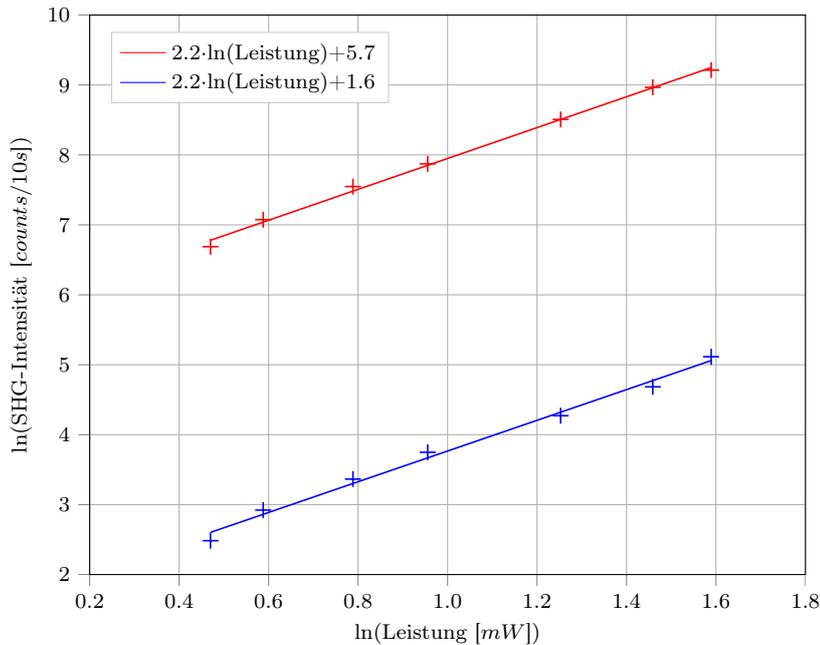


Abbildung 61: Logarithmische Darstellung der leistungsabhängigen SHG-Intensität des unstrukturierten (blau) und des mit einem mittleren Durchmesser von  $92 \text{ nm}$  Gold-Nanopartikeln strukturierten (rot) z-cut orientierten Lithiumniobat-Kristalls (ähnlich wie in [82]).

Die roten Messpunkte aus Abbildung (61) entsprechen dem mit Gold-Nanopartikeln strukturierten  $\text{LiNbO}_3$  Kristall und die blauen Messpunkte dem unstrukturierten Kristall. Auch hier wurde ein linearer Fit angelegt, sodass aus der linearen Gleichung die Potenz der Leistung errechnet werden kann. Eine quadratische Abhängigkeit der Kurve zeigt erneut ein nichtlineares Verhalten 2. Ordnung. Zudem erhält man aus den Achsenabschnitten ( $\frac{e^{5.7}}{e^{1.6}}$ ) eine sechzigfache Verstärkung der Frequenzverdopplung gegenüber dem nichtlinearen Kristall in der Fokusfläche!

---

## 4. Diskussion

In der nichtlinearen Nano-Optik findet sich über die Effizienz der Frequenzverdopplung von nanostrukturierten nichtlinearen Kristallen bisher wenig Literatur, sodass man einen Vergleich der Verstärkung mit anderen Forschungsgruppen aufgrund fehlender Angaben beinahe ausschließen kann. Was allerdings bereits bekannt ist, ist dass eine Verstärkung von nanostrukturierten nichtlinearen Kristallen mit einem Verstärkungsfaktor von 18 (Fokusfläche =  $0.1 \text{ mm}^2$ , Laserleistung =  $10 \text{ mW}$ ) möglich ist [51]. Des Weiteren gibt es, soweit mir aktuell bekannt ist, keine Forschungsarbeit über die SHG-Intensität von mit einzelnen metallischen Strukturen nanostrukturierten nichtlinearen Kristallen. Eine Erklärung hierfür könnte an den besonderen optischen Eigenschaften des verwendeten parabolischen Spiegel-Aufbaus liegen, der weltweit nahezu einzigartig ist, da der verwendete parabolische Spiegel mit einer hohen numerischen Apertur es ermöglicht, den gepulsten Laserstrahl auf wenige hundert Nanometer zu fokussieren und die entstehenden SHG-Signale mit einem großen Winkel aufzusammeln. Weiterhin sei bemerkt, dass bei hoher Eingangsintensität des Lasers die metallischen Nanostrukturen zum Schmelzen gebracht werden können, wobei in dieser Arbeit dieser Effekt am Rasterelektronenmikroskop nicht beobachtet werden konnte. Auch in den Messungen der leistungsabhängigen SHG-Intensität (Abbildung (40), Abbildung (47), Abbildung (61) und Abbildung (68)) ist kein Hinweis in Form einer Änderung im Verlauf der Kurve zu erkennen.

Wie in dieser Arbeit gezeigt kann der nichtlineare Beitrag, welcher aufgrund der Symmetriebrechung an der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln entsteht, vernachlässigt werden. Der hauptsächliche Verstärkungsmechanismus als Ergebnis dieser Arbeit ist demnach die elektrische Feldüberhöhung mittels Gold-Nanopartikel im nichtlinearen Kristall. Eine allgemeine vergleichbare Zahl des Verstärkungsfaktors zu bestimmen lässt sich schwer realisieren, da neben dem Verstärkungsfaktor (Division der SHG-Intensität des nanostrukturierten Bereichs des nichtlinearen

Kristalls mit der SHG-Intensität des unstrukturierten Bereichs des Kristalls) die Angabe des Fokusvolumens an der Oberfläche des Kristalls von Bedeutung ist und die SHG-Intensität des nichtlinearen Kristalls mit diesem in Verbindung steht. Im Fokus des Lasers ist aufgrund verschiedener Anregungsarten in verschiedenen Studien die Intensitätsverteilung unterschiedlich, sodass auch hier Unterschiede hervortreten können. In Abschnitt 3.5 ist gezeigt worden, dass mehrere Gold-Nanopartikel zu einer Überlagerung des reflektierten SHG-Signals auf dem Lithiumniobat-Kristall führen, welches somit auch bei größeren Fokusflächen des Lasers zur Verstärkung führen müsste und damit skalierbar ist.

---

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hybridsystem aus Gold-Nanostrukturen und nichtlinearen Kristallen auf eine Verstärkung der Frequenzverdopplung untersucht. Die Resonanzwellenlänge der mit Licht angeregten Gold-Nanostrukturen wurde an die Wellenlänge des Lasers angepasst, um eine Verstärkung der Frequenzverdopplung zu erzielen. Eine Optimierung der Nanostrukturen anhand von Simulationen, die Herstellung der Nanostrukturen, lineare und nichtlineare optische Charakterisierungen des nanostrukturierten Lithiumniobat-Kristalls wurden vorgestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die nichtlineare optische Charakterisierung des Lithiumniobat-Kristalls untersucht. Die im theoretischen Teil ermittelte richtungsabhängige Frequenzverdopplung des anisotropen Kristalls zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Anregungsrichtung des stärksten Signals der Frequenzverdopplung war in Richtung der optischen Achse des Lithiumniobat-Kristallsystems.

Im zweiten Teil wurde eine Optimierung des Hybridsystems für eine möglichst hohe Verstärkung der Frequenzverdopplung anhand von Simulationen untersucht. Hierfür wurden die fundamentalen Grundlagen des Hybridsystems anhand von einzelnen Gold-Nanodiscs erforscht. Die Resonanzwellenlängen der Nanostrukturen, welche sowohl von der Höhe als auch vom Durchmesser der Gold-Nanodiscs abhängen, wurden für eine möglichst hohe Feldkonzentration im nichtlinearen Material an die Wellenlänge des Lasers angepasst. Des Weiteren wurden die vermessenen Streuspektren der Gold-Nanodiscs, dem experimentellen Aufbau angepasst, simuliert. In den Simulationen zeigte sich zudem eine Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge von Gold-Nanodiscs im Nahfeldspektrum gegenüber dem Fernfeldspektrum. Das Ergebnis der Optimierung bei einer Anregung von 774

$nm$  war eine Gold-Nanodisc mit Durchmesser von  $111\ nm$  und Höhe von  $50\ nm$  auf dem Lithiumniobat-Kristall.

Der dritte Teil dieser Arbeit behandelte die Fabrikation und optische Charakterisierung der Gold-Nanodiscs. Nach den Simulationen konnte dementsprechend die Herstellung der Gold-Nanodiscs planmäßig durchgeführt werden. Für diesen Zweck wurde die Elektronenstrahlolithographie benutzt, um Nanostrukturen auf einem  $y$ -cut Lithiumniobat-Kristall herzustellen. Des Weiteren wurde mit einem Dunkelfeld-Aufbau die Resonanzwellenlänge der Gold-Nanodiscs vermessen. Nachdem die Resonanzwellenlängen der hergestellten Gold-Nanodiscs bekannt waren, wurden diese mit einem parabolischen Spiegel-Aufbau und mit einer linear polarisierten Anregung auf die Frequenzverdopplung untersucht. Eine einzelne, auf die Wellenlänge des Lasers optimierte, Gold-Nanodisc auf dem Kristall zeigte eine dreifache Verstärkung gegenüber dem unstrukturierten Lithiumniobat-Kristall innerhalb des Laserfokus. Zudem wurde gezeigt, dass die SHG-Intensität der reinen Gold-Nanodiscs aufgrund der Symmetriebrechung an der Oberfläche der Partikel vernachlässigbar klein ist.

Im letzten Teil der Arbeit wurde das Hybridsystem mit einer bottom-up Methode hergestellt, um die Oberfläche ganzflächig zu strukturieren. Nach der Erkenntnis der dreifachen Verstärkung der Frequenzverdopplung durch Hinzufügen einer einzelnen Gold-Nanodisc, lag es nun nahe, eine weitere Verstärkung anhand von mehreren Partikeln zu erzielen. Hierfür wurde die Oberfläche mit hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikeln strukturiert. Da allerdings die Partikel eine sphärische Form annahmen, wurden diese aus der Ebene hinaus angeregt. Für diesen Zweck wurde ein  $z$ -cut Lithiumniobat-Kristall verwendet, da die optische Achse mit der stärksten Frequenzverdopplung senkrecht zur Oberfläche steht. Für die Herstellung wurde ein symmetrisches Diblock-Copolymer (PS- $b$ -P2VP)

---

gewählt, welches mit Toluol gelöst Mizellen bildet. Der Kern der Mizellen, welcher aus dem P2VP Anteil besteht, wurde mit Goldsalzen beladen. Für einen weiteren Wachstumsprozess wurde eine stromlose Abscheidung durchgeführt, wobei die Partikel bis ungefähr  $110 \text{ nm}$  anwuchsen. Neben der Herstellung wurde auch die optische Charakterisierung der Gold-Nanopartikel durchgeführt. Die Bestimmung der Resonanzwellenlänge erfolgte am Dunkelfeld-Aufbau, wobei eine out of plane Anregung im Vordergrund stand. Abschließend wurde mit einem parabolischen Spiegel-Aufbau die SHG-Intensität vermessen. Auch hier stand bei dem Messaufbau die Anregung aus der Ebene heraus durch einen stark fokussierten radial polarisierten Laserstrahl im Vordergrund. Die hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikel auf dem Kristall zeigten ein Ergebnis von sechzigfacher Verstärkung der Frequenzverdopplung gegenüber dem nichtlinearen Kristall im Laserfokus.

Weitere Untersuchungen könnten folgen durch Änderung der Form der metallischen Nanostrukturen. Des Weiteren könnten größere Gold-Nanodiscs im Durchmesser hergestellt werden, um die Anregung auf höhere plasmonische Moden zu optimieren und deren Verhalten der SHG-Intensität zu überprüfen. Zudem zeigte sich in den durchgeführten Simulationen, dass Silber-Nanodiscs für die von uns verwendete  $774 \text{ nm}$  Wellenlänge des Lasers hohe SHG-Intensitäten liefern könnten. Die Schwierigkeit liegt zum einen beim Detektieren der Silber-Nanodiscs aufgrund derer geringe Photolumineszenz, und zum anderen an der starken Sulfidierung von Silber. Anstatt einzelne Silber-Nanodiscs herzustellen, bietet sich hier wieder eine bottom-up Methode an, welche es erlaubt, einen Goldkern mit Silberhülle herzustellen [142]; da wiederum die Partikel ganzflächig strukturiert sind, ist keine aufwendige Suche der Strukturen im Setup erforderlich. Zudem bietet eine Passivierung dieser die Verhinderung der Oxidschicht an der Oberfläche [143, 144]. Für die Untersuchung von einzelnen Silber-Nanodiscs könnte ein integrierter Dunkelfeld-Aufbau im parabolischen Spiegel-Aufbau die Lokalisierung

der Partikel erleichtern, da hier die Streuung des Partikels aufgenommen wird und die Silber-Nanodiscs eine sehr gute Streueffizienz in diesem Spektralbereich aufweisen.

Es lässt sich aufgrund der Sensibilität auf die SHG-Intensität erahnen, dass die hexagonal angeordneten Gold-Nanopartikel als Sensoren verwendet werden können. Die Resonanzwellenlänge der Gold-Nanopartikel, welche auf die Wellenlänge des Lasers mit umliegendem zu detektierendem Medium angepasst sind, würden ein deutlich intensiveres SHG-Signal liefern, sodass ohne umliegendes Medium sehr geringe SHG-Intensitäten erreicht werden. Die Intensitätsänderung könnte beispielsweise als empfindlicher Nachweis für die Anbindung von Molekülen an Nanodiscs verwendet werden. Eine weitere mögliche Anwendung könnte die Früherkennung von Krebserkrankungen sein. Die Arbeitsgruppe von Prof. Ben-Yakar forscht an der Zwei-Photonenlumineszenz als bildgebendes Verfahren [145]. Hierfür wurden Krebszellen mit Gold-Nanorods gelabelt. Aufgrund dessen, dass Gold-Nanorods im nahen Infrarotbereich ein hohes Zwei-Photonenlumineszenz Signal aufweisen, eignen sich diese zur Abbildung von biologischem Gewebe in diesem Spektralbereich für das bildgebende Verfahren. Die in dieser Arbeit untersuchten Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall zeigen eine Größenordnung höhere metallische Photolumineszenz im Vergleich zu Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO Substrat. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann in [80] nachgeschlagen werden. Diese optischen Eigenschaften könnten somit als Kontrast verstärkendes bildgebendes Verfahren in Betracht gezogen werden.

---

## A. Anhang

### A.1. Herstellung der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall

1. **Probenreinigung:**  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  (y-cut)  $\text{LiNbO}_3$  Kristall mit Aceton in Ultraschallbad für 2 *min* reinigen, mit Isopropanol abspülen und mit Stickstoff trocken blasen.
2. **Spin-Coating:** In zwei Stufen mit 2.5% PMMA-Lösung aufschleudern, erste Stufe mit 2600 *U/min*, 6 *s* Beschleunigung, 6 *s* Dauer, zweite Stufe mit 5000 *U/min*, 6 *s* Beschleunigung, 60 *s* Dauer.
3. **Lack trocknen:** im Ofen bei 150 °C etwa 1 *h*.
4. **Aufdampfen von Aluminium:** Thermisches Verdampfen von Aluminium (Leitfähigkeit), 10 *min* vorheizen, 15 *nm* Aluminium aufdampfen, (Strom  $\approx 5.5 \text{ A}$ , Rate  $\approx 1 \text{ \AA/s}$ , Abpumpdruck  $\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ).
5. **Belichtung:** REM (Philips XL 30), (Strom: 30 *kV*, Punktdosis).
6. **Aluminiumschicht entfernen:** Ungefähr 1 *min* in MAD-331.
7. **Entwicklung:** Mischung aus Isopropanol und MIBK (3:1) für 1 *min* 10 *s*, Entwicklungsstopp mit Isopropanol.
8. **Aufdampfen von Titan:** Elektronenstrahlverdampfung von Titan (Haftschicht), 2 *nm* Titan aufdampfen, (Strom  $\approx 60 \text{ mA}$ , Rate  $\approx 1 \text{ \AA/s}$ , Abpumpdruck  $\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ).
9. **Aufdampfen von Gold:** Thermisches Verdampfen von Gold, 50 *nm* Gold aufdampfen, (Strom  $\approx 4 \text{ A}$ , Rate  $\approx 3.3 \text{ \AA/s}$ , Abpumpdruck  $\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ).

10. **Lift-off-Prozess:** Probe in Aceton legen, (etwa 70 °C auf der Hotplate), abspülen mit Isopropanol und mit Stickstoff trocken blasen.

## A.2. Herstellung der Gold-Nanodiscs auf dem Glas-ITO

### Substrat

1. **Probenreinigung:**  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  Glas-ITO Substrat mit Aceton in Ultraschallbad für 2 *min* reinigen, mit Isopropanol abspülen und mit Stickstoff trocken blasen.
2. **Spin-Coating:** In zwei Stufen mit 2.5% PMMA-Lösung aufschleudern, erste Stufe mit 2600 *U/min*, 6 *s* Beschleunigung, 6 *s* Dauer, zweite Stufe mit 5000 *U/min*, 6 *s* Beschleunigung, 60 *s* Dauer.
3. **Lack trocknen:** im Ofen bei 150 °C etwa 1 *h*.
4. **Belichtung:** REM (Philips XL 30), (Strom: 30 *kV*, Punktdosis).
5. **Entwicklung:** Mischung aus Isopropanol und MIBK (3:1) für 1 *min* 10 *s*, Entwicklungsstopp mit Isopropanol.
6. **Aufdampfen von Gold:** Thermisches Verdampfen von Gold, 50 *nm* Gold aufdampfen, (Strom  $\approx 0.5 \text{ A}$  , Rate  $\approx 3.3 \text{ \AA/s}$ , Abpumpdruck  $\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ).
7. **Lift-off-Prozess:** Probe in Aceton legen, (etwa 70 °C auf der Hotplate), abspülen mit Isopropanol und mit Stickstoff trocken blasen.

---

### A.3. Herstellung der hexagonalen Gold-Nanopartikel auf dem Lithiumniobat-Kristall

1. **Diblock-Copolymer:** PS(133000)-b-P2VP(132000) Diblock-Copolymer in Toluol lösen (Konzentration  $0.8 \text{ mg/mL}$ ), 2 Tage rühren.
2. **Goldsalz:** Den Kern der Mizellen mit Goldsalz beladen ( $\text{HAuCl}_4$ ), Beladungsparameter ( $L = 0.75$ ), 2 Tage rühren.
3. **Probenreinigung:**  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  (z-cut)  $\text{LiNbO}_3$  Kristall mit Aceton in Ultraschallbad für  $2 \text{ min}$  reinigen, mit Isopropanol abspülen und mit Stickstoff trocken blasen.
4. **Spin-Coating:** Lösung aufschleudern, ( $3000 \text{ U/min}$ ,  $0 \text{ s}$  Beschleunigung,  $30 \text{ s}$  Dauer).
5. **Sauerstoffplasma-Prozess:** Reaktives Ionenätzen (Oxford Plasmalab 80 Plus), ( $100 \text{ mTorr}$ ,  $100 \text{ W}$ ,  $60 \text{ s}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , Sauerstoff).
6. **Stromlose Abscheidung:** Probe in wässrige Lösung aus Ethanolamin ( $2 \text{ mM}$ ) und Kaliumtetrachloroaurat(III) ( $\text{KAuCl}_4$ ,  $0.2 \text{ mM}$ ) legen (Wachstum je nach Dauer) und anschließend mit Reinstwasser abspülen.

## A.4. Programmiercode zur Mie-Theorie (Python)

```
import scipy as sc
from scipy.special import jv, hankel1
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.interpolate import InterpolatedUnivariateSpline

# PARAMETER (BRECHUNGSINDEX MEDIUM, RADIUS)
n_m=1
a=75

#EINLESEN JOHNSON AND CHRISTY (GOLD) CSV-DATEI AUS:
#https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Au&page=Johnson
wl,n1=np.loadtxt('Johnson_real.csv',usecols=[0,1],unpack=True,
                 delimiter=',', skiprows=1)
wl,k1=np.loadtxt('Johnson_imag.csv',usecols=[0,1],unpack=True,
                 delimiter=',', skiprows=1)

wl=wl*1e3

#INTERPOLIERE BRECHUNGSINDEX
xi=np.linspace(wl[0],wl[48],1001)
int_n1=InterpolatedUnivariateSpline(wl,n1)
int_k1=InterpolatedUnivariateSpline(wl,k1)
n1=int_n1(xi)
k1=int_k1(xi)
wl=xi
n_p=n1+k1*1j

#MIE
Q_sca_spek=[]
Q_ext_spek=[]
Q_abs_spek=[]
```

---

```

for i in range(0,1001):
    m=n_p[i]/n_m
    k=2*sc.pi*n_m/wl[i]
    u=k*a
    N=round(u+4*u**(1/3)+2)
    L=np.arange(1,(N+1))#[1,...,N]

#SPHAERISCHE BESSELFUNKTION 1.ART
    jL=(sc.pi/(2*u))**0.5*(np.array(jv(np.insert(L,0,0)+0.5,u)))
    jLm=(sc.pi/(2*u*m))**0.5*(np.array(jv(np.insert(L,0,0)+0.5,u*m)
        ))

#SPHAERISCHE BESSELFUNKTION 1.ART (ABLEITUNG)
    jL_der=jL[:np.int64(N)]-L/u*jL[np.int64(L)]
    jLm_der=jLm[:np.int64(N)]-L/(u*m)*jLm[np.int64(L)]

#SPHAERISCHE BESSELFUNKTION 3.ART
    hL=(sc.pi/(2*u))**0.5*(np.array(hankel1(np.insert(L,0,0)+0.5,u)
        ))

#SPHAERISCHE BESSELFUNKTION 3.ART (ABLEITUNG)
    hL_der=hL[:np.int64(N)]-L/u*hL[np.int64(L)]

#KOEFFIZIENTEN
    a_L=(m*jLm[np.int64(L)]*jL_der-jL[np.int64(L)]*jLm_der)/\
        (m*jLm[np.int64(L)]*hL_der-hL[np.int64(L)]*jLm_der)

    b_L=(jLm[np.int64(L)]*jL_der-m*jL[np.int64(L)]*jLm_der)/\
        (jLm[np.int64(L)]*hL_der-m*hL[np.int64(L)]*jLm_der)

#STREUUNG, EXTINKTION, ABSORPTION
    Q_sca=1/(2*sc.pi)*(wl[i]/n_m)**2*np.sum([(2*L+1)*(np.abs(a_L)**
        2+\
        np.abs(b_L)**2)])

```

---

```
Q_ext=1/(2*sc.pi)*(wl[i]/n_m)**2*np.sum([(2*L+1)*(a_L+b_L).real
                                         ])
Q_abs=Q_ext-Q_sca

Q_sca_spek.append((Q_sca))
Q_ext_spek.append((Q_ext))
Q_abs_spek.append((Q_abs))

Q_sca_spek=np.array(Q_sca_spek)
Q_ext_spek=np.array(Q_ext_spek)
Q_abs_spek=np.array(Q_abs_spek)

#ABBILDUNG
plt.figure()
plt.plot(wl,Q_sca_spek,'b-')
plt.xlabel('Wellenlaenge [nm$]')
plt.ylabel("$\sigma_{sca} [nm^2]$")
plt.xlim(300,900)
plt.grid()

plt.figure()
plt.plot(wl,Q_ext_spek,'r-')
plt.xlabel('Wellenlaenge [nm$]')
plt.ylabel("$\sigma_{ext} [nm^2]$")
plt.xlim(300,900)
plt.grid()

plt.figure()
plt.plot(wl,Q_abs_spek,'k-')
plt.xlabel('Wellenlaenge [nm$]')
plt.ylabel("$\sigma_{abs} [nm^2]$")
plt.xlim(300,900)
plt.grid()
```

---

## A.5. SCY-Kristall

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt soll nun die Methode der Nanostrukturierung eines wenige Mikrometer großen SCY-Kristalls gezeigt werden. Mit einem Skalpell angeschnitten wurden von Dr. Markus Kalmutzki (Arbeitsgruppe von Prof. Meyer) die Kristalle auf Glassubstraten vorbeigebracht. Im Lichtmikroskop konnten einige der unterschiedlich geformten Kristalle für die Nanostrukturierung ausgewählt werden. In Abbildung (62) sind die SCY-Kristalle auf dem Glassubstrat zu sehen.

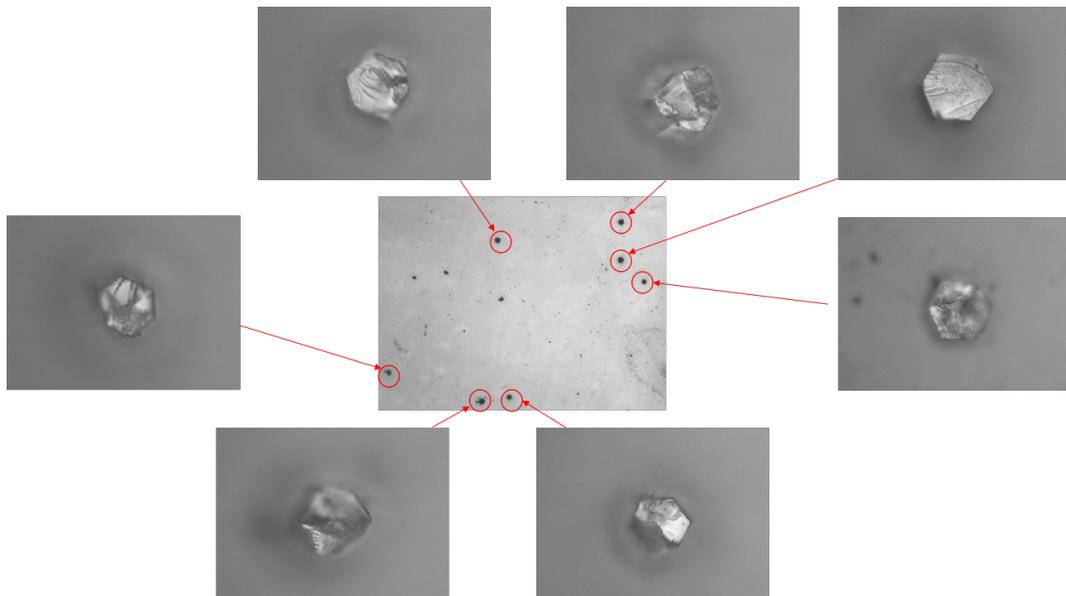


Abbildung 62: Lichtmikroskopaufnahmen (Vergrößerung: 3.2 und 50 fach) der SCY-Kristalle.

Zunächst lag die Schwierigkeit darin, diese irgendwie handzuhaben. Hierfür wurde ein Vierspitzenmessplatz zweckentfremdet. Mit dem Lichtmikroskop am Vierspitzenmessplatz war es möglich, mittels einer Nadel die Kristalle gezielt zu transportieren. Zunächst konnten somit die Kristalle auf ein Glas-ITO Substrat aufgebracht werden um diese am REM zu untersuchen. Die ersten Messungen zeigten

starke Aufladungen der Kristalle, sodass hier eine dünne Goldschicht mit einer Sputteranlage aufgebracht werden musste. In Abbildung (63) sind REM Aufnahmen des SCY-Kristalls zu sehen.

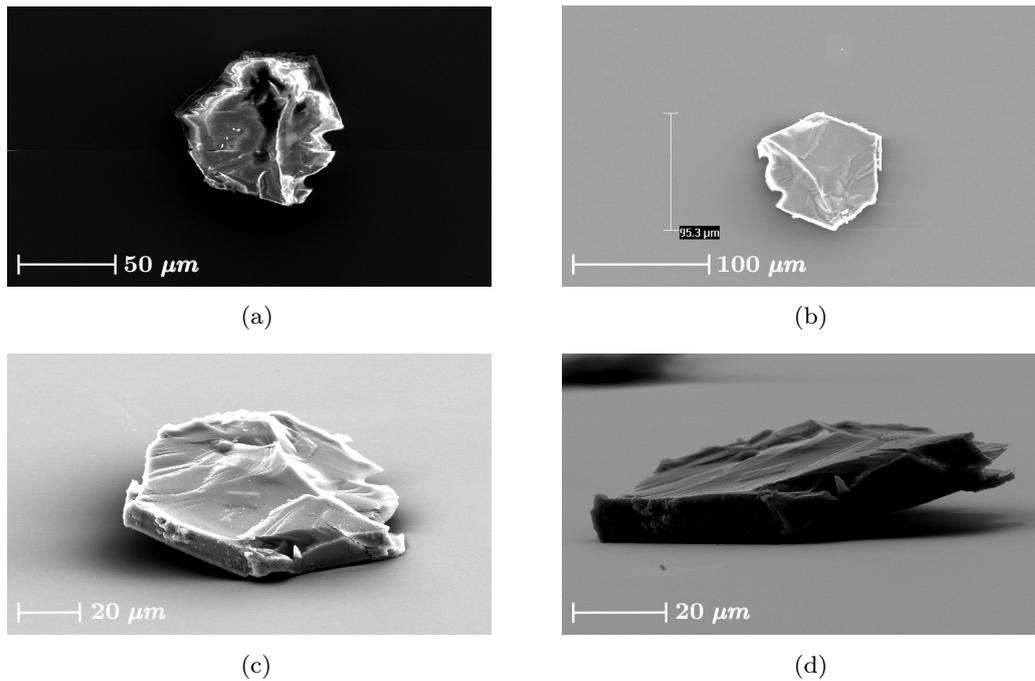


Abbildung 63: REM Aufnahmen der SCY-Kristalle.

In Abbildung (63) (a) ist zu sehen, dass sich der SCY-Kristall am REM auflädt. Um die Aufladung zu vermeiden wurde mit der Sputteranlage der SCY-Kristall mit Gold besputtert, welcher in Abbildung (63) (b) zu sehen ist. Des Weiteren wurde die Probe um  $65^\circ$  gekippt und nochmals betrachtet wie in Abbildung (63) (c) dargestellt. In Abbildung (63) (d) ist die Probe um  $85^\circ$  gekippt dargestellt. Es ist an den REM Aufnahmen zu erkennen, dass die Kristalle eine sehr raue Oberfläche besitzen, was eine Nanostrukturierung ziemlich erschwert. Zudem sollte die Probe für eine Nanostrukturierung am Substrat haften. Für die Haftung wurde ein Epoxidharz (Uhu) mithilfe der Nadelspitze an die Oberfläche des Glas-ITO

---

Substrats aufgebracht und der SCY-Kristall mit einer weiteren Nadel an dem Epoxidharz platziert. Anschließend folgte die Aushärtung des Epoxidharzes mittels einer Hotplate (10 *min* bei 100°C). Für die Nanostrukturierung wurde ein Transferverfahren nach [146–148] verwendet. Hierfür wurde ein Prepolymer (von Jonas Haas zubereitet) mit dem Spin-Coater (30 *s* bei 3000 *rpm*) auf ein Siliziumsubstrat aufgeschleudert und im Anschluss mit einem elastisch formbaren Polymer namens Polydimethylsiloxan (PDMS) (von Lars Lüder zubereitet) bedeckt [147]. Im nächsten Schritt wurde für die Vernetzung des Prepolymers die Probe 10 *min* lang in einer UV-Belichtungsanlage belichtet. Für ein leichtes Ablösen des Prepolymers von der Siliziumoberfläche wurde die Probe für etwa zwei Stunden in Reinstwasser gelegt. Das flexible PDMS mit dem Prepolymer kann nun für das Transferverfahren eingesetzt werden. Hierfür wurden zunächst die gewünschten Nanostrukturen auf einem Siliziumsubstrat mittels Elektronenstrahlithographie hergestellt und anschließend mit dem Prepolymer Substrat zusammengepresst. Nach erneutem Einlegen in Reinstwasser kann die PDMS Schicht mit der nanostrukturierten Prepolymerschicht abgezogen werden. Nun kann die Nanostruktur mit der Prepolymerschicht auf die Oberfläche des SCY-Kristalls aufgebracht und für etwa 20 *min* bei ungefähr 70 °C erwärmt werden. Nach Abzug des PDMS verbleiben die Nanostrukturen auf der Oberfläche des Kristalls. Ein weiterer Prozessschritt mit dem Sauerstoffplasma ermöglicht dabei das Veraschen der Prepolymerschicht [147]. In Abbildung (64) ist eine schematische Darstellung des soeben beschriebenen Transferverfahrens dargestellt. Auf diese Weise wurde die Oberfläche des SCY-Kristalls mit Gold-Nanodiscs von etwa 70 *nm* im Durchmesser strukturiert und in Abbildung (65) dargestellt. In Abbildung (65) ist zu sehen, dass eine etwa 65  $\mu\text{m}$  kleine Probe erfolgreich mit Gold Nanostrukturen hergestellt wurde, wobei um Aufladungen zu vermeiden, die Probe vor der REM Aufnahme mit Gold besputtert wurde.

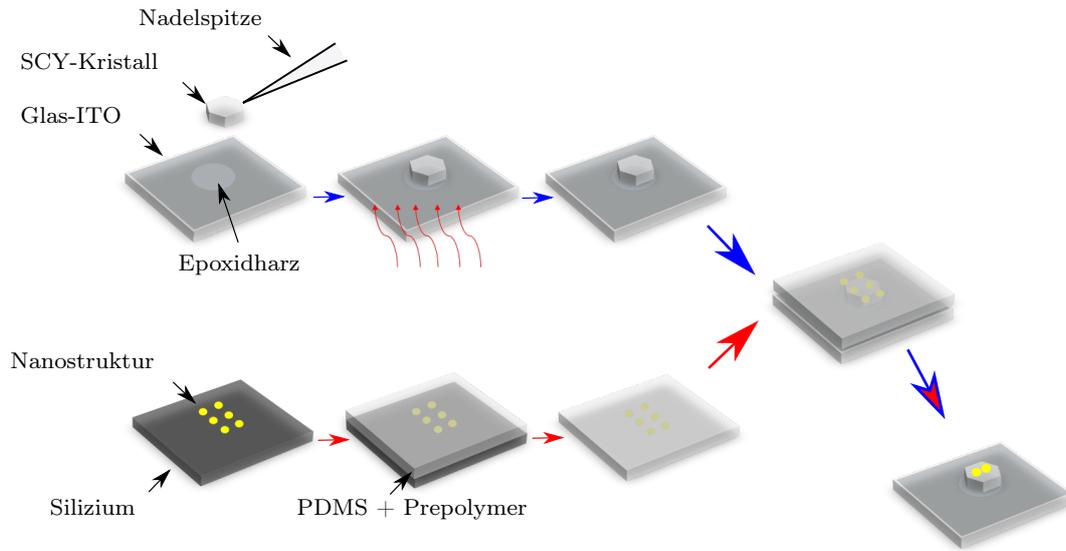


Abbildung 64: Schematische Darstellung des Transferverfahrens.

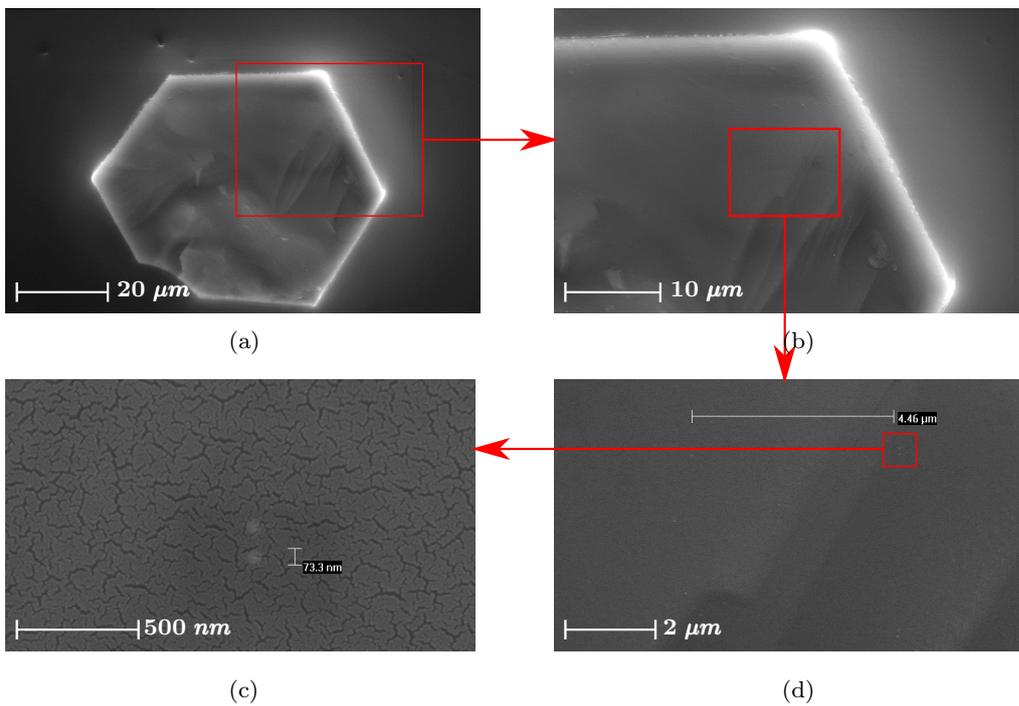


Abbildung 65: REM Aufnahmen von Gold Nanodiscs auf dem SCY-Kristall.

---

## A.6. Anregung senkrecht zur optischen Achse des Lithiumniobat-Kristalls

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erwähnt, wurden auch senkrecht zur optischen Achse des  $\text{LiNbO}_3$  Kristalls Gold-Nanodiscs (drei Partikel pro Messreihe) aus Abbildung (34) (a) angeregt. In Abbildung (66) sind die experimentell und theoretisch ermittelten linearen optischen Messungen dargestellt.

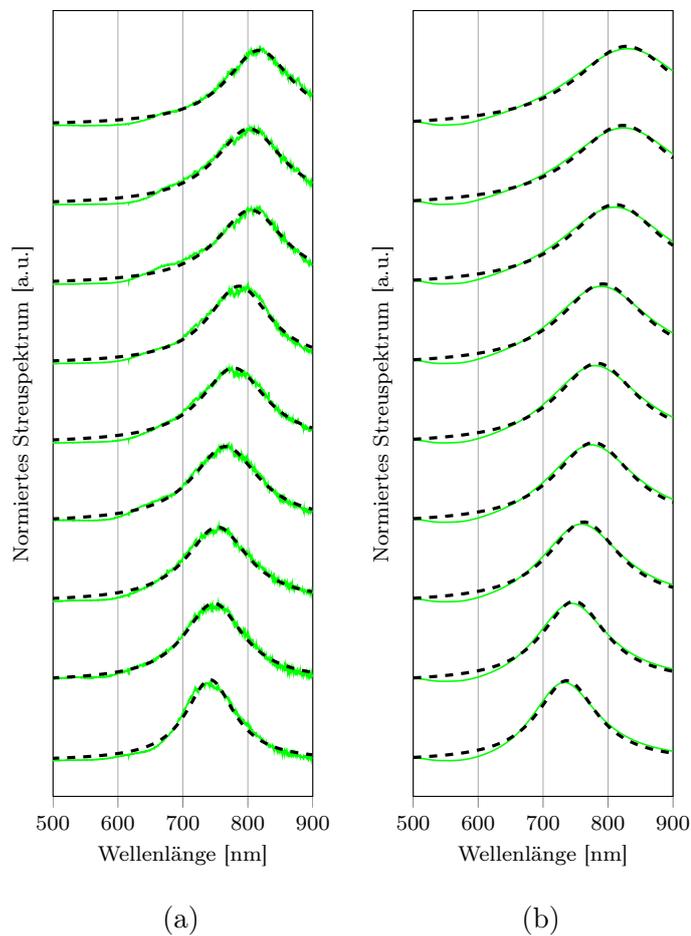


Abbildung 66: a) Experimentell (durchgezogene Linie) und b) theoretisch (durchgezogene Linie) ermittelte Streuspektren der Gold-Nanodiscs mit dem jeweiligen Fit der Lorentzkurve (gestrichelte Linie) auf dem Lithiumniobat-Kristall (Anregung senkrecht zur optischen Achse).

In Abbildung (66) (a) sind, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, die Aufnahmen der Dunkelfeldspektren mit einer Anregung senkrecht zur optischen Achse durchgeführt worden. Des Weiteren sind in Abbildung (66) (b) die dem Objektiv angepassten simulierten Spektren zu sehen. Die Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs aus Abbildung (66) (a) und (b) wurden mit einem Fit der Lorentzkurve bestimmt und in Tabelle (4) aufgeführt.

<b>Partikel</b>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>	D <sub>9</sub>
$\lambda_0(\text{exp})$ [nm]	742	747	753	766	778	787	804	802	817
$\lambda_0(\text{sim})$ [nm]	737	748	763	778	783	792	811	823	828

Tabelle 4: Experimentell und theoretisch bestimmte Resonanzwellenlängen der Gold-Nanodiscs auf dem Lithiumniobat-Kristall.

Vergleicht man nun die Tabelle (4) mit der Tabelle (2) aus Abschnitt 3.3.2 so sind die Resonanzwellenlängen der Anregung senkrecht zur optischen Achse rotverschoben gegenüber der Anregung parallel zur optischen Achse. Da Lithiumniobat ein negativ einachsiger Kristall ist, ist der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls kleiner als der Brechungsindex des ordentlichen Strahls, aus diesem Grund beobachtet man eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge an ein und demselben Partikel. Als nächstes soll die SHG-Intensität dieser Partikel in Anregung senkrecht zur optischen Achse betrachtet werden, welche in Abbildung (67) dargestellt ist. Im Balkendiagramm entspricht der erste Balken der SHG-Intensität des senkrecht zur optischen Achse angeregten Lithiumniobat-Kristalls im Umfeld des Partikels, der zweite Balken entspricht der SHG-Intensität des Partikels auf dem Kristall und der dritte entspricht der Differenz der ersten beiden Balken. Der Kurvenverlauf beginnt wie in Abbildung (38) mit einem Anstieg, jedoch ist die Intensität für Partikel D<sub>3</sub> fast genau so hoch wie Partikel für D<sub>4</sub>. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die etwas kleineren Partikel aufgrund des größeren Brechungsindexes näher an der Wellenlänge des Lasers resonant sind. Des

---

Weiteren ist nach dem abrupten Fall nach Partikel  $D_4$  erneut ein Anstieg der SHG-Intensität zu beobachten. Dieser Anstieg ist in Abbildung (38) nicht zu beobachten. Der erneute Anstieg deutet auf eine nächst höhere (quadrupolare) Plasmonenmode hin, welche obwohl in senkrechter Anregung zur optischen Achse, dennoch elektrische Felder in Richtung der optischen Achse aufweist.

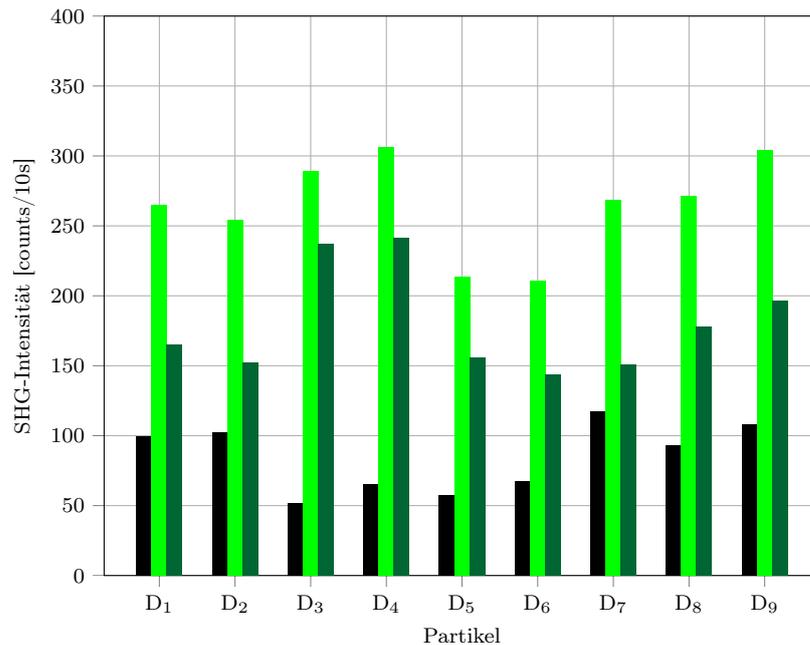


Abbildung 67: Balkendiagramm über die SHG-Intensität unterschiedlicher Partikelgrößen (Abbildung (34) (a)) bei Anregung der Partikel senkrecht zur optische Achse.

Zur Überprüfung des nichtlinearen Verhaltens wurde die leistungsabhängige SHG-Intensität von Partikel  $D_4$  betrachtet, welche in Abbildung (68) dargestellt ist. Die grünen Marker in Abbildung (68) entsprechen den ermittelten leistungsabhängigen SHG-Intensitäten von Partikel  $D_4$  und die schwarzen Marker der leistungsabhängigen SHG-Intensität des nichtlinearen Kristalls. Anhand eines linearen Fits lässt sich die Steigung und somit die Potenz der Leistung errechnen. Bei beiden Kurven lässt sich ein nichtlineares Verhalten 2. Potenz erkennen.

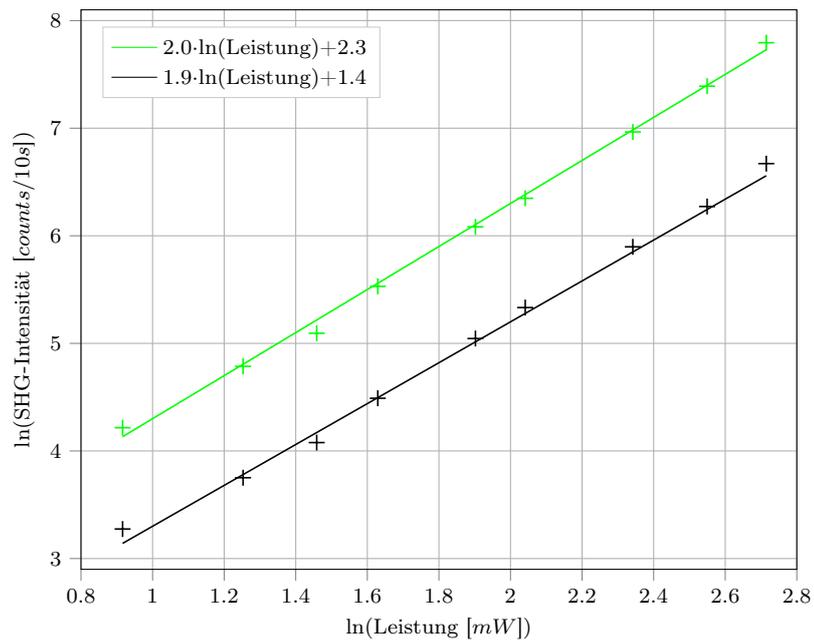


Abbildung 68: Logarithmische Darstellung der leistungsabhängigen SHG-Intensität von einem mit Gold-Nanodisc strukturierten ( $D_4$ ) y-cut orientierten  $\text{LiNbO}_3$  Kristall bei Anregung der Partikel senkrecht zur optischen Achse.

---

## A.7. Mitbetreute Arbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Bachelorarbeiten und Praktika mitbetreut.

### **Bachelorarbeiten:**

- Pascal Bieschke, Micellare Strukturierung und Superstrukturierung von Goldnanopartikeln mit konfigurierbaren optischen Eigenschaften, 2016.
- Nadim Shaqqura, Selbstanordnung von quasi-hexagonal strukturierten Goldnanopartikeln für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie, 2018.

### **Praktika Biomedical Technologies:**

- Fatima Noureddine, Raman spectroscopy on gold Nanoparticles arranged by self-assembled Diblock Copolymers, 2016.
- Punitkumar Makani, Small-gap Micellar Self-assembled Gold Nanoparticles for Raman Studies, 2017.

## A.8. Teilnahme an Konferenzen

### Posterbeiträge:

- International conference optical nanospectroscopy I, Self-assembled structures of gold nanoparticles: Fabrication and optical properties, Tübingen, März 2015.
- International conference optical nanospectroscopy III, Optical antennas on nonlinear crystals, Rom, März 2016.
- DPG Frühjahrstagung, Second harmonic signal of nanoantennas on nonlinear crystals, Dresden, März 2017.
- Taiwan-Germany Workshop, Enhancement of the second harmonic signal of nonlinear crystals by nanoantennas, Tübingen, November 2017.
- International conference on near-field optics 15, Enhancement of the second harmonic signal of  $\text{LiNbO}_3$  by gold nanodiscs, Troyes, August 2018.

### Vortragsbeiträge:

- Workshop Nano-Optics, Nano-Spectroscopy and Nano-Fabrication, Enhancement of the second harmonic signal of nonlinear crystals by nanoantennas, Tübingen, Februar 2019.

---

## A.9. Publikationen

- J. Wang, E. Gürdal, A. Horneber, S. Dickreuter, S. Kostcheev, A. J. Meixner, M. Fleischer, P.M. Adam and D. Zhang, Carrier recombination and plasmonic emission channels in metallic photoluminescence. *Nanoscale*, 2018. 10(17), 8240-8245.
- E. Gürdal, S. Dickreuter, F. Nouredine, P. Bieschke, D. P. Kern, and M. Fleischer, Self-assembled quasi-hexagonal arrays of gold nanoparticles with small gaps for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018. 9(1), 1977-1985.
- E. Gürdal, A. Horneber, A. J. Meixner, D. P. Kern, D. Zhang and M. Fleischer, Enhancement of the second harmonic signal of nonlinear crystals by a single metal nanoantenna, in preparation.
- E. Gürdal, A. Horneber, N. Shaqqura, A. J. Meixner, D. P. Kern, D. Zhang and M. Fleischer, Enhancement of the second harmonic signal of nonlinear crystals by self-assembled gold nanoparticles, in preparation.



## Literatur

- [1] E. Hecht, *Optik*. Walter de Gruyter GmbH und Co KG, 2018.
- [2] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny. Optical antennas. *Advances in Optics and Photonics*, 2009. 1(3), 438-483.
- [3] L. Novotny, and N. Van Hulst. Antennas for light. *Nature photonics*, 2011. 5(2), 83.
- [4] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, and N. J. Halas. Photodetection with active optical antennas. *Science*, 2011. 332(6030), 702-704.
- [5] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(3), 668-677.
- [6] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *The journal of physical chemistry B*, 2006. 110(14), 7238-7248.
- [7] C. A. Foss Jr, G. L. Hornyak, J. A. Stockert, and C. R. Martin. Template-synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994. 98(11), 2963-2971.
- [8] A. Horrér, C. Schäfer, K. Broch, D.A. Gollmer, J. Rogalski, J. Fulmes, D. Zhang A. J. Meixner, F. Schreiber, D. P. Kern, and M. Fleischer. Parallel fabrication of plasmonic nanocone sensing arrays. *small*, 2013. 9(23), 3987-3992.

- [9] A. Horrer, K. Krieg, K. Freudenberger, S. Rau, L. Leidner, G. Gauglitz, D. P. Kern, and M. Fleischer. Plasmonic vertical dimer arrays as elements for biosensing. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2015. 407(27), 8225-8231.
- [10] A. Horrer, J. Haas, K. Freudenberger, G. Gauglitz, D. P. Kern, and M. Fleischer. Compact plasmonic optical biosensors based on nanostructured gradient index lenses integrated into microfluidic cells. *Nanoscale*, 2017. 9(44), 17378-17386.
- [11] M. Aioub, and M. A. El-Sayed. A real-time surface enhanced Raman spectroscopy study of plasmonic photothermal cell death using targeted gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. 138(4), 1258-1264.
- [12] H. Luo, Y. Huang, K. Lai, B. A. Rasco, and Y. Fan. Surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanoparticles for rapid detection of phosmet and thiabendazole residues in apples. *Food Control*, 2016. 68, 229-235.
- [13] C. Matricardi, C. Hanske, J. L. Garcia-Pomar, J. Langer, A. Mihi, and L. M. Liz-Marzan. Gold nanoparticle plasmonic superlattices as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates. *ACS nano*, 2018.12(8), 8531-8539.
- [14] Y. Hu, H. Cheng, X. Zhao, J. Wu, F. Muhammad, S. Lin, J. He, L. Zhou, C. Zhang, Y. Deng, P. Wang, Z. Zhou, S. Nie, and H. Wei. Surface-enhanced Raman scattering active gold nanoparticles with enzyme-mimicking activities for measuring glucose and lactate in living tissues. *ACS nano*, 2017. 11(6), 5558-5566.
- [15] G. Baffou. Gold nanoparticles as nanosources of heat. *Photoniques*, 2018. 42-47.
- [16] M. A. Safwat, G. M. Soliman, D. Sayed, and M. A. Attia. Fluorouracil-loaded gold nanoparticles for the treatment of skin cancer: development, in vitro

- characterization, and in vivo evaluation in a mouse skin cancer xenograft model. *Molecular pharmaceutics*, 2018. 15(6), 2194-2205.
- [17] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed. Au nanoparticles target cancer. *nano today*, 2007. 2(1), 18-29.
- [18] T. Y. Fan, and R. L. Byer, Continuous-wave operation of a room-temperature, diode-laser-pumped, 946-nm Nd: YAG laser. *Optics letters*, 1987. 12(10), 809-811.
- [19] R. C. Miller, Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals. *Applied Physics Letters*, 1964. 5(1), 17-19.
- [20] D. Feng, N. B. Ming, J. F. Hong, Y. S. Yang, J. S., Zhu, Z. Yang, and Y. N. Wang, Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO<sub>3</sub> crystals with periodic laminar ferroelectric domains. *Applied Physics Letters*, 1980. 37(7), 607-609
- [21] H. Aouani, M. Rahmani, M. Navarro-Cía, and S. A. Maier, Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna. *Nature nanotechnology*, 2014. 9(4), 290.
- [22] B. Corcoran, C. Monat, C. Grillet, D. J. Moss, B. J. Eggleton, T. P. White, and T. F. Krauss, Green light emission in silicon through slow-light enhanced third-harmonic generation in photonic-crystal waveguides. *Nature photonics*, 2009. 3(4), 206.
- [23] P. P. Markowicz, H. Tiryaki, H. Pudavar, P. N. Prasad, N. N. Lepeshkin, and R. W. Boyd, Dramatic enhancement of third-harmonic generation in three-dimensional photonic crystals. *Physical review letters*, 2004. 92(8), 083903.
- [24] J. Wang, E. Gürdal, A. Horneber, S. Dickreuter, S. Kostcheev, A. J. Meixner, M. Fleischer, P.M. Adam and D. Zhang, Carrier recombination and

- plasmonic emission channels in metallic photoluminescence. *Nanoscale*, 2018. 10(17), 8240-8245.
- [25] H. Wang, T. B. Huff, D. A. Zweifel, W. He, P. S. Low, A. Wei, and J. X. Cheng, In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005. 102(44), 15752-15756.
- [26] J. Zhu, K. T. Yong, I. Roy, R. Hu, H. Ding, L. Zhao, and P. N. Prasad, Additive controlled synthesis of gold nanorods (GNRs) for two-photon luminescence imaging of cancer cells. *Nanotechnology*, 2010. 21(28), 285106.
- [27] B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen, and M. Kauranen. Local field asymmetry drives second-harmonic generation in noncentrosymmetric nanodimers. *Nano Letters*, 2007. 7(5), 1251-1255.
- [28] H. Probst, and T. Zentgraf. Designermaterialien für nichtlineare Optik: Nanoskalierte Metamaterialien. *Physik in unserer Zeit*, 2016. 47(2), 84-89.
- [29] T. Hanke, G. Krauss, D. Träutlein, B. Wild, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer. Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses. *Physical review letters*, 2009. 103(25), 257404.
- [30] M. Lippitz, M. A. van Dijk, and M. Orrit. Third-harmonic generation from single gold nanoparticles. *Nano letters*, 2005. 5(4), 799-802.
- [31] J. Butet, A. Maurice, E. Bergmann, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Ray, C., O. Bonhomme, C. Jonin, E. Benichou, and P. F. Brevet. Multipolar second harmonic generation from metallic nanoparticles. In *Metal Nanostructures for Photonics*. Elsevier, 2019. 101-127.
- [32] K. N. Reddy, P. Y. Chen, A. I. Fernández-Domínguez, and Y. Sivan. Sur-

- 
- face second-harmonic generation from metallic-nanoparticle configurations: A transformation-optics approach. *Physical Review B*, 2019. 99(23), 235429.
- [33] H. Cang, A. Labno, C. Lu, X. Yin, M. Liu, C. Gladden, Y. Liu, and X. Zhang. Probing the electromagnetic field of a 15-nanometre hotspot by single molecule imaging. *Nature*, 2011. 469(7330), 385.
- [34] L. Xin, M. Lu, S. Both, M. Pfeiffer, M. J. Urban, C. Zhou, H. Yan, T. Weiss, N. Liu and K. Lindfors. Watching a single fluorophore molecule walk into a plasmonic hotspot. *ACS Photonics*, 2019. 6(4), 985-993.
- [35] M. Abb, Y. Wang, C. H. De Groot, and O. L. Muskens. Hotspot-mediated ultrafast nonlinear control of multifrequency plasmonic nanoantennas. *Nature communications*, 2014. 5, 4869.
- [36] V. K. Valev, X. Zheng, C. G. Biris, A. V. Silhanek, V. Volskiy, B. De Clercq, O. A. Aktsipetrov, M. Ameloot, N. C. Panoiu, G. A. E. Vandenbosch, and V. V. Moshchalkov. The origin of second harmonic generation hotspots in chiral optical metamaterials. *Optical Materials Express*, 2011. 1(1), 36-45.
- [37] C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, G. Laurent, L. Douillard, and F. Charra. Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars. *Nano letters*, 2011. 11(2), 402-407.
- [38] M. Fleischer, C. Stanciu, F. Stade, J. Stadler, K. Braun, A. Heeren, M. Häffner, D. P. Kern, and A. J. Meixner. Three-dimensional optical antennas: Nanocones in an apertureless scanning near-field microscope. *Applied Physics Letters*, 2008. 93(11), 111114.
- [39] C. Schäfer, D. A. Gollmer, A. Horrer, J. Fulmes, A. Weber-Bargioni, S. Cabrini, P. J. Schuck, D. P. Kern and M. Fleischer. A single particle plasmon resonance study of 3D conical nanoantennas. *Nanoscale*, 2013. 5(17), 7861-7866.
-

- [40] H. Yuan, C. G. Khoury, H. Hwang, C. M. Wilson, G. A. Grant, and T. Vo-Dinh. Gold nanostars: surfactant-free synthesis, 3D modelling, and two-photon photoluminescence imaging. *Nanotechnology*, 2012. 23(7), 075102.
- [41] S. Dodson, M. Haggui, R. Bachelot, J. Plain, S. Li, and Q. Xiong. Optimizing electromagnetic hotspots in plasmonic bowtie nanoantennae. *The journal of physical chemistry letters*, 2013. 4(3), 496-501.
- [42] S. Kim, J. Jin, Y. J. Kim, I. Y. Park, Y. Kim, and S. W. Kim. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature*, 2008. 453(7196), 757.
- [43] C. Y. Tsai, J. W. Lin, C. Y. Wu, P. T. Lin, T. W. Lu, and P. T. Lee. Plasmonic coupling in gold nanoring dimers: observation of coupled bonding mode. *Nano letters*, 2012. 12(3), 1648-1654.
- [44] W. J. Alford, and A. V. Smith. Wavelength variation of the second-order nonlinear coefficients of  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{KTiOAsO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiIO}_3$ ,  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , and  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystals: a test of Miller wavelength scaling. *JOSA B*, 2001. 18(4), 524-533.
- [45] D. B. Studebaker, G. T. Stauff, T. H. Baum, T. J. Marks, H. Zhou, and G. K. Wong. Second harmonic generation from beta barium borate ( $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 1997. 70(5), 565-567.
- [46] D. F. Eaton. Nonlinear optical materials. *Science*, 1991. 253(5017), 281-287.
- [47] M. Kalmutzki, M. Ströbele, F. Wackenhut, A. J. Meixner, and H. J. Meyer. Synthese, Struktur und Frequenzverdopplungseffekt von Calciumcyanurat. *Angewandte Chemie*, 2014. 126(51), 14485-14488.

- [48] J. S. Knyrim, P. Becker, D. Johrendt, and H. Huppertz. Eine neue nicht-zentrosymmetrische Modifikation von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . *Angewandte Chemie*, 2006. 118(48), 8419-8421.
- [49] J. Aidong, W. Bochang, C. Chungtian, and Y. Guiming. A new-type ultraviolet SHG crystal- $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . *Scientia Sinica (Series B)*, 1983. 28(03), 235-243.
- [50] F. Dutto, M. Heiss, A. Lovera, O. López-Sánchez, A. Fontcuberta i Morral, and A. Radenovic, Enhancement of second harmonic signal in nanofabricated cones. *Nano letters*, 2013. 13(12), 6048-6054.
- [51] D. Lehr, J. Reinhold, I. Thiele, H. Hartung, K. Dietrich, C. Menzel, and A. Tünnermann, Enhancing second harmonic generation in gold nanoring resonators filled with lithium niobate. *Nano letters*, 2015. 15(2), 1025-1030.
- [52] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, 1983.
- [53] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge, 2006.
- [54] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*, Pearson, 2013.
- [55] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, 2006.
- [56] S. Kawata, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, Springer, 2001.
- [57] P. Schwab, *Optische Antennen aus Al und Au: Anregungskonzepte und Einfluss der Oxidation*. Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, 2016.
- [58] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2007.
- [59] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2012.

- [60] D. J. Hagen and P. G. Kik, Light-Matter Interaction, University of Central Florida, lecture notes, 2019.
- [61] P. B. Johnson and R. W. Christy, Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 1972. 6(12), 4370.
- [62] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied optics*, 1998. 37(22), 5271-5283.
- [63] K. Metwally, S. Mensah, and G. Baffou, Fluence threshold for photothermal bubble generation using plasmonic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. 119(51), 28586-28596.
- [64] T. H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 1960.
- [65] E. P. Franken, A. E. Hill, C. E. Peters, and G. Weinreich, Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 1961. 7(4), 118.
- [66] E. A. Saleh and M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, Wiley, 2008.
- [67] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press, 1992.
- [68] H. J. Eichler, *Optik: Wellen- und Teilchenoptik*. De Gruyter, 2004.
- [69] R. Engelbrecht, *Nichtlineare Faseroptik*. Springer Vieweg, 2014.
- [70] R. Sauerbrey, *Nichtlineare Optik*. Technische Universität Dresden, Vorlesungsskript, 2007.
- [71] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, Springer Vieweg, 2008.
- [72] D. E. Zelmon, D. L. Small, and D. Jundt, Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol.% magnesium oxide-doped lithium niobate. *JOSA B*, 1997. 14(12), 3319-3322.

- 
- [73] E. H. Barakat, M. P. Bernal, and F. I. Baida, Second harmonic generation enhancement by use of annular aperture arrays embedded into silver and filled by lithium niobate. *Optics Express*, 2010. 18(7), 6530-6536.
- [74] D. Bar-Lev, and J. Scheuer, Efficient second harmonic generation using nonlinear substrates patterned by nano-antenna arrays. *Optics express*, 2013. 21(24), 29165-29178.
- [75] W. Fan, S. Zhang, N. C. Panoiu, A. Abdenour, S. Krishna, R. M. Osgood, and S. R. J. Brueck, Second harmonic generation from a nanopatterned isotropic nonlinear material. *Nano Letters*, 2006. 6(5), 1027-1030.
- [76] W. Fan, S. Zhang, K. J. Malloy, S. R. J. Brueck, N. C. Panoiu, and R. M. Osgood, Second harmonic generation from patterned GaAs inside a subwavelength metallic hole array. *Optics express*, 2006. 14(21), 9570-9575.
- [77] F. B. P. 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. *Optics letters*, 2009. 34(13), 1997-1999.
- [78] M. Kalmutzki, M. Ströbele, F. Wackenhut, A. J. Meixner, and H. J. Meyer, Synthesis and SHG properties of two new cyanurates:  $\text{Sr}_3 (\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  (SCY) and  $\text{Eu}_3 (\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  (ECY). *Inorganic chemistry*, 2014. 53(23), 12540-12545.
- [79] M. Kalmutzki, K. Dolabdjian, N. Wichtner, M. Ströbele, C. Berthold, and H. J. Meyer, Formation, Structure, and Frequency-Doubling Effect of a Modification of Strontium Cyanurate ( $\alpha$ -SCY). *Inorganic chemistry*, 2017. 56(6), 3357-3362.
- [80] E. Gürdal, A. Horneber, A. J. Meixner, D. P. Kern, D. Zhang and M. Fleischer, Enhancement of the second harmonic signal of nonlinear crystals by a single metal nanoantenna, in preparation.
-

- [81] E. Gurdal, S. Dickreuter, F. Nouredine, P. Bieschke, D. P. Kern, and M. Fleischer, Self-assembled quasi-hexagonal arrays of gold nanoparticles with small gaps for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018. 9(1), 1977-1985.
- [82] E. Gurdal, A. Horneber, N. Shaqqura, A. J. Meixner, D. P. Kern, D. Zhang and M. Fleischer, Enhancement of the second harmonic signal of nonlinear crystals by self-assembled gold nanoparticles, in preparation.
- [83] A. Horneber, K. Braun, J. Rogalski, P. Leiderer, A. J. Meixner and D. Zhang, Nonlinear optical imaging of single plasmonic nanoparticles with 30 nm resolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(33), 21288-21293.
- [84] P. Reichenbach, A. Horneber, D. A. Gollmer, A. Hille, J. Mihaljevic, C. Schafer, and L. M. Eng, Nonlinear optical point light sources through field enhancement at metallic nanocones. *Optics express*, 2014. 22(13), 15484-15501.
- [85] T. Zuchner, A. V. Failla, A. J. Meixner, Light microscopy with doughnut modes: a concept to detect, characterize, and manipulate individual nanoobjects. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. 50(23), 5274-5293.
- [86] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, Searching for better plasmonic materials. *Laser and Photonics Reviews*, 2010. 4(6), 795-808.
- [87] A. Horneber, A. L. Baudrion, P. M. Adam, A. J. Meixner, and D. Zhang, Compositional-asymmetry influenced non-linear optical processes of plasmonic nanoparticle dimers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. 15(21), 8031-8034.

- [88] U. Hohenester, and A. Trügler, MNPBEM-A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 2012. 183(2), 370-381.
- [89] U. Hohenester, J. Krenn, Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles: A boundary integral method approach. *Physical Review B*, 2005. 72(19), 195429.
- [90] A. Trügler, Optical properties of metallic nanoparticles. Karl-Franzens-Universität Graz, Dissertation, 2011.
- [91] K. S. Lee, and M. A. El-Sayed, Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(43), 20331-20338.
- [92] J. Zhu, J. J. Li, J. W. Zhao, and S. W. Bai, Light absorption efficiencies of gold nanoellipsoid at different resonance frequency. *Journal of Materials Science*, 2008. 43(15), 5199-5205.
- [93] K. Tanabe, Optical radiation efficiencies of metal nanoparticles for optoelectronic applications. *Materials Letters*, 2007. 61(23-24), 4573-4575.
- [94] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. Kress, S. Meyer, S., Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, Plasmonic films can easily be better: rules and recipes. *ACS photonics*, 2015. 2(3), 326-333.
- [95] H. Ehrenreich, and H. R. Philipp, Optical properties of Ag and Cu. *Physical Review*, 1962. 128(4), 1622.
- [96] B. R. Cooper, H. Ehrenreich, and H. R. Philipp, Optical properties of noble metals. II. *Physical Review*, 1965. 138(2A), A494.

- [97] J. Zuloaga, and P. Nordlander, On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems. *Nano letters*, 2011. 11(3), 1280-1283.
- [98] T. V. Raziman, and O. J. F. Martin, Does the real part contain all the physical information?. *Journal of Optics*, 2016. 18(9), 095002.
- [99] X. Chen, D. Lynch, N. Mark, W. Bosenberg, J. Xu, L. Brodsky, and J. Clark, 2005. U.S. Patent No. 6,867,134. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [100] P. N. Njoki, I. I. S. Lim, D. Mott, H. Y. Park, B. Khan, S. Mishra, and C. J. Zhong, Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(40), 14664-14669.
- [101] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. V. Wilson, and P. Mulvaney, Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Physical review letters*, 2002. 88(7), 077402.
- [102] C. Langhammer, B. Kasemo, and I. Zorić, Absorption and scattering of light by Pt, Pd, Ag, and Au nanodisks: absolute cross sections and branching ratios. *The Journal of chemical physics*, 2007. 126(19), 194702.
- [103] S. Link, and M. A. El-Sayed, Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999. 103(40). 8410-8426.
- [104] I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, Multipolar contributions of the second harmonic generation from silver and gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(26), 9044-9048.

- [105] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles. *JOSA B*, 2008. 25(6), 955-960.
- [106] J. Butet, J. Duboisset, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium. *Nano letters*, 2010. 10(5), 1717-1721.
- [107] T. A. König, P. A. Ledin, J. Kerszulis, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, J. R. Reynolds, and V. V. Tsukruk, Electrically tunable plasmonic behavior of nanocube-polymer nanomaterials induced by a redox-active electrochromic polymer. *ACS nano*, 2014. 8(6), 6182-6192.
- [108] R. J. Moerland, and J. P. Hoogenboom, Subnanometer-accuracy optical distance ruler based on fluorescence quenching by transparent conductors. *Optica*, 2016. 3(2), 112-117.
- [109] A. Derkachova, K. Kolwas, Size dependence of multipolar plasmon resonance frequencies and damping rates in simple metal spherical nanoparticles. *The European Physical Journal Special Topics*, 2007. 144(1), 93-99.
- [110] S. Linden, J. Kuhl, and H. Giessen, Controlling the interaction between light and gold nanoparticles: selective suppression of extinction. *Physical review letters*, 2001. 86(20), 4688.
- [111] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang, Shape-and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir*, 2008. 24(10), 5233-5237.
- [112] A. Slablab, L. Le Xuan, M. Zielinski, Y. de Wilde, V. Jacques, D. Chauvat, and J. F. Roch, Second-harmonic generation from coupled plasmon modes in a single dimer of gold nanospheres. *Optics express*, 2012. 20(1), 220-227.

- [113] J. Wang, J. Butet, A. L. Baudrion, A. Horrer, G. Lévêque, O. J. Martin, A. J. Meixner, M. Fleischer, P. M. Adam, A. Horneber, and D. Zhang, Direct comparison of second harmonic generation and two-photon photoluminescence from single connected gold nanodimers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. 120(31), 17699-17710.
- [114] R. Jin, J. E. Jureller, H. Y. Kim, and N. F. Scherer, Correlating second harmonic optical responses of single Ag nanoparticles with morphology. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. 127(36), 12482-12483.
- [115] J. Berthelot, G. Bachelier, M. Song, P. Rai, G. C. Des Francs, A. Dereux, and A. Bouhelier, Silencing and enhancement of second-harmonic generation in optical gap antennas. *Optics express*, 2012. 20(10), 10498-10508.
- [116] C. Hubert, L. Billot, P. M. Adam, R. Bachelot, P. Royer, J. Grand, and A. Fort, Role of surface plasmon in second harmonic generation from gold nanorods. *Applied physics letters*, 2007. 90(18), 181105.
- [117] L. Rockford, Y. Liu, P. Mansky, T. P. Russell, M. Yoon, and S. G. J. Mochrie, Polymers on nanoparodic, heterogeneous surfaces. *Physical review letters*, 1999. 82(12), 2602.
- [118] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, Block copolymer lithography: periodic arrays of 1011 holes in 1 square centimeter. *Science*, 1997. 276(5317), 1401-1404.
- [119] R. Glass, M. Arnold, J. Bluemmel, A. Kueller, M. Moeller, and J. P. Spatz, Micro-nanostructured interfaces fabricated by the use of inorganic block copolymer micellar monolayers as negative resist for electron-beam lithography. *Advanced Functional Materials*, 2003. 13(7), 569-575.
- [120] R. Glass, M. Möller, and J. Spatz, Block copolymer micelle nanolithography. *Nanotechnology*, 2003. 14(10), 1153.

- [121] L. F. Kadem, C. Lamprecht, J. Purto, and C. Selhuber-Unkel, Controlled self-assembly of hexagonal nanoparticle patterns on nanotopographies. *Langmuir*, 2015. 31(34), 9261-9265.
- [122] J. P. Spatz, S. Mößmer, C. Hartmann, M. Möller, T. Herzog, M. Krieger, and B. Kabius, Ordered deposition of inorganic clusters from micellar block copolymer films. *Langmuir*, 2000. 16(2), 407-415.
- [123] W. A. Lopes, and H. M. Jaeger, Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds. *Nature*, 2001. 414(6865), 735.
- [124] J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. H. Chan, E. L. Thomas, R. G. Lammertink, and G. J. Vancso, Formation of a cobalt magnetic dot array via block copolymer lithography. *Advanced Materials*, 2001. 13(15), 1174-1178.
- [125] H. S. Moon, J. Y. Kim, H. M. Jin, W. J. Lee, H. J. Choi, J. H. Mun, and S. O. Kim Atomic layer deposition assisted pattern multiplication of block copolymer lithography for 5 nm scale nanopatterning. *Advanced Functional Materials*, 2014. 24(27), 4343-4348.
- [126] E. Gürdal, Selbstanordnung von Nanopartikeln: Fabrikation und optische Eigenschaften. Universität Tübingen, Diplomarbeit, 2014.
- [127] F. Kundrat, G. Baffou, and J. Polleux, Shaping and patterning gold nanoparticles via micelle templated photochemistry. *Nanoscale*, 2015. 7(38), 15814-15821.
- [128] P. Bieschke, Micellare Strukturierung und Superstrukturierung von Goldnanopartikeln mit konfigurierbaren optischen Eigenschaften. Universität Tübingen, Bachelorarbeit, 2016.
- [129] N. Shaqqura, Selbstanordnung von quasi-hexagonal strukturierten Goldna-

- nopartikeln für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie. Universität Tübingen, Bachelorarbeit, 2018.
- [130] E. K. Krapp, Nanostrukturierung mit Diblock Copolymeren. Universität Tübingen, Diplomarbeit, 2011.
- [131] H. H. Jeong, A. G. Mark, T. C. Lee, K. Son, W. Chen, M. Alarcón-Correa, and P. Fischer, Selectable Nanopattern Arrays for Nanolithographic Imprint and Etch-Mask Applications. *Advanced Science*, 2015. 2(7), 1500016.
- [132] T. C. Lee, M. Alarcón-Correa, C. Miksch, K. Hahn, J. G. Gibbs, and P. Fischer, Self-propelling nanomotors in the presence of strong Brownian forces. *Nano letters*, 2014. 14(5), 2407-2412.
- [133] L. Purwaningsih, T. Schoen, T. Wolfram, C. Pacholski, and J. P. Spatz, Fabrication of multi-parametric platforms based on nanocone arrays for determination of cellular response. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011. 2(1), 545-551.
- [134] M. Haupt, S. Miller, A. Ladenburger, R. Sauer, K. Thonke, S. Riethmueller, and F. Banhart, Semiconductor Nanostructures defined by self-organizing Polymers. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2002. 728.
- [135] G. Kästle, H. G. Boyen, F. Weigl, G. Lengl, T. Herzog, P. Ziemann, and M. Möller, Micellar nanoreactors-preparation and characterization of hexagonally ordered arrays of metallic nanodots. *Advanced Functional Materials*, 2003. 13(11), 853-861.
- [136] J. P. Spatz, S. Mößmer, and M. Möller, Mineralization of gold nanoparticles in a block copolymer microemulsion. *Chemistry-A European Journal*, 1996. 2(12), 1552-1555.

- [137] J. Q. Lu, and S. S. Yi, Uniformly sized gold nanoparticles derived from PS-b-P2VP block copolymer templates for the controllable synthesis of Si nanowires. *Langmuir*, 2006. 22(9), 3951-3954.
- [138] T. Lohmueller, E. Bock, and J. P. Spatz, Synthesis of quasi-hexagonal ordered arrays of metallic nanoparticles with tuneable particle size. *Advanced Materials*, 2008. 20(12), 2297-2302.
- [139] L. Osinkina, T. Lohmuller, F. Jackel, and J. Feldmann, Synthesis of gold nanostar arrays as reliable, large-scale, homogeneous substrates for surface-enhanced Raman scattering imaging and spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(43), 22198-22202.
- [140] J. Fulmes, D. A. Gollmer, S. Jäger, C. Schäfer, A. Horrer, D. Zhang, P. M. Adam, A. J. Meixner, D. P. Kern, and M. Fleischer, Mapping the electric field distribution of tightly focused cylindrical vector beams with gold nanorings. *Optics express*, 2018. 26(12), 14982-14998.
- [141] A. V. Failla, H. Qian, H. Qian, A. Hartschuh, and A. J. Meixner, Orientational imaging of subwavelength Au particles with higher order laser modes. *Nano letters*, 2006. 6(7), 1374-1378.
- [142] S. Kruss, V. Srot, P. A. van Aken, and J. P. Spatz, Au-Ag hybrid nanoparticle patterns of tunable size and density on glass and polymeric supports. *Langmuir*, 2011. 28(2), 1562-1568.
- [143] C. A. Barrios, A. V. Malkovskiy, A. M. Kisliuk, A. P. Sokolov, and M. D. Foster, Highly stable, protected plasmonic nanostructures for tip enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(19), 8158-8161.
- [144] D. A. Gollmer, Einzelne plasmonische Nanostrukturen, plasmonische Nanogitter und deren Hybridsysteme. Universität Tübingen, Dissertation, 2016.

- [145] N. J. Durr, T. Larson, D. K. Smith, B. A. Korgel, K. Sokolov, and A. Ben-Yakar, Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano letters*, 2007. 7(4), 941-945.
- [146] E. J. Smythe, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, and F. Capasso, A technique to transfer metallic nanoscale patterns to small and non-planar surfaces. *ACS nano*, 2008. 3(1), 59-65.
- [147] J. Haas, Transfer von Goldnanostrukturen auf eine GRIN-Linse und Integration in eine Flusszelle mit Mikrofluidikkanal zur Verwendung als LSPR-Sensor. Universität Tübingen, Bachelorarbeit, 2015.
- [148] A. Horrer, Brechungsindexsensoren basierend auf metallischen Nanostrukturen - Untersuchung der Sensitivität, Anwendung als Biosensor und Integration in einen kompakten Aufbau. Universität Tübingen, Dissertation, 2018.





---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während dieser Dissertationsarbeit unterstützten.

Mein besonderer Dank geht an Frau Prof. Dr. Monika Fleischer und Herrn Prof. Dr. Dieter P. Kern für die Möglichkeit und Beratung meiner Dissertation. Des Weiteren möchte ich mich für das Zweitgutachten bei Prof. Dr. Tilmann Schäffer bedanken.

Für die Zusammenarbeit und Ermöglichung der nichtlinearen optischen Messungen möchte ich mich bei den Kooperationspartnern Prof. Dr. Alfred J. Meixner, PD Dr. Dai Zhang, Dr. Anke Horneber, Georgios Spiridopoulos und Jonas Haas bedanken.

Für die Optimierung der Herstellung von hexagonal angeordneten Gold Nanopartikeln, möchte ich mich bei Nadim Shaqqura, Pascal Bieschke, Fatima Nouredine und Punitkumar Makani bedanken.

Bei meiner Frau Khuzame Gürdal, meiner Schwester Büsra Gürdal und Samuel Struzek möchte ich mich sehr herzlich für das Korrekturlesen meiner Dissertationsarbeit bedanken.

Ich möchte mich für die Hilfsbereitschaft bei der gesamten Arbeitsgruppe bedanken: Dr. Simon Dickreuter, Dr. Andreas Horrer, Dr. Dominik Gollmer, Dr. Fang Dai, Florian Laible, Annika Bräuer, Christoph Dreser, Omar Tanirah, Lars Lüder, Samuel Struzek, Eric N'Dohi, Benjamin Trzeciak, Michael Meixner, Viktor Schiff, Christian Simo, Bertram Herzog und Ralf Stiefel.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Frau, Geschwistern und allen Familienangehörigen die mir stets helfend zur Seite stehen bedanken.