

Nichtlineare optische Untersuchungen an metallischen Nanostrukturen

Dissertation der Fakultät für Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von

Michael Breit

aus Saarbrücken

München, den 19. August 2002

Gutachter:
Prof. G. von Plessen
Prof. Khalid Kharrai

Tag der mündl. Prüfung:
28.11.2002

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- M. Breit, S. Malkmus, U. Lemmer, G. v. Plessen, T. Klar, J. Feldmann, P. Gadenne, *White light generation from semicontinuous metal films near percolation threshold*, in preparation
- M. Breit, V. A. Podolskiy, S. Grésillon, G.v. Plessen, J. Feldmann, J. C. Rivoal, P. Gadenne, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, *Experimental Observation of Percolation Enhanced Nonlinear Light Scattering*, Phys. Rev. B., **64**, 125106 (2001)
- M. Breit, V. A. Podolskiy, S. Grésillon, G.v. Plessen, J. Feldmann, J. C. Rivoal, P. Gadenne, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, *Experimental Observation of Percolation Enhanced Nonlinear Light Scattering*, OSA Trends in Optics and Photonics (TOPS), **57**, 188, QELS (2001)
- M. Breit, M. Gao, G.v. Plessen, U. Lemmer, S. T. Cundiff, and J. Feldmann, *Formation dynamics of layer-by-layer self-assembled films probed by second harmonic generation*, J. Chem. Phys. **117**, 3956-60 (2002)

Konferenzbeiträge

- M. Breit, S. Malkmus, V. A. Podolskiy, S. Grésillon, G.v. Plessen, J. Feldmann, J. C. Rivoal, P. Gadenne, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, *Percolation Enhanced Nonlinear Light Scattering* Meeting of the German Physical Society, DPG Verhandlungen , (2002)
- M. Breit, V. A. Podolskiy, S. Grésillon, G.v. Plessen, J. Feldmann, J. C. Rivoal, P. Gadenne, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, *Experimental Observations of Percolation Enhanced Nonlinear Light Scattering*, CLEO/QELS, Baltimore, Maryland (USA), 08.-11. May, 2001
- M. Breit, V. A. Podolskiy, S. Grésillon, G.v. Plessen, J. Feldmann, J. C. Rivoal, P. Gadenne, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, *Experimental observation of Percolation Enhanced Nonlinear Light Scattering*, Meeting of the German Physical Society, DPG Verhandlungen, (2001)
- M. Breit, M. Gao, G. von Plessen, U. Lemmer, S. T. Cundiff and J. Feldmann, *Formation dynamics of layer-by-layer self-assembled films probed by second harmonic generation*” Meeting of the German Physical Society, DPG Verhandlungen, (2000)

- M. Breit, M. Gao, G. von Plessen, U. Lemmer, S. T. Cundiff and J. Feldmann, *Monitoring the build-up of layer-by-layer self-assembled films using second harmonic generation*, MRS Fall meeting (Boston), Technical Digest. (1999), 495.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden nichtlinear optische Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen untersucht, wobei die speziellen Eigenschaften von semikontinuierlichen Metallfilmen nahe der Perkolationsgrenze von besonderem Interesse waren. Aufgrund ihrer selbstähnlichen Struktur können optisch lokalisierte Plasmonen angeregt werden, welche zu extrem verstärkten lokalen Feldern führen. Diese sogenannten “hot spots“ werden als Ursache des Effektes der oberflächenverstärkten Ramanstreuung gesehen, die ein hohes Anwendungspotential in der chemischen Analytik besitzt.

Die Streuung der zweiten Harmonischen und der Fundamentalen an semikontinuierlichen Metallfilmen nahe und fernab der Perkolationsgrenze wurde erstmals in dieser Arbeit experimentell untersucht. Während sich ein Perkulationsfilm in der linearen Streuung annähernd wie ein semitransparenter Spiegel verhält und das detektierte Licht daher ausschließlich in der gespiegelten und transmittierten Richtung streut, zeigt sich in der zweiten Harmonischen ein stark erhöhter Anteil, der annähernd isotrop gestreut wird. Die Ursache für diesen Unterschied des Streuverhaltens zwischen linearer und nichtlinearer Streuung findet sich in den hot spots. Diese fluktuieren nicht nur extrem in ihrer Intensität, sondern auch in ihrer Phase. Dies hat zur Folge, daß sich der kohärente Anteil der Streuung bei Integration über den angeregten Bereich wegmittelt, während der Anteil der diffusen Streuung, der von den Beträgen der Felder bestimmt wird, mit der Ordnung der Nichtlinearität anwächst. Hier zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie der perkulationsverstärkten Streuung. Die experimentell bestimmten Verstärkungswerte ergaben ebenso eine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie. Aus den Daten der Fernfeldmessung läßt sich jedoch aufgrund der unbekanntenen räumlichen Verteilung der hot spots kein exakter Wert für die lokale Feldverstärkung bestimmen. Daher ist eine orts aufgelöste Messung der hot spots in der zweiten Harmonischen von großem Interesse. Dafür ist eine optische Auflösung unterhalb des Beugungslimits notwendig, wie sie sich mit einem Rasternahfeldmikroskop (SNOM) erreichen läßt. Für die Erzeugung der SHG sind die konventionellen SNOM-Aufbauten ungeeignet, weshalb in dieser Arbeit auf der Basis von AFM-Spitzen aus Silizium ein Konzept eines Nahfeldmikroskops zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH-SNOM) verwirklicht wurde. Es konnte gezeigt werden, daß sich mit diesem SH-SNOM eine Auflösung der zweiten Harmonischen von besser als 300nm erzielen läßt. Erste Messungen an Perkulationsfilmen zeigen Intensitätsfluktuationen der zweiten Harmonischen, jedoch mit einem größeren räumlichen Abstand als dies für die hot spots erwartet wird.

Durch Beleuchtung eines Perkulationsfilms mit einem Femtosekunden-Puls im nahen infraroten Spektralbereich wird bei relativ niedrigeren Anregungsenergien ($5\text{MW}/\text{cm}^2$)

weißes Licht erzeugt, das mit bloßem Auge beobachtet werden kann. In dieser Arbeit wurde erstmals eine detaillierte Untersuchung dieses ungewöhnlichen Effektes durchgeführt. Es wurden Spektren bei Anregung mit intensiven Femtosekunden-Pulsen von einem Glassubstrat, einem kontinuierlichen Goldfilm und einem Perkulationsfilm gemessen. Dabei zeigt sich im Sichtbaren ein stark erhöhtes Spektrum im Fall des Perkulationsfilms. Zeitlich aufgelöste Anrege-Anrege-Experimente des erzeugten Weißlichts ergaben eine Verbreiterung von einigen Pikosekunden gegenüber der Autokorrelation der Anregepulse. Damit konnte der dafür bislang als verantwortlich geltende instantane nichtlineare Prozeß der Selbstphasenmodulation als eigentliche Ursache ausgeschlossen werden. Auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden findet bei intensiver Anregung mit einem Laserpuls ein Aufheizen der quasifreien Elektronen statt. Eine erste Abschätzung der entstehenden Elektronentemperaturen in einem Perkulationsfilm ergab sehr hohe Werte im Bereich von 5000K. Bei dieser Temperatur besitzt die berechnete Wärmestrahlung ein Maximum im sichtbaren Spektrum. Es wurden Simulationen der gemessenen Spektren unter Verwendung des Zweitemperaturmodells und der Planck'schen Strahlungsformel durchgeführt. Der Vergleich des theoretisch simulierten Spektrums ergibt qualitativ eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Die experimentellen Beobachtungen berechtigen zur Annahme, daß die Aufheizung des quasifreien Elektronengases durch die Anregung mit einem intensiven Laserpuls die eigentliche Ursache der Weißlichterzeugung an Perkulationsfilmen ist.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	I
Kurzzusammenfassung	III
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Plasmonische Eigenschaften	5
2.1 Dielektrische Eigenschaften von Metallen	6
2.2 Plasmonen an einzelnen metallischen Nanopartikeln	8
2.3 Lokale Feldverstärkung von Edelmetall-Nanopartikeln	9
2.4 Lokalisierte Plasmonen	13
2.4.1 Effektive Medium-Theorien: <i>Viele Partikel</i>	14
2.4.2 Semikontinuierliche Metallfilme nahe der Perkolationsgrenze	16
2.4.2.1 Was bedeutet “Perkolation“ ?	17
2.4.2.2 Selbstähnliche Struktur von Perkulationsfilmen	19
2.4.2.3 Elektronische Eigenschaften	19
2.4.2.4 Dielektrische Eigenschaften	20
2.4.2.5 Lineare optische Eigenschaften	23
2.4.3 Theorie der lokalisierten Plasmonen an semikontinuierlichen Metall- filmen	25
2.4.4 Experimentelle Untersuchungen der lokalisierten Plasmonen	31

3	Nichtlineare optische Effekte	35
3.1	Theorie der Erzeugung der zweiten Harmonischen	36
3.2	Anwendungen der zweiten Harmonischen	42
3.3	Erzeugung der zweiten Harmonischen an Grenzflächen	44
3.4	SHG-Verstärkung von isolierten Nanopartikeln	51
3.5	Verstärkte nichtlineare Streuung an Perkulationsfilmen	53
3.6	Erzeugung der zweiten Harmonischen mit nm-Ortsauflösung	58
3.7	Weißlichterzeugung an Perkulationsfilmen	61
3.7.1	Theorie der Selbstphasenmodulation	62
3.7.2	Thermische Abstrahlung heißer Elektronen	64
4	Experimentelle Methoden	69
4.1	Proben	69
4.1.1	Unter UHV-Bedingungen hergestellte semikontinuierliche Metallfilme	70
4.1.2	Im Hochvakuum aufgedampfte semikontinuierliche Metallfilme . . .	71
4.1.3	Lithographierte metallische Nanostrukturen	74
4.2	Aufbau für winkelaufgelöste SHG-Messungen	75
4.3	Rasternahfeldmikroskop für SHG (SH-SNOM)	78
4.3.1	Verwendung von Silizium-Spitzen	78
4.3.2	SH-SNOM-Aufbau	81
4.3.3	Mechanik	83
4.3.4	Abstandsregelung des SH-SNOM	84
4.3.5	Programm	87
4.3.6	Charakterisierung des SH-SNOM	89
4.3.6.1	SNOM-Messungen	89
4.3.6.2	Erzeugung der zweiten Harmonischen	91
4.4	Aufbauten zur Untersuchung der Weißlichtgeneration	93
4.4.1	Der regenerative Verstärker	93
4.4.2	Meßaufbau für spektral aufgelöste Messungen	94
4.4.3	Meßaufbau zur Untersuchung der Dynamik	94

5	Verstärkte nichtlineare Streuung	97
5.1	Lineare versus nichtlineare Streuung	97
5.2	Wellenlängenabhängigkeit der Verstärkung	106
5.3	Schwellenverhalten der nichtlinearen Streuung	108
5.4	Verstärkte nichtlineare Streuung an Silberfilmen	110
5.5	SH-SNOM Messungen	113
6	Weißlichterzeugung an Perkolationsfilmen	117
6.1	Spektrale Charakterisierung des erzeugten Weißlichts	117
6.2	Dynamik der Weißlichterzeugung	120
6.3	Diskussion	123
6.3.1	Berechnung der theoretischen Spektren	124
6.3.2	Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Spektren	124
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
A	Anhang	133
A.1	Eigenschaften der nichtlinearen Suszeptibilität	133
A.2	Die Wellengleichung in nichtlinearen optischen Medien	134
A.3	Die Komponenten der Polarisierung zweiter Ordnung an einer Oberfläche	134
	Literaturverzeichnis	137

Abbildungsverzeichnis

2.1	Drude-Sommerfeld Theorie	7
2.2	Plasmon	8
2.3	Resonanzwellenlänge sphäroidaler Partikel	12
2.4	Qualitätsfaktoren sphäroidaler Partikel	13
2.5	Effektive-Medium-Theorie	15
2.6	Perkolationstheorie: Cluster	17
2.7	Cluster nach Stanley und Coniglio	18
2.8	Effektive Leitfähigkeit von Perkulationsfilmen	20
2.9	Divergentes Verhalten der Dielektrizitätskonstanten	21
2.10	Spektren von Perkulationsfilmen	23
2.11	Optische Eigenschaften von semikontinuierlichen Metallfilmen	24
2.12	Transformation des realen Films auf ein quadratisches Gitter	27
2.13	Numerisches Modell	28
2.14	Berechnete lineare Intensitätsverteilungen	28
2.15	Berechnete Intensitätsverteilungen der zweiten Harmonischen	29
2.16	Gemessene Intensitätsverteilung von einem Perkulationsfilm	32
3.1	Anharmonischer Oszillator	40
3.2	Phasenanpassungsfaktor der SHG	42
3.3	Quasiphasenanpassung der SHG	43
3.4	Erzeugung der zweiten Harmonischen an einer Grenzfläche	45
3.5	Messung des Wachstums von Monoschichten mittels SHG	48

3.6	Ladungsdichte an einer Metalloberfläche	50
3.7	PENS-Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit von der Ordnung	57
3.8	Frequenzverschiebung bei Selbstphasenmodulation (SPM)	63
3.9	Assymetrische Frequenzverschiebung bei SPM	64
3.10	Zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Gittertemperatur	66
4.1	Probenherstellung	71
4.2	TEM-Bilder	72
4.3	REM-Bilder	73
4.4	Transmissionsspektrum eines Perkolationsfilms	74
4.5	Prinzip der Elektronenstrahlolithographie	75
4.6	REM einer Teststruktur	75
4.7	Aufbau zur winkelaufgelösten Messung der SHG	76
4.8	REM von einer Si-Spitze	79
4.9	Transmission durch Silizium	79
4.10	Numerische Berechnung der Lichttransmission durch eine Si-Spitze	80
4.11	Aufbau des SH-SNOM	82
4.12	Mechanik des SH-SNOM	83
4.13	Halterung der Si-Spitze	85
4.14	Regelkreis des AFM	86
4.15	Schaltung zur Regelung des SH-SNOM	87
4.16	Topographie eines Testgitters	88
4.17	Vergleich von Fernfeld- und Nahfeldmessung	89
4.18	Bestimmung der Auflösung des linearen SNOM	90
4.19	Gemessene Intensitätsabhängigkeit der SHG	91
4.20	Abstandsabhängigkeit des SH-Signals	92
4.21	Ortsaufgelöste SHG an einem Testgitter	93
4.22	Regenerativer Verstärker	94
4.23	Aufbau zur spektralen Charakterisierung der Weißlichterzeugung	95

4.24	Aufbau für zeitaufgelöste Messungen	96
5.1	Prinzip der winkelaufgelösten Messungen an Perkulationsfilmen	98
5.2	Lineare Streuung	99
5.3	Intensitätsabhängigkeit der zweiten Harmonischen	100
5.4	Streuung der zweiten Harmonischen	101
5.5	Winkelaufgelöste Messung in die kollimierte Richtung	101
5.6	Skizze zur Berechnung der gestreuten SHG	103
5.7	Phasenanpassung der SHG	105
5.8	PENS-Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit von der Wellenlänge	106
5.9	Theoretisch berechneter Verstärkungsfaktor	107
5.10	Schwellenverhalten des PENS-Effektes	108
5.11	Winkelaufgelöste Messung der SHG für verschiedene Überdeckungsgrade . .	109
5.12	Winkelaufgelöste Messungen von Silber-Perkulationsfilmen	111
5.13	Winkelaufgelöste SHG-Messungen von Gold-und Silberfilmen mit $p \ll p_c$. .	114
5.14	SH-SNOM Messungen an Perkulationsfilmen	115
6.1	WLG Spektrum im Bereich 700-900nm	118
6.2	WLG Spektrum im Bereich 350-1000nm	119
6.3	Auf Glas normiertes WLG-Spektrum 350-1000nm	120
6.4	Zeitaufgelöste Messung des Weißlichts von einem Perkulationsfilm	121
6.5	Zeitaufgelöste Messung des Weißlichts von einem Perkulationsfilm bei vari- iertem Detektionswinkel	122
6.6	Simulation des thermischen Spektrums	125
6.7	Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Spektren	127

Kapitel 1

Einleitung

Die optischen Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln werden durch die Anregung von Plasmonen, den kollektiven Elektronenschwingungen in einem Metall, bestimmt. Damit verbunden ist eine starke Lichtstreuung der Partikel, die zu einem farbigen Eindruck führt. Zur Färbung von Glas wurden daher diese Materialien schon in der Antike verwendet. Aufgrund der Langzeitstabilität bezüglich Farbgebung wird neuerdings sogar darüber nachgedacht, Suspensionen aus solchen Partikeln für Autolacke zu verwenden [85]. Diese farbgebenden Eigenschaften der metallischen Nanopartikel beruhen in erster Näherung auf der bekannten Rayleigh-Streuung, welche ebenso die Färbung des Himmels bei unterschiedlichen Winkeln der Sonne beschreibt. Mit der Anregung von Plasmonen ist des weiteren eine Erhöhung des lokalen elektromagnetischen Feldes in der Nähe solcher Partikel verbunden. Diese lokale Feldverstärkung läßt sich nutzen, um nichtlineare optische Prozesse zu verstärken. Dies ist für Anwendungen von großer Bedeutung, da die Konversionseffizienzen von nichtlinear optischen Prozessen aufgrund der kleinen nichtlinearen Koeffizienten meist sehr gering sind. Daher sind Kombinationen von metallischen Nanopartikeln mit geeigneten nichtlinearen Materialien ein vielversprechender Ansatz, um sehr hohe nichtlineare Signale zu erzeugen. Eine wichtige Anwendung, bei der man sich diesen Effekt bereits zu Nutze macht, ist die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS), die ein hohes Anwendungspotential in der chemischen Analytik besitzt. So konnte gezeigt werden, daß es sogar möglich ist, ein Ramansignal einzelner Moleküle in der Nähe eines Nanopartikels zu messen [62, 75]. Gerade metallische Cluster, die eine selbstähnliche Struktur aufweisen, sind hierfür besonders geeignet [62]. Die Ursache wird in einer hohen lokalen Feldverstärkung dieser Strukturen gesehen, die über einen großen spektralen Bereich auftritt. Hierzu wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl theoretischer Arbeiten veröffentlicht, die eine Lokalisierung von Plasmonen vorhersagen [90]. Die damit verbundenen lokalen Felder sollen insbesondere in der nichtlinearen Ordnung eine extreme Feldstärke annehmen. Sie werden daher auch als “hot spots“ bezeichnet. Genauere experi-

mentelle Untersuchungen der mit der Anregung von hot spots verbundenen nichtlinearen optischen Eigenschaften von selbstähnlichen metallischen Nanostrukturen fehlen jedoch bislang. In dieser Arbeit wird erstmals die zweite Harmonische von Perkulationsfilmen, die eine selbstähnliche Struktur aufweisen, untersucht.

Für das Studium eines Effektes, welcher von der fraktalen Eigenschaft der Partikelanordnung herrührt, sind semikontinuierliche Metallfilme nahe der Perkulationsgrenze sehr gut geeignet. Sie stellen quasi ein Modellsystem dar, das es erlaubt, den Übergangsbereich von einem ungeordneten zu einem fraktalen System zu untersuchen. Im *zweiten Kapitel* dieser Arbeit werden daher die Grundlagen dieser interessanten Nanostrukturen bezüglich ihrer optischen und nichtlinear optischen Eigenschaften vorgestellt. Zu Beginn des Kapitels werden zuerst optische Eigenschaften von einzelnen Partikeln und der Effekt der lokalen Feldverstärkung diskutiert, um die besonderen Eigenschaften von Perkulationsfilmen diesen gegenüber zu verdeutlichen. Im letzten Teil des Kapitels werden die Grundlagen der lokalisierten Plasmonen an Perkulationsfilmen erläutert. Im *dritten Kapitel* wird eine kurze Einführung in die Grundlagen der nichtlinearen Optik gegeben. Hier wird die Erzeugung der zweiten Harmonischen genauer betrachtet, die in dieser Arbeit von besonderem Interesse ist. Dabei wird insbesondere auf die Besonderheit der Erzeugung der zweiten Harmonischen an zentralsymmetrischen Materialien, wie etwa Metallen und Glas, eingegangen. Bei diesen Materialien ist die zweite Harmonische nur an der Grenzfläche erlaubt; sie ist somit äußerst sensitiv gegenüber Veränderungen an einer Oberfläche. Die theoretischen Grundlagen der verstärkten nichtlinearen Streuung an einem Perkulationsfilm werden erläutert. Ein erst unlängst gefundener Effekt ist die Weißlichterzeugung an Perkulationsfilmen, welche bei ungewöhnlich niedrigen Anregungsenergien auftritt. Die Grundlagen zum Verständnis der Untersuchungen hierzu werden im letzten Teil des Kapitels erläutert. In *Kapitel 4* werden die Proben und experimentellen Techniken vorgestellt. Die teilweise selbst hergestellten Perkulationsfilme werden sowohl bezüglich Präparation als auch Charakterisierung diskutiert. Der Aufbau zur winkelaufgelösten Messung der zweiten Harmonischen wird beschrieben. Für ortsaufgelöste nichtlineare Untersuchungen der stark lokalisierten Plasmonen an Perkulationsfilmen ist eine Auflösung unterhalb der Beugungsbegrenzung notwendig. Um dies zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit ein neues Konzept eines Rasternahfeldmikroskops verwirklicht, welches zur Erzeugung der zweiten Harmonischen geeignet ist. Die Einzelheiten des Aufbaus werden hier vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden die Aufbauten zur spektralen und zeitlichen Untersuchung der Weißlichtgeneration an Perkulationsfilmen erläutert. In *Kapitel 5* werden erstmalige experimentelle Untersuchungen der verstärkten nichtlinearen Streuung an Perkulationsfilmen vorgestellt. Hierzu wird das gemessene lineare Streusignal eines Perkulationsfilms mit dem der zweiten Harmonischen verglichen. Sowohl qualitativ als auch quantitativ werden die

Ergebnisse mit der Theorie der perkulationsverstärkten nichtlinearen Streuung [engl. percolation enhanced nonlinear scattering (PENS)] verglichen. Im *sechsten Kapitel* werden erstmalige systematische Untersuchungen zur Erzeugung von Weißlicht an Perkulationsfilmen vorgestellt. Es werden sowohl spektral- als auch zeitaufgelöste Messungen vorgestellt. Hierbei wird das Aufheizen des freien Elektronengases als mögliche Ursache für diesen Effekt diskutiert.

Kapitel 2

Plasmonische Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden die durch Plasmonen bestimmten linearen optischen Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen diskutiert, die für das Verständnis der folgenden Kapitel notwendig sind. Zu Beginn wird am einfachen Fall von sphärischen Nanopartikeln die Physik der Partikelplasmonen erläutert. Das Plasmon bewirkt eine Verstärkung des lokalen Feldes. Dieser Effekt wird insbesondere bezüglich der Abhängigkeit des Plasmons von der Geometrie der Nanopartikel erörtert. Bei dicht nebeneinander liegenden Partikeln treten interessante Kopplungseffekte auf, die an selbstähnlich angeordneten Nanopartikeln zu einer Lokalisierung der Plasmonen führen. Die damit verbundenen lokalen Felder bezeichnet man wegen ihrer großen Stärke auch als “hot spots“. Dies wird im letzten Teil des Kapitels diskutiert. Speziell wird hierbei auf die linear optischen Eigenschaften von semikontinuierlichen Metallfilmen nahe der Perkolationsgrenze eingegangen, die eine selbstähnliche Struktur aufweisen und für diese Arbeit von besonderem Interesse sind. Die Theorie von V. Shalaev [90], die eine Lokalisierung von Plasmonen an solchen Metallstrukturen vorhersagt, wird in ihren für diese Arbeit wesentlichen Aussagen diskutiert.

Die quasifreien Elektronen bestimmen die meisten elektrischen und optischen Eigenschaften eines Metalls. Metalle haben teilweise aufgefüllte Leitungsbänder. Dadurch ist es möglich, daß die Elektronen innerhalb eines Bandes in freie Zustände angeregt werden können. Cluster oder Partikel mit einer Größe von ca. 4nm bestehen aus mehr als 500 Atomen. Bei einer derartigen Größe lassen sich quantenmechanische Effekte in den optischen Spektren noch nicht erkennen. Für wesentlich kleinere Partikel vermutet man, wie im Fall von Halbleiternanokristallen, ein diskretes Aufspalten der Energieniveaus. Allerdings gibt es experimentell nur für Clustergrößen unterhalb von ca. 10 Atomen [69] eindeutige Hinweise darauf. Für solche Partikel ist eine vollständig quantenmechanische Behandlung zur Berechnung der optischen Eigenschaften notwendig.

Zur theoretischen Beschreibung der linearen optischen Eigenschaften von einzelnen größeren metallischen Nanopartikeln hat sich bislang die klassische Elektrodynamik und die Drude-Sommerfeld Theorie als sehr erfolgreich erwiesen. Im Folgenden wird daher kurz das Modell von Drude und Sommerfeld für Metalle erläutert.

2.1 Dielektrische Eigenschaften von Metallen

Durch die Kenntnis der dielektrischen Funktion sind die linearen optischen Eigenschaften des Volumenmaterials bestimmt. In dem klassischen Modell von Drude und Sommerfeld zur Berechnung der dielektrischen Funktion werden die Elektronen als quasifrei angenommen. Das bedeutet, wirkt ein äußeres Wechselfeld $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ auf ein Elektron der Masse m_e ein, wird ihm eine Bewegung in Richtung des äußeren Feldes aufgezwungen:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1)$$

mit der Elektronenmasse m_e und einer phänomenologischen Dämpfungskonstante Γ . Die Lösung dieser Gleichung führt zu einem Dipolmoment $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$ aufgrund der Auslenkung eines einzelnen Elektrons. Man kann zur Berechnung der makroskopischen Polarisation einfach die Anzahl der Elektronen mit dem Dipolmoment für ein einzelnes Elektron multiplizieren: $\mathbf{P} = n\mathbf{p}$. Mit anderen Worten bedeutet das, daß die Elektronen sehr stark miteinander gekoppelt sind und sich daher im Wechselfeld kohärent in Phase zueinander bewegen. Die dielektrische Funktion erhält man dann aus dem für die Polarisation bekannten Zusammenhang $\epsilon = 1 + P/(\epsilon_0 E)$ und somit:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.2)$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_p = (ne^2/\epsilon_0 m_e)^{1/2}$ und der Dämpfungskonstante Γ . Im Falle einer geringen Dämpfung $\omega \gg \Gamma$ vereinfacht sich der Real- und Imaginärteil von $\epsilon(\omega)$ zu:

$$\epsilon'(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon''(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma. \quad (2.3)$$

In Abb. 2.3 sind gemessene Daten der dielektrischen Funktion von Gold nach Palik [79] im Vergleich zum Drude-Sommerfeld-Modell gezeigt. Zur Berechnung der theoretischen Kurven wurden die Werte $\Gamma = 67 meV$, $\omega_p = 9,1 eV$ verwendet.

Beginnend bei etwa 1,8eV läßt sich eine deutliche Abweichung der gemessenen Daten von den theoretischen Werten sowohl für den Real- als auch den Imaginärteil erkennen.

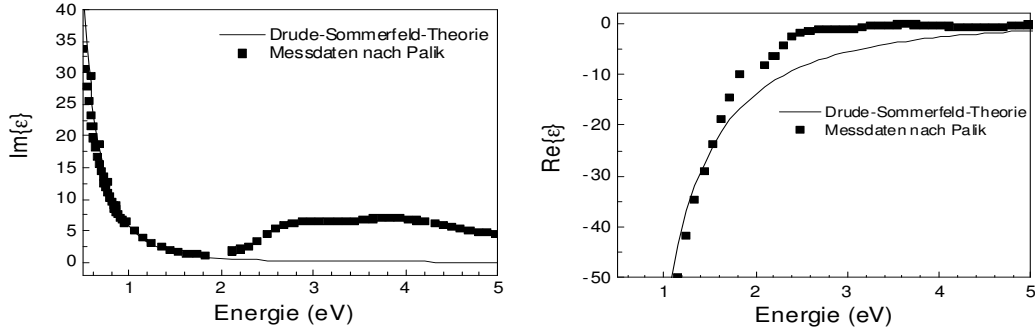


Abbildung 2.1: Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante von Gold nach den experimentellen Daten von Palik (schwarze Quadrate). Die durchgezogene Linie zeigt die Ergebnisse des Drude-Sommerfeld-Modells, wie es durch Gl. 2.3 gegeben ist.

Diese Abweichung hat ihre Ursache darin, daß die Leitungselektronen der Edelmetalle wegen der Abweichung der realen Bandstruktur von einer Parabelform und insbesondere wegen ihrer Wechselwirkung mit den d-Elektronen nicht wirklich frei sind. Zur Berücksichtigung dieses Anteils wurde die dielektrische Funktion durch Hinzunahme einer Interband-Suszeptibilität zu der Intraband-Suszeptibilität der Leitungselektronen erweitert [107]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{intra}(\omega) + \chi_{inter}(\omega). \quad (2.4)$$

Aufgrund der hohen Abschirmung kann das elektromagnetische Feld nur geringfügig in ein Metall eindringen. Diesen Effekt bezeichnet man als Skin-Effekt. Die *Skintiefe* gibt an, bei welcher Dicke das elektrische Feld auf $1/e$ abgefallen ist. Sie läßt sich berechnen mittels:

$$\delta = \frac{c}{\omega k} = \frac{\lambda}{2\pi k} \quad (2.5)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten $k = \sqrt{1/2(\epsilon_1 + |\epsilon|)}$, wobei ϵ_1 der Realteil der dielektrischen Funktion ist. Die Skintiefe für Gold beträgt im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von ca. 470nm annähernd 50nm und für Silber 120nm. Somit können Edelmetall-Nanopartikel, für deren Durchmesser $d < \delta$ gilt, von einer eingestrahnten Lichtwelle wie Dielektrika durchdrungen werden. Das Feld, welches das Partikel durchdringt, ist daher umso homogener, je kleiner das Nanopartikel ist.

2.2 Plasmonen an einzelnen metallischen Nanopartikeln

Sphärische Nanopartikel mit einer Größe wesentlich kleiner als die der einfallenden elektromagnetischen Welle zeigen leuchtende Farben. Diese Farberscheinungen sind auf kollektive elektronische Anregungen, sogenannte Plasmonen, zurückzuführen. Dabei werden die Leitungselektronen, wie in Abb. 2.2 verdeutlicht, von einer einwirkenden elektromagnetischen Welle aus ihrer Gleichgewichtslage getrieben, wobei nicht kompensierte Oberflächenladungen entstehen. Diese Ladungen bewirken nun eine lineare Rückstellkraft. Quantenmechanisch betrachtet werden die Plasmaschwingungen der Leitungselektronen als bosonisches Quasiteilchen beschrieben. Zur Beschreibung der Plasmonen von Edelmetall-Nanopartikeln hat sich jedoch die klassische Elektrodynamik als sehr wirkungsvoll erwiesen. Die allgemeine Theorie hierzu wurde von G. Mie bereits 1908 hergeleitet [72]. Sie beschreibt die Wechselwirkung von Licht mit sphärischen Partikeln und führt zur Berechnung von Extinktions-, Streu- und Absorptionsquerschnitten.

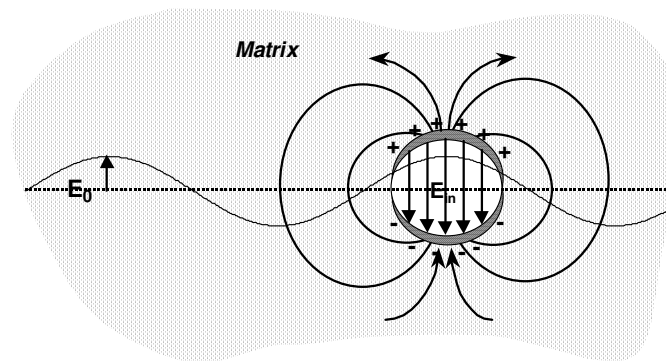


Abbildung 2.2: Die Skizze verdeutlicht die Anregung von Plasmonen in einem metallischen Nanopartikel bei Einfall einer Lichtwelle, deren Wellenlänge wesentlich größer ist als das Partikel selbst.

Im Folgenden soll auf die allgemeine Mie-Theorie nicht genauer eingegangen werden, da für diese Arbeit lediglich ihre sogenannte quasistatische Näherung von Interesse ist. Diese läßt sich anwenden, falls der Durchmesser der Partikel wesentlich kleiner als die eingestrahelte Wellenlänge ist: $d \ll \lambda$. Wegen der im Vergleich zum Partikeldurchmesser großen Skintiefe kann die das Partikel durchdringende Welle dann als annähernd homogen betrachtet werden. Das bedeutet wiederum, daß Retardierungseffekte vernachlässigt werden können. In diesem Fall reduziert sich das Problem auf ein rein elektrostatisches. Für das innere Feld des Partikels, oftmals auch als lokales Feld bezeichnet, ergibt sich folgende Lösung [76]:

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \mathbf{E}_0 \quad (2.6)$$

mit den Dielektrizitätskonstanten des Metalls ϵ_m und des umgebenden Dielektrikums ϵ_d . Das innere Feld \mathbf{E}_{in} verläuft also parallel zum eingestrahnten Feld \mathbf{E}_0 (Abb. 2.2) und erfährt genau dann eine Verstärkung gegenüber \mathbf{E}_0 , wenn der Nenner gegen Null strebt. Dies ist der Fall, wenn gilt: $\epsilon_m = -2\epsilon_d$, d. h. diese Bedingung ist im sichtbaren Spektralbereich für Metalle erfüllt, deren Realteil der Dielektrizitätskonstante negativ ist. Der Imaginärteil von ϵ_m verhindert dabei das Anwachsen der Resonanz ins Unendliche. Das äußere Feld ergibt sich aus der Überlagerung des eingestrahnten Feldes mit einem Dipolfeld, welches seinen Ursprung im Mittelpunkt des Partikels hat [76]:

$$\mathbf{E}_{\text{a}} = \mathbf{E}_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{r^3}. \quad (2.7)$$

Die elektrostatische Lösung für das äußere und innere Feld muß nun lediglich mit $e^{-i\omega t}$ multipliziert werden, um die zeitabhängige Lösung zu erhalten.

Die mikroskopische Polarisierbarkeit α des Partikels ist hierbei eine wichtige Größe, da sie die experimentell zugänglichen Extinktions- bzw. Streuquerschnitte durch $\sigma_{\text{ext}} = k\text{Im}(\alpha)$, $\sigma_{\text{sca}} = (k^4/6\pi)|\alpha|^2$ bestimmt. Sie ergibt sich zu:

$$\alpha = R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \quad (2.8)$$

mit R als dem Radius des Partikels. Wie im Falle des inneren Feldes kommt es zur Resonanz, falls die Bedingung $\epsilon_m = -2\epsilon_d$ erfüllt ist.

2.3 Lokale Feldverstärkung von Edelmetall-Nanopartikeln

Ein wichtiger Aspekt des angeregten Plasmons ist, daß das elektromagnetische Feld in der Nähe der Partikel wesentlich größer sein kann als in Bereichen, in denen keine Partikel zu finden sind. Diesen Effekt bezeichnet man als *lokale Feldverstärkung*. Es wird angenommen, daß dieser Prozeß hauptverantwortlich beispielsweise für den Effekt der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) ist. Hierbei geht man davon aus, daß sich die Ramanaktiven Moleküle in der Nähe von Edelmetall-Nanopartikeln befinden. Es wird meist angenommen, daß das lokale Feld, welches diese Moleküle spüren, durch das Dipolfeld in Gl. (2.7) gegeben ist. Aufgrund des bekannten Zusammenhangs zwischen Dipolmoment und Polarisierbarkeit $p = \alpha\mathbf{E}_0$ wird die Stärke des lokalen Feldes meist annähernd angegeben zu [90]:

$$E_l \sim \frac{p}{R^3} = \frac{\alpha E_0}{R^3}. \quad (2.9)$$

Damit läßt sich die lokale Feldverstärkung an der Oberfläche eines sphärischen Partikels mit dem Radius R berechnen. In der Literatur findet sich zur Berechnung der lokalen Feldverstärkung auch die Verwendung des inneren Feldes, wie es in Gl. (2.6) angegeben ist [63]. Dies scheint jedoch für den für Anwendungen interessanteren Fall der Verstärkung an der Oberfläche der Partikel weniger geeignet zu sein. Daher soll im Folgenden Gl. (2.9) zur Berechnung der lokalen Feldverstärkung verwendet werden. Im folgenden Kapitel werden nun sowohl die lokalen Feldverstärkungen für verschiedene Formen von Partikeln als auch Metalle innerhalb der quasistatischen Näherung diskutiert.

Lokale Feldverstärkung sphäroidaler Nanopartikel

Bleibt man im Bereich kleiner Partikel, in dem die quasistatische Näherung gültig ist, so bleibt mit gewissen Einschränkungen die Möglichkeit, eine prolate oder oblate sphäroidale Form der Partikel zu erzeugen. Bezeichnet man die Achsen des Sphäroiden mit a , b , c , so ergibt sich für einen prolaten Sphäroid $a > b = c$ und für einen oblaten $a < b = c$. Als allgemeingültiges Resultat für die mikroskopische Polarisierbarkeit findet man [63]:

$$\alpha_i = \frac{V}{4\pi} \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_d + L_i(\epsilon_m - \epsilon_d)} \quad (2.10)$$

für die Achsen $i=a, b, c$ des Partikels mit Volumen V . L_i ist der sogenannte geometrische Depolarisierungsfaktor, der nur für jeweils zwei Achsen unabhängig ist und für den die Summenregel $\sum L_i = 1$ gilt. Für sphärische Partikel beträgt $L_i = 1/3$, womit man aus Gl. (2.10) wieder Gl. (2.8) erhält. Für einen prolaten bzw. oblaten Sphäroiden lassen sich folgende Näherungen für L_a, L_b finden [90]:

$$L_a \approx (A)^{-2} [\ln(\sqrt{2}A) - 1], \quad L_b \approx (\pi/4)/A. \quad (2.11)$$

Bei prolaten Partikeln ist das Achsenverhältnis durch $A=a/b$ und bei oblaten durch $A=b/a$ gegeben. Im Bereich der quasistatischen Näherung, um den es hier gehen soll, gibt es durch die maximale Größe von ca. 50nm eines Partikels gewisse Einschränkungen für ein realistisches Achsenverhältnis. Sicherlich werden z. B. prolate Ellipsoide mit einem Achsenverhältnis von 50, also $a=50\text{nm}$ und $b=1\text{nm}$, wenn überhaupt nur noch schwer herzustellen sein. Für realistische Achsenverhältnisse ($A=3..30$) läßt sich der Depolarisierungsfaktor abschätzen zu $L_a \sim 1/A^2$. Dieser ist bei gegebenem Achsenverhältnis im Vergleich zu demjenigen von oblaten Partikeln $L_b \sim 1/A$ (Gl. (2.11)) um den Faktor $1/A$ kleiner, wobei A immer größer 1 ist.

Im Folgenden soll genauer die mit dem Anregen des Plasmons verbundene lokale Feldverstärkung betrachtet werden. Die größte Feldverstärkung findet sich bei der Plasmonenresonanz. Daraus ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante bei der Resonanzfrequenz:

$$\epsilon'(\omega_r) = \epsilon_d \left(1 - \frac{1}{L_i}\right) \quad (2.12)$$

und unter Verwendung des Drude-Modells (Gl. (2.3)) läßt sich die Resonanzwellenlänge, falls $\omega_r \ll \Gamma$ ist, bestimmen zu:

$$\lambda_r = \lambda_p \sqrt{1/L_i + \epsilon_b - 1}. \quad (2.13)$$

wobei ϵ_b den Anteil der Interbandabsorption der Dielektrizitätskonstante angibt. In Abb. 2.3 ist die Wellenlänge λ_r bei der Plasmonenresonanz in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis sowohl für prolate als auch oblate Partikel gezeigt, wie sie sich aus Gl. (2.13) ergibt, wobei die entsprechenden Depolarisierungsfaktoren für prolate und oblate Ellipsoide aus Gl. (2.11) verwendet wurden. Für beide Partikelformen ergibt sich mit anwachsendem Achsenverhältnis eine starke Verschiebung der Plasmonenresonanz ins Infrarote, die im Fall von nadelförmigen Gold-Partikeln ($A=50\text{nm}/1\text{nm}$) bis zu einer Wellenlänge von $4\mu\text{m}$ betragen kann. Die Verschiebung nimmt dabei annähernd linear mit dem Achsenverhältnis zu. Dies läßt sich einfach verstehen, wenn für L_a wie oben die Näherung $L_a \sim A^{-2}$ verwendet wird. Setzt man dies in Gl. (2.13) ein, so ergibt sich annähernd $\lambda_r \approx \lambda_p A$.

Im Fall der oblaten Sphäroide ergibt sich mit Hilfe von Gl. (2.11) und Gl. (2.13) für $\lambda_r \approx \lambda_p \sqrt{(4/\pi)A}$ annähernd eine Wurzelfunktion und somit im Vergleich zu prolatischen Partikeln eine wesentlich schwächere Rotverschiebung. Die lokale Feldverstärkung E_l/E_0 an der Oberfläche eines sphärischen Partikels kann, wie bereits gezeigt, durch Gl. (2.9) bestimmt werden. Die Verallgemeinerung von Gl. (2.9), die auch die Berechnung der lokalen Feldverstärkung, welche an den Spitzen bzw. Rändern eines sphäroidalen Partikels auftritt, berücksichtigt, ergibt sich zu [90]:

$$\frac{E_l}{E_0} \sim Q \sim (4\pi/V)\alpha(\lambda_r), \quad (2.14)$$

wobei $\alpha(\lambda_r)$ die mikroskopische Polarisierbarkeit bei der Resonanzwellenlänge und Q der Qualitätsfaktor der Plasmonenresonanz ist. Mit Hilfe von Gl. (2.8) und den Drude-Formeln in Gl. (2.3) läßt sich der Qualitätsfaktor abschätzen durch

$$Q \sim \frac{|\epsilon'_r|}{L_i \epsilon''_m} = \frac{1}{3L_i(1/L_i + \epsilon_b - 1)^{1/2}} \frac{\lambda_r}{\lambda_p}. \quad (2.15)$$

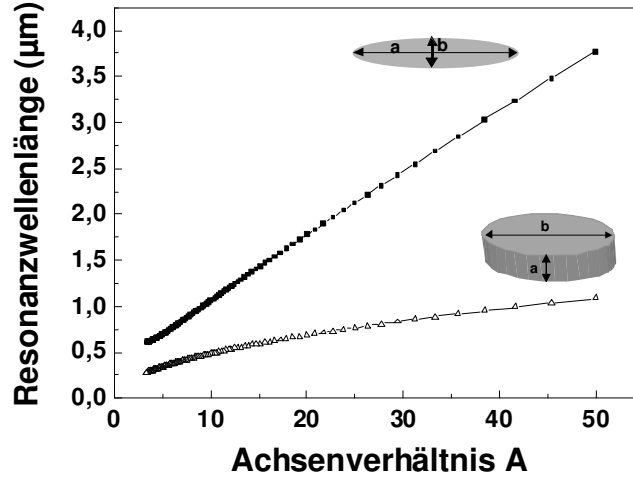


Abbildung 2.3: Theoretische Berechnung der Resonanzwellenlänge von sphäroidalen Partikeln in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis A . Bei prolaten Partikeln ist $A=a/b$ und bei oblaten $A=b/a$.

mit dem Realteil der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r = \epsilon(\lambda_r)$ und den Wellenlängen $\lambda_r = c/\Gamma$, $\lambda_p = c/\omega_p$. In Abb. 2.4 sind die berechneten Qualitätsfaktoren für prolate und oblate Sphäroide für Gold- und für Silberpartikel gezeigt. Dabei wurde die Abhängigkeit des Depolarisierungsfaktors vom Achsenverhältnis aus Gl. (2.11) verwendet. Für Gold wurde hierbei $\lambda_r = 20,6\mu m$, $\lambda_p = 0,14\mu m$ verwendet und für Silber $\lambda_r = 62\mu m$, $\lambda_p = 0,13\mu m$ ($\epsilon_b = 7$ wurde für Gold und Silber angenommen). Ausgehend von einer minimalen Verstärkung (Gold $Q \sim 20$, Silber ~ 55) für ein sphärisches Partikel steigt der Qualitätsfaktor und damit die lokale Feldverstärkung sowohl für prolate als auch für oblate Sphäroide mit zunehmendem Achsenverhältnis an. Er nimmt jedoch für oblate Sphäroide wesentlich schwächer zu als für prolate. Somit erreichen die zigarrenförmigen Partikel auch die höchsten Verstärkungswerte, die bis zu drei Größenordnungen betragen können.

Die berechneten Verstärkungswerte stellen quasi einen oberen Grenzwert dar, da größere Partikel aufgrund von Retardierungseffekten stark an Dephasierungszeit und damit an Feldverstärkung einbüßen. Bei Partikeln, deren Größe unterhalb von 5nm liegt, tritt verstärkt Elektronenstreuung an der Oberfläche auf, was ebenfalls zu erhöhter Dämpfung führt. Die Dämpfung des Plasmons von Edelmetall-Nanopartikeln ist ein breites Feld aktueller Forschung [63], dessen Ursachen noch nicht gänzlich geklärt sind. Dies soll hier nicht weiter diskutiert werden, um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen.

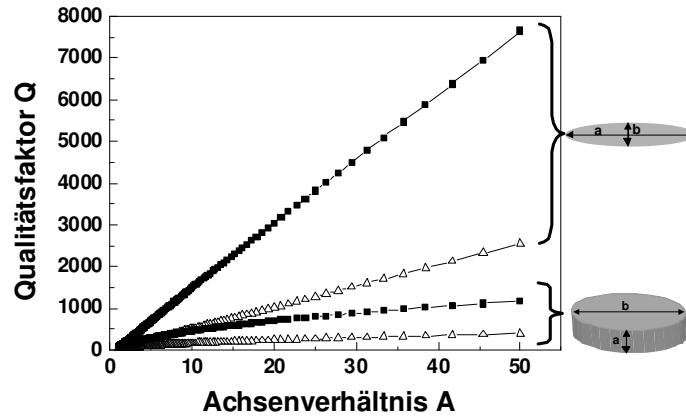


Abbildung 2.4: Theoretische Berechnungen des Qualitätsfaktors für sphäroide Nanopartikel in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis

2.4 Lokalisierte Plasmonen an selbstähnlichen metallischen Nanostrukturen

Die im letzten Kapitel diskutierten Nanopartikel können zwar bei geeignetem Achsenverhältnis hohe lokale Feldverstärkungen erzeugen, sie haben für Anwendungen jedoch den Nachteil, daß diese nur bei einer spezifischen Frequenz auftritt. Gerade für spektroskopische Anwendungen ist jedoch eine hohe Verstärkung über einen breiten spektralen Bereich erwünscht. Diesen Nachteil haben selbstähnliche Nanostrukturen nicht.

Wie jüngste theoretische und experimentelle Arbeiten zeigen, können an selbstähnlichen oder fraktalen Anordnungen von Nanopartikeln Plasmonen angeregt werden, deren Auftreten stark von der lokalen Struktur abhängig ist. Sie werden daher auch als *lokalisierte Plasmonen* bezeichnet. Die lokalisierten Plasmonen führen zu extrem verstärkten lokalen Feldern, welche auf wenige Nanometer konzentriert sind, den sogenannten “hot spots“. Diese können nun im sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich angeregt werden. Selbstähnliche metallische Nanostrukturen sind nicht nur wegen des hohen Anwendungspotentials, sondern auch aufgrund ihrer außergewöhnlichen optischen und insbesondere nichtlinear optischen Eigenschaften von grundlegendem Interesse. Die linearen optischen Eigenschaften sollen in diesem Kapitel genauer beleuchtet werden.

Um die Abgrenzung selbstähnlicher Strukturen von zufälligen Verteilungen von Nanopartikeln zu verdeutlichen, wird das Konzept der effektiven Mediumtheorien erläutert. Diese beschreiben erfolgreich die elektrischen und optischen Eigenschaften von Nanopartikel-Filmen mit geringen Überdeckungsgraden, wobei der Überdeckungsgrad angibt, welcher

Anteil von der Gesamtfläche mit Partikeln überdeckt ist.

Als reale selbstähnliche Struktur werden die in dieser Arbeit verwendeten semikontinuierlichen Metallfilme nahe der Perkolationsgrenze oder kurz Perkulationsfilme vorgestellt. Es wird daher der Begriff der *Perkolation* genauer erläutert. Perkulationsfilme stellen die Grenze zwischen einem leitenden und einem nichtleitenden Material dar. An diesem Phasenübergang zeigen sich außergewöhnliche elektrische und dielektrische Eigenschaften. Die optischen Spektren von Perkulationsfilmen weisen im Vergleich zu Einzelplasmonenspektren keine eindeutigen Resonanzen mehr auf. Die effektiven Mediumtheorien zeigen sich als ungeeignet, die optischen Spektren von Perkulationsfilmen zu beschreiben. Sowohl Kopplungseffekte der Partikel als auch die selbstähnliche Struktur werden hierbei nicht berücksichtigt. Die von D. Bergmann [11] entwickelte Skalierungstheorie hat sich zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Perkulationsfilmen als bislang am erfolgreichsten herausgestellt. Ihre wesentlichen Ergebnisse werden daher in Kapitel 2.4.2.4 diskutiert.

Die Erweiterung dieser Theorie insbesondere zur Beschreibung nichtlinear optischer Eigenschaften wurde von V. Shalaev [90] entwickelt. Es konnte dabei erstmals eine zweidimensionale Berechnung der Verteilung der lokalisierten Felder durchgeführt werden. Die Theorie wird in den für diese Arbeit wesentlichen Ergebnissen diskutiert. Die experimentelle Überprüfung der berechneten Feldverteilungen wird dann im letzten Teil des Kapitels erläutert.

2.4.1 Effektive Medium-Theorien: *Viele Partikel*

Die optischen Eigenschaften einzelner Partikel sind von grundlegendem Interesse. Für technische Anwendungen jedoch sind meist Systeme aus sehr vielen Nanopartikeln von besonderer Bedeutung. Für Partikelsysteme, deren Überdeckungsgrad sehr klein ist, lassen sich die optischen Eigenschaften sehr gut mit Hilfe der mittleren Feldtheorie beschreiben. Dabei wird das inhomogene Kompositmaterial, bestehend aus dielektrischer Matrix und Metallnanopartikeln, als ein homogenes Medium mit einem effektiven Brechungsindex betrachtet. Das effektive Feld, welches ein Partikel “spürt“, wird hierbei nach dem auf A. K. Lorentz (1853-1928, Nobelpreis 1902) zurückgehenden Modell berechnet.

Wie in Abb. 2.5 skizziert, wird hierbei eine gedachte Kugel (Lorentzsphäre) um das Partikel gebildet, von welchem man das effektive (lokale) Feld bestimmen möchte. Für den Radius der Kugel gibt es keine genaue Definition. Allgemein wird angenommen, daß er wesentlich kleiner als die Wellenlänge ist. Alle anderen Partikel, die außerhalb dieser Kugel liegen, tragen nicht mehr zum lokalen Feld \mathbf{E}_{loc} des sich im Zentrum befindenden Partikels bei. An der Oberfläche dieser Kugel entstehen nun durch das einfallende oszillierende Feld

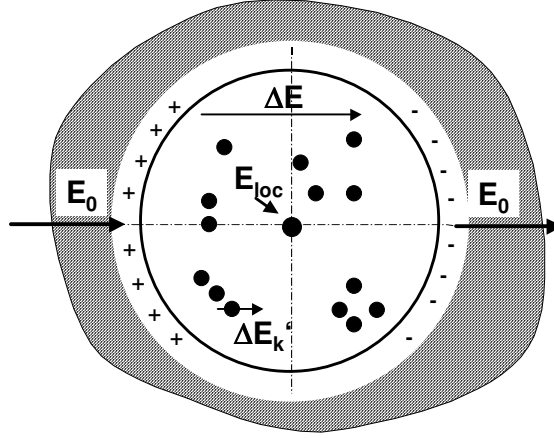


Abbildung 2.5: Skizze zur Verdeutlichung der Berechnung des lokalen Feldes in einem Metall/Dielektrikum Komposit mit kleinem Füllfaktor

\mathbf{E}_0 Oberflächenladungen, die wiederum ein Feld $\Delta\mathbf{E}$ erzeugen, welches zum lokalen Feld beiträgt. Des weiteren addiert sich der Anteil des Feldes $\Delta\mathbf{E}'$, welcher auf die Polarisation der einzelnen Partikel $\Delta\mathbf{E}'_k$ innerhalb der Sphäre zurückzuführen ist. Somit ergibt sich das lokale Feld zu:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \Delta\mathbf{E} + \Delta\mathbf{E}'. \quad (2.16)$$

Sowohl für ein kubisches Gitter als auch für eine rein zufällige Anordnung der Partikel interferiert der Feldanteil der Partikel im Zentrum der Kugel zu Null. Somit gilt in diesem Fall $\Delta\mathbf{E}' = 0$, wie es in der Theorie von Garnett und Bruggemann [63] zur Bestimmung der optischen Eigenschaften angenommen wird.

Für den einfachen Fall einer Lorentzkugel ist $\Delta\mathbf{E} = \mathbf{P}/3\epsilon_d$. Die Polarisation der Kugel wird nun mit einer effektiven Dielektrizitätskonstanten beschrieben, die die dielektrischen Eigenschaften der gesamten Kugel beschreibt [63]:

$$\mathbf{P} = p\alpha\mathbf{E}_{loc} = (\epsilon_{eff} - \epsilon_d)\mathbf{E}_0, \quad (2.17)$$

wobei p hier den Füllfaktor und α die Polarisierbarkeit der Metallpartikel angibt. Unter der Verwendung von α aus Gl. (2.8) und der Gl. (2.16), (2.17) erhält man das erstmals von Maxwell und Garnett berechnete Ergebnis für die effektive Dielektrizitätskonstante [45]:

$$\epsilon_{eff} \approx 1 + p \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \quad (2.18)$$

Die Resonanzbedingung des Einzelpartikels $\epsilon_m = -2\epsilon_d$ bleibt somit für das effektive Medium erhalten. Kopplungseffekte, die die Plasmonresonanz zu anderen Wellenlängen schieben könnten, bleiben unberücksichtigt. Für semikontinuierliche Metallfilme mit einem größeren Überdeckungsgrad ($p > 0,1$) gibt es eine von Bruggemann eingeführte symmetrische Erweiterung der Maxwell-Garnett-Theorie, die nun auch die Polarisierbarkeit des Dielektrikums berücksichtigt. Bruggemann erhielt dabei folgenden Ausdruck für die effektive Dielektrizitätskonstante [26]:

$$\epsilon_{eff} = \frac{1 - p + p \frac{1}{\epsilon_d} \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}}}{1 - p - 2p \frac{1}{\epsilon_d} \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}}}. \quad (2.19)$$

Dieses Ergebnis der effektiven dielektrischen Konstanten zeigt einen wesentlich komplizierteren Ausdruck im Nenner als im Fall der Maxwell-Garnett-Gleichung (2.18), in dem keine einfache Resonanzbedingung mehr zu finden ist. Die mit Gl.(2.19) berechneten Absorptionsspektren zeigen im Fall größerer Überdeckungsgrade starke Abweichungen von denen der Maxwell-Garnett Gleichung (2.18). Sie zeigen, ausgehend von einem Einzelpartikel-Plasmonen-Maximum, breitere Strukturen, die mit zunehmendem Überdeckungsgrad umso ausgeprägter werden [11].

Mit der aus Gl. (2.19) berechneten effektiven dielektrischen Funktion konnten die experimentellen Daten von semikontinuierlichen Metallfilmen wesentlich besser angenähert werden. Allerdings konnte auch mit der Bruggemann-Theorie nicht die außergewöhnlich hohe Absorption für Filme, deren Überdeckungsgrad um 0,5 liegt, erklärt werden [110]. Transmissionsspektren im Infraroten ($\lambda > 2.5\mu\text{m}$) konnten ebenfalls nicht befriedigend angenähert werden [109]. Im Folgenden wird genauer diskutiert, wie semikontinuierliche Metallfilme mit einem Überdeckungsgrad von $p \approx 0,5$ beschaffen sind und welche theoretischen Modelle besser geeignet sind, die optischen Eigenschaften dieser Filme zu beschreiben.

2.4.2 Semikontinuierliche Metallfilme nahe der Perkolationsgrenze

Wird ein Metall auf ein Substrat thermisch aufgedampft, so bilden sich in der Anfangsphase isolierte Nanopartikel mit einer annähernd sphärischen Form. Setzt man den Aufdampfvorgang fort, so werden die Partikel immer dichter und es kommt zum Verschmelzen (engl. coalescence) einzelner Cluster zu größeren Clustern, deren Größe zwischen ca. 5 und 50nm beträgt und die unterschiedliche Formen besitzen [90]. Genauer wird dies in Kap. 4.1 noch erläutert. Bei einem Überdeckungsgrad p von annähernd 0,5 ergibt sich eine leitfähige Verbindung von einer Seite der Probe zur anderen. Diese Grenze bezeichnet man

als Perkolationsschwelle, bei der ungewöhnliche elektronische und optische Eigenschaften auftreten.

2.4.2.1 Was bedeutet “Perkolation“ ?

In der Perkolationstheorie [98] wird im einfachsten Fall das Substrat als diskretes quadratisches Gitter betrachtet. Man unterscheidet nun zwei gleichwertige Definitionen eines Clusters auf diesem Gitter. Die leichter verständliche ist diejenige der Stellenperkolation (engl. site percolation), bei der einige der Quadrate wie in Abb. 2.6a markiert sind (hier schwarz ausgefüllt) und andere leer bleiben. Ein *Cluster* ist (durch Kreise in Abb. 2.6a markiert) nun eine Gruppe von schwarzen Quadraten, die nächste Nachbarn zueinander sind, d. h. solche, die mit jeweils einer Seite aneinander angrenzen. Nachbarn, die nur an einer Ecke miteinander verbunden sind, bilden dabei keinen Cluster. Die zweite Definition, die auch für die folgende Arbeit von größerer Bedeutung ist, ist die sogenannte Bindungsperkolation (engl. bond percolation). Hierbei stellt man sich jede Stelle des Gitters als besetzt vor. Die Stellen können nun durch eine Bindung mit der Wahrscheinlichkeit p verbunden werden (dicke Striche in Abb. 2.6b) oder die Bindung bleibt offen mit der Wahrscheinlichkeit $(1-p)$ (dünne Striche in Abb. 2.6b). Ein Cluster wird nun, wie durch die Kreise Abb. 2.6b verdeutlicht, als Verknüpfung von geschlossenen Bindungen definiert. Im Fall des semikontinuierlichen Metallfilms werden also die geschlossenen Bindungen durch das Metall gebildet und die offenen Bindungen durch das Dielektrikum. Die Clustergröße kann je nach Definition in Anzahl der Bindungen oder Anzahl der verbundenen Stellen angegeben werden. Aufgrund dieser Zweideutigkeit wird in der Literatur meist die Definition der Stellenperkolation verwendet [98].

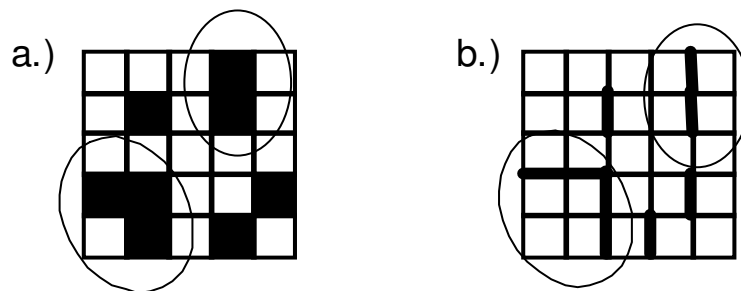


Abbildung 2.6: Skizze zu den zwei verschiedenen möglichen Definitionen eines Clusters in der Perkolationstheorie (siehe Text). **a** Stellenperkolation (site percolation) und **b** Bindungsperkolation (bond percolation)

Die Bildung einer Bindung wird als zufällig angenommen, d. h. die Wahrscheinlichkeit, ob eine Bindung gebildet wird oder nicht, ist unabhängig vom Zustand der Nachbarbin-

dungen. Sei N die Anzahl an möglichen Bindungen, dann sind pN Bindungen geknüpft und $(p-1)N$ bleiben offen. Setzt man ein sehr großes Gitter voraus, so ergibt sich durch numerische Rechnung, daß sich bei $p \approx 0.5$ ein Cluster gebildet hat, der sowohl von rechts nach links als auch von oben nach unten reicht. Der Cluster perkoliert (filtert) quasi durch das System, wie etwa Wasser durch einen Kaffeefilter.

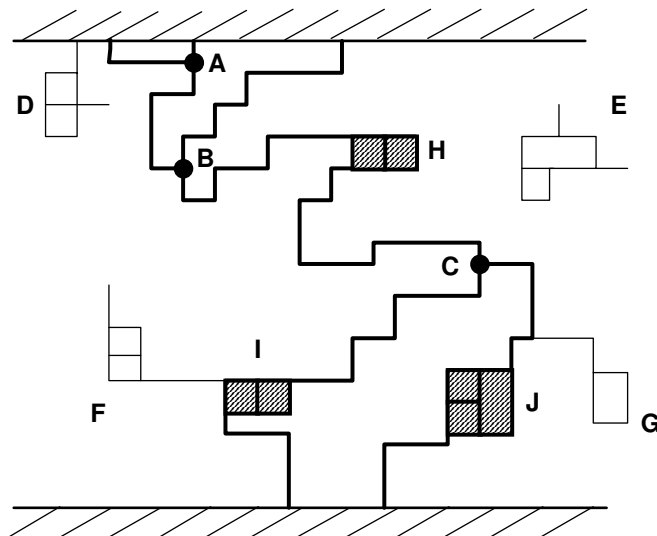


Abbildung 2.7: Netzwerk von geschlossenen und offenen Bindungen an der Perkulationsgrenze nach Stanley und Coniglio. D, E zeigen zwei endliche oder kompakte Cluster. Ein "Riesencluster" perkoliert von einem Kontakt zum anderen. Er besteht aus dem Rückgrat (dicke Linien) welches aus den Bindungen besteht, in welchen die Ladungen fließen können. Die dicken Punkte (A, B, C) sind die Kreuzungspunkte ("nodes") und die umschlossenen Bereiche (H, I, J) die sogenannten blobs. Mit dem Rückgrat sind Cluster (G, F) verbunden, in denen keine Ladungen fließen.

Die numerischen Resultate zeigen, daß der "Riesencluster" an der Perkulationsschwelle eine recht komplizierte Struktur aufweist. Wie in Abb. 2.7 schematisch skizziert, besteht er weniger aus einem eindimensionalen Kanal von besetzten Zuständen, sondern bildet eher ein Netzwerk von Verbindungen mit vielen Haltepunkten und nichtverknüpften Enden. Nach Stanley und Coniglio [97, 11] treffen sich die eindimensionalen Kanäle oder Verbindungen ("links") in den Kreuzungspunkten ("nodes") (A, B, C in Abb. 2.7). Von diesen Kanälen zweigen wiederum Seitenkanäle ab, deren Enden keine Verbindung mehr haben und somit Sackgassen darstellen (G, F in Abb. 2.7). Zuletzt gibt es noch Bereiche der Hauptkanäle, sogenannte "blobs" (H, J, I in Abb. 2.7), die durch mehrere kleinere Verbindungen geschlossen sind. Zusammen bilden Verbindungen, Kreuzungspunkte und "blobs" das Rückgrat des Netzwerks. Die Perkulationskorrelationslänge ξ gibt dabei den mittleren Abstand zwischen zwei benachbarten Knoten an:

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}, \quad (2.20)$$

wobei im zweidimensionalen Fall der kritische Exponent ν exakt $4/3$ ist. Die Perkolationskorrelationslänge divergiert also an der Schwelle zur Perkolation.

2.4.2.2 Selbstähnliche Struktur von Perkolationsfilmen

Semikontinuierliche Metallfilme nahe der Perkolationschwelle weisen eine selbstähnliche oder fraktale Struktur auf. Die fraktale Dimension D eines Objektes der Größe L der Masse M ist nach Mandelbrot allgemein durch

$$M = L^D \quad (2.21)$$

definiert. Das Objekt ist genau dann fraktal oder selbstähnlich, falls D ungleich der euklidischen Dimension des Raums ist, in dem es eingebettet ist. Der Unterschied zu nicht fraktalen Gebilden läßt sich anhand eines einfachen Beispiels verdeutlichen. Werden Partikel, deren Ausdehnung vernachlässigt werden kann, zufällig auf einer Oberfläche der Größe L angeordnet, so ist die Dichte annähernd konstant. In diesem Fall ist D in Gl. (2.21) exakt 2 und daher die Masse bei Halbierung der Seitenlängen gerade $1/4$ der ursprünglichen Masse. Das Gleiche gilt auch für geordnete Objekte mit einer Translationssymmetrie. Im Rahmen des Perkolationsmodells konnte gezeigt werden, daß die Bedingung in Gl. (2.21) für $p \leq p_c$ erfüllt ist [98]. Das bedeutet also, daß die Masse der Cluster mit einer ungeradzahigen Potenz ihrer Größe wächst. Im Fall $p > p_c$ jedoch ist der Film nicht mehr fraktal. Für reale Filme mit $p \leq p_c$ gibt es bislang keine genaue Untersuchung der fraktalen Dimension. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften ist diese Größe jedoch nicht notwendig.

2.4.2.3 Elektronische Eigenschaften

Perkolationsfilme zeigen außergewöhnliche elektronische Eigenschaften, die sich nicht mit effektiven Medium-Theorien erklären lassen. So wurde beispielsweise mit dieser Theorie ein lineares Ansteigen der Leitfähigkeit mit dem Überdeckungsgrad erwartet [11]. Experimentell wurde jedoch erstmals von Last und Thouless [66] ein exponentielles Ansteigen der Leitfähigkeit für reale Perkolationsysteme anhand von Leitfähigkeitsmessungen an perforierten Kohlenstoffpapieren beobachtet [11]. Dies konnte ebenso für semikontinuierliche Metallfilme an der Perkolationschwelle beobachtet werden [44]. In Abb. 2.8 ist die gemessene Leitfähigkeit von einem Perkolationsfilm aus Gold [44] (durchgezogene

Linie) mit der nach der effektiven Mediumtheorie zu erwartenden Leitfähigkeit (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit vom Überdeckungsgrad gezeigt. Der theoretisch vorhergesagte Überdeckungsgrad bei der Perkolationschwelle liegt mit $1/3$ ca. 34% unter dem gemessenen von 0,5.

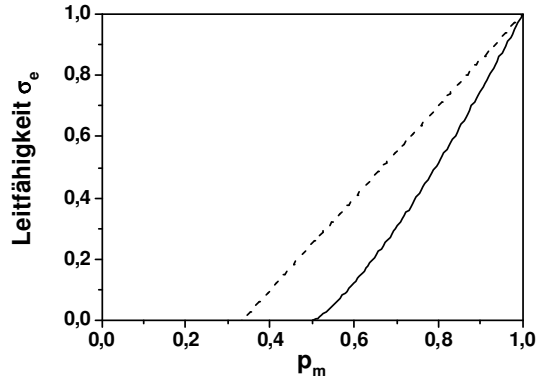


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ vom Überdeckungsgrad p . Die gestrichelte Linie zeigt die Ergebnisse der effektiven Medium-Theorie, und die durchgezogene Linie skizziert den Verlauf der experimentellen Ergebnisse, wie sie für einen semikontinuierlichen Metallfilm gemessen wurden [44].

In der Perkolations-theorie ergibt sich eine mittlere Leitfähigkeit einer Verbindung (link) zu $g_\xi \sim |p - p_c|^\zeta$. In dem Bild von “links“, “nodes“ und “blobs“ (LNB) ergibt sich dann für die Leitfähigkeit des Netzwerks [11]:

$$\sigma_e \cong g_\xi / \xi^{d-2} \sim |p - p_c|^{\zeta + (d-2)\nu}, \quad (2.22)$$

wobei mit $t = \zeta + (d-2)\nu$ $\sigma_e \sim |p - p_c|^t$ ist. Aus numerischen Rechnungen ergibt sich für einen zweidimensionalen Perkolationsfilm ($d=2$) $t = 1,3$ [11]. Experimentell wurde in der Gruppe von Gadenne $t \approx 1,4$ gefunden [44], was recht nahe an dem theoretischen Wert liegt. Interessant hierbei ist, daß der kritische Exponent eine universelle Konstante in der Perkolations-theorie darstellt, die unabhängig von der speziellen Mikrostruktur eines Films ist. Dies konnte durch Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Perkolationsfilmen aus Edelmetallen bestätigt werden [44, 109].

2.4.2.4 Dielektrische Eigenschaften

Semikontinuierliche Metallfilme nahe der Perkolationsgrenze haben ebenso ungewöhnliche dielektrische Eigenschaften. So wurde erstmals ein divergentes Verhalten der Dielektri-

zitätskonstante nahe der Perkolationsgrenze von Grannan et al. [49] beobachtet. An Proben mit verschiedenen hohen Konzentrationen von Edelmetall-Nanopartikeln wurden die Dielektrizitätskonstanten durch Anlegen einer Wechselspannung bei 1kHz über Ohmsche Kontakte gemessen. Zur Probenherstellung wurden zuerst durch thermisches Aufdampfen Edelmetall-Nanocluster mit einer selbstähnlichen Struktur hergestellt. Diese wurden danach unter hohem Druck mit einem Pulver aus KCL bei 100°C zu einer Probe mit definierter Konzentration an Partikeln “zusammengebacken“. Auf diese Weise wurden zwei unabhängige Serien von Proben hergestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 2.9 für beide Probenserien dargestellt. Es zeigt sich ein divergentes Verhalten der Dielektrizitätskonstanten beider Probenserien bei einer relativen Volumenkonzentration von annähernd 0,2.

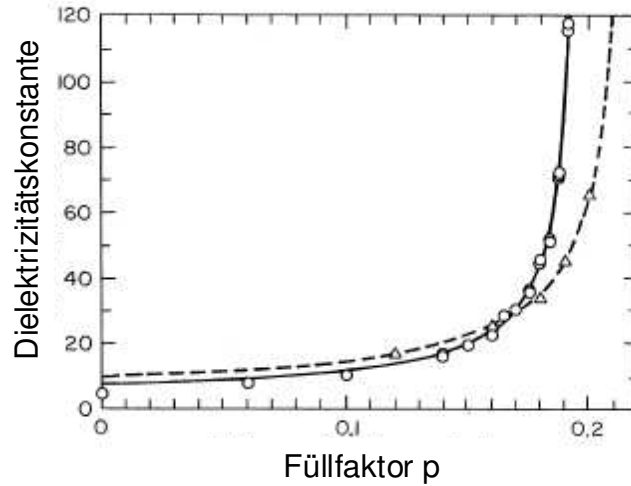


Abbildung 2.9: Gemessene Dielektrizitätskonstante bei einer Frequenz von 1kHz für zwei verschiedene Probenserien (offene Kreise bzw. Dreiecke) in Abhängigkeit vom Füllfaktor p . Die durchgezogene und die gestrichelte zeigen einen Fit nach Gl. 2.28.

Dieses Verhalten kann im Rahmen der effektiven Medium-Theorien nicht erklärt werden. Das kritische Verhalten der dielektrischen Funktion läßt sich mit Hilfe der von Bergmann entwickelten Skalierungstheorie verstehen, die sowohl die elektrischen als auch die dielektrischen Eigenschaften beschreibt [11, 110]. Als allgemeines Ergebnis wurde folgender Ausdruck der effektiven Dielektrizitätskonstante ϵ_e gefunden [110]:

$$\frac{\epsilon_e}{\epsilon_m} \sim L^{-\frac{t}{\nu}} F\left(\frac{\epsilon_d}{\epsilon_m} L^{(t+s)/\nu}\right), \quad (2.23)$$

wobei ϵ_m, ϵ_d die Dielektrizitätskonstante des Metalls bzw. Dielektrikums sind. Der kritische Exponent t der dc-Leitfähigkeit für $p > p_c$ wurde bereits in Zusammenhang mit

Gl. (2.22) definiert. Der kritische Exponent s in Gl. (2.23) gilt für die Abhängigkeit der dc-Leitfähigkeit vom Überdeckungsgrad im Fall $p < p_c$ und ν ist der bereits eingeführte Exponent der Perkolationskorrelationslänge (Gl. (2.20)). Für die Längenskala L gilt hierbei die folgende Bedingung:

$$L = \min\{l, \xi, L_\omega\} \quad (2.24)$$

mit l der linearen Ausdehnung der Probe, L_ω der Kohärenzlänge für die im zweidimensionalen Fall gilt: $L_\omega \propto \lambda^{1/2,79}$, und der Perkolationskorrelationslänge ξ . Die Skalierungsfunktion $F(z)$ in Gl. (2.23) ist eine abschnittsweise definierte Funktion

$$F(z) = \begin{cases} A_0 z^{t/(t+s)}, & |z| \gg 1 \\ A_1 + A_2 z, & |z| \ll 1, p > p_c \\ A_3 z + A_4 z^2, & |z| \ll 1, p < p_c \end{cases} \quad (2.25)$$

mit $z = L^{(t+s)/\nu} \epsilon_d / \epsilon_m$. Im optischen und nahen infraroten Spektralbereich erwartet man, daß in der Nähe der Perkolationsgrenze gilt $\xi \gg L_\omega$ und somit $L = \xi \sim |p - p_c|^{-\nu}$ ist. Für den Realteil der dielektrischen Funktion ergibt sich dann aus Gl. (2.23) [90, 110]:

$$\epsilon'_e = \begin{cases} A_0 \epsilon_d^{t/(t+s)} [\omega / 4\pi\sigma(0)]^{-s/(t+s)} \cos(\frac{\pi}{2} \frac{s}{t+s}), & |z| \gg 1 \\ A_2 \epsilon_d |p - p_c|^{-s}, & |z| \ll 1, p > p_c \\ A_3 \epsilon_d |p - p_c|^{-s}, & |z| \ll 1, p < p_c \end{cases} \quad (2.26)$$

und für den Imaginärteil:

$$\epsilon''_e = \begin{cases} A_0 \epsilon_d^{t/(t+s)} [\omega / 4\pi\sigma(0)]^{-s/(t+s)} \sin(\frac{\pi}{2} \frac{s}{t+s}), & |z| \gg 1 \\ A_1 4\pi\sigma(0) \omega^{-1} |p - p_c|^t, & |z| \ll 1, p > p_c \\ -A_4 \epsilon_d^2 \left[\frac{\omega}{4\pi\sigma_0} \right] |p - p_c|^{-t-2s}, & |z| \ll 1, p < p_c \end{cases} \quad (2.27)$$

wobei $A_4 < 0$ ist. Die Ausdrücke für $z \gg 1$ in Gl. (2.26) und (2.27) sind dafür verantwortlich, daß die Dielektrizitätskonstante im Bereich $p \sim p_c$ endlich bleibt. Die effektive Dielektrizitätskonstante $\epsilon_e = \epsilon'_e + \epsilon''_e$ zeigt also bei Annäherung an die Perkolationschwelle p_c von Werten kleiner Überdeckungsgrade her ein divergentes Verhalten. So konnten die Daten von Grannan et al. durch

$$\epsilon = c ((p_c - p)/p_c)^{-s} \quad (2.28)$$

angenähert werden, wobei c ein frei wählbarer Parameter ist. Der Imaginärteil wurde hier wegen der kleinen Frequenz (1kHz) vernachlässigt. Es zeigt sich (Abb. 2.9), daß für beide Serien von Proben die Meßwerte mit annähernd dem gleichen Wert für $s \sim 0,70$ angenähert werden konnten. Dieser Wert ergibt sich ebenso durch eine numerische Berechnung der effektiven Leitfähigkeit in einem dreidimensionalen kubischen Gitter im Rahmen der Perkolations-theorie [49]. So konnte die Universalität des kritischen Exponenten und sein exakter Wert, wie sie von der obigen Skalierungstheorie vorhergesagt werden, experimentell bestätigt werden.

2.4.2.5 Lineare optische Eigenschaften

Die linearen optischen Eigenschaften von semikontinuierlichen Edelmetallfilmen sind experimentell intensiv insbesondere im nahen und fernen infraroten Spektralbereich untersucht worden [43, 44, 41, 42]. Dabei ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede zu den Spektren des Volumenmaterials.

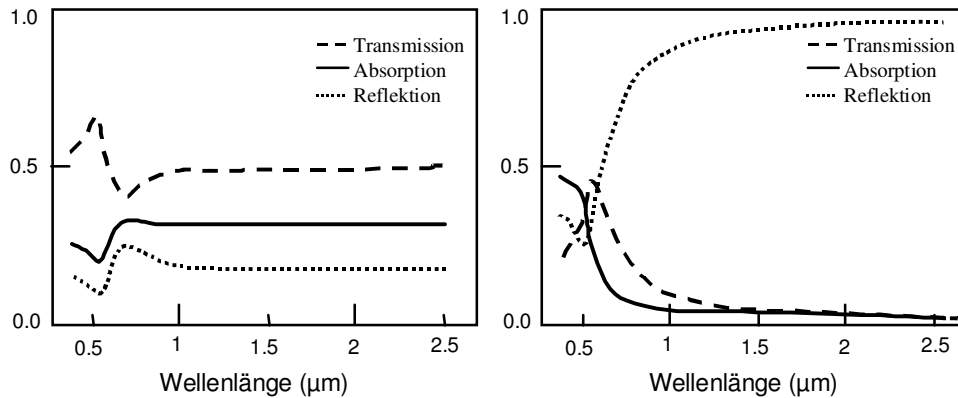


Abbildung 2.10: Experimentelle Reflektions-, Transmissions- und Absorptionsspektren von einem Gold-Perkulationsfilm (links) und einem kontinuierlichen Goldfilm (rechts) mit einer Dicke von 21nm.

In Abb. 2.10 sind die Reflektions-, Transmissions- und Absorptionsspektren eines Gold-Perkulationsfilms und eines kontinuierlichen Goldfilms mit einer Dicke von 21nm gezeigt. Der Perkulationsfilm besitzt um $\lambda = 700\text{nm}$ ein Absorptionsmaximum bzw. einen Einbruch der Transmission. Im infraroten Bereich ist die Transmission viel höher als für den kontinuierlichen Film, während die Reflektion viel geringer ist. Ein weiterer Unterschied zu kontinuierlichen Metallfilmen ist die große Absorption gegenüber dem kontinuierlichen Metallfilm. Die Absorption nimmt mit steigendem Überdeckungsgrad zu und erreicht ein Maximum in der Nähe der Perkulationsgrenze, um danach wieder abzufallen (Abb. 2.11). Es zeigt sich, daß die effektiven Medium-Theorien, wie sie in Kap. 2.4.1 beschrieben wurden, diese speziellen optischen Eigenschaften der Perkulationsfilme nur ungenügend beschreiben können [110]. Die Ergebnisse der Skalierungstheorie wurden von Yagil et al. [110] mit gemessenen Transmissions-, Reflektions- und Absorptionsdaten von semikontinuierlichen Goldfilmen in Abhängigkeit vom relativen Überdeckungsgrad $(p - p_c)/p_c$ verglichen. Hierbei wurden zwei verschiedene Wellenlängen ($1,7\mu\text{m}$ und $2,2\mu\text{m}$) verwendet. Die Ergebnisse des Vergleichs von Theorie und Experiment sind in Abb. 2.11 gezeigt. Die Meßdaten und theoretischen Ergebnisse für die Absorption ($\lambda=1,7\mu\text{m}$) finden sich in Abb. 2.11a, die gemessenen Daten der Transmission und Reflektion in Abb. 2.11b

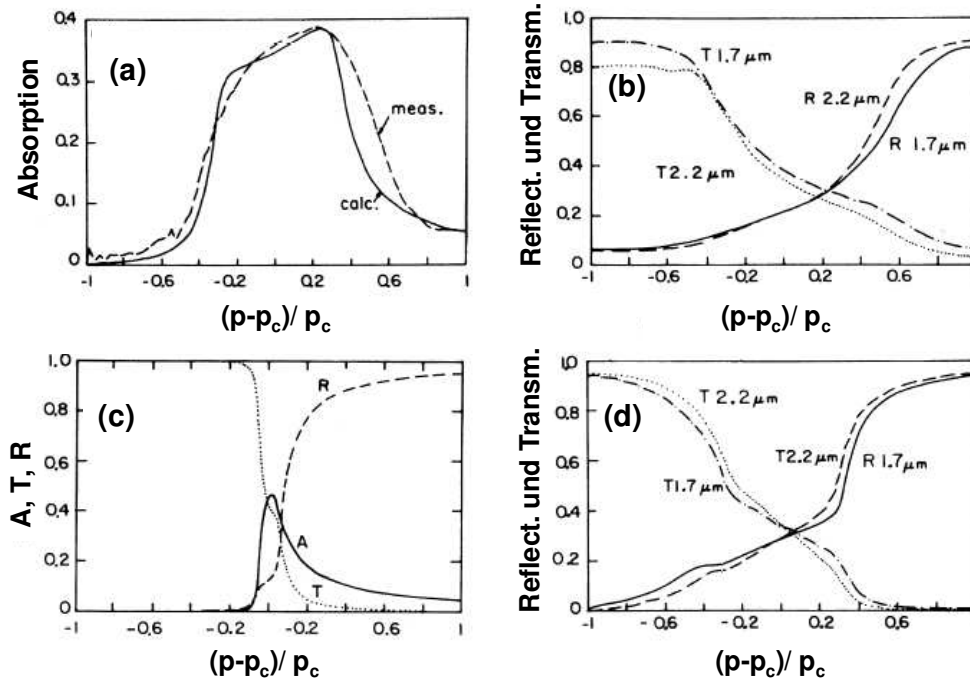


Abbildung 2.11: Vergleich von Messungen der Absorption, Transmission und Reflektion von semikontinuierlichen Goldfilmen in Abhängigkeit vom Überdeckungsgrad mit der Skalierungstheorie nach [110]. **(a)**: Absorption für $\lambda = 1,7 \mu\text{m}$. **(b)**: Gemessene Reflektion und Transmission bei Wellenlängen von $1,7 \mu\text{m}$ und $2,2 \mu\text{m}$ **(c)**: Theoretisch berechnete Reflektion, Transmission und Absorption nach der effektiven Medium-Theorie nach Bruggemann (Kap. 2.4.1) **(d)**: Berechnete Reflektion und Transmission nach der Skalierungstheorie. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten ((b)) [110].

und die dazugehörigen berechneten Ergebnisse in Abb. 2.11d. Es zeigt sich hierbei eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Ergebnissen der Skalierungstheorie. Die theoretischen Ergebnisse der effektiven Medium-Theorie nach Bruggemann (Abb. 2.11c) zeigen starke Abweichungen von den experimentellen Werten. So findet eine stärkere Änderung von Transmission, Reflektion und auch Absorption in einem wesentlich kleineren Bereich der Überdeckung um die Perkolationsschwelle statt, als die gemessenen Daten dies zeigen.

Die gemessenen Spektren von Perkulationsfilmen, wie in Abb. 2.10 gezeigt, konnten ebenfalls mit der Skalierungstheorie im Bereich $\lambda > 1 \mu\text{m}$ sehr gut beschrieben werden [110]. Der Absorptionspeak bei 720nm läßt sich jedoch mit Hilfe der Skalierungstheorie nicht erklären. Er wurde bislang als Plasmonenresonanz von gekoppelten Nanopartikeln verstanden und mit Hilfe der effektiven-Medium Theorie erklärt. Daß dies kein befriedigender Ansatz ist,

wurde bereits erwähnt. Eine Erweiterung der Skalierungstheorie, wie er von D. Bergman und Mitarbeitern vorgeschlagen worden ist [110], ist sicherlich besser geeignet, um auch zu einem genaueren Verständnis des sichtbaren Spektralbereichs zu kommen.

2.4.3 Theorie der lokalisierten Plasmonen an semikontinuierlichen Metallfilmen

Semikontinuierliche Metallfilme nahe der Perkolationsgrenze bestehen aus Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form. Für solche Filme wurde im wesentlichen von V. Shalaev eine Theorie entwickelt, die die Entstehung von lokalisierten Plasmonen vorhersagt [90]. Diese sehr anspruchsvolle Theorie wird im Folgenden in ihren für diese Arbeit wesentlichen Aspekten diskutiert. Auch diese Theorie hat, wie die meisten Theorien für ungeordnete Systeme, den Nachteil, wenig intuitiv zu sein. Dies ist hauptsächlich auf das Fehlen einer Translationssymmetrie zurückzuführen, so daß hier die lokale Struktur im Modell explizit berücksichtigt werden muß. Erst die Möglichkeit, aufwendige numerische Berechnungen durchführen zu können, hat hierbei entscheidende Fortschritte gebracht [11, 98, 90]. Wie bereits im vorletzten Absatz erwähnt, sind die effektiven Medium-Theorien ungeeignet, die linearen elektrischen wie auch optischen Eigenschaften von Perkolationsfilmen zu beschreiben. Ein wichtiger Aspekt ist hierbei, daß in diesen Theorien lokale Feldfluktuationen aufgrund des Mittelungsprozesses geglättet werden. Um sie beschreiben zu können, benötigt man eine Theorie, die die lokale, selbstähnliche Struktur der Filme berücksichtigt.

Es wird angenommen, daß sich der Film in der x,y -Ebene befindet und die einfallende Welle E_e in z -Richtung propagiert. Die lokale Leitfähigkeit des Films σ nimmt sowohl Werte der metallischen Partikel als auch der dielektrischen Zwischenräume an. Das elektrische Feld wird in Richtung senkrecht zur Oberfläche des Films (z -Richtung) als homogen angenommen, d. h. die Skin-Tiefe δ (siehe oben) ist wesentlich größer als die Größe der Partikel. Des weiteren wird angenommen, daß die eingestrahlte Wellenlänge wesentlich größer ist als alle charakteristischen Größen der Metallpartikel. Somit kann die quasistatische Näherung verwendet werden. In diesem Fall läßt sich das lokale Feld als Summe des einfallenden Feldes E_e und der Gradienten des fluktuierenden Potentials innerhalb des Films auffassen [91, 90]:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_e(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

wobei $\mathbf{r} = (x, y)$ der Ortsvektor in der Ebene des Films ist. Die lokale Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ an einem Punkt \mathbf{r} ergibt sich mittels Ohmschem Gesetz $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sigma\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r})$. Die Ladungserhaltungsgleichung $\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ hat dann die folgende Form:

$$\nabla[\sigma(-\nabla\phi(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_e(\mathbf{r}))] = 0. \quad (2.30)$$

Mittels der bekannten Beziehung $\epsilon(\mathbf{r}) = 4\pi i\sigma(\mathbf{r})/\omega$ läßt sich Gl. (2.30) mit Hilfe der lokalen Dielektrizitätskonstanten ausdrücken zu [91]:

$$\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla\phi(\mathbf{r})] = \Pi \quad (2.31)$$

mit $\Pi = \nabla[\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}_e]$. Gleichung (2.31) entspricht formal der Poisson-Gleichung, wie sie aus der Elektrostatik bekannt ist. Damit reduziert sich das Problem, eine Feldverteilung zu finden, aufgrund der angenommenen quasistatischen Näherung auf das Auffinden einer Lösung der Poisson-Gleichung.

Zur Lösung dieser Gleichung und insbesondere auch im Hinblick auf eine numerische Berechnung der Feldverteilung wird das Modell der festen Bindung (“tight binding“) verwendet, in dem die metallischen und dielektrischen Partikel durch metallische und dielektrische Bindungen auf einem kubischen Gitter mit der Gitterkonstante a ersetzt werden. Durch diese Diskretisierung erhält man aus Gl. (2.31) einen Satz von Gleichungen [91]

$$\sum_j \epsilon_{ij}(\phi_j - \phi_i) = \sum_j \epsilon_{ij}E_{ij} \quad (2.32)$$

mit ϕ_i und ϕ_j den elektrischen Potentialen der Stellen i und j , wobei die Summation über die sechs nächsten Nachbarn der i -ten Stelle des kubischen Gitters erfolgt. Im Folgenden wird angenommen, daß das einfallende Feld in x -Richtung polarisiert ist. Eine Bindung $\langle i, j \rangle$ ist, wie bereits erwähnt, eine metallische Verbindung der i -ten mit der j -ten Stelle. Das bedeutet, daß auf die Bindung $\langle i, j \rangle$, welche in x -Richtung orientiert ist, die elektromotorische Kraft $E_{ij} = E_e a$ wirkt; für die anderen vier Bindungen der i -ten Stelle gilt dann $E_{kj} = 0$. Die Dielektrizitätskonstante der $\langle i, j \rangle$ Bindung nimmt mit der Wahrscheinlichkeit p den Wert ϵ_m des Metalls und mit der Wahrscheinlichkeit $p-1$ den Wert ϵ_d des Dielektrikums an.

Numerisches Modell

Um eine Verteilung der lokalen Felder zu erhalten, wird von Shalaev und Sarychev eine Methode verwendet, die in der Literatur als “real space renormalization group“, kurz RSRG-Methode, bezeichnet wird [90, 91, 87]. Dazu wird der reale Perkolationsfilm als quadratisches Gitter, bestehend aus metallischen und dielektrischen Bindungen, modelliert. Dies ist schematisch in Abb. 2.12 gezeigt. Ebenso wird wie in der Perkolationsstheorie eine zufällige Verteilung der Bindungen angenommen.

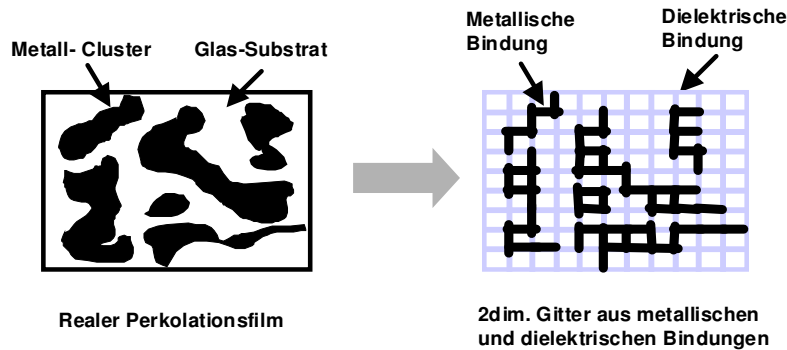


Abbildung 2.12: Die Skizze verdeutlicht den für die numerische Berechnung erforderlichen Übergang von einem realen Perkolationsfilm zu einem diskreten Gitter. Die geknüpften Bindungen (schwarzen Linien) stellen dabei das Metall, die offenen (graue Linien) das Dielektrikum dar.

Das Gitter läßt sich, wie in Abb. 2.13 gezeigt, in Eckbausteine einteilen, die mit (AB-CDEFGH) gekennzeichnet sind. Im ersten Schritt der Renormalisierung wird jedes dieser Elemente durch eine Wheatstone'sche-Brücke ersetzt, wie in Abb. 2.13 verdeutlicht. Somit erhält man aus dem anfänglichen quadratischen Gitter ein neues Gitter mit einer zweimal größeren Gitterkonstante ($\alpha = \beta = 2a$) als derjenigen des ursprünglichen Gitters. Die Renormalisierungsprozedur kann nun mit dem neu entstanden Gitter fortgesetzt werden. Das Ganze wird solange fortgeführt, bis das renormalisierte Gitter die Größe der Probe l erreicht hat. Das gesamte Gitter wird somit von zwei großen Wheatstone'schen-Brücken gebildet, von denen eine in x - und die andere in y -Richtung zeigt. Jede dieser Wheatstone'schen Brücken besteht aus einer hierarchischen Struktur aus Brücken mit einer Größe von $2a$ bis l . Nach der RSRG-Transformation wird die Kirchhoffsche Gleichung (2.32) im zweidimensionalen Fall bei einfallendem elektromagnetischem Feld in allen Bindungen gelöst. Diese Lösung kann aufgrund der hierarchischen Struktur exakt berechnet werden. Die berechneten Daten werden danach dem ursprünglichen Gitter wieder zugeordnet, so daß sich letzten Endes eine zweidimensionale Verteilung des Feldes auf dem Gitter ergibt.

In Abb. 2.14 sind die Ergebnisse der relativen lokalen Intensitäten bezüglich der über den gesamten Film gemittelten Intensität $|E_0|^2$ für einen Silber-Perkolationsfilm bei Anrege-wellenlängen von $\lambda = 0,4\mu m$ und $\lambda = 1,5\mu m$ gezeigt. Es zeigen sich extreme Fluktuationen der Intensitäten, die lokal Maxima (im Fall von $\lambda = 1,5\mu m$) von annähernd 10^4 erreichen können. Die Spitzen der Intensität sind in Bereichen mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern lokalisiert. Es zeigt sich eine deutliche Zunahme der lokalen Intensität bei $\lambda = 1,5\mu m$ im Vergleich zu $\lambda = 0,4\mu m$.

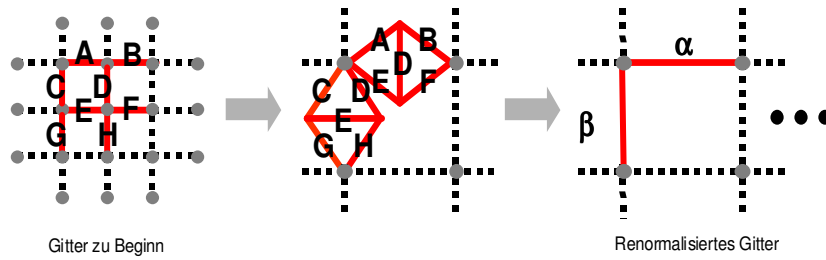


Abbildung 2.13: Die Skizze verdeutlicht den Prozess der Renormalisierung zur numerischen Berechnung einer Feldverteilung. Genauere Erläuterung siehe Text.

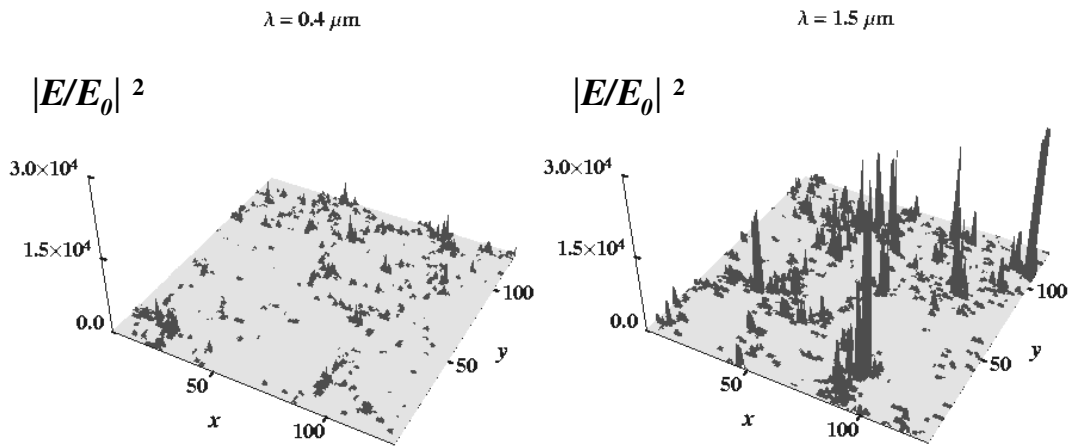


Abbildung 2.14: Numerisch nach der RSRG-Methode berechnete Intensitätsverteilungen eines Silber-Perkolationsfilms bei optischer Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,4 \mu\text{m}$ und $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$. Die Ausdehnung des Films ist in Einheiten der typischen Partikelgröße a gegeben. Diese ist für reale Filme annähernd gegeben zu $a \approx 10 \text{nm}$.

Die Ergebnisse für einen Gold-Perkolationsfilm zeigen qualitativ die gleichen Intensitätsverteilungen wie für Silber. Mit Hilfe der RSRG-Methode konnten ebenso die lokalen Intensitätsverteilungen höherer Harmonischer berechnet werden [90]. Für die zweite Harmonische von einem Silber-Perkolationsfilm ist dies in Abb. 2.15 gezeigt. In der zweiten Harmonischen finden sich Maxima, die bis zu 10^8 in ihrer Intensität verstärkt sind. Dies entspricht annähernd dem Quadrat der linearen Verteilung (Abb.2.14). Dies läßt sich auf weitere höhere Harmonische erweitern, so daß beispielsweise in der dritten Harmonischen hot spots mit annähernd 10^{12} relativer Überhöhung der Intensität zu finden sind.

Es wurde noch eine Vielzahl an weiteren numerischen Rechnungen unter Variation von Wellenlänge, Überdeckungsgrad, Grad an Nichtlinearität u.s.w hierzu durchgeführt ([90, 91, 87]). Für eine zusammenfassende Übersicht sei auf [90] verwiesen. Ein wichtiger Aspekt

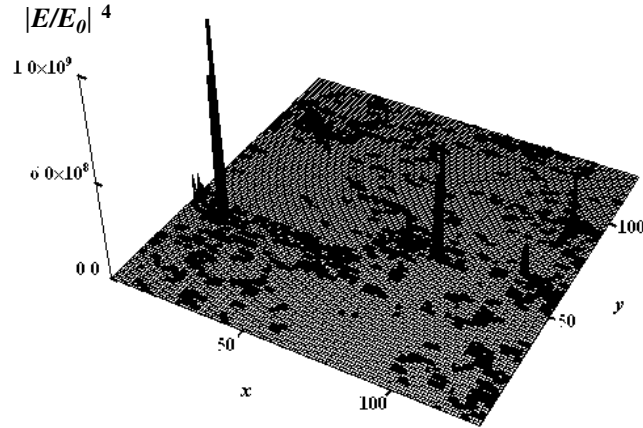


Abbildung 2.15: Intensitätsverteilung in der zweiten Harmonischen von einem Silber-Perkulationsfilm für eine Anregungswellenlänge von $1,5\mu\text{m}$.

sei hier noch erwähnt: So wurden in [87] anstatt der lokalen Intensitätsverteilungen die Feldverteilungen berechnet, für die sich annähernd gleiche Verteilungen für positiv wie auch negative Vorzeichen ergaben. Dies deutet darauf hin, daß die hot spots nicht nur in ihrer Intensität, sondern auch bezüglich ihrer Phase extrem fluktuieren [87]. Dies ist, wie in Kap. 3.5 noch ausführlicher diskutiert wird, im Hinblick auf das optische Streuverhalten solcher Filme von besonderer Bedeutung.

Skalierungstheorie

Zum genaueren Verständnis der numerischen Resultate wurde von Shalaev und Sarychev die Skalierungstheorie weiterentwickelt, die bereits von Bergmann zur Beschreibung der linearen optischen Eigenschaften entwickelt wurde, so daß auch nichtlineare optische Prozesse beschrieben werden können. Im Folgenden werden qualitativ die Ergebnisse dieser Theorie erläutert.

In den numerischen Berechnungen wurden die Bindungen als metallische Zylinder angenommen, die im zweidimensionalen Fall eine unendliche Ausdehnung in z-Richtung annehmen. In der Rayleigh-Näherung, wie sie oben verwendet wurde, geht für diese Zylinder das Achsenverhältnis gegen Null und der Depolarisierungsfaktor $L \sim 1/A$ entsprechend gegen unendlich. Wie man anhand von Gl. (2.12) erkennen kann, erhält man somit die Resonanzbedingung $\epsilon'_m = -\epsilon_d$ für ein einzelnes Partikel. Im Fall von Silber beispielsweise ist diese Bedingung für eine Wellenlänge von 365nm erfüllt, falls man für $\epsilon_d = 2.2$ annimmt.

Die Verstärkung des lokalen Feldes ist hierbei gegeben durch den Qualitätsfaktor Q_0 multipliziert mit dem Faktor $(a/\xi_A)^2$, wobei ξ_A die Anderson-Lokalisierungslänge ist, die die mittlere Breite eines hot spots angibt. Die Skalierungstheorie ermöglicht keine direkte Bestimmung der Lokalisierungslänge. Diese wird anhand des Vergleichs mit den numerischen Ergebnissen bestimmt. Verglichen werden dabei die Resultate der gemittelten Gesamtverstärkung, die man aus numerischen Rechnungen und den analytischen Ausdrücken der Skalierungstheorie erhält. Als Fit-Parameter bleibt in den analytischen Ergebnissen der Skalierungstheorie lediglich die Lokalisierungslänge ξ_A , da die Gitterkonstante a für die numerischen Rechnungen bereits als fest angenommen wurde. Aus diesem Vergleich ergibt sich, daß $a \approx \xi_A$ und somit die Feldverstärkung vom Qualitätsfaktor des Einzelpartikels bestimmt wird. Auch anhand der numerischen Ergebnisse in Abb. 2.14 läßt sich qualitativ erkennen, daß $a \sim \xi_A$ gilt. Der mittlere Abstand der Feldspitzen zueinander ergibt sich zu:

$$\xi_e^* \sim a\sqrt{Q_0}. \quad (2.33)$$

Für größere Wellenlängen als derjenigen der Plasmonresonanz eines einzelnen Partikels zeigen die numerischen Resultate ebenfalls stark lokalisierte elektromagnetische Felder, obwohl $|\epsilon_m| \gg \epsilon_d$ gilt. Innerhalb der Skalierungstheorie wird dies durch eine Renormalisierung der resonanten Strukturen beschrieben. Die Perkolationsfilme lassen sich in Quadrate der Länge l einteilen, so daß sie die kleinste Länge in Gl. (2.24) darstellt. Somit ergibt sich für die lokale Dielektrizitätskonstante der Quadrate der Länge l mit Hilfe von Gl. (2.23):

$$\epsilon_m(l) \sim l^{-t/\nu} \epsilon_m \quad (2.34)$$

für ein leitendes Quadrat, welches eine leitende Verbindung enthält und

$$\epsilon_d(l) \sim l^{s/\nu} \epsilon_d \quad (2.35)$$

für ein nicht leitendes Quadrat. Die Renormalisierung wird durch die Einteilung des Films in quadratische Elemente, die eine resonante Größe

$$l_r = a (|\epsilon_m|/\epsilon_d)^{\nu/(t+s)} \sim a (\omega_p/\omega)^{2\nu/(t+s)} \quad (2.36)$$

haben, bewerkstelligt, wobei ν , t , s die kritischen Exponenten der Perkolationsstheorie sind, für die gilt $\nu \approx t \approx s \approx 4/3$. Zur Umformung von Gl. (2.36) wurden die vereinfachten Drude-Formeln verwendet und $\epsilon_d = 1$ angenommen. Die resonante Länge nimmt also mit der Wellenlänge zu. Setzt man nun in die Gl. (2.34) und (2.35) die resonante Wellenlänge l_r (Gl. (2.36)) ein, so gilt in der Tat wieder die Resonanzbedingung $-\epsilon_m(l_r) = \epsilon_d(l_r)$, nun aber für die renormalisierten Elemente. Die Eigenmoden der resonanten Quadrate

der Größe l_r haben zueinander den Abstand ξ_e , welcher um den Faktor (l_r/a) größer ist als der Abstand der Moden im Fall der Einzelpartikelresonanz (Gl. (2.33)):

$$\xi_e \sim (l_r/a)\xi_e^* \sim a(\omega_p/\omega)\sqrt{Q_0}. \quad (2.37)$$

Wie man aus Gl. (2.37) erkennt, nimmt der Abstand im zweidimensionalen Fall der resonanten Moden linear mit der Wellenlänge zu. Ebenso vergrößert sich der räumliche Abstand der Moden, falls der Qualitätsfaktor durch die Wahl des verwendeten Metalls variiert wird.

Die lokale Feldverstärkung ergibt sich zu $E_r/E_0 \sim Q_0(l_r/a)$, und unter Verwendung von Gl. (2.36) erhält man:

$$E_r/E_0 \sim |\epsilon_m|^{3/2}/\sqrt{\epsilon_d\epsilon''}. \quad (2.38)$$

Formal läßt sich nun Gleichung (2.38) als $E_r/E_0 \sim A|\epsilon'_r|/\epsilon''_r$ schreiben, wobei $A = (l_r/a) \sim \sqrt{|\epsilon'_r|}$ ist. In Analogie zu den sphäroidalen Partikeln läßt sich A hierbei als "Achsenverhältnis" der resonanten Moden des Perkolationsfilms verstehen. Vergleicht man dieses mit Gl. (2.15), so zeigt sich, daß die lokale Feldverstärkung der Plasmonenmoden des Perkolationsfilms ähnlich derjenigen von oblaten Nanopartikeln ist. Aus Gl. (2.38) ergibt sich ebenso, daß, je weiter man in den infraroten Spektralbereich übergeht, das Verhältnis zwischen Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ'_r/ϵ''_r immer größer wird und somit die lokale Feldverstärkung mit der Wellenlänge zunimmt. Der Vorteil der Perkolationsfilme liegt also im Vergleich zu zigarrenförmigen Nanopartikeln nicht in der Größe der lokalen Feldverstärkung, sondern darin, daß die Verstärkung aufgrund der selbstähnlichen Struktur über einen breiten spektralen Bereich auftritt. Denkt man an spektroskopische Anwendungen, so ist dies von besonderer Bedeutung. Des weiteren haben diese Filme, wie noch gezeigt werden wird, den großen Vorteil, daß sie sehr einfach herzustellen sind, was für die Herstellung der meisten Partikeln mit einem definierten Achsenverhältnis nicht der Fall ist [63, 28].

2.4.4 Experimentelle Untersuchungen der lokalisierten Plasmonen

Die theoretischen Feldverteilungen in Abb. 2.14 zeigen sowohl eine Ausdehnung der "hot spots" von wenigen Nanometern, als auch einen Abstand zwischen den einzelnen "hot spots" von nur einigen 10nm bis maximal 200nm. Im optischen Frequenzbereich ist daher eine Auflösung unterhalb des Beugungslimits notwendig, um die Feldfluktuationen detektieren zu können. So gelang es erstmals in der Gruppe von Rivoal [50], die lokalisierten Plasmonen mit einem hochauflösenden Rasternahfeldmikroskop aufzulösen. Dazu

wurde ein aperturloses Rasternahfeldmikroskop (SNOM) verwendet. Das Prinzip basiert auf einer mit einer Frequenz von $f_0 \sim 5\text{kHz}$ oszillierenden Spitze bestehend aus Wolfram. Der Abstand zwischen Spitze und Probe wird mittels eines Laserdiodensignals und einer Rückkoppelelektronik, wie im Fall kommerzieller Rasterkraftmikroskope, konstant gehalten. Als Anregequelle wurde ein Ti:Saphir-Laser verwendet, der mittels eines Mikroskops auf das Ende der oszillierenden Spitze fokussiert wurde. Das von der Probe gestreute Licht wird durch ein weiteres Mikroskopobjektiv in Reflexion aufgesammelt und bei der Oszillationsfrequenz der Spitze mittels eines Photomultipliers und eines Lock-In-Verstärkers detektiert. Dadurch wird nur das von der Spitze modulierte optische Signal gemessen und das Streulicht, welches nicht die Spitze erreicht, durch die Lock-In-Technik herausgemittelt. Die semikontinuierlichen Filme wurden in der Gruppe von P. Gadenne [44] hergestellt, wie auch die meisten für diese Arbeit verwendeten Proben. Dabei wurde im Ultrahochvakuum Gold auf ein Glassubstrat thermisch aufgedampft.

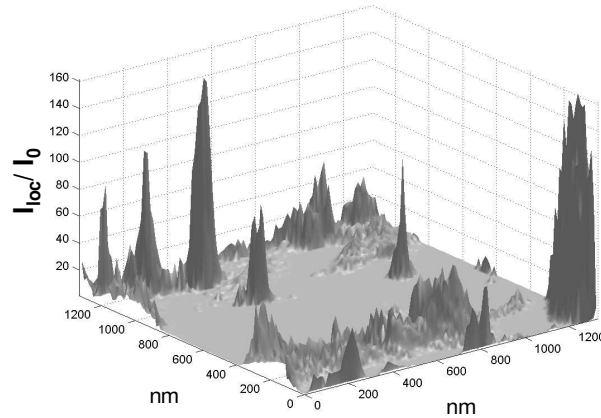


Abbildung 2.16: SNOM-Bild eines semikontinuierlichen Goldfilms nahe der Perkulationsgrenze. Aufgetragen sind hierbei die lokalen Intensitäten dividiert durch die gemittelte Intensität I_{loc}/I_0 .

In Abb. 2.16 ist das Ergebnis einer SNOM-Messung eines Gold-Perkulationsfilms gezeigt, die von Grésillon et al. [50] durchgeführt wurde. Deutlich erkennt man die starken lokalen Schwankungen der Intensität. Die lokale Intensität überragt stellenweise um fast zwei Größenordnungen die gemittelte Intensität I_0 . Die laterale Ausdehnung der hohen Spitzen beträgt dabei nur wenige Nanometer. Durch Variation der Anregungswellenlänge konnte gezeigt werden, daß die lokalen Feldverteilungen sich selbst bei einer Wellenlängenänderung von nur $\lambda_0/50$ drastisch voneinander unterscheiden [50]. Diese Ergebnisse sind in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der obigen Theorie der lokalisierten

Plasmonen. Die extreme Wellenlängenabhängigkeit der lokalen Feldverteilung kann hierbei so verstanden werden, daß für jede neue Wellenlänge wiederum andere Partikel als zuvor in Resonanz mit der entsprechenden Anregungswellenlänge sind. Der Einfluß der Spitze auf die Messung wird dabei vernachlässigt, da aufgrund der Dielektrizitätskonstanten von Wolfram mit $n \approx 3,5 + 2,8i$ keine Resonanz der Spitze im sichtbaren und infraroten Teil des Spektrums zu erwarten ist. Ebenso wurde anhand von Vergleichsmessungen an kontinuierlichen Goldfilmen ausgeschlossen, daß andere Effekte, wie etwa Streuung an Verunreinigungen, die Ursache für die stark lokalisierten Intensitätsfluktuationen sein könnten. Zum Vergleich mit der Theorie mußte explizit die Ausdehnung der Spitze noch einbezogen werden, die aufgrund des Mittelungseffektes zu einer um zwei Größenordnungen kleineren lokalen Intensität führt. Dies offenbart ein prinzipielles Problem, die absolute Größe der lokalen Feldverstärkung mittels SNOM-Messungen zu bestimmen, da jede verwendete SNOM-Spitze eine nicht zu vernachlässigende Ausdehnung besitzt. Wie in Kap. 5 gezeigt werden wird, läßt sich auch mittels Fernfeldmessungen die Größe der lokalen Intensität bestimmen. Dazu ist es allerdings notwendig, einen nichtlinearen optischen Prozeß, wie beispielsweise die Erzeugung der zweiten Harmonischen, mit einem optischen Prozeß der um 1 höhere oder niedrigeren Ordnung zu vergleichen. Für das Experiment ist es naheliegend, den um 1 erniedrigten, nämlich die lineare Streuung, zu wählen.

Kapitel 3

Nichtlineare optische Effekte an metallischen Nanostrukturen

In der nichtlinearen Optik ist die Polarisation eines Materials von höheren Potenzen des eingestrahlten Feldes E_0 abhängig. Allgemein müssen in einem Festkörper die lokalen Feldkorrekturen des eingestrahlten Feldes berücksichtigt werden, so daß die nichtlineare Polarisation von den lokalen Feldern abhängt. Wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, können diese in metallischen Nanostrukturen lokal sehr stark, gegenüber dem gemittelten Feld, überhöht sein. Es ist daher zu erwarten, daß sich die nichtlinear optischen Eigenschaften solcher Strukturen noch wesentlich stärker von denen des Volumenmaterials unterscheiden, als dies in der linearen Optik der Fall ist.

Im folgenden Kapitel werden zuerst die Grundlagen des in dieser Arbeit untersuchten nichtlinear optischen Prozesses, der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG¹), erläutert. Die Besonderheiten der SHG bezüglich der Symmetrie der verwendeten Materialien wird diskutiert. So ist bei zentralsymmetrischen Materialien die Erzeugung der zweiten Harmonischen nur an der Oberfläche erlaubt. Dies gilt beispielsweise für Edelmetalle, wie sie für die untersuchten Nanostrukturen verwendet wurden. Daher wird die Erzeugung der zweiten Harmonischen an Metalloberflächen etwas genauer betrachtet werden.

Isolierte Edelmetall-Nanopartikel zeigen aufgrund der möglichen Anregung von Oberflächenplasmonen spezielle Eigenschaften in der zweiten Harmonischen gegenüber dem Volumenmaterial. Dies soll insbesondere im Hinblick auf die lokale Feldverstärkung an solchen Partikeln diskutiert werden. Bei höheren Überdeckungsgraden treten zwischen Partikeln Kopplungseffekte auf, die im Fall von selbstähnlichen Strukturen, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, zu extrem verstärkten lokalen Feldern (hot spots) führen. Die

¹engl. Second Harmonic Generation

damit verbundenen starken lokalen Schwankung der Feldstärken und der Phase führen zu einer erhöhten Streuung in einen großen Winkelbereich. Dieser Anteil steigt annähernd, wie die Intensität der hot spots selbst, mit der Potenz der Ordnung des nichtlinearen Prozesses an. Dieser interessante Effekt wird als perkolations-verstärkte nichtlineare Streuung oder engl. Percolation Enhanced Nonlinear Light Scattering (PENS) bezeichnet. Seine theoretischen Grundlagen werden im Hinblick auf die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erläutert.

Perkolationsfilme zeigen bei Anregung mit sehr intensiven Laserpulsen mit einer Wellenlänge im nahen Infrarot eine außergewöhnliche Abstrahlung von weißem Licht. Die möglichen Ursachen für diesen Effekt sind der nichtlinear optische Prozeß der Selbstphasenmodulation und die Erzeugung heißer Elektronen. Beide Prozesse werden sowohl von der theoretischen als auch experimentellen Seite beleuchtet.

3.1 Theorie der Erzeugung der zweiten Harmonischen

Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigsten Grundlagen der Erzeugung der zweiten Harmonischen erläutert. Für weiterführende Erläuterungen sei auf die einschlägigen Lehrbücher der nichtlinearen Optik (z. B. Y. R. Shen [92], W. R. Boyd [17]) verwiesen. Die Polarisation ist die Größe, die die optischen Eigenschaften eines Materials beschreibt. In der linearen Optik wird der Zusammenhang zwischen Polarisation und elektromagnetischem Feld als linear angenommen. Die nichtlineare Optik ist nun eine Verallgemeinerung der linearen Optik, die allgemein die Polarisation als Funktion des elektromagnetischen Feldes versteht. Diese läßt sich in einer Potenzreihe entwickeln und man erhält:

$$\mathbf{P}(\omega) = \chi^{(1)}\mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)}\mathbf{E}(\omega)^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}(\omega)^3 + \dots, \quad (3.1)$$

wobei $\mathbf{E}(\omega)$, $\mathbf{P}(\omega)$ und $\chi^{(n)}$ im allgemeinen komplexe Größen sind. Die Alltagserfahrung scheint Gl. (3.1) zu widersprechen. Denkt man im einfachsten Fall an ein im optischen Bereich nicht absorbierendes Medium, wie etwa einen Quarzkristall, so wächst die gemessene Intensität in Reflexion bzw. Transmission in guter Näherung linear mit der eingestrahnten Intensität an. Könnte man allerdings mit äußerster Empfindlichkeit messen, so sollte man nach Gl. (3.1) Abweichungen von diesem linearen Anstieg finden. Aufgrund des Rauschens der Lichtquellen und der üblichen Detektoren ist diese Messung nur schwer durchzuführen. Es gibt aber eine andere Möglichkeit, Gl. (3.1) zu überprüfen. Verwendet man sehr hohe Feldstärken bei einer definierten Frequenz, wie dies mit einem Laser möglich ist, und filtert die dominierende lineare Komponente heraus, so lassen sich die nichtlinearen Polarisationen bei den Frequenzen $2\omega, 3\omega, \dots$ getrennt beobachten. So konnte erstmals 1961

von Franken et al. (ein Jahr nach der Erfindung des Lasers durch Maiman) die zweite Harmonische an einem Quarzkristall beobachtet werden. Dies war die erste experimentelle Bestätigung, daß Gl. (3.1) gilt. Diese Entdeckung hatte weitreichende Folgen. So wurde dadurch das für die linearen Maxwell-Gleichungen gültige Superpositionsprinzip widerlegt, welches besagt, daß sich Lichtwellen nicht beeinflussen und ungestört überlagert werden können. Dieses ist ebenso die Voraussetzung für die Fourierzerlegung, wie sie in der Spektralanalyse des Lichts durchgeführt wird. Experimentell wurden bald weitere nichtlineare Effekte, wie die Frequenzverdreifachung (1962) oder die parametrische Verstärkung (1962), entdeckt. Heute ist die nichtlineare Optik ein Gebiet, welches eine Schlüsselrolle in der modernen Physik eingenommen hat, und das sowohl in der Erzeugung ultrakurzer Pulse und der optischen Spektroskopie, als auch in der Anwendung in Photonik und Optoelektronik.

Die mikroskopische Ursache der Entstehung höherer Harmonischer findet sich in den nichtlinearen Suszeptibilitäten, die allgemein Tensoren des Grades $n+1$ darstellen, wobei n der Grad der Nichtlinearität ist. Ihre Komponenten lassen sich wie im linearen Fall quantenmechanisch berechnen. Dies soll aber im Folgenden nicht weiter betrachtet werden. Das klassische Modell des harmonischen Oszillators hat bereits zur Beschreibung linearer optischer Eigenschaften sehr gute Dienste geleistet. Dieses läßt sich auf den anharmonischen Oszillator erweitern, welcher ebenso erfolgreich zur Beschreibung der nichtlinearen optischen Eigenschaften verwendet werden kann. Hierbei ist jedoch, im Gegensatz zur vollständigen quantenmechanischen Betrachtung, nur eine Resonanzfrequenz erlaubt. Dies ist allerdings für den Fall, daß alle optischen Frequenzen unterhalb der niedrigsten elektronischen Resonanzfrequenz des verwendeten Materials liegen, eine gute Näherung. Es wird daher auch zur theoretischen Beschreibung von nichtlinearen Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln verwendet [77, 35], für den Fall, daß die Frequenzen der Plasmonenresonanz unterhalb derjenigen der Interbandanregung liegen.

Die Rückstellkraft des anharmonischen Oszillators ist nichtlinear. Dabei lassen sich prinzipiell zwei Fälle unterscheiden. Wie in Abb. 3.1(a),(c) gezeigt, kann das Potential, welches zu einer nichtlinearen Kraft führt, symmetrisch oder asymmetrisch sein. Im asymmetrischen Fall erhält man das Potential, indem man zu dem bekannten Parabelpotential des harmonischen Oszillators einen Term ungerader Potenz addiert, der sein Vorzeichen um den Ursprung des Potentials ändert:

$$U = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 + \frac{1}{3}max^3, \quad (3.2)$$

wobei a die Stärke der Nichtlinearität angibt. Für kleine Werte von a und der Auslenkung x dominiert der quadratische Term, wie dies bei realen Materialien und geringen Anregeintensitäten der Fall ist. Aus dem Potential ergibt sich die nichtlineare Rückstellkraft

zu:

$$F_{res} = -m\omega_0 x - max^2. \quad (3.3)$$

Zusammen mit einem Term, der die Dämpfung des in einem eingestrahlten elektromagnetischen Feld $E(t)$ angetriebenen Elektrons berücksichtigt, läßt sich folgende Differentialgleichung finden:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -eE(t)/m, \quad (3.4)$$

wobei e die Ladung des Elektrons und γ die Dämpfungskonstante ist. Es wird nun angenommen, daß sich das eingestrahlte Feld aus zwei Feldern mit verschiedenen Frequenzen zusammensetzt:

$$E(t) = E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + c.c. \quad (3.5)$$

Da, wie bereits erwähnt, der nichtlineare Term der Rückstellkraft ax^2 wesentlich kleiner als der lineare Term ist, läßt sich Gl. (3.4) mittels der Störungstheorie lösen. Die Lösung wird als Potenzreihe des Störungsparameters λ ermittelt:

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (3.6)$$

Dabei werden nacheinander die Gleichungen, die sich für die verschiedenen Ordnungen von λ ergeben, rekursiv gelöst. Zuerst erhält man die Lösung für $x^{(1)}$, die der bekannten Lösung des ungestörten harmonischen Oszillators entspricht. Sie ist eine Superposition der Lösungen, die man für die Frequenz ω_1 und ω_2 erhält:

$$x^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1) e^{i\omega_1 t} + x^{(1)}(\omega_2) e^{i\omega_2 t} + c.c. \quad (3.7)$$

$$x^{(1)}(\omega_i) = -\frac{e}{m} \frac{E_i}{\omega_0^2 - \omega_i^2 - 2i\omega_i\gamma}. \quad (3.8)$$

Zur Berechnung der Lösung für $x^{(2)}$ wird nun die quadrierte Lösung von $x^{(1)}$ (Gl. (3.7)) in die Differentialgleichung für λ^2 eingesetzt. Dabei ergeben sich durch das Quadrieren neue Frequenzkomponenten der Amplituden in der Lösung von $x^{(2)}$: $x^{(2)}(2\omega_2)$, $x^{(2)}(2\omega_1)$, $x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$, $x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)$, $x^{(2)}(0)$. Der Term für die zweite Harmonische kann dann explizit angegeben werden zu:

$$x^{(2)}(2\omega_i) = -\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{aE^2}{D(2\omega_i)D(\omega_i)^2} \quad (3.9)$$

mit $D(n\omega_i) = \omega_i^2 - n\omega_i^2 - 2in\omega_i\gamma$. Damit ergibt sich die nichtlineare Polarisation zu:

$$P^{(2)}(2\omega_i) = \chi^{(2)}(2\omega_i)E(\omega_i)^2 = -Ne x^{(2)}(2\omega_i) \quad (3.10)$$

mit N als der Anzahldichte der polarisierten Atome. Gl. (3.10) gilt für beide eingestrahlten Frequenzen ω_1 und ω_2 . Das $\chi^{(2)}$ der nichtlinearen Polarisation kann resonant verschieden sowohl in der linearen als auch in der zweiten Harmonischen verstärkt werden (s. Gl.

(3.9)). Wie noch erläutert werden wird, ist dies für den Effekt der lokalen Feldverstärkung an metallischen Nanostrukturen von besonderer Bedeutung. In Analogie zur Lösung des asymmetrischen Problems läßt sich die Lösung für den Fall des symmetrisch gestörten Potentials berechnen. Hierbei zeigt sich, daß eine Lösung zweiter Ordnung nicht existiert. Dies ist der Fall für zentralsymmetrische Materialien, da hier die Bedingung $U(x)=U(-x)$ für das Potential erfüllt sein muß. Daher ist die zweite Harmonische nur für nicht zentralsymmetrische Materialien erlaubt.

Dieser abstrakt mathematische Zusammenhang läßt sich anhand der Skizze in Abb. 3.1 etwas besser veranschaulichen. Wenn man die einfallende Welle als eine Sinuskurve annimmt, so wird die Materialantwortfunktion (Polarisation) für ein lineares Medium ebenfalls einen Sinus zeigen. Für kleine Auslenkungen werden die Elektronen im Bereich um den Nullpunkt des Potentials, wo es sich auch im Fall des anharmonischen Oszillators annähernd parabelförmig verhält (Abb. 3.1 a, c), hin und her getrieben. Für höhere Amplituden "spüren" die Elektronen in einem nichtlinearen Material die Abweichung des Potentials von der Parabelform und geben elektromagnetische Strahlung ab, je nachdem welche Beschleunigung sie durch das Potential erfahren. Im Fall eines symmetrischen anharmonischen Potentials (Abb. 3.1 a) bedeutet das, daß die Wellenform der eingestrahlten Sinuswelle gestört wird, jedoch für positive und negative Vorzeichen in gleicher Weise. Die Polarisation kann also in diesem Fall nur aus der Überlagerung von ungeradzahigen Vielfachen der eingestrahlten Welle bestehen, um eine symmetrische Form, wie in Abb. 3.1 b gezeigt, zu erhalten. Eine geradzahlige Potenz der eingestrahlten Welle führt jedoch immer zu einer asymmetrischen Polarisation wie in Abb. 3.1 d gezeigt. Somit können im Falle eines symmetrischen anharmonischen Potentials geradzahlige Vielfache der eingestrahlten Sinuswelle nicht auftreten und daher auch nicht der Term der zweiten Harmonischen. In einem asymmetrischen Potential (Abb. 3.1 c) jedoch bewirken die beschleunigten Ladungen eine asymmetrische Polarisation, und somit treten auch geradzahlige Potenzen der eingestrahlten Sinuswelle auf. ²

Verwendet man ein Material, bei dem die Frequenzen der im nichtlinear optischen Prozeß beteiligten Felder noch wesentlich kleiner sind als die niedrigste Resonanzfrequenz des Systems, so läßt sich die sogenannte Kleinman-Symmetrie anwenden. Diese macht den Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ unabhängig von der Frequenz (siehe A.1). Als Tensor 3. Stufe besitzt er 27 Elemente. Für Materialien, für die die Kleinman-Symmetrie gilt, lassen sich im Fall der zweiten Harmonischen die letzten zwei Indizes der Komponenten

²Abb.3.1 b,d zeigt die Funktionen $P(t) = 0.2\sin(\omega t) + \sin^3(\omega t)$ bzw. $P(t) = -0,2 + \sin(\omega t) - 0,2\cos(2\omega t)$.

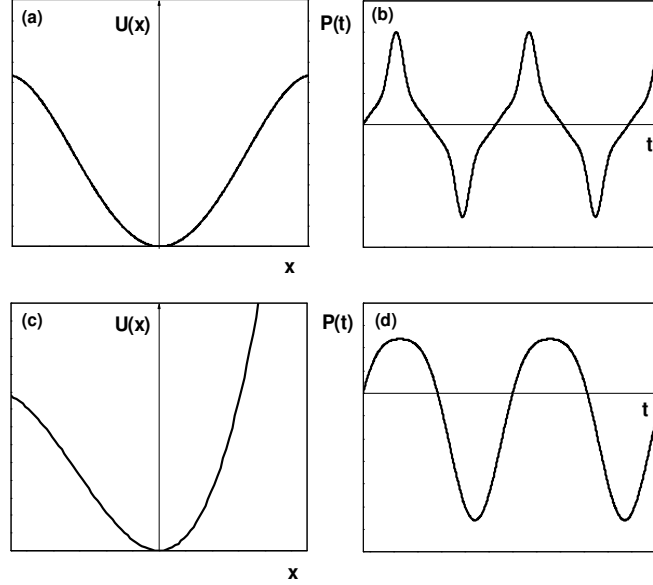


Abbildung 3.1: **(a:)** Anharmonisches symmetrisches Potential. **(b:)** Polarisation erzeugt durch eine eingestrahlte Sinuswelle in einem zentralsymmetrischen Material mit Potential wie (a). **(c:)** Anharmonisches asymmetrisches Potential. **(d:)** Polarisation erzeugt durch eine eingestrahlte Sinuswelle in einem nicht zentralsymmetrischen Material mit Potential wie (c).

$\chi_{i,j,k}^{(2)}$ beliebig vertauschen und somit wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{array}{cc}
 jk & 11 & 22 & 33 & 23, 32 & 31, 13 & 12, 21 \\
 l & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6
 \end{array} \quad (3.11)$$

Der Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ wird also hierdurch zu einer einfachen 3×6 Matrix reduziert. Damit lässt sich die nichtlineare Polarisation der zweiten Harmonischen schreiben zu:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

mit $d_{ijk} = 1/2\chi_{ijk}^{(2)}$. Je nach Kristallsymmetrie ergibt sich nochmal eine weitere Reduzierung der Einträge in $\chi^{(2)}$. So erhält man beispielsweise für kubisch flächenzentrierte Kristalle (Symmetrieklasse $\bar{4}3m$, z.B. GaAs) $d_{14} = d_{25} = d_{36}$ und alle anderen Komponenten von $\chi^{(2)}$ verschwinden. Eine wichtige Symmetrie für die zweite Harmonische ist

die Zentralsymmetrie. Für zentralsymmetrische Kristalle ist die Erzeugung der zweiten Harmonischen, wie oben gezeigt, nicht erlaubt. Dies gilt für 11 der 32 Kristallklassen.

Wie im Anhang A.2 gezeigt, ergibt sich mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen unter Berücksichtigung der zusätzlichen nichtlinearen Polarisation (Gl. (3.1)) die nichtlineare Wellengleichung:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{-4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}, \quad (3.13)$$

wobei $\epsilon^{(1)}$ der Brechungsindex des Mediums ist. Die nichtlineare Polarisation stellt eine Quelle für neue Frequenzkomponenten des elektromagnetischen Feldes dar. Nimmt man an, daß sich die eingestrahlte Welle in z-Richtung ausbreitet und senkrecht auf die Probe fällt, so ergibt sich im Fall der zweiten Harmonischen die Lösungen von Gl. (3.13) zu:

$$I_{2\omega} = \frac{512\pi^5 d^2}{n_1 n_2^2 \lambda_2^2 c} L^2 \text{sinc}^2(\Delta k L/2) I_\omega^2, \quad (3.14)$$

mit λ_2 der Wellenlänge der zweiten Harmonischen, d der Dicke des Mediums, n_1, n_2 den Dielektrizitätskonstanten bei der Frequenz ω und 2ω und der eingestrahlten Intensität I_ω . Die Anpassung der Phase ist für eine effiziente Erzeugung der zweiten Harmonischen von besonderer Bedeutung. Dies wird deutlich anhand des sogenannten Phasenanpassungsfaktors $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$, der in Abb. 3.2 dargestellt ist. Die Funktion $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$ ist hierbei definiert zu:

$$\text{sinc}^2(\Delta k L/2) = \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2}. \quad (3.15)$$

Dabei zeigt sich ein recht steiler oszillatorischer Abfall des Faktors um $\Delta k L/2 = 0$ (Abb.3.2), der bei Vielfachen von π Null wird.

Man erhält also maximale Effizienz der Erzeugung der zweiten Harmonischen, falls gilt $\Delta k = 2k_1 - k_2 = 0$ oder:

$$n(\omega_1) = n(2\omega_1). \quad (3.16)$$

Die Dispersion der meisten Materialien erlaubt es allerdings nicht, daß die Bedingung erfüllt werden kann. Man macht sich hierbei jedoch eine optische Eigenschaft zu Nutze, die viele Kristalle besitzen, nämlich die der Doppelbrechung. Es gibt Frequenzen, für die die Bedingung in Gl. (3.16) für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl erfüllt ist. Durch Drehen des Kristalls bzw. Temperaturänderung läßt sich die Phasenbedingung zwischen der ordentlichen und der außerordentlichen Welle exakt einstellen. Im Photonenbild ist die Phasenanpassungsbedingung (Gl. (3.16)) nichts anderes als die bekannten Erhaltungssätze für Impuls und Energie. So gilt für die Ausbreitungsgeschwindigkeit im

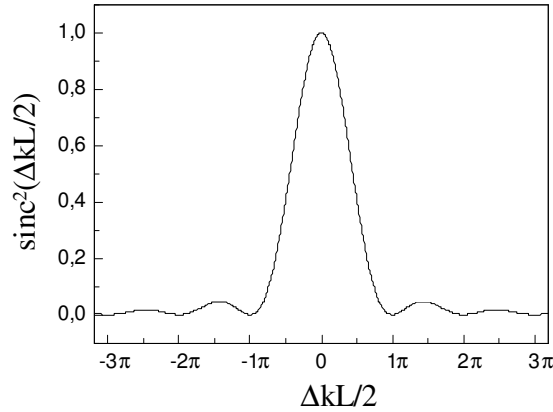


Abbildung 3.2: Phasenanpassungsfaktor wie durch Gl. (3.15) gegeben

Medium $c_1(\omega) = c_2(2\omega)$ und damit erhält man:

$$\text{Energieerhaltung} \quad \hbar\omega + \hbar\omega = \hbar \cdot 2\omega$$

$$\text{Impulserhaltung} \quad \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_1 = \hbar\mathbf{k}_2$$

mit $k_i = 2\pi/\lambda_i$.

3.2 Anwendungen der zweiten Harmonischen

Für viele Anwendungen ist es wünschenswert, eine effektive Konversion von niederenergetischem in höherenergetisches Licht zu erreichen. So wäre es beispielsweise möglich, um blaues Laserlicht zu erhalten, anstatt Halbleiterlaser aus II-VI Halbleitern herzustellen, kostengünstige Laserdioden aus III-V Halbleitern zu verwenden und diese mittels eines effizienten SHG-Materials in der Frequenz zu verdoppeln [56]. Dazu sind kostengünstige und effiziente Materialien zur Frequenzverdopplung notwendig. Für eine hohe Effizienz ist aber, wie oben gezeigt, eine optimale Phasenanpassung notwendig. Der Nachteil der mittels Doppelbrechung erreichten Anpassung besteht darin, daß dies nur für eine bestimmte Wellenlänge exakt funktioniert. Für viele Anwendungen wäre es aber wünschenswert, für mehrere Wellenlängen eine hohe Konversionseffizienz zu erreichen.

Setzt man die Definition der sinc-Funktion aus Gl. (3.15) in Gl. (3.14) ein, so zeigt sich, daß sich die Abhängigkeit von der quadratischen Dicke des Kristalls (L^2) herauskürzt. Bei

konstanter nicht angepaßter Phase $\Delta k \neq 0$ ergibt sich damit $I_{2\omega} \propto \sin^2(\Delta k L/2)$. Diese Lösung ist allerdings nicht ganz korrekt, da bei der Herleitung von Gl. (3.14) die Änderung der eingestrahlichten Fundamentalen durch die Frequenzkonversion nicht berücksichtigt wurde. Dies ist aber im Fall von Materialien mit hohen Konversionseffizienzen notwendig. Wird dies berücksichtigt, so ergibt sich ein Abfall der Maxima von $I_{2\omega}$ mit steigender Dicke L des Kristalls. Experimentell wurden Oszillationen bei nicht perfekt angepaßter Phase erstmals von P. D. Maker durch winkelabhängige Messungen an einem Quarzkristall gefunden [70]. Die optische Länge L konnte hierbei variiert werden, ohne die Phase $\Delta k \approx konst. \neq 0$ wesentlich zu ändern. Für einen festen Phasenunterschied Δk ergeben sich die Nullstellen der Oszillationen bei einer Kristalldicke von $L = n\pi/\Delta$ für alle Vielfachen n . Die Dicke $L_c = \pi/\Delta$ wird daher auch als Kohärenzlänge bezeichnet. Es macht somit bei nicht an-

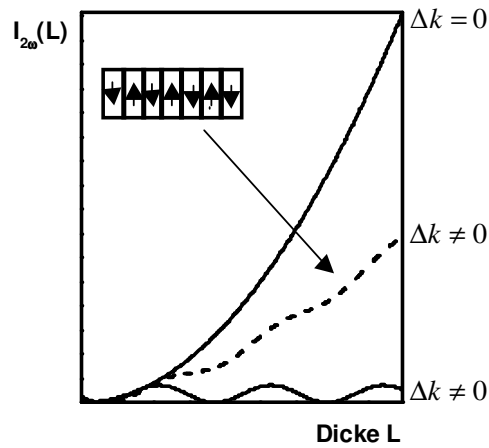


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der zweiten Harmonischen von der Dicke L des Kristalls. Bei angepaßter Phase $\Delta k = 0$ steigt die SHG quadratisch mit der Dicke L an (durchgezogene Linie). Bei nichtangepaßter Phase oszilliert die SHG: $I_{2\omega} \propto \sin^2(\Delta k L/2)$, wobei die Nullstellen bei Vielfachen von $L_c = \pi/\Delta$ zu finden sind. Bei Verwendung eines Materials, bei dem die Phase der SHG bei $L_c = \pi/\Delta$ um π gedreht wird, kommt es ebenfalls zu einem Anstieg der SHG mit der Dicke des Kristalls (gestrichelte Linie).

angepaßter Phase keinen Sinn, einen Kristall dicker als L_c zu machen, da in diesem Fall die Intensität der zweiten Harmonischen wieder abfällt. Es gibt aber eine Möglichkeit, bei Quasiphasenanpassung den Anteil der SHG ebenfalls mit der Dicke des Kristalls ansteigen zu lassen. Erreicht man, daß die Phase exakt an den Stellen $L = n * l_c$ für alle geraden n um 180° gedreht wird, so kann keine destruktive Interferenz zwischen Fundamentaler und zweiter Harmonischer mehr auftreten, und die SHG steigt mit der Schichtdicke an. Dies ließe sich durch ein Material realisieren, welches in Abständen von $L = n * L_c$ die

Polarisation der zweiten Harmonischen um π dreht. Der Vorschlag hierzu wurde bereits 1962 von Bloembergen [7] gemacht. Für die Realisierung einer solch periodischen Struktur gibt es mehrere Möglichkeiten [56], so z. B. das alternierende Aufwachsen zweier unterschiedlicher Materialien. Eine häufig verwendete Methode ist das periodische Polen eines Materials. Dabei werden Elektroden periodisch im Abstand L_c zueinander auf einen Kristall aufgebracht und starke elektrostatische Felder angelegt. Der Kristall wird dabei über die Curie-Temperatur erwärmt und nach einer gewissen Zeit wieder abgekühlt. Diese Methode hat den Vorteil, Materialien wie beispielsweise LiNbO_3 verwenden zu können, die eine hohe Nichtlinearität zweiter Ordnung haben und technisch sehr einfach herzustellen sind [56, 74]. Erst in letzter Zeit konnte man durch periodisches Polen von KTiOPO_4 eine Konversionseffizienz von annähernd 7% erreichen [59]. Die periodisch gepolte Struktur kann ebenso als eindimensionaler photonischer Kristall betrachtet werden, in dem allerdings hier nicht nur die lineare Dielektrizitätskonstante, sondern auch die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ periodisch moduliert wird. Neue Möglichkeiten der Phasenanpassung werden ebenso auf dem aktuellen Gebiet der zweidimensionalen photonischen Kristalle diskutiert [55].

Um die für die Anwendungen wichtige Konversionseffizienz zu steigern, wird durch den Einsatz von neuen Materialien versucht, die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ zu erhöhen, dies insbesondere durch neue organische Moleküle mit delokalisierten Elektronensystemen, die durch entsprechende elektronenziehende und -drückende Gruppen eine starke Asymmetrie aufweisen. Die Ausrichtung der Moleküle erfolgt bei Polymeren ebenso wie bei Ferroelektrika durch Erwärmung und Anlegen von elektrostatischen Feldern. Die Langzeitstabilität solcher Materialien ist dabei meist ein größeres Problem. Ein neuer vielversprechender Ansatz basiert auf dem Prinzip der Selbstorganisation von größeren Molekülen. Es konnte gezeigt werden, daß sich dadurch sehr effiziente und langzeitstabile Materialien mit hohem $\chi^{(2)}$ herstellen lassen [101].

3.3 Erzeugung der zweiten Harmonischen an Grenzflächen

Wie oben gezeigt, ist es eine wesentliche Symmetrieeigenschaft der zweiten Harmonischen, daß sie in zentralsymmetrischen Materialien nicht erzeugt werden kann. Allerdings ist die Zentralsymmetrie an jeder Grenzfläche gebrochen, so daß dort die Erzeugung der zweiten Harmonischen erlaubt ist. Dies gilt allerdings streng genommen nur in der Dipolnäherung. Im allgemeinen sind Terme höherer Ordnungen des Volumenmaterials mit zu berücksichtigen. Die Polarisation der zweiten Harmonischen läßt sich dann schreiben zu [92, 51]:

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \chi_S^{(2)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \alpha [\mathbf{E}(\omega) \nabla] \mathbf{E}(\omega) + \beta \mathbf{E}[\nabla \mathbf{E}(\omega)] \mathbf{E}(\omega)$$

$$+(i2\omega/c)\gamma\mathbf{E} \times \mathbf{B}(\omega). \quad (3.17)$$

mit der nichtlinearen Suszeptibilität an der Oberfläche $\chi_S^{(2)}$. Verwendet man, wie bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen, nur einen Anregestrahl, so verschwinden die Terme mit α und β [51]. Bei Summenfrequenzbildung mittels zweier Anregestrahlen müssen diese jedoch explizit berücksichtigt werden, was die Analyse der Signale wesentlich komplizierter macht [51, 38]. An einem zentralsymmetrischen Calcitkristall wurde erstmals die zweite Harmonische von Terhune et al. (1962) gemessen [103]. Auch für die darauf folgenden Experimente an zentralsymmetrischen Materialien wie Metallen wurde dabei lange angenommen, daß die elektrischen Quadrupolanteile, welche nicht lokal sind, das Signal von zentralsymmetrischen Materialien bestimmen [13, 51]. Erst durch die intensive Untersuchung von molekularen Adsorbaten auf Oberflächen, insbesondere durch Shen und Mitarbeiter [93], konnte gezeigt werden, daß der Dipolterm von der Oberfläche bei entsprechend großer Suszeptibilität χ_S die zweite Harmonische dominiert, so wie z. B. für polare Moleküle, wie etwa Rhodamin 6 G, welche auf polykristallinem Quarz aufgebracht wurden [52, 53]. Durch polarisationsabhängige Messungen konnte hierbei erstmals sogar die Orientierung von Molekülen an der Oberfläche mittels zweiter Harmonischer bestimmt werden [53].

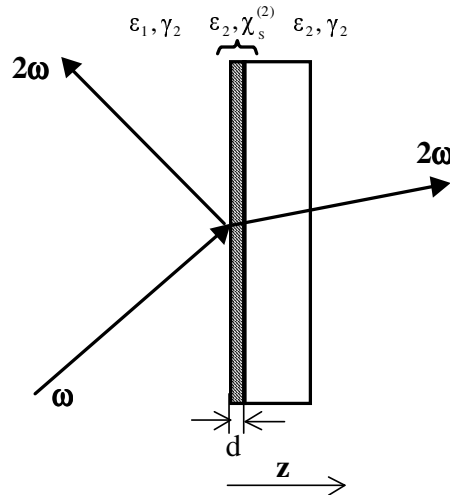


Abbildung 3.4: Erzeugung der zweiten Harmonischen an der Oberfläche eines zentralsymmetrischen Materials. Zur Berechnung der SHG-Intensität wird angenommen, daß die Dicke der Schicht d infinitesimal klein ist. Multipolterme des Volumenmaterials γ müssen im allgemeinen Fall berücksichtigt werden.

Die Intensität der zweiten Harmonischen für den dipolaren Anteil der Polarisation (Gl. (3.17)) wurde erstmals 1962 von Bloembergen berechnet [14]. Dabei wurde zuerst die obige Wellengleichung im allgemeinen Fall von schrägem Einfall unter Berücksichtigung der Ste-

tigkeitsbedingungen an der Grenzfläche zu einem $\chi^{(2)}$ -Material gelöst. Die Lösungen stellen eine Verallgemeinerung der fundamentalen Gesetze von Fresnel (1823), welche die Intensitäten der reflektierten und transmittierten Felder in der linearen Optik angeben [15], auf die nichtlineare Optik dar. Mit diesen Ergebnissen wurde der spezielle Fall einer planparallelen Platte, welche ein $\chi^{(2)}$ besitzt, behandelt, wobei insbesondere die spezielle Lösung für eine verschwindende Dicke der Platte bestimmt wurde [14]. Es wird nun angenommen, daß diese Lösung dem dipolaren Anteil für eine äußerst dünne Schicht an der Oberfläche eines zentralsymmetrischen Materials entspricht. Eine andere Methode hierzu wurde von T. F. Heinz eingeführt [51]. Dabei werden die linearen Stetigkeitsbedingungen für den Fall einer unendlich dünnen nichtlinearen Oberflächenschicht modifiziert, so daß die Lösung direkt aus diesen bestimmt werden kann [51]. Beide Methoden führen zu dem gleichen Ergebnis für die Intensität der zweiten Harmonischen in reflektierter Richtung [51]:

$$I(2\omega) = \frac{32\pi^3\omega^2 \sec^2 \Theta_{2\omega}}{c^3\epsilon_1(\omega)\epsilon_2^{1/2}(2\omega)} |\mathbf{e}_{2\omega}\chi_S^{(2)}\mathbf{e}_\omega\mathbf{e}_\omega|^2 I^2(\omega), \quad (3.18)$$

wobei $\mathbf{e}_\Omega = \mathbf{L}_\Omega \cdot \widehat{e}_\Omega$ der Polarisationsvektor bei der Frequenz Ω ist. Die Funktion $\sec^2 \Theta_{2\omega}$ in Gl. (3.18) ist durch $\sec \Theta_{2\omega} = 1/\cos \Theta_{2\omega}$ gegeben, wobei $\Theta_{2\omega}$ den Winkel zwischen der reflektierten Welle der zweiten Harmonischen und der Normalen der Probenoberfläche angibt. \mathbf{L}_Ω ist der lokale Feldtensor mit den Fresnelkoeffizienten, der im Fall eines isotropen Mediums nur Diagonalelemente besitzt:

$$\begin{aligned} L_{xx} &= \frac{2\epsilon_1 k_2}{\epsilon_2 k_1 + \epsilon_1 k_2} \\ L_{yy} &= \frac{2k_2}{k_1 + k_2} \\ L_{zz} &= \frac{2\epsilon_1 k_1}{\epsilon_2 k_1 + \epsilon_1 k_2}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

wobei k_1, k_2 die z-Komponente des Wellenvektors der zweiten Harmonischen in Medium 1 (reflektierte Welle) und Medium 2 (transmittierte Welle) ist. Die Lösung in Gl. (3.18) ist nun nicht mehr wie in Gl. (3.14) von der Phase zwischen Fundamentaler und zweiter Harmonischer abhängig. Dies kommt daher, daß aufgrund der geringen Dicke der Schicht, die wesentlich kleiner als die Kohärenzlänge l_c ist, keine destruktive Interferenz zwischen den beiden Wellen auftreten kann. Alle Atome bzw. Moleküle in dieser Schicht tragen additiv zur zweiten Harmonischen bei.

Wie im dreidimensionalen Fall lassen sich Grenzflächen aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften in verschiedene Klassen einteilen [51], welche wiederum den Tensor $\chi_S^{(2)}$ bestimmen. Für isotrope Oberflächen mit einer Spiegelsymmetrie besteht der $\chi_S^{(2)}$ -Tensor aus den

vier Elementen $\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)}$, $\chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)}$, $\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)}$ und $\chi_{s,\parallel\parallel\perp}^{(2)}$, von denen jedoch nur drei unabhängig sind, da gilt $\chi_{s,\parallel\parallel\perp}^{(2)} = \chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)}$. Dies gilt beispielsweise für Glas oder polykristallines Quarz. Gl. (3.18) ist implizit von der Dicke der Grenzschicht abhängig. Nimmt man an, daß N Moleküle eine Komponente der nichtlinearen Polarisierbarkeit $\alpha^{(2)}$ haben, so ergibt sich $\chi^{(2)} = N\langle\alpha^{(2)}\rangle$, wobei die Klammern für die Mittelung über mehrere Orientierungen stehen. Damit nimmt die Intensität der zweiten Harmonische quadratisch mit der Anzahl an Molekülen zu.

Auf die Möglichkeit der Anwendung der Erzeugung der zweiten Harmonischen an isotropen Medien zu Oberflächenuntersuchungen wurde oben bereits hingewiesen. Es konnte in einer Vielzahl von verschiedenen Systemen experimentell gezeigt werden, daß minimale Veränderungen (chemische, elektronische, ...) der Oberfläche im SHG-Signal zu erkennen sind [93, 94, 95]. Auch dynamische Vorgänge, wie die Adsorption von verschiedensten Materialien auf Oberflächen, konnten äußerst sensitiv untersucht werden [30]. So wurde beispielsweise die Adsorption von selbstorganisierenden geladenen Polymeren, sogenannten Polyelektrolyten, mit Hilfe der zweiten Harmonischen untersucht. Es ist bekannt, daß solche Polymere in Monoschichten alternierend aufeinander abgeschieden werden können [34]. Die geladenen Gruppen haben dabei nur eine schwache Nichtlinearität, die sich aufgrund der zufälligen Anordnung makroskopisch wegmittelt. Es konnte jedoch, wie in Abb. 3.5 gezeigt, eine deutliche Unterscheidung der adsorbierten Materialien, Polystyrolsulfonat-Säure (PSS) und Polydiallyldimethylammonium-chlorid (PDDA), in der zweiten Harmonischen erfolgen. Dies läßt sich auf den Einfluß der recht starken elektrostatischen Felder an der Oberfläche zurückführen [21], welche einen zusätzlichen Term in der nichtlinearen Polarisation verursachen. Hierbei koppelt das elektrostatische Feld der Oberfläche mit den eingestrahnten optischen Feldern über das $\chi^{(3)}$, welches von den Molekülen, aber auch den polaren Wassermolekülen bestimmt wird. Für die Polarisation ergibt sich dann:

$$\mathbf{P}(2\omega) \propto \mathbf{P}^{(0)}(2\omega) + \chi^{(3)}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)\varphi_0, \quad (3.20)$$

wobei $\mathbf{P}^{(0)}(2\omega)$ der vom elektrostatischen Feld unabhängige Term ist, der sowohl dipolare als auch quadrupolare Anteile besitzt. Das genauere Verständnis des Ursprungs der Oberflächenterme erlaubt es mittlerweile, durch Summenfrequenzerzeugung bei resonanter Anregung die Orientierung verschiedener Gruppen eines Moleküls zu bestimmen [114].

Experimentell wird zur Erzeugung der zweiten Harmonischen an Oberflächen wegen des um ca. 6-7 Größenordnungen kleineren $\chi_S^{(2)}$ gegenüber gängigen SHG-Materialien (z.B. KDP) meist ein Kurzpuls laser verwendet, der die benötigte Intensität zur Verfügung stellt. Die Verwendung eines gepulsten Lasers ist aber nicht zwingend notwendig, wie dies T.W. Hänsch und Y. R. Shen bereits in den 80er Jahren zeigen konnten [16]. So verwendeten sie einen 20mW Diodenlaser im CW-Betrieb, der mittels eines Mikroskopobjektives

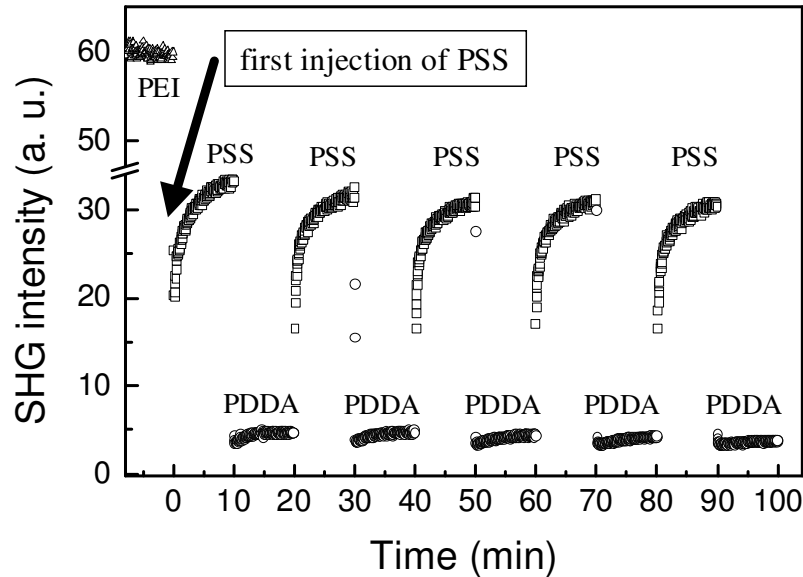


Abbildung 3.5: SHG-Signal gemessen während der alternierenden Adsorption von PSS- und PDDA-Schichten zu einer PSS-/PDDA-Multischicht.

stark fokussiert wurde und konnten damit zeigen, daß es möglich ist, ein SHG-Signal von Monolagen zu messen. Dies, aber auch das mittlerweile recht genaue Verständnis des mikroskopischen Ursprungs der zweiten Harmonischen, könnte zur Etablierung der SHG als zerstörungsfreie Methode zu Oberflächenuntersuchungen führen. Eine weitere vielversprechende Möglichkeit, das SHG-Signal einer Oberfläche zu erhöhen, wäre die Ausnutzung lokaler Feldverstärkungen von metallischen Nanostrukturen, wie sie in dieser Arbeit von besonderem Interesse sind. Zum besseren Verständnis dieses Verstärkungseffektes in der zweiten Harmonischen soll zuerst die Erzeugung der zweiten Harmonischen an glatten Metallfilmen betrachtet werden, wo keine Feldverstärkungen zu erwarten sind.

SHG an Metalloberflächen

Zur theoretischen Beschreibung der zweiten Harmonischen von Metallen geht man wie im linearen Fall von quasifreien Leitungselektronen aus. Die generellen Eigenschaften der zweiten Harmonischen im Volumenmaterial lassen sich mittels eines relativ einfachen Modells beschreiben, welches die Interbandabsorption und die Dämpfung vernachlässigt. Die

Bewegung eines Elektrons läßt sich dann mit Hilfe der Gleichung [92]

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{e}{m} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (3.21)$$

beschreiben. Die Lorentzkraft $\mathbf{F} = \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ (im cgs System) ist hierbei der nichtlineare Term der auf das Elektron wirkenden Kraft. Solange für die freien Elektronen $v \ll c$ gilt, ist die Lorentzkraft wesentlich kleiner als die Coulombkraft, und der Term $\frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ läßt sich als Störung auffassen. Mittels Störungstheorie lassen sich dann sukzessive die Teillösungen $r^{(1)}, r^{(2)}, \dots$ finden, die zusammen dann in der Form $r = r^{(1)} + r^{(2)} + r^{(3)} \dots$ die Gesamtlösung ergeben. Für ein einheitliches Plasma mit zeitlich konstanter Ladungsdichte ρ ergibt sich dann die Stromdichte zu [92]:

$$\mathbf{J} = \rho \frac{\partial}{\partial t} (r^{(1)} + r^{(2)} + \dots) = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)} + \dots, \quad (3.22)$$

In einem allgemeineren Ansatz werden zusätzlich die Änderungen von Ladungsdichte und Geschwindigkeit berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Ansatzes und den Maxwell-Gleichungen findet sich wiederum durch sukzessive Approximation eine Gesamtlösung für die Stromdichte, die sich aus den gestörten Termen $\mathbf{J}^{(1)}, \mathbf{J}^{(2)}, \dots$ zusammensetzt. Für die nichtlineare Stromdichte zweiter Ordnung ergibt sich damit zu [92]:

$$\mathbf{J}^{(2)}(\mathbf{2}\omega) = A(\mathbf{E}(\omega)\nabla)\mathbf{E}(\omega) + B\mathbf{E}(\nabla\mathbf{E}(\omega))\mathbf{E}(\omega) + C(\mathbf{E} \times \mathbf{B})(\omega) \quad (3.23)$$

mit den von ω abhängigen Koeffizienten A, B, C. Vergleicht man dieses Ergebnis mit Gl. (3.17), so zeigt sich eine formale Übereinstimmung. Der dipolare Anteil $\chi_S^{(2)}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ von Gl. (3.17) tritt aber nun nicht mehr auf. Die nichtlokalen Terme bestimmen daher die zweite Harmonische im Volumenmaterial von Metallen. Die Quellen der Nichtlinearität sind hier also die von den freien Ladungen erzeugten nichtlinearen Ströme. Man erkennt an Gl. (3.23), daß die Erzeugung der SHG von der räumlichen Änderung des elektrischen Feldes abhängt. Im Volumenmaterial eines Metalls kann man von einer räumlich homogenen Ladungsverteilung ausgehen, was ebenso einem homogenen Feld im Metall entspricht. Das wiederum bedeutet, daß nur der Lorentzterm in Gl. (3.23) als Quelle der Nichtlinearität bleibt. Im Volumenmetall sind nun aufgrund $\mathbf{J}^{(2)}(\mathbf{2}\omega) \propto \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ keine nichtlinearen Ströme in longitudinaler Richtung zugelassen. Daher erwartet man keine kohärente zweite Harmonische in der Richtung der Propagation. An einer Oberfläche jedoch existiert, wie in Abb. 3.6 verdeutlicht, ein sehr starker Gradient der Ladungsdichte und somit des elektrischen Feldes, so daß dort die zweite Harmonische erzeugt werden kann. Die starken Änderungen des elektrischen Feldes an der Oberfläche sind also letztlich die Ursache für die Erzeugung der zweiten Harmonischen an Metallen. Gilt das obige vereinfachte Modell im Volumenmaterial recht gut, so konnten Rudnick und Stern [86] zeigen, daß zur Berechnung der

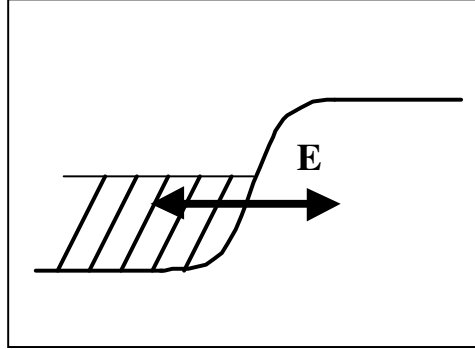


Abbildung 3.6: Änderung der Ladungsdichte an einer Metalloberfläche.

SHG von einem Metall an einer Grenzfläche die Symmetriebrechung berücksichtigt werden muß. Nimmt man an, daß sich ein eingestrahktes elektrisches Feld an einer Grenzfläche des Metalls nicht ändert, so sind die Ströme an der Oberfläche größer, wenn die Elektronen in das Metall fließen als in die umgekehrte Richtung (Abb. 3.6). Dies führt bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen zu einem Anteil, der die gleiche Größenordnung besitzt wie derjenige, bei dem man die Brechung der Inversionssymmetrie vernachlässigt. Das Modell von Rudnick und Stern [86] betrachtet die nichtlinearen Stromdichten in Richtung parallel und senkrecht zur Oberfläche getrennt. Zur realistischen Berechnung wird für die parallele Komponente der Stromdichte die mögliche Streuung aufgrund von Rauigkeiten berücksichtigt. Dazu werden im Modell zwei dimensionslose Parameter a und b eingeführt. Der Parameter a der normalen Stromdichte ergibt sich aus quantenmechanischen Berechnungen zu annähernd eins, wohingegen der Parameter b zur Berechnung der parallelen Komponente kleiner eins ist [86]. Aus den nichtlinearen Strömen lassen sich die Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität gewinnen [51]:

$$\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} = \frac{ae}{4m\omega^2} \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} \right), \quad (3.24)$$

$$\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)} = \frac{be}{4m\omega^2} \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} \right). \quad (3.25)$$

Im nahen bis fernen Infrarot läßt sich die Dielektrizitätskonstante annähernd als reell annehmen, so daß die vereinfachten Drude-Formeln verwendet werden können. Damit gilt: $\epsilon = 1 - \omega_p^2/\omega^2$. Setzt man dies in Gl. (3.24) ein, erhält man einen Anstieg der nichtlinearen Suszeptibilitäten mit ω^4 . Im Vergleich zu anderen isotropen Materialien tritt die Komponente $\chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)}$ des $\chi_s^{(2)}$ -Tensors bei Metallen nicht auf. Wie im Anhang A.3 gezeigt, folgt daraus, daß die Erzeugung der SHG für s-polarisierte Anregung sowohl in p- als auch in s-Polarisation verschwinden muß.

Experimentell wurde die zweite Harmonische von polykristallinen Metallfilmen erstmals

von Bloembergen untersucht [13]. Dabei zeigte sich beispielsweise für Silber ein um Faktor 10 höherer Anteil der SHG bei p-polarisierter Anregung im Vergleich zu s-polarisierter Anregung. Eine genaue experimentelle Bestimmung des Faktors a nach der Theorie von Rudnick und Stern wurde von Murphy et al. [73] für Aluminium durchgeführt. Dabei ergab sich für eine Aluminium (111)-Oberfläche ein Wert von $a \approx 36$, der wesentlich größer ist, als er von Rudnick und Stern vorausgesagt wurde. Innerhalb des Rudnick und Stern-Modells lassen sich jedoch Erweiterungen einfügen, die zu realistischeren Werten für a führen. So fand sich eine gute Übereinstimmung des gemessenen Wertes mit dem erweiterten hydrodynamischen Modell nach Liebsch [67], welches auf der zeitveränderlichen Dichtefunktionaltheorie beruht.

3.4 SHG-Verstärkung von isolierten metallischen Nanopartikeln

Wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, ist für zentralsymmetrische Materialien wie Metalle die Erzeugung der zweiten Harmonischen nur an der Oberfläche erlaubt, da dort ein Symmetriebruch stattfindet. Sphärische metallische Nanopartikel sind zentralsymmetrisch. Somit sollte kein Symmetriebruch stattfinden und die zweite Harmonische in der Dipolnäherung verboten sein. Dennoch konnte von annähernd sphärischen Nanopartikeln ein Signal der zweiten Harmonischen gemessen werden [99, 9, 108]. Dies wird meist auf folgende Ursachen zurückgeführt:

- Für größere Partikel sind aufgrund von Retardierungseffekten höhere Multipole zu berücksichtigen, für die die zweite Harmonische wiederum möglich ist. Diese höheren Multipole werden von der Mie-Theorie in der linearen Optik umfassend beschrieben. Eine Erweiterung der Mie-Theorie auf die nichtlineare Optik wurde von Bennemann und Mitarbeitern realisiert [77, 35]. Dabei konnte die Erzeugung der zweiten Harmonischen von kleinen sphärischen Partikeln $r \ll \lambda$ aufgrund von Retardierungseffekten berechnet werden.
- Da reale Partikel selten eine wirklich zentralsymmetrische Form haben, ist hier auch in der Dipolnäherung die Erzeugung der zweiten Harmonischen möglich. Dies läßt sich an dem bereits diskutierten Modell des anharmonischen Oszillators anschaulich verstehen. Die im elektromagnetischen Feld angetriebenen Elektronen spüren im wesentlichen die Änderung des Potentials am Rande des Partikels. Für sphärische Partikel ist dieses auf beiden Seiten gleich. Im Modell des anharmonischen Oszillators bewegen sich die quasifreien Elektronen daher in einem annähernd symmetrischen Potential, wie es in Abb. 3.1a dargestellt ist. Somit verschwindet der Dipolterm der

zweiten Harmonischen, wie in Kap. 3.1 erläutert, identisch. Im Fall von Partikel, deren Form von einer sphärischen derart abweicht, daß die Zentralsymmetrie gebrochen wird, ist die SHG jedoch erlaubt.

- Für den Fall, daß sich Partikel auf einer Oberfläche (allg. Grenzfläche) befinden, ist zusätzlich der Bruch der Zentralsymmetrie an der Oberfläche zu berücksichtigen [46]. Durch das bei der Plasmonenresonanz lokal verstärkte elektromagnetische Feld kann das vorhandene $\chi_S^{(2)}$ der Oberfläche des Substrates verstärkt werden, und zwar auch dann, wenn die Partikel ideale Kugelgestalt hätten und quasi punktförmig aufliegen. Im Fall von abgeflachten Partikeln ist auch die Erzeugung der zweiten Harmonischen an den entstandenen Grenzflächen sowohl zwischen Metall und Substrat als auch Metall und Luft zu berücksichtigen.

Um den Symmetriebruch an einer Oberfläche auszuschließen, wurden von Antoine et al. [9] annähernd sphärische Partikel mit einer Größe zwischen 2 und 4nm in eine Matrix eingebettet. Die Anregewellenlänge wurde hierbei variiert, so daß das Plasmon der Partikel (ca. 520nm) bei der zweiten Harmonischen angeregt werden konnte. Es zeigt sich ein deutliches Maximum der SHG bei der Plasmonenresonanz, das mit Hilfe der erweiterten Mie-Theorie erklärt werden konnte. Die Partikel haben eine Größe zwischen 2-4nm. Bei derart kleinen Partikeln ist die Dipolnäherung im allgemeinen noch angebracht. Es ist daher nicht auszuschließen, daß hier ebenfalls ein Symmetriebruch aufgrund der nicht exakt sphärischen Partikeln die eigentliche Ursache für die SHG ist. Systematische Untersuchungen, bei denen nun sowohl die Größe als auch die Form der Partikel variiert wurde, fehlen hier bislang. Dies mag sicherlich mit der recht aufwendigen Herstellung solcher Proben zusammenhängen. Daher wurde die überwiegende Mehrzahl der in der Literatur bekannten Messungen der zweiten Harmonischen von Proben gemacht, bei denen sich die metallischen Nanopartikel an der Oberfläche befanden [99, 108, 46]. Diese lassen sich dort recht einfach durch thermisches Aufdampfen oder mittels Atomstrahl aufbringen.

Die meisten Untersuchungen der SHG von metallischen Nanopartikeln an Oberflächen, die bislang durchgeführt wurden [99, 108, 46], führen die Erzeugung der zweiten Harmonischen auf den Symmetriebruch aufgrund von Abweichungen von der sphärischen Form der Partikel zurück. Im einfachsten Fall wird dabei von einer sphäroidalen Form der Partikel ausgegangen. Für die Polarisation der zweiten Harmonischen ergibt sich hierbei [108]:

$$\mathbf{P}(2\omega) = f(2\omega)\chi^{(2)}f(\omega)^2\mathbf{E}_0(\omega)\mathbf{E}_0(\omega), \quad (3.26)$$

$$f(n\omega) = \frac{\epsilon_d(n\omega)}{\epsilon_d(n\omega) + L_i(\epsilon_m(n\omega) - \epsilon_d(n\omega))} \quad (3.27)$$

mit dem lokalen Feldfaktor $f(n\omega)$ für $n=1,2$, wie er bereits in Gl. (2.10) für sphäroidale Partikel eingeführt wurde. Es ergibt sich nun analog zum linearen Fall wiederum eine Verstärkung bei der Plasmonenresonanz ($-2\epsilon_d = \epsilon_m$). Der bemerkenswerte Unterschied zum linearen Fall (Kap. 2.3) liegt nun darin, daß die Verstärkung nicht nur in der fundamentalen Anregungsfrequenz, sondern auch in der zweiten Harmonischen auftritt. In der Anregungsfrequenz tritt die Verstärkung jedoch quadratisch auf, so daß man dort eine höhere Verstärkung der SHG erreichen kann.

Um den Verstärkungseffekt in der zweiten Harmonischen zu untersuchen, sind die in der Literatur bereits bekannten Messungen meist während des Deponierens von Partikeln auf einem Substrat gemacht worden, wodurch sich unterschiedliche Größen und Formen der Partikel realisieren lassen [99, 108]. Es konnte jeweils ein Maximum der SHG für eine bestimmte Dicke des aufgedampften Metalls gemessen werden. Dabei wird angenommen, daß genau hier eine effektive Anregung des Plasmons möglich ist. Sowohl aufgrund der unbekanntenen Größe als auch der Form der Partikel läßt sich der Feldverstärkungsfaktor nicht mit Gl. (3.26) bestimmen. Ein weiteres Problem bei dieser Methode der Bestimmung der lokalen Verstärkung besteht darin, daß die Partikel ihre Form und damit ihre Nichtlinearität während des Aufdampfens ändern und letztere daher nicht einfach herausgerechnet werden können. Eine genauere Untersuchung bestünde sicherlich in einer spektral aufgelösten Messung an Partikeln mit einer einheitlichen Form und Größe, wie man sie etwa mittels Elektronenstrahlolithographie [48] herstellen kann.

In diesem Kapitel wurde die zweite Harmonische von Partikeln diskutiert, die einen so großen Abstand zueinander haben, daß Kopplungseffekte vernachlässigbar sind. Die Verstärkung der SHG wurde bei allen beschriebenen Untersuchungen in der reflektierten Richtung gemessen, wie dies für einen kohärenten Prozeß zu erwarten ist. Im Folgenden soll nun die zweite Harmonische oder allgemein höhere Harmonische von den bereits in Kap. 2 eingeführten Perkulationsfilmen diskutiert werden. Diese haben einen Überdeckungsgrad $p \approx 0,5$, so daß Kopplungseffekte auftreten, die wegen der selbstähnlichen Struktur der Filme zu einer Anderson-artigen Lokalisierung der Plasmonen führen.

3.5 Verstärkte nichtlineare Streuung an Perkulationsfilmen

Wie in Kap. 2.4 erläutert, ist das lineare optische Verhalten eines semikontinuierlichen Metallfilms nahe der Perkulationsgrenze aufgrund von lokalisierten Plasmonenmoden außergewöhnlich. Sphäroidale Partikel, für die die quasistatische Näherung gilt, können, wie in Kap. 2.3 gezeigt, eine wesentlich höhere lokale Feldverstärkung haben als sphärische Partikel. Diese wird durch die mikroskopische Polarisierbarkeit α (Gl. (2.15)) bestimmt.

Somit führt eine erhöhte Verstärkung zu einem vergrößerten Streuquerschnitt und damit zu vermehrter Streuintensität. Die in einen Winkel ϑ gestreute Intensität von einem sphäroidalen Partikel ist in der Dipolnäherung wie folgt gegeben:

$$S(\vartheta) \propto \frac{k^4 |\langle \mathbf{p} \rangle|^2}{r^2} \sin^2 \vartheta, \quad (3.28)$$

wobei r der Abstand vom Beobachtungspunkt, $|\langle p \rangle|$ das gesamte Dipolmoment und ϑ der Winkel zwischen Dipolmoment und der Beobachtungsrichtung ist. Aus $k = (2\pi/c)\omega$ ergibt sich die bekannte ω^4 der Rayleighstreuung. Im Fall isolierter Partikel mit annähernd gleicher Größe und Form ist das Dipolmoment durch $|\langle p \rangle| = N\alpha E_0$ gegeben mit der Anzahldichte N der Partikel. Somit wird die gestreute Intensität bei Anregung eines Plasmons senkrecht zum Dipolmoment verstärkt. Für Perkolationsfilme würde man qualitativ aufgrund der recht hohen Qualitätsfaktoren eine entsprechend große Streuung erwarten. Allerdings ist aufgrund der Kopplungseffekte das obige einfache Dipol-Modell (Gl. (3.28)) zur Beschreibung der Streuung von Perkolationsfilmen nicht mehr geeignet. In einer theoretischen Arbeit von A. K. Sarychev [25] wurde erstmals das Problem der linearen Streuung von semikontinuierlichen Metallfilmen in der Nähe der Perkolationschwelle genauer untersucht. Hierbei wurde die klassische Streutheorie auf den Fall eines Perkolationsfilms angewandt, wobei angenommen wird, daß alle Polarisationsrichtungen der Dipolmoden in der Ebene des Films möglich sind. Dabei ergibt sich für die gestreute Intensität ohne die Streuung in die reflektierte oder transmittierte Richtung [25]:

$$S(\Theta) \propto k^4 \left(1 - \frac{\sin^2 \Theta}{2}\right) |\langle \mathbf{j} \rangle|^2 \int \left(\frac{\langle \mathbf{j}^*(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}_2) \rangle}{|\langle \mathbf{j} \rangle|^2} - 1 \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.29)$$

wobei $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ Ortsvektoren in der Ebene des Films sind und Θ der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Vektor in Beobachtungsrichtung. Wie bereits in Kap. 3.3 erwähnt, ist bei Metallen die Schreibweise von Strömen bzw. Polarisationen äquivalent, so daß in Gl. (3.29) gilt: $|\langle \mathbf{j} \rangle|^2 \propto |\langle \mathbf{p} \rangle|^2$. Vergleicht man Gl. (3.28) mit Gl. (3.29) so findet sich ein wesentlicher Unterschied im Korrelationsintegral der Stromdichten. Dieses kann im Fall von Perkolationsfilmen wesentlich größer als eins werden, da hier, wie in Kap. 2.4.3 erläutert, extreme Schwankungen der lokalen Ströme bzw. Polarisationen auftreten. Im Falle isolierter Partikel verschwindet das Korrelationsintegral, da in diesem Fall die Schwankungen der lokalen Ströme verschwinden und annähernd gilt: $\langle \mathbf{j}^*(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}_2) \rangle \sim |\langle \mathbf{j} \rangle|^2$ [25]. Lokale Fluktuationen sind ebenso für kontinuierliche Filme nicht zu erwarten, so daß Gl. (3.29) ein Schwellenverhalten der Streuung im Bereich der Perkolationsgrenze beschreibt. In der Richtung der Normalen zur Oberfläche ($\theta = 0$) ergibt sich aus Gl. (3.29) ein Maximum der Streuintensität, welches auch für $\theta = 90^\circ$ nicht auf Null abfällt.

In der zweiten Harmonischen, in der nun die lokalen Stromdichten quadratisch eingehen, sollte sich die Streuung noch stärker auswirken als im linearen Fall. So wurde die obige Theorie auf die nichtlineare Streuung von Perkolationsfilmen erweitert [88]. In diesem Fall müssen in Gl. (3.29) allgemein die Korrelationen der lokalen Stromdichten (Polarisationen) höherer Ordnung berücksichtigt werden, und man erhält für die über den gesamten Winkelbereich aufintegrierte Streuintensität ohne den Anteil in gespiegelter oder transmittierter Richtung [88]:

$$S = (4k^2/3c) \int \left(\langle \mathbf{j}_{\mathbf{r}_1}^{(n)} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{r}_2}^{(n)*} \rangle - \left| \langle \mathbf{j}^{(n)} \rangle \right|^2 \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.30)$$

mit $k = \omega/c$ und den lokalen nichtlinearen Strömen $\mathbf{j}^{(n)}$, die die nichtlinearen Strahlungsquellen des Materials darstellen. Die eckigen Klammern in Gl. (3.30) stehen für die Mittelung über ein Ensemble von lokalen Strömen. Die Integration erstreckt sich über den gesamten beleuchteten Bereich. Die nichtlinearen Ströme können in den Bereichen, in denen lokale Plasmonen auftreten, extrem verstärkt werden. Der Anteil der diffusen Streuung ist in Gl. (3.30) durch den Term $\langle \mathbf{j}_{\mathbf{r}_1}^{(n)} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{r}_2}^{(n)*} \rangle$ gegeben [25, 88]. Dieser läßt sich mittels der lokalen Felder abschätzen zu $\langle \mathbf{j}_{\mathbf{r}_1}^{(n)} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{r}_2}^{(n)*} \rangle \sim \langle |\mathbf{j}^{(n)}|^2 \rangle \propto \langle |\epsilon_{n\omega} E_{n\omega}|^2 |E_\omega|^{2n} \rangle$. Wie in Kap. 2.4 erläutert, schwanken die lokalen Felder E^n nicht nur extrem in ihrer Stärke, sondern auch in ihrer Phase. Die Phasenschwankungen bewirken keine Abschwächung des Terms $\langle \mathbf{j}_{\mathbf{r}_1}^{(n)} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{r}_2}^{(n)*} \rangle$, da, wie oben gezeigt, die Beträge der lokalen Felder miteinander korreliert werden. Somit kommt es zu einem extremen Anwachsen der diffusen Streuung aufgrund der hot spots, insbesondere wenn diese, wie im nichtlinearen Fall ($n > 1$), gigantische Größen erreichen können. Der Anteil, der in die gespiegelte bzw. transmittierte Richtung gestreut wird, läßt sich wie folgt abschätzen [88]: $\left| \langle \mathbf{j}^{(n)} \rangle \right|^2 \propto |\langle \epsilon_{n\omega} E_{n\omega} E_\omega^n \rangle|^2$. Er erfährt keine Verstärkung durch die hot spots, da diese sich durch die Korrelation der Felder wegmitteln, deren Vorzeichen sich aufgrund der extremen Phasenfluktuationen umkehren können. Dies läßt erwarten, daß der diffuse Anteil gegenüber dem kohärenten umso mehr dominiert, je höher die Ordnung der Nichtlinearität wird. Die Streuung von einem Perkolationsfilm läßt sich auch in der Form $S = G^{(n)} I_{n\omega}$ [88] schreiben, wobei $I_{n\omega}$ die Intensität bei $n\omega$ von einem glatten Film ist und $G^{(n)}$ der Verstärkungsfaktor für einen semikontinuierlichen Metallfilm. Hierbei wird angenommen, daß die Nichtlinearität von einer Molekülschicht dominiert wird, die sich sowohl auf dem Perkolationsfilm als auch dem glatten Film mit gleicher Dicke befindet [88]. Zur Bestimmung der Verstärkung der diffusen Streuung eines Perkolationsfilms wird also die gesamte Streuintensität S durch diejenige von einer nichtverstärkenden Oberfläche mit den annähernd gleichen nichtlinearen Koeffizienten dividiert. Sind keine Moleküle auf dem Perkolationsfilm vorhanden, kann sich die Verstärkung auch aus dem Vergleich mit einem kontinuierlichen Metallfilm erge-

ben, wie dies in dieser Arbeit vorgenommen wurde. Dabei geht man in erster Näherung davon aus, daß die nichtlinearen Koeffizienten für einen kontinuierlichen Metallfilm und die für einen Perkolationsfilm annähernd die gleichen sind. Wie oben diskutiert, wird die über den gesamten Raumwinkel integrierte Streuintensität S durch die extrem fluktuierenden lokalen Felder bestimmt. Somit kann der Verstärkungsfaktor $G^{(n)} \approx G_{dif}^{(n)}$ wie folgt berechnet werden [22]:

$$G_{dif}^{(n)} \simeq (ka)^4 \frac{\langle |\epsilon_{n\omega} E_{n\omega}|^2 |E_\omega|^{2n} \rangle}{|\epsilon_{m,n\omega} E_{n\omega}^{(0)}|^2 |E_\omega^{(0)}|^{2n}}, \quad (3.31)$$

wobei $E_{n\omega}^{(0)}$ und $E_\omega^{(0)}$ die Anregfelder bei der Fundamentalen und erzeugten n -ten Harmonischen sind. Wie in Kap. 2.4.3 erläutert, kann die dielektrische Konstante $\epsilon_{n\omega}$ hierbei mit der Wahrscheinlichkeit p Werte des Metalls $\epsilon_{m,n\omega}$ oder mit der Wahrscheinlichkeit $p-1$ Werte des Dielektrikums ϵ_d annehmen. $(ka)^4$ ist der bekannte Rayleigh-Faktor, in dem sich die λ^{-4} -Abhängigkeit des Streuquerschnitts von der Wellenlänge zeigt. Dieser Faktor ist gewöhnlich sehr klein da, wie in Kap. 2.4.3 a gezeigt, die typische Größe der Partikel, aus denen der Perkolationsfilm besteht, nur ca. 50nm beträgt ($(ka)^4 \sim 0,02$ für $\lambda = 800nm$).

Mit Hilfe der Skalierungstheorie, die in Kap. 2.4.3 erläutert wurde, läßt sich nun die Verstärkung in Gl. (3.31) quantitativ ermitteln. Die Korrelationslänge $\xi_e(n\omega)$, wie sie in Gl. (2.37) eingeführt wurde, ist ein Maß für den Abstand der lokalisierten Plasmonen bei einer Frequenz $n\omega$. Da $\xi_e(\omega)$ bei der fundamentalen Frequenz wesentlich größer ist als bei den höheren Harmonischen ($n\omega$), läßt sich die Mittelung in Gl. (3.31) $\langle |\epsilon_{n\omega} E_{n\omega}|^2 |E_\omega|^{2n} \rangle$ entkoppeln zu $\langle |\epsilon_{n\omega} E_{n\omega}|^2 \rangle \langle |E_\omega|^{2n} \rangle$. Die Gesamtverstärkung der diffusen Streuung läßt sich dann als Produkt der Einzelverstärkungen bei der Fundamentalen und höheren Harmonischen schreiben $G_{diff} \sim G_\omega^{(2)} G_{n\omega}^{(2n)}$ mit der allgemeinen Definition der Verstärkung zu [90]:

$$G^{(m)} = \frac{\langle |E|^m \rangle}{|E^{(0)}|^m}. \quad (3.32)$$

Zur Berechnung der Mittelung ist es notwendig, die Anzahl $n(l_r)$ der lokalisierten Plasmonen in einem Quadrat der Größe l_r zu kennen. Es kann hierbei gezeigt werden [90], daß die Anzahl der lokalisierten Plasmonen wie die dielektrische Konstante der nichtleitenden Quadrate in Gl. (2.35) skaliert :

$$n(l_r) \propto \epsilon_d(l_r) = (l_r/a)^{s/\nu}. \quad (3.33)$$

Die Anzahl der lokalisierten Plasmonen innerhalb des Bereichs, in dem sie miteinander korrelieren können, ergibt sich dann zu : $n(l_r)/(\xi_e/a)^2$. Damit läßt sich nun die Verstärkung in Gl. (3.32) berechnen zu [90]:

$$G^{(m)} \sim \left(\frac{E_r}{E_0}\right)^m \frac{n(l_r)}{(\xi_e/a)^2} \sim \left(\frac{|\epsilon|^{3/2}}{\epsilon_d^{1/2} \epsilon_m''}\right)^{m-1}, \quad (3.34)$$

wobei die Gleichungen (2.37), (2.38) und (3.33) verwendet wurden. Die Verstärkungen $G_\omega^{(2)}$ und $G_{n\omega}^{(2n)}$ lassen sich nun mittels Gl. (3.34) berechnen und in Gl. (3.31) einsetzen, so daß sich die Verstärkung der nichtlinearen Streuung ergibt zu [22]:

$$\frac{G_{dif}^{(n)}}{(ka)^4} \simeq (a/\xi_A)^{4n} \frac{|\epsilon_{m,n\omega}|^{1/2} |\epsilon_{m,\omega}|^{3(n-1/2)}}{\epsilon_d^{n-1} \epsilon_{m,n\omega}'' \epsilon_{m,\omega}''^{2n-1}}. \quad (3.35)$$

Für den optischen und nahen infraroten Spektralbereich gilt $\omega, n\omega \ll \omega_p$, so daß sich mit den vereinfachten Drude-Formeln (Gl. (2.3)) Gleichung (3.35) vereinfachen läßt zu:

$$\frac{G_{dif}^{(n)}}{(ka)^4} \sim C \frac{1}{\epsilon_d^{n-1}} \left(\frac{\omega_p}{\omega_\tau}\right)^{2n} \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2. \quad (3.36)$$

mit $\omega_\tau = \Gamma$ und C einer frei wählbaren Konstanten. Aus Gl. (3.36) läßt sich schließen,

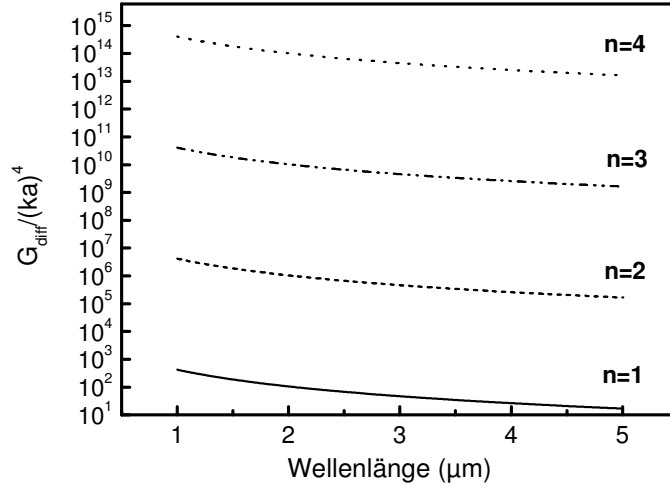


Abbildung 3.7: Berechneter Verstärkungsfaktor der perkolations-verstärkten nichtlinearen Streuung (PENS) nach Gl. (3.36) für verschiedene höhere Harmonische.

daß die verstärkte nichtlineare Streuung mit der Ordnung der Nichtlinearität ansteigt. Die Verstärkung kann hierbei für höhere Harmonische extreme Werte annehmen. Dies

wird mit Hilfe von Abb. 3.7 nochmal deutlich, in der der nach Gl. (3.36) berechnete Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Ordnung der Nichtlinearität gezeigt ist. Weiterhin zeigt sich ein Abfall der Verstärkung für zunehmende Wellenlängen mit λ^{-2} . Dies läßt sich auf die Abhängigkeit der Intensität am glatten Metallfilm $|\epsilon_{m,n\omega} E_{n\omega}^{(0)}|^2$ von der Dielektrizitätskonstanten zurückführen, die nach Drude quadratisch mit der Wellenlänge ansteigt. Geht man von einem für die Anwendung interessanten Probensystem aus, bei dem die Nichtlinearität durch eine Schicht nichtlinearer Moleküle auf dem Perkolationsfilm bestimmt wird, so ergibt sich für die Verstärkung hingegen ein quadratischer Anstieg mit der Wellenlänge [90, 88]. Wie für den Fall der zweiten Harmonischen noch gezeigt werden wird, ist die Drude-Näherung in Gl. (3.36) nur im Fall $\lambda > 1,5\mu\text{m}$ angebracht. Im Bereich $\lambda < 1,5\mu\text{m}$ zeigt sich ein Anstieg der Verstärkung mit der Wellenlänge.

Eine diffuse Streuung von einem elektrochemisch aufgerauhten Goldfilm konnte erstmals von [29] beobachtet werden. Die wesentlichen Aspekte der verstärkten Streuung, wie die oben erwähnte Abhängigkeit von der Ordnung der Nichtlinearität und die Abhängigkeit von der Wellenlänge, wurden experimentell bislang nicht untersucht [29, 5]. Insbesondere wurden bislang keine winkelaufgelösten SHG-Messungen an semikontinuierlichen Metallfilmen nahe der Perkolationschwelle durchgeführt. In Kap. 5 werden erstmals Untersuchungen von linearer und nichtlinearer Streuung (SHG) an Perkolationsfilmen vorgestellt.

3.6 Erzeugung der zweiten Harmonischen mit nm-Ortsauflösung

Sowohl die verstärkte nichtlineare Streuung als auch die oberflächenverstärkte Raman-Streuung machen deutlich, wie stark lokale Feldverstärkungen die nichtlinear optischen Eigenschaften beeinflussen können. Zu einer genaueren Untersuchung insbesondere der räumlichen Verteilung der lokalisierten Plasmonen bei höheren Harmonischen ist eine nichtlinear optische Auflösung unterhalb der Wellenlänge notwendig. In der linearen Optik wird hierzu das Anfang der 90er Jahre von W. Pohl [84] erstmals vorgestellte Nahfeldmikroskop verwendet, mit dem es gelungen ist, das Abbe'sche Beugungslimit [1]

$$\Delta x = \frac{0.61\lambda}{n \sin \Theta} \quad (3.37)$$

zu unterschreiten. Dazu wird meist eine Glasfaser verwendet, die durch Erhitzen und gleichzeitiges Ziehen so verjüngt wird, daß eine Spitze entsteht, die am Ende einen Durchmesser von nur wenigen Nanometern besitzt. Zusätzlich wird die Spitze mit einer Metallbeschichtung versehen, um ein Austreten der Photonen an den Seiten der Spitze zu ver-

hindern, wodurch sich die effektive Apertur verkleinert ($<100\text{nm}$). Licht, welches durch die Faser propagiert, gelangt in der Spitze bis zu einem Durchmesser von $\lambda/2$, dem sogenannten “cut off“. Von dort kann das Licht durch die Apertur “durchtunneln“, so daß die laterale Auflösung durch den Durchmesser der Apertur bestimmt wird. Der Nachteil hierbei ist die starke Intensitätsabschwächung der Lichtwelle an der Spitze, die zwischen ca. $10^{-5} - 10^{-7}$ betragen kann. Diese starke Abschwächung macht es notwendig, mit hohen Leistungen zu arbeiten, um die hohen Intensitäten für die Erzeugung etwa der zweiten Harmonischen zu erreichen. Dies wiederum kann zu einem Aufschmelzen bzw. Zerstören des metallischen Überzugs führen [64, 61, 100], falls die eingestrahlte cw-Leistung einige mW übersteigt. Es konnte jedoch an Nanokristallen mit hohem $\chi^{(2)}$ mit metallischen Spitzen die zweite Harmonische im Nahfeld gemessen werden [57]. Als Anregequelle wurde hierbei ein Ti:Saphir-Laser verwendet, der Pulse von 80fs Dauer in 93MHz-Wiederholrate liefert. Eine genaue Untersuchung des Einflusses hoher Spitzenleistungen von gepulsten Lasern auf die Metallschicht der Spitze fehlt jedoch bislang. Ein weiterer Nachteil der metallischen Spitzen, der in der Literatur immer wieder genannt wird [20, 96, 112], ist der Einfluß des metallischen Überzuges auf das Signal der zweiten Harmonischen. Insbesondere kann bei Messungen an rauen Metallfilmen und Defektstrukturen in Metallfilmen eine Kopplung von Spitzenbeschichtung und lokalisierten Plasmonenmoden nicht vermieden werden, die sich gerade in der zweiten Harmonischen quadratisch auswirken sollte. Aus diesen Gründen wurden bislang meist unbeschichtete Spitzen zur Erzeugung der zweiten Harmonischen im Nahfeld verwendet [20, 96, 112]. Die ersten Messungen sind an Materialien mit sehr großem $\chi^{(2)}$, wie etwa einem $LiNbO_3$ Kristall [20] oder Langmuir-Blodgett-Filmen [18], durchgeführt worden. Das $\chi^{(2)}$ dieser Materialien ist um annähernd 10^5 größer als das $\chi_S^{(2)}$ von der Oberfläche eines zentralsymmetrischen Materials wie etwa Metallen. Dies bedeutet eine weitere Erschwernis einer SHG-Messung im Nahfeld, da, wie oben erwähnt, für die eingestrahelten Leistungen Grenzen gelten, die nicht überschritten werden dürfen. Die Anzahl derartiger Untersuchungen von rauen Metalloberflächen ist sicherlich aus diesen Gründen bislang recht klein geblieben [96, 112]. Die ersten Nahfeldmessungen der zweiten Harmonischen an rauen Silberfilmen wurden von Smolyaninov et al. [96] durchgeführt. Hierbei wurde ein Nahfeldmikroskop verwendet, welches im Aufsammelmodus arbeitet. Als Anregelaser diente hierbei ein Nd:YAG (Yttrium-Aluminium-Garnet)-Laser, welcher bei einer Wellenlänge von 1064nm Pulse mit 20ns Dauer und einer Wiederholfrequenz von 10Hz liefert. Dieser regt die Probe in einem Winkel von 60° zur Normalen der Oberfläche an. Das Licht bei der zweiten Harmonischen wird dann mit einer unbeschichteten Glasfaserspitze aufgesammelt. Die Anregeintensität liegt hier bei $10^9\text{W}/\text{cm}^2$. Wie in Kap. 4 erläutert wird, ist dies für einen semikontinuierlichen Metallfilm nahe der Perkolationsgrenze bereits eine Intensität, bei der Zerstörungen beobachtet werden. Trotz der recht

hohen Intensität ist eine lange Integrationszeit für die Messung erforderlich, so daß die Aufnahme eines Bildes zwischen 4 und 5 Stunden dauert [96]. Der verwendete Metallfilm ist hierbei mit 400nm Dicke weit oberhalb der Perkolationschwelle. Der Film zeigt jedoch Risse und Defekte, die im Mikrometerbereich liegen [96]. Für p-polarisierte Anregung zeigt sich keine deutliche Korrelation zwischen zweiter Harmonischer und Topographie. Einige wenige hellere Stellen werden hierbei auf das Auftreten von lokalisierten Plasmonen zurückgeführt. Die Ergebnisse der zweiten Harmonischen für s-polarisierte Anregung zeigen hierbei generell die Tendenz, daß das SHG-Signal an einer Kante größer ist als in flachen Bereichen [96]. Der Aspekt, daß an einer Kante, die bis zu 300nm hoch ist, ebenfalls ein Symmetriebruch erfolgt, der zu einer Änderung des $\chi^{(2)}$ führt, wird hierbei nicht diskutiert. Um Symmetrieeffekte von plasmonischen trennen zu können, müßten daher genauer definierte Strukturen verwendet werden.

Unbekannt ist bislang, welchen Einfluß die Symmetrie einzelner Nanopartikel auf die zweite Harmonische im Nahfeld hat. Jüngste theoretische Arbeiten zeigen an geometrischen einfachen nanometergroßen Objekten, wie z.B. Quadern und Dreiecken mit einer Komponente der nichtlinearen Suszeptibilität, deutliche Differenzen der Intensitätsverteilung im Nahfeld [113, 19]. Das wesentliche Ergebnis von Bozhevolnyi et al. [19] ist hierbei, daß die Symmetriebedingungen, wie sie im Fernfeld gelten (Kap. 3.1), auf das Nahfeld nicht einfach übertragbar sind. Polarisationskomponenten, die im Fernfeld verboten sind, können im Nahfeld durchaus erlaubt sein und sogar vergleichbare Größen wie die erlaubten Komponenten erreichen [19]. Ebenso konnte dies für die zweite Harmonische eines symmetrischen Quantenpunktes gezeigt werden, die im Fernfeld verboten ist, aber durch den Symmetriebruch im Nahfeld möglich ist [68].

Wie in Kap. 3.1 erläutert, ist in der Fernfeldoptik die Phasenanpassung für die zweite Harmonische bei der Propagation der Anregewelle durch ein Medium, dessen Dicke vergleichbar mit der verwendeten Wellenlänge ist, von besonderer Bedeutung. Bei der Kohärenzlänge l_c kommt es zur Auslöschung der zweiten Harmonischen, falls die Phasenanpassungsbedingung $\Delta kL = 0$ nicht erfüllt ist. Dies ist nun im Nahfeld nicht der Fall, da der Bereich, in dem die zweite Harmonische erzeugt wird, wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge und somit auch wesentlich kleiner als l_c . Das bedeutet, daß die erzeugten Elementarwellen der zweiten Harmonischen im Nahfeld nicht destruktiv miteinander interferieren können [105].

Wie oben erwähnt, birgt das faszinierende Feld einer nichtlinearen Nanooptik noch viele unerforschte Bereiche. Auf dem Weg dorthin ist die Entwicklung geeigneter Meßmethoden mit höchster räumlicher Auflösung eine entscheidende Voraussetzung. In Kap. 4.3 wird ein neues Nahfeldmikroskop zur Erzeugung der zweiten Harmonischen mit Nanometer-

Auflösung vorgestellt, welches die oben erwähnten Nachteile ganz oder zumindest teilweise ausschließt. Der entscheidende Vorteil ist die Verwendung von geätzten Silizium-Spitzen, wie sie für Rasterkraftmessungen verwendet werden. Erst jüngst konnte gezeigt werden, daß diese für lineare Nahfeldmessungen sehr gut geeignet sind [32, 33]. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Transmission und ihr hohes Auflösungsvermögen ($<200\text{nm}$) auch im unbeschichteten Zustand aus. Mit dem realisierten Nahfeldmikroskop zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH-SNOM) werden in Kap. 5.5 erste Messungen an Perkolationsfilmen vorgestellt.

3.7 Weißlichterzeugung an Perkolationsfilmen

Durch Anregung verschiedenster Materialien wie z.B. Wasser, Saphirkristall oder Gasen mit sehr intensiven Laserpulsen kann ein spektrales Kontinuum erzeugt werden [31, 6, 80, 40]. Es zeigt sich nun, daß Perkolationsfilme, die mit Femtosekunden-Pulsen im nahen Infrarot angeregt werden, ebenfalls weißes Licht erzeugen, dies jedoch bei wesentlich geringeren Anregeintensitäten, als sie bei anderen Materialsystemen benötigt werden [40, 24]. Dies ist umso erstaunlicher, wenn man bedenkt, daß die Dicke der Filme mit nur annähernd 5nm um mehrere Größenordnungen geringer als die der üblicherweise verwendeten Materialien (Wasser, Saphir) ist. Perkolationsfilme haben daher in der effizienten Erzeugung von Weißlicht sicherlich ein hohes Anwendungspotential. Zur Erklärung der Weißlichterzeugung spielt die Theorie der Selbstphasenmodulation eine wesentliche Rolle [40, 24]. Hierbei wird die Änderung des Brechungsindex bei hohen Intensitäten berücksichtigt. Diese Änderung ist proportional zur nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$. Aufgrund der lokalen verstärkten Felder bei Perkolationsfilmen ist ein entsprechend hohes $\chi^{(3)}$ zu erwarten, so daß der Prozeß der Selbstphasenmodulation eine Rolle bei der Weißlichterzeugung spielen sollte. Im folgenden Kap. 3.7.1 wird daher dieses Modell genauer erläutert.

Durch die Anregung eines Metallfilms oder Metall-Nanopartikels mit einem intensiven kurzen Laserpuls kann es zu einer Aufheizung des Elektronengases bis zu mehreren tausend Kelvin kommen [89, 83, 82]. Dabei bleibt das Ionengitter vergleichsweise kalt. Die heißen Elektronen können nun nach dem Gesetz der Wärmestrahlung (M. Planck 1900) Licht im sichtbaren Spektralbereich abstrahlen. Wie in Kap. 6 diskutiert werden wird, ist dies ein wichtiger Aspekt der Weißlichterzeugung an Perkolationsfilmen, der berücksichtigt werden muß.

3.7.1 Theorie der Selbstphasenmodulation

Aufgrund des nichtlinearen Brechungsindex eines Mediums wird ein eingestrahelter optischer Puls in seiner Phase verändert. Besitzt das optische Medium eine optische Nichtlinearität dritter Ordnung, so ergibt sich für den Brechungsindex eine Abhängigkeit von der eingestrahlten Intensität [17]:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (3.38)$$

mit dem gewöhnlichen linearen Brechungsindex n_0 und der optischen Konstanten

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0 c} \chi^{(3)}, \quad (3.39)$$

welche die Stärke der Nichtlinearität angibt. Es wird hierbei angenommen, daß das Medium instantan auf einen einfallenden Laserpuls reagiert, d. h. das Medium besitzt keine nennenswerte Absorption [36]. Des weiteren sei das durchlaufene Medium so kurz, daß keine Veränderung der Pulsform erfolgen kann. Somit kommt es lediglich zu einer Veränderung der Phase des eingestrahlten Pulses:

$$\phi_{NL}(t) = -n_2 I(t) \omega_0 L / c. \quad (3.40)$$

Damit läßt sich das Energiespektrum des propagierenden Pulses mittels Fourier-Transformation berechnen:

$$S(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_0 e^{-i\omega_0 t - i\phi_{NL}(t)} e^{i\omega t} dt \right|^2. \quad (3.41)$$

Nimmt man einen symmetrischen Puls an, so ergibt sich wegen $\phi_{NL}(t) \propto |E(t)|^2$ (Gl. (3.40)) ebenfalls ein symmetrisches Energiespektrum. Die instantane Frequenz $\omega(t)$ eines Pulses wird beschrieben durch:

$$\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega(t) \quad (3.42)$$

mit

$$\Delta\omega(t) = \frac{d}{dt} \phi_{NL}(t). \quad (3.43)$$

Nimmt man an, daß die eingestrahlten Laserpulse die Form

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2(t/\tau_0) \quad (3.44)$$

mit der Pulsbreite τ_0 haben, so erhält man für die nichtlineare Phasenverschiebung mit Hilfe von Gl. (3.40):

$$\phi_{NL}(t) = -n_2 \frac{\omega_0}{c} L I_0 \operatorname{sech}^2(t/\tau_0) \quad (3.45)$$

und mit Gl. (3.43) die Änderung der instantanen Frequenz zu

$$\Delta\omega(t) = 2n_2 \frac{\omega_0}{c\tau_0} LI_0 \operatorname{sech}^2(t/\tau_0) \tanh(t/\tau_0). \quad (3.46)$$

In Abb. 3.8 ist der qualitative Verlauf von Gl. (3.44) und Gl. (3.46) gezeigt. Die Frequenzänderung $\Delta\omega(t) = \omega(t) - \omega_0$ (Abb. 3.8) wechselt hierbei das Vorzeichen um den zeitlichen Nullpunkt des eingestrahlteten Pulses. Das heißt, zeitlich hinter dem Maximum des Pulses erfahren die Frequenzen eine Verschiebung in den kurzwelligen und umgekehrt zeitlich vor dem Maximum in den langwelligen Bereich. Wie bereits erwähnt, tritt dabei keine Änderung der Pulsform und Pulsbreite auf.

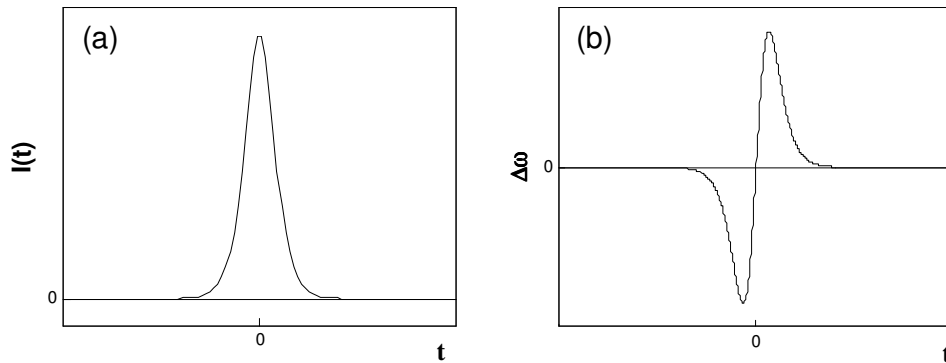


Abbildung 3.8: **(a)**: Eingestrahelter Laserpuls nach Gl. (3.44) **(b)**: Frequenzänderung des Pulsspektrums, durch Gl. (3.46) gegeben.

Eine Verallgemeinerung der Theorie der Selbstphasenmodulation wurde von Shen und Mitarbeitern entwickelt [111]. Hierbei wird die nichtlineare Wellengleichung mit einer Nichtlinearität dritter Ordnung im Fall vernachlässigbarer Dispersion gelöst. Für einen Puls der Form wie durch Gl. (3.44) gegeben, ergibt sich hierbei die spektrale Verbreiterung zu [111]:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \left[1 + Q^2 - 2Q \sinh(t/\tau) / \cosh^2(t/\tau) \right]^{-1/2} - 1, \quad (3.47)$$

mit $Q = 2n_2 E_0^2 L / c\tau$. Falls nun $Q \ll 1$ ist, ergibt sich aus Gl. (3.47) der Spezialfall der symmetrischen Verbreiterung des Spektrums, wie er bereits oben beschrieben wurde. Daß dies gilt, läßt sich anhand von Abb. 3.9b verdeutlichen. Hier wurde die spektrale Verbreiterung für $Q = 0,01$ (Gl. (3.47)) in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Für Werte von $Q > 1$ wird das Spektrum jedoch asymmetrisch verbreitert (Gl. (3.47)). In Abb. 3.9a ist

die theoretische spektrale Verbreiterung von Gl. (3.47) für den Fall $Q = 2$ in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Deutlich erkennt man, daß die maximale Frequenzverschiebung auf der Antistokes-Seite annähernd dreimal so groß ist wie auf der Stokes-Seite. Eine weitere Steigerung der Asymmetrie ergibt sich, wenn zusätzlich eine verzerrte Pulsform (Self-Steepening) auftritt [111].

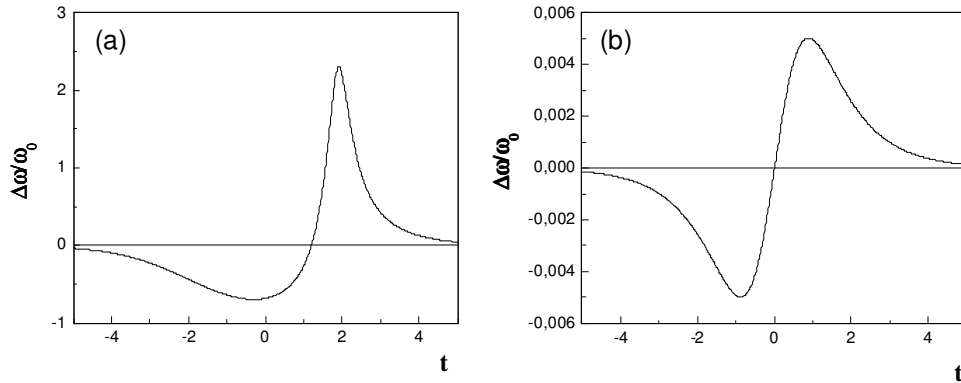


Abbildung 3.9: Relative Frequenzänderung wie sie sich mittels verallgemeinerter Theorie der Selbstphasenmodulation ergibt (Gl. (3.47)). **(a)**: Asymmetrische Frequenzänderung $Q > 1$ (hier $Q=2$) **(b)**: Grenzfall der symmetrischen Frequenzänderung für $Q \ll 1$ (hier $Q=0,01$)

Aufgrund der extremen lokalen Verstärkung des $\chi^{(3)}$ an Perkolationsfilmen und des dadurch erhöhten nichtlinearen Brechungsindex n_2 in Gl. (3.39) erwartet man eine verstärkt auftretende Selbstphasenmodulation. Wie bereits oben erwähnt, wird hierbei angenommen, daß $\chi^{(3)}$ rein reell ist, der Imaginärteil bleibt dabei unberücksichtigt.

3.7.2 Thermische Abstrahlung heißer Elektronen

Durch einen intensiven Laserpuls, dessen Dauer kürzer ist als die Elektron-Phonon-Wechselwirkungsdauer, läßt sich eine nichtthermische Verteilung von Elektronen und Löchern anregen. Sowohl die Dynamik des Aufheizens als auch des darauf folgenden Abkühlvorgangs wurden bis in letzter Zeit intensiv sowohl an Metallfilmen [89], als auch an metallischen Nanopartikeln [12] untersucht. Aufgrund der in metallischen Nanopartikeln anregbaren Partikelplasmonen können die dynamischen Eigenschaften im Vergleich zu dem Volumenmaterial modifiziert werden. Insbesondere ist eine wirksamere Anregung der Partikel bei der Plasmonenresonanz möglich. Die Dynamik der Anregung und Abkühlung läßt sich prinzipiell in drei Schritte einteilen [106]:

- *Elektronenthalisierung:* Die angeregten Elektronen streuen mit Elektronen des kalten Fermisees. Seine Überschußenergie gibt das angeregte Elektron bei dem Streuvorgang zum Teil an seinen Streupartner ab. Danach können beide Elektronen erneut mit Elektronen des kalten Fermisees streuen u.s.w. . Der Prozeß setzt sich also kaskadenförmig fort und findet erst ein Ende, wenn die absorbierte Laserenergie auf die Gesamtheit der Leitungselektronen übertragen ist. Der gesamte Thermalisierungsprozeß ist im allgemeinen nach Zeitdauern von 0,2 bis 2ps abgeschlossen.
- *Elektronenkühlen, Aufheizen des Ionengitters:* Zur gleichen Zeit wie die Elektronenthalisierung beginnen die angeregten Elektronen Energie durch Phononenemission an das noch kalte Ionengitter abzugeben. Das bedeutet, daß die Elektronenverteilung abkühlt und gleichzeitig eine Aufheizung des Ionengitters erfolgt, bis sich beide Temperaturen ausgeglichen haben. Dieser Ausgleich der Temperaturen ist i.a. nach mehreren Pikosekunden erreicht.
- *Wärmetransport:* Der Elektronenthalisierung und dem Gitteraufheizen überlagert ist bei Metallfilmen der Transport der Energie aus dem Anregenvolumen durch ballistischen Transport der Elektronen und Diffusion und bei metallischen Nanopartikeln durch Wärmekopplung an die Umgebung des Partikels. Die Zeitskalen für diesen Prozeß liegen für Metallfilme im Bereich von wenigen Pikosekunden und für Nanopartikel bei mehreren zehn bis hundert Pikosekunden.

Ein umfassendes theoretisches Modell, welches die Thermalisierungs- und Kühldynamik beschreiben würde, gibt es bislang nicht. Ein oft verwendeter einfacher Ansatz ist das sogenannte Zweitemperaturmodell [89, 83, 82]. Hierbei werden die Elektronen und das Ionengitter als zwei gekoppelte Wärmebäder unterschiedlicher Temperatur beschrieben, die über Elektron-Phonon-Kopplung Wärmeenergie miteinander austauschen. Dieses Modell, welches erstmals von Anisimov [8] vorgeschlagen wurde, hat sich bei der Beschreibung der Relaxationsdynamik optisch angeregter Elektronen in Femtosekundenexperimenten bewährt [89, 83, 82]. Den Ansatz des Modells bildet ein System von drei gekoppelten Differentialgleichungen, die die zeitliche Entwicklung der Energiedichte der nichtthermischen Elektronen ε_{nt} , die der Elektronen und der Gittertemperatur T_e, T_L beschreiben [106, 81]:

$$\frac{\partial \varepsilon_{nt}}{\partial t} = -\frac{\varepsilon_{nt}}{\tau_{th}} \quad (3.48)$$

$$c_e(T_e) \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} = -g_{e-ph}(T_e - T_L) + \frac{\varepsilon_{nt}}{\tau_{th}} \quad (3.49)$$

$$c_L \cdot \frac{\partial T_L}{\partial t} = g_{e-ph}(T_e - T_L) - g_{L-M}(T_L - T_M). \quad (3.50)$$

Hierbei sind T_M die Matrixtemperatur, c_e und c_L die spezifische Wärmekapazitäten der thermischen Elektronenverteilung und des Ionengitters, g_{e-ph} bzw. g_{L-M} die entsprechenden Kopplungskonstanten zwischen Elektronen und Phononen bzw. Gitter und Matrix. Die Differentialgleichungen beschreiben die Relaxationsdynamik von Metall-Nanopartikeln. Für Metallfilme müssen zusätzliche Terme, die den räumlichen Energietransport beschreiben, berücksichtigt werden [89]. Für Perkolationsfilme, die wie in Kap. 2.4.2 zum Großteil aus nicht verbundenen Metall-Nanopartikeln bestehen, ist die Verwendung der obigen Gleichungen in erster Näherung gerechtfertigt.

Die Differentialgleichungen lassen sich mit dem Runge-Kutta-Verfahren numerisch lösen. Dabei wird für den Anregepuls ein Gauß-förmiges Intensitätsprofil angenommen. In Abb. 3.10 ist die Lösung für eine Anregeintensität von 10^{10}W/cm^2 gezeigt. Es lassen sich hierbei die drei Bereiche des Thermalisierens der Elektronen (a), des Gitteraufheizens sowie des Elektronenkühlens (b) und des Partikelkühlens (c) unterscheiden.

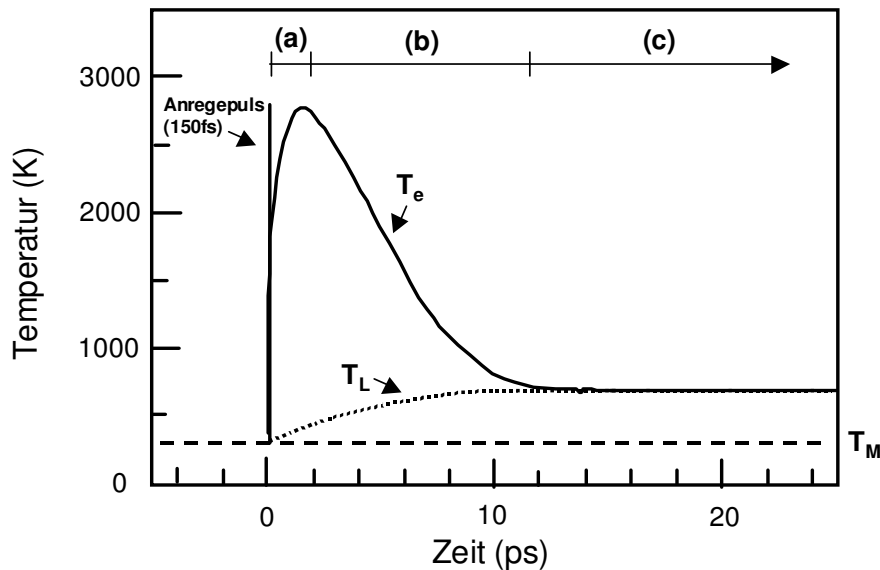


Abbildung 3.10: Zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Gittertemperatur nach einer Anregung mit einem 150fs Puls. Mit (a), (b) und (c) sind die drei Bereiche des Elektronenaufheizens, des Elektronenkühlens und des Gitteraufheizens sowie des Kühlens auf Raumtemperatur dargestellt.

Die Temperatur der Elektronen kann hierbei einige tausend Kelvin erreichen. Diese Temperatur erlaubt eine Abstrahlung im sichtbaren Spektrum durch den Prozeß der Wärmestrahlung, der auch als Schwarzkörperstrahlung (eng. black body radiation) bekannt ist. Für Körper, die keinen Absorptionskoeffizienten mit eins haben, wird dieser auch als Graukörperstrahlung bezeichnet. Die Photonen werden hierbei als ein ideales

Photonengas aufgefaßt, welches sich aufgrund des ganzzahligen Drehimpulses der Photonen mit Hilfe der Bose-Einstein-Statistik beschreiben läßt [65]. Die Besonderheit gegenüber einem gewöhnlichen idealen Gas liegt nun darin, daß die Zahl der Teilchen N eine veränderliche Größe ist. Damit ergibt sich aus der bekannten Verteilungsfunktion der Bose-Einstein-Statistik die nach M. Planck benannte Verteilung [65]:

$$n_k = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/kT} - 1}, \quad (3.51)$$

wobei für die Energien des k -ten Quantenzustandes $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$ verwendet wurde. Für ein hinreichend großes Volumen läßt sich von der diskreten Verteilung zu einer kontinuierlichen Verteilung der Eigenfrequenzen der Strahlung übergehen. Als Resultat gewinnt man die sogenannte Planck'sche Strahlungsformel:

$$I(\omega, \Theta, t) = A(\omega) \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^2} \cos \Theta \left(\exp \left(\frac{\hbar\omega}{kT(t)} \right) - 1 \right)^{-1}. \quad (3.52)$$

Sie gibt die abgestrahlte Energiedichte von einer Oberfläche mit der Absorption $A(\omega)$ bei dem Winkel Θ zur Normalen für ein Einheitsintervall der Frequenz ω an. Liegt, wie im Fall der Elektronenaufheizung in Metallen, eine zeitlich abhängige Temperaturverteilung vor, so gilt Gl. (3.52) für die jeweilige Temperatur zum Zeitpunkt t .

Experimentell konnte von Agranat [4] erstmals an Volumenmaterialien aus Edelmetallen bei Anregung mit ps-Pulsen ($\tau=20$ ps) ein Abstrahlen im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden. Hierbei konnte mittels zeitaufgelöster Messungen mit einer Streak-Kamera mit Pikosekunden-Auflösung gezeigt werden, daß das Glühen des Metalls zeitlich dem Anregepuls ohne Verzögerung folgt [4, 2, 3]. Dies wurde hierbei als Bestätigung gesehen, daß das Aufheizen der Elektronen und deren Abstrahlung nach Gl. (3.52) die Ursachen dafür sind [4]. Genauere Untersuchungen der Spektren ergaben jedoch nicht eindeutig den Verlauf, der durch Gl. (3.52) gegeben ist [2, 3]. Dies wurde auf die zusätzliche Anregung freier Ionen an der Oberfläche zurückgeführt, die mit den angeregten Elektronen rekombinieren können.

Des weiteren konnte durch Anregung von semikontinuierlichen Metallfilmen mit einem CO_2 -Laser bei einer Wellenlänge von $10\mu m$ eine Abstrahlung im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden [39]; dieselbe Beobachtung konnte jedoch nicht bei den gleichen dort verwendeten Anregungsdichten an kontinuierlichen Metallfilmen gemacht werden [39]. Gleichzeitig wurde während der Aufnahme des optischen Spektrums ein Spektrum der emittierten Photoelektronen gemessen. Die qualitative Übereinstimmung der optischen und Photoelektronen-Spektren wurde hierbei als starker Hinweis für die Abstrahlung durch heiße Elektronen gesehen.

Zeitlich aufgelöste und spektrale Untersuchungen über einen größeren Wellenlängenbereich von semikontinuierlichen Metallfilmen nahe der Perkolationsgrenze bei Anregung mit kurzen Laserpulsen gab es bislang nicht. Diese sind erstmals in dieser Arbeit mit einer Zeitauflösung im Femtosekunden-Bereich durchgeführt worden und werden in Kap. 6 vorgestellt.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden sowohl die in dieser Arbeit verwendeten Proben als auch die experimentellen Techniken genauer beschrieben. Zur Untersuchung von Einflüssen der selbstähnlichen Struktur der Perkulationsfilme auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften ist es notwendig, sehr gut definierte und reproduzierbare Proben zu erhalten. Eine gute und recht einfache Methode, die dies ermöglicht, ist das thermische Aufdampfen von Metallen bei gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit. Die Herstellung von semikontinuierlichen Filmen mit einem Überdeckungsgrad nahe und fernab der Perkulationsgrenze und deren Charakterisierung werden in diesem Kapitel beschrieben. Zur Untersuchung der gestreuten zweiten Harmonischen wurde in dieser Arbeit ein Aufbau realisiert, der die quantitative Bestimmung einer Verstärkung, wie sie in Kap. 3.5 eingeführt wurde, ermöglicht. Wie in Kap. 2.4.3 beschrieben, ist es für eine orts aufgelöste Untersuchung der lokalen Felder von Perkulationsfilmen notwendig, mit der optischen Auflösung in den Größenbereich unterhalb der Wellenlänge vorzudringen. Um nichtlineare optische Prozesse auf dieser Größenskala zu studieren, sind, wie in Kap. 3.6 erläutert, herkömmliche Nahfeldmikroskope ungeeignet. In dieser Arbeit wurde ein neues Konzept eines Nahfeldmikroskops zur Messung der zweiten Harmonischen (SH-SNOM) verwirklicht, welches auf der Verwendung von Silizium-Spitzen beruht, wie sie in der Rasterkraftmikroskopie verwendet werden. Sowohl das Konzept als auch seine Charakterisierung werden diskutiert. Die zur spektralen und zeitlichen Untersuchung der Weißlichtgeneration an Perkulationsfilmen verwendeten Aufbauten werden im letzten Teil des Kapitels beschrieben.

4.1 Proben

In dieser Arbeit wurden semikontinuierliche Metallfilme mit unterschiedlichen Überdeckungsgraden verwendet. Zu ihrer Herstellung wird ein Metall thermisch unter Ultrahoch- oder Hochvakuum-Bedingungen aufgedampft. So wurde eine Serie der

verwendeten Proben in der Gruppe von P. Gadenne aus Versailles (Frankreich) unter Ultrahochvakuum-Bedingungen hergestellt. Im Folgenden wird diese auch als Serie 1 bezeichnet. Eine weitere Serie (Serie 2) wurde im Rahmen dieser Arbeit unter Hochvakuum-Bedingungen selbst hergestellt und charakterisiert. Die Herstellung und Charakterisierung beider Probenserien wird im Folgenden beschrieben. Des Weiteren wird auf die mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellte Teststruktur zur Charakterisierung des SH-SNOM eingegangen.

4.1.1 Unter UHV-Bedingungen hergestellte semikontinuierliche Metallfilme

Die im Folgenden beschriebenen semikontinuierlichen Metallfilme wurden von der Gruppe von P. Gadenne hergestellt. Dazu wird eine Ultrahochvakuumaufdampfanlage, wie in Abbildung 4.1 gezeigt, verwendet [44]. Die Anlage erlaubt es, unter Hochvakuum-Bedingungen von weniger als 10^{-9} bar ein Metall thermisch aufzudampfen. Während des Aufdampfens wird kontinuierlich der Widerstand mit einem empfindlichen Multimeter (196 Keythley) gemessen. Dazu wird die Probe an beiden Enden mit dicken Goldstreifen als Kontakten versehen, die sich im Abstand von ca. 3 cm befinden. Die aufgedampfte Schichtdicke wird kontinuierlich mit Hilfe eines Schwingquarzes (Schichtdickensensor) gemessen. Der Schwingquarz wurde zuvor mit Hilfe eines kontinuierlichen Goldfilms kalibriert, dessen Dicke wiederum durch Röntgeninterferenz mit hoher Genauigkeit bestimmt wurde. In [44] konnte durch Leitfähigkeitsmessungen während des Aufdampfens gezeigt werden, daß der Überdeckungsgrad sich annähernd proportional zur Schichtdicke D verhält. Es ist daher möglich, den Überdeckungsgrad einer Probe, ohne Zuhilfenahme anderer Methoden, wie etwa von TEM-Bildern, durch die einfache Messung der Schichtdicke zu bestimmen. Ein großer Vorteil des Aufbaus ist, daß gleichzeitig während des Aufdampfens die linearen optischen Eigenschaften wie Reflektivität und die Transmission bestimmt werden können [44]. Wie in Abb. 4.1 gezeigt, wird hierzu das Licht einer Quarz-Halogen-Lampe über einen Spiegel auf die Probe gelenkt und das dort reflektierte wie auch transmittierte Licht über einen rotierenden Spiegel auf einen Detektor geleitet. Dies erlaubt es, in schneller Folge abwechselnd Transmission und Absorption mit dem gleichen Detektor messen zu können, wodurch die Signale einfacher zu vergleichen sind. Als Substrat werden polierte polykristalline Quarz- oder Glasplättchen verwendet.

Um TEM-Aufnahmen von den Filmen, insbesondere von solchen mit geringen Überdeckungsgraden machen zu können, wurde unter gleichen Bedingungen wie oben Metall auf ein Kupfergitter, welches mit einer sehr dünnen Schicht aus SiO_2 überzogen ist, aufgedampft. In Abb. 4.2 zeigen Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen

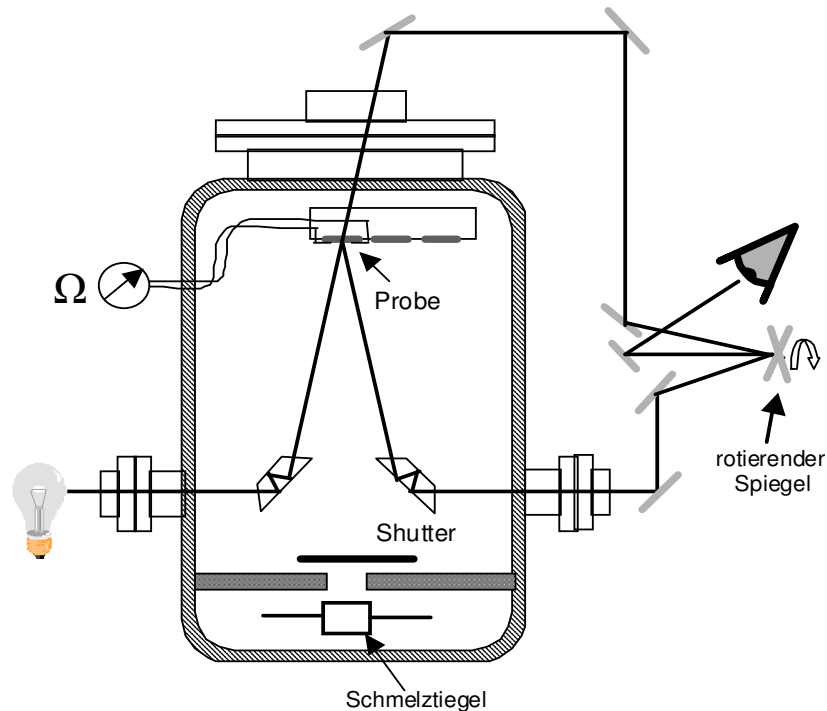


Abbildung 4.1: Skizze der verwendeten UHV-Aufdampfanlage zur Herstellung von semikontinuierlichen Metallfilmen.

die Morphologie der so hergestellten Filme. Deutlich ist zu sehen, daß weit vor der Perkolationsgrenze bei einer Schichtdicke von ca. 20nm sich Gold als isolierte sphärische Nanopartikel mit einer Größe von ca. 2nm abscheidet. Bei weiterem Aufdampfen nehmen die Partikel an Größe und Dicke zu und es kommt zum Verschmelzen (engl. coalescence) einzelner Cluster zu größeren Clustern, bis an der Perkolationschwelle ein leitender Kanal (Abb. 4.2) von einer Seite der Probe zur anderen entsteht. Als weiteres Charakteristikum dienen die optischen Spektren, wie sie bereits für einen Goldfilm nahe der Perkolationsgrenze und einen kontinuierlichen Film in Abb. 2.10 in Kap. 2.4.2.5 gezeigt wurden. Dabei ist die hohe Transmission von ca. 0,5, die über den gesamten gemessenen IR-Bereich annähernd konstant bleibt, charakteristisch für alle so hergestellten Filme an der Perkolationsgrenze.

4.1.2 Im Hochvakuum aufgedampfte semikontinuierliche Metallfilme

Eine weitere Probenserie (Serie 2) wurde in dieser Arbeit unter Hochvakuum-Bedingungen hergestellt. So wurden hierzu mit Hilfe einer gewöhnlichen Aufdampfanlage, die ein Hochvakuum von ca. $10^6 - 10^7\text{bar}$ erzeugt, sowohl semikontinuierliche Gold- als auch Silberfilme mit unterschiedlichen Überdeckungsgraden aufgedampft. Ebenfalls wurde ein Schichtdickensensor eingesetzt, um die Dicke der Filme zu überprüfen.

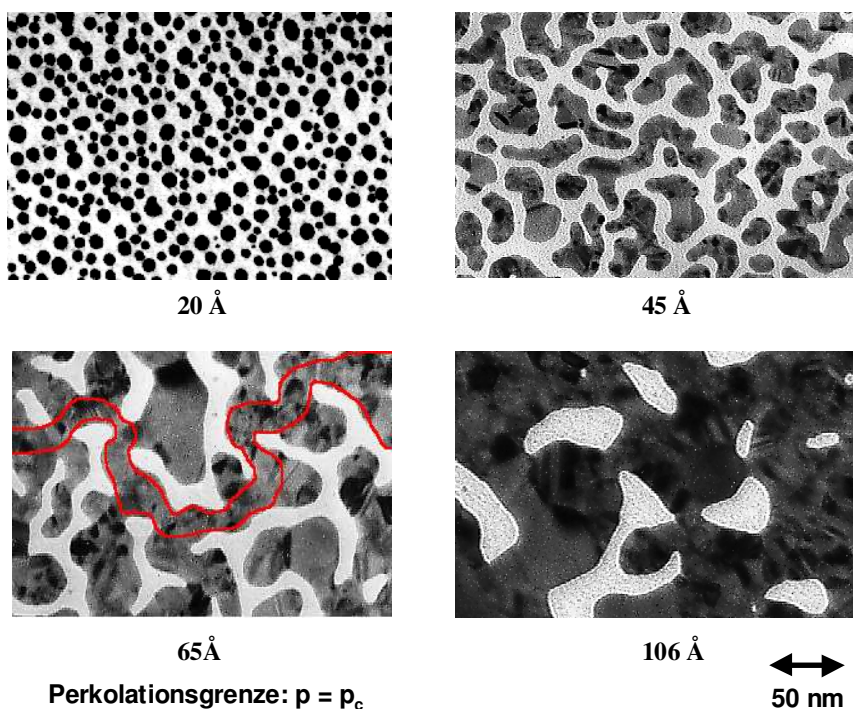


Abbildung 4.2: TEM-Bilder von semikontinuierlichen Goldfilmen, bei denen der Aufdampfvorgang zu verschiedenen Zeitpunkten beendet wurde (Genauere Beschreibung siehe Text). An der Perkolationsgrenze ($p \approx p_c$) entsteht ein ‘‘Riesencluster‘‘, der eine leitende Verbindung zwischen den Probengrenzen herstellt.

Die Oberflächenstruktur der aufgedampften Filme wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) charakterisiert. Aus den REM-Aufnahmen sind nun im Gegensatz zu den TEM-Aufnahmen die hellen Stellen diejenigen mit erhöhter Elektronendichte, also Gold, da dort mehr Sekundärelektronen erzeugt werden. In Abb. 4.3a, b sind die REM-Aufnahmen zweier Goldfilme nahe der Perkolationsgrenze gezeigt. Film a ist einer aus Serie 2, während Film b (Serie 1) in der Gruppe von P. Gadenne hergestellt wurde. Wie man sieht, weisen beide Filme eine sehr ähnliche granulare Struktur auf, die aus Partikeln verschiedener Form und Größe bestehen. Die etwas größer erscheinenden metallischen Stellen des Films aus Serie 1 in Abb. 4.3b im Vergleich zu den TEM-Aufnahmen in Abb. 4.2 können mit dem lokalen Aufladen der Oberfläche zusammenhängen, was zu einer Verschmierung von Kanten führt. Abb. 4.3c zeigt einen Film mit einer Dicke von ca. 2nm, bei dem der Aufdampfvorgang weit vor der Perkolationsgrenze beendet wurde. Die isolierten Partikel in Abb. 4.3c sind nur schwer zu erkennen, da mit sehr geringen Beschleunigungsspannungen gearbeitet werden mußte, um ein Aufladen der Probe zu vermeiden. Geringe Beschleunigungsspannungen bedeuten aber eine geringere Auflösung. Der Überdeckungsgrad des Films in Abb. 4.3d liegt oberhalb der Perkolationschwelle.

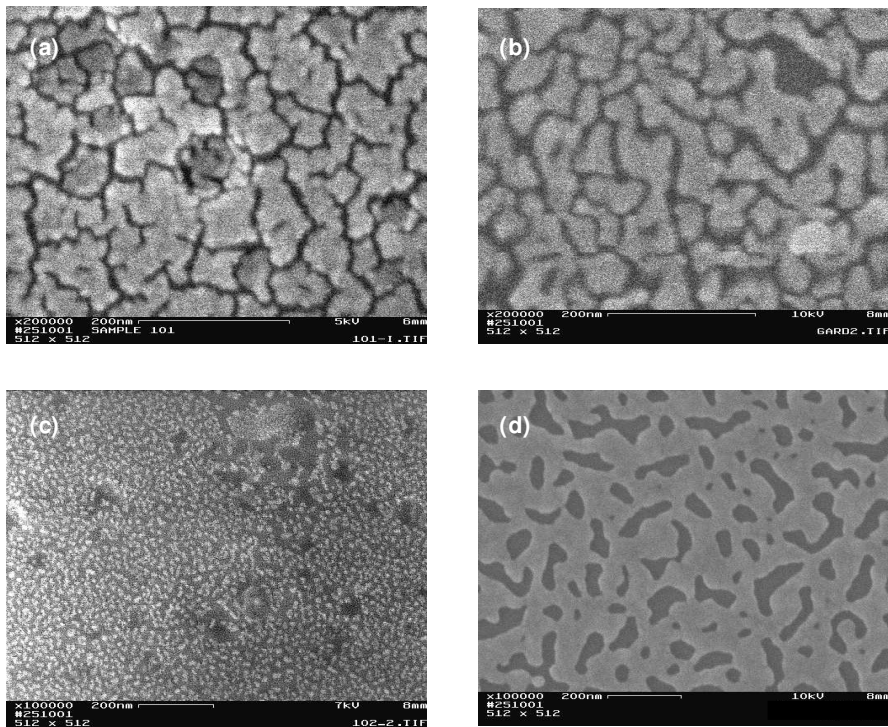


Abbildung 4.3: REM-Bilder von thermisch aufgedampften semikontinuierlichen Metallfilmen mit verschiedenen Überdeckungsgraden. **a:** Im HV aufgedampfter Film nahe der Perkolationsgrenze ($p \approx p_c$) **b:** Unter UHV-Bedingungen in der Gruppe von P. Gadenne hergestellter Goldfilm nahe der Perkolationschwelle ($p \approx p_c$) . **c:** Aufdampfprozess im HV bei ca. 2nm Schichtdicke beendet ($p \ll p_c$). **d:** Goldfilm unter Hochvakuum hergestellt mit einem Überdeckungsgrad weit entfernt von der Perkolationschwelle ($p \gg p_c$).

Der Gold-Film ist hier mit nanometergroßen Löchern unterschiedlicher Form und Größe durchsetzt.

Von einem Perkolationsfilm der Serie 2 wurde ein Transmissionsspektrum vom sichtbaren bis in den infraroten Bereich gemessen. Abb. 4.4 zeigt das Transmissionsspektrum eines Perkolationsfilms der Serie 2 im Vergleich zu einem von P. Gadenne hergestellten Gold-Film (Serie 1). Beide Spektren zeigen die charakteristisch hohe Transmission für $\lambda > 1.5\mu m$, die annähernd konstant bleibt. Diese ist jedoch im Fall des Gold-Films der Serie 1 leicht erhöht gegenüber derjenigen des Films der Serie 2. Dies korreliert mit einer etwas höheren Schichtdicke im Fall des Films der Serie 2. Die Resonanz bei ca. 800nm ist im Fall des Films der Serie 2 etwas ausgeprägter und leicht ins langwellige verschoben gegenüber derjenigen des Films der Serie 1. Diese Resonanz wird in der Literatur als Maxwell-Garnett-Resonanz interpretiert, die von einer statistisch häufiger auftretenden Partikelgröße bzw. Formation von Partikeln bei realen Perkolationsfilmen herrührt [109]. Diese Partikelgröße hängt zu

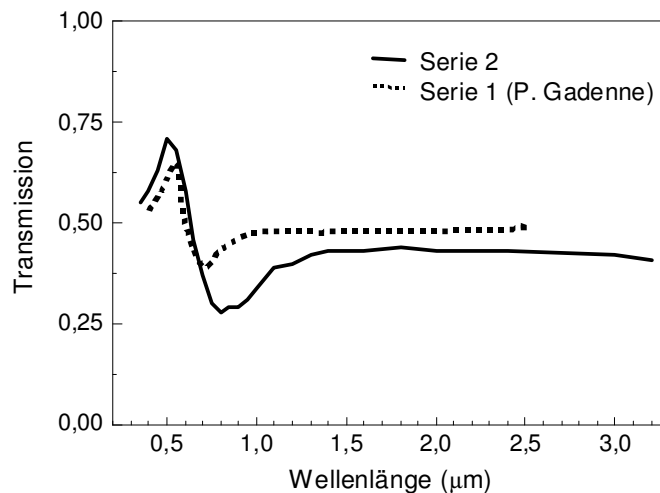


Abbildung 4.4: Transmissionspektren von semikontinuierlichen Goldfilmen nahe der Perkolationsgrenze. Die gestrichelte Kurve zeigt eine Probe aus der 1. Serie, welche in der Gruppe von P. Gadenne hergestellt wurde, und die kontinuierliche Kurve einen in dieser Arbeit hergestellten Film (Serie 2).

einem gewissen Grad von den Herstellungsbedingungen ab und kann daher variieren. Dies bedeutet, daß bei der realen Struktur eines Perkolationsfilms die Selbstähnlichkeit nur bis zu einem gewissen Grade gilt. Dies muß schon im Hinblick auf die endliche Größe der kleinsten vorkommenden Partikel so sein.

4.1.3 Lithographierte metallische Nanostrukturen

Zur Charakterisierung des Nahfeldmikroskops zur SHG-Erzeugung wurden Proben mit genau definierter Struktur im Nanometerbereich benötigt. Solche lassen sich sehr präzise mittels Elektronenstrahlolithographie herstellen. Die Proben in dieser Arbeit wurden von Florian Schindler am Lehrstuhl Kotthaus hergestellt. Es wurde nach der gleichen Methode vorgegangen, wie sie auch in der Gruppe von F. R. Aussenegg verwendet wird [48, 47]. Dabei wird zuerst auf ein Glassubstrat, welches mit einer leitenden ITO-Schicht überzogen ist, ein photoempfindlicher PMMA-Film mittels Spincoating aufgebracht (Abb. 4.5(a)). In diesen wird die gewünschte Struktur mit einem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops eingeschrieben (Abb. 4.5(b)). Die belichteten Stellen werden bei der Entwicklung abgelöst (Abb. 4.5(c)) und danach eine ca. 30nm dicke Goldschicht aufgedampft (Abb. 4.5(d)). Als letzter Schritt werden mit Hilfe von Aceton die noch vorhandenen PMMA-Gold-Stellen abgelöst, so daß wegen der größeren Adhäsion von Gold auf ITO am Ende nur

die Goldpartikel auf dem ITO-Substrat übrig bleiben (Abb. 4.5(e)). Mit dieser Methode lassen sich metallische Nanopartikel mit einer Höhe bis zu 20nm herstellen. Mittels dieses

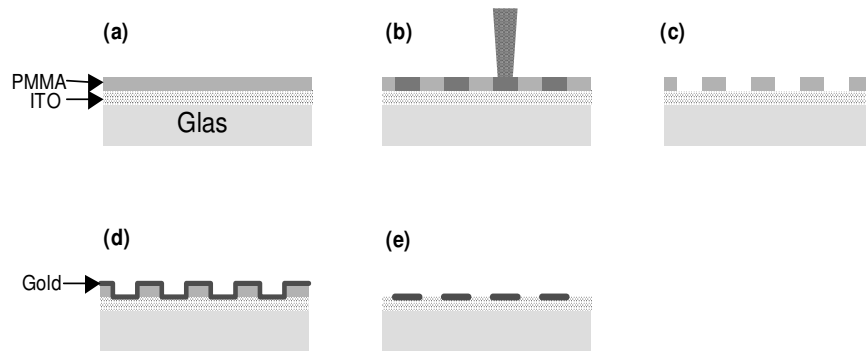


Abbildung 4.5: Schematischer Ablauf der Herstellung von metallischen Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlolithographie.

Verfahrens wurde eine Teststruktur aus Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 120nm hergestellt, die in einem quadratischen Gitter mit der Gitterkonstanten von 325nm angeordnet wurden. In Abb. 4.6 ist eine REM-Aufnahme der Teststruktur zu sehen.

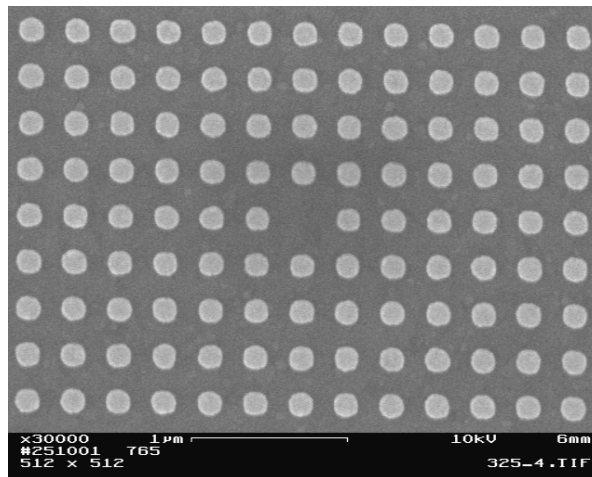


Abbildung 4.6: Mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellte Teststruktur aus Goldpartikeln, die in einem quadratischen Gitter mit einer Gitterkonstanten von 325nm angeordnet sind.

4.2 Aufbau für winkelaufgelöste SHG-Messungen

Zur Messung der zweiten Harmonischen an semikontinuierlichen Metallfilmen wurde in dieser Arbeit ein Meßaufbau für winkelaufgelöste SHG-Messungen errichtet. In Abb. 4.7

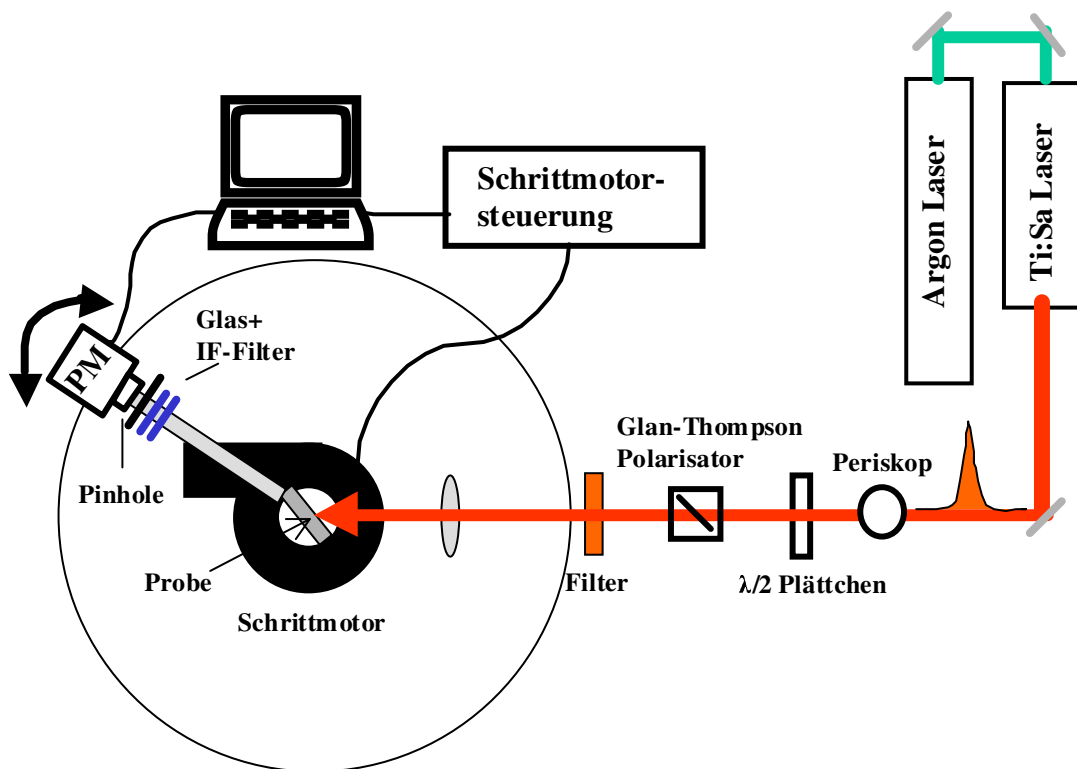


Abbildung 4.7: Verwendeter Aufbau für winkelaufgelöste SHG-Messungen (Beschreibung siehe Text)

ist das Prinzip des Aufbaus dargestellt. Als Anregelaser wird ein von einem Argon-Laser gepumpter modengekoppelter Titan-Saphir-Laser verwendet. Dieser liefert kurze Pulse mit einer Pulsbreite von ca. 145fs und einer Repetitionsrate von 80MHz. Für die Erzeugung der zweiten Harmonischen insbesondere an Oberflächen werden Intensitäten von $10^9 - 10^{11} \text{ W/cm}^2$ benötigt. Daher war die Erfindung der ersten Laser mit Pikosekunden-Lichtpulsen die Voraussetzung für die intensive Untersuchung der zweiten Harmonischen an Oberflächen. Heute wird meist ein Nd:YAG-Laser verwendet, der Pulse mit einer Dauer von wenigen Pikosekunden und einer Repetitionsrate von ca. 10Hz liefert. Der Vorteil der geringen Repetitionsrate ist, daß der Probe mit 100ms sehr viel Zeit zwischen zwei Pulsen bleibt, um wieder abzukühlen. Um entsprechend genügend Signal zu erhalten, werden meist Boxcaraverager verwendet, die das Signal vor jedem Puls aufintegrieren und somit das Rauschen in den langen Totzeiten eliminieren.

Die sensitivste optische Meßtechnik für sehr kleine Signale, wie das der zweiten Harmonischen, ist das Einzelphotonenzählen. Photonenzählen wäre bei niedrig repetitierenden Systemen wie dem oben beschriebenen (10 Hz) keine sinnvolle Meßtechnik, da man bei einer minimalen Dunkelzählrate von üblichen Photomultipliern von ca. 6Hz und ei-

ner Quanteneffizienz von ca. 30% maximal 3 Signalcounts pro Sekunde erhalte, also ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von nur 1/2. Hochrepetitierende Ti:Sa-Lasersysteme haben nun diesen Nachteil nicht mehr. Bei Repetitionsraten im MHz-Bereich läßt sich leicht mit sehr geringen Zählzeiten ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielen. Hierbei muß man jedoch beachten, daß bei diesen Repetitionsraten eine verstärkte Akkumulation der deponierten Leistung auftreten kann. Als Kompromiß wird hierbei die Laserleistung soweit gesenkt, daß man gerade noch ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhält. Ein weiteres Vorteil der modengekoppelten Festkörperlaser ist ihr äußerst stabiler Betrieb. So sind Leistungsschwankungen von weniger als 1 Prozent für heutige Systeme üblich. Für die nichtlineare Optik ist dies von entscheidender Bedeutung, da sich hier Laserschwankungen sehr stark im Signal bemerkbar machen. So verdoppeln sich die Schwankungen in der SHG annähernd gegenüber denen der Anregungsintensität.

Auf seinem Weg zur Probe passiert der Laserstrahl zuerst ein $\lambda/2$ -Plättchen, das für einen Wellenlängenbereich von 600-900nm geeignet ist, um die eingestrahlte Polarisation variieren zu können. Zur Kontrolle der Polarisation ist des weiteren ein Glan-Thompson-Polarisator im Strahlengang eingebaut. Durch einen Kantenfilter wird die an allen vom Strahl passierten Oberflächen erzeugte SHG herausgefiltert. Eine 40mm Glaslinse fokussiert den Strahl auf die Probe.

Zur Drehung des Detektors oder der Probe wird ein Schrittmotor mit einer Auflösung von 1,5 Bogensekunden verwendet (Firma: Aerotech). Der Halter für die Probe ist so ausgeführt, daß man fast ohne seitliches Spiel die Probe in ihrer Höhe verfahren kann. Damit wird gewährleistet, daß beim vertikalen Verfahren von einer Probe zur nächsten (ca. 1cm) keine Bewegung in horizontaler Richtung erfolgt. Dies ist deshalb von besonderer Bedeutung, da, um die für SHG-Messungen nötige Anregeintensität zu erhalten, der Laserstrahl recht stark fokussiert werden muß. Ein horizontales Verschieben von nur wenigen μm würde zu einem systematischen Meßfehler führen, der einen Vergleich von verschiedenen Proben unmöglich werden ließe. Die Spielfreiheit des Probenhalters und somit die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurde durch Vergleich des SHG-Signals vor und nach Vertauschen der Proben an verschiedene Plätze überprüft.

Die Fundamentale wird mittels zweier Glasfilter (Schott BG39) vor dem Detektor geblockt. Durch einen Interferenzfilter ($\lambda_0 = 400nm$, FWHM=10nm), der lichtdicht vor den Photomultiplier angebracht ist, wird zusätzlich alles weitere kurzwellige Licht, welches sich in der Nähe der zweiten Harmonischen befindet, herausgefiltert. Die detektierten Pulse werden von einer Photoncounting-Karte in einem Computer gezählt. Ein Programm steuert die Drehung des Schrittmotors und die Datenaufnahme, so daß man einen Datensatz erhält, der die Anzahl der detektierten Photonen in Abhängigkeit vom Winkel

beinhaltet.

4.3 Nichtlinear Optisches Rasternahfeldmikroskop zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH-SNOM)

Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der zweiten Harmonischen an zentralsymmetrischen Materialien wurde bereits in vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Die Verknüpfung dieser Eigenschaft mit der hohen lateralen Auflösung eines Scanning Nearfield Optical Mikroskops (SNOM) eröffnet die Möglichkeit von nichtlinear optischen Untersuchungen auf der Nanometerskala, wie sie für Metallnanopartikel, Halbleiterquantenpunkte, organische Makromoleküle u.s.w. von großem Interesse sind. Wie in Kap. 3.6 erläutert, sind die üblicherweise verwendeten Nahfeldmikroskope für diesen Zweck, hauptsächlich aufgrund der verwendeten Glasfaserspitzen, eher ungeeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun ein Aufbau eines Nahfeldmikroskops konzipiert, welches zur Erzeugung der zweiten Harmonischen geeignet ist. Im ersten Teil dieses Kapitels wird der Meßaufbau beschrieben. Insbesondere wird auf den Vorteil der Verwendung von Silizium-Spitzen eingegangen, wie sie bereits für lineare SNOM-Messungen mit Erfolg eingesetzt wurden. In Teil drei des Kapitels folgt dann die Charakterisierung des Aufbaus anhand exakt definierter Teststrukturen.

4.3.1 Verwendung von Silizium-Spitzen

Silizium-Spitzen, wie sie auch für Rasterkraftmessungen verwendet werden, wurden von H. Danzebrink et al. [32] erfolgreich für SNOM-Messungen im Infraroten verwendet. In Abb. 4.8 sind die REM-Aufnahmen einer solchen Spitze gezeigt. Durch das Ätzen entlang der Kristallebenen ergeben sich scharfe Kanten. Die Geometrie der Spitze ist pyramidenförmig mit einer Ausdehnung der Grundfläche von annähernd $10\mu\text{m}$. In der Seitenansicht von Abb. 4.8 wird deutlich, daß der Cantilever fast genau so dick ist wie die Spitze lang, so daß der optische Weg hier annähernd $20\mu\text{m}$ beträgt. Silizium als direkter Halbleiter besitzt eine Bandlücke von 1,12 eV und absorbiert somit fast vollständig im sichtbaren Spektralbereich. Im Infraroten ist Si jedoch weitgehend transparent. In Abb. 4.9(a) ist die Absorption von Si über die Wellenlänge nach den gemessenen Daten von Palik [79] gezeigt. Für eine Dicke von $20\mu\text{m}$ zeigt sich bei einer Wellenlänge von $1\mu\text{m}$ eine Transmission von fast 100%. Insbesondere muß beachtet werden, daß auch bei kürzeren Wellenlängen ($\lambda < 1\mu\text{m}$) eine nicht verschwindende Absorption nur bei größeren Längen der Spitze ein Problem darstellt. So zeigt Abb. 4.9(b) die Transmission in Abhängigkeit von der Länge der Spitze für eine Wellenlänge von 800nm.

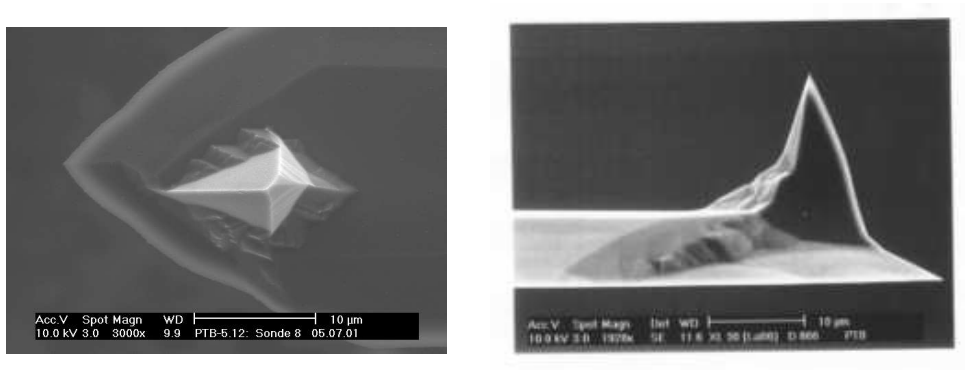


Abbildung 4.8: Aufsicht und Seitenansicht einer Silizium-Spitze, mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. (Die Bilder wurden freundlicherweise von H. Danzebrink überlassen.)

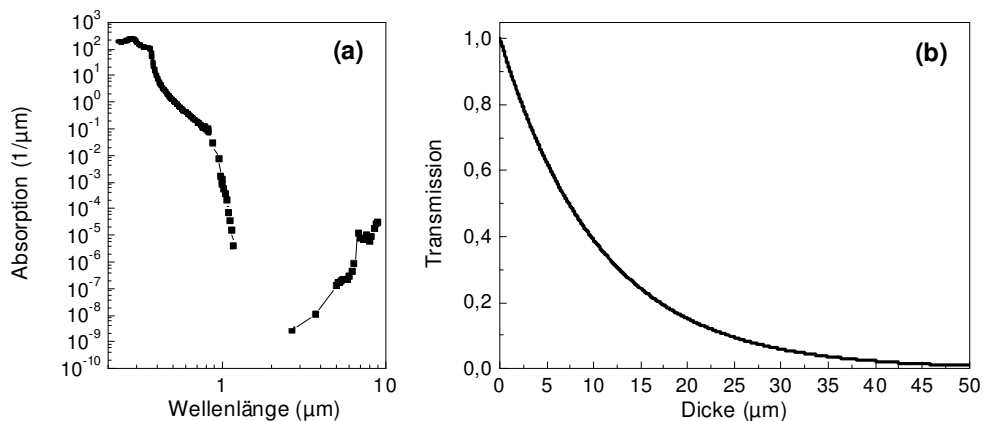


Abbildung 4.9: **(a)**: Absorption von Silizium in Abhängigkeit von der Wellenlänge. **(b)**: Transmission durch Silizium in Abhängigkeit von der Dicke für eine Wellenlänge von 800nm.

Es zeigt sich, daß erst für eine Länge von $50\mu\text{m}$ die Transmission durch Silizium auf unter 1% absinkt. Für die hier verwendeten Spitzen mit einer Länge von $5\mu\text{m}$ und des Cantilevers mit einer Dicke von annähernd $10\mu\text{m}$ ergibt sich eine Transmission von ca. 25%. Dies sind 10% mehr als im Fall der in der Gruppe von H. Danzebrink [32] bislang verwendeten $10\mu\text{m}$ langen Spitzen. Die absorbierte Energie führt zu einer Erwärmung der Spitze, die sich aufgrunddessen leicht ausdehnt. Die Ausdehnung konnte anhand der Nachregelung nach Freigabe des Lasers beobachtet werden.

Erste SNOM-Messungen mit unbeschichteten Si-Spitzen ergaben ein

Auflösungsvermögen von ca. 250nm [32]. Die hohe Auflösung ohne Verwendung der üblichen metallischen Beschichtung wird dadurch erklärt, daß aufgrund des hohen Brechungsindex von Silizium ($n=3,5$ für $\lambda=1,5\mu m$) sich die Licht-Wellenlänge verkleinert. Ähnlich wie in einem Wellenleiter kann die Welle in der Spitze werden [32]. Numerische Simulationen nach der Greens-Dyadik-Theorie bestätigen diese Vorstellung [27, 32]. In Abb. 4.10 ist das Ergebnis einer solchen Simulationsrechnung für eine Si-Spitze ohne Beschichtung bei einer Wellenlänge von $1,5\mu m$ gezeigt. Die Moden sind in der Spitze lokalisiert, insbesondere besitzt die Feldstärke am Apex der Spitze ein Maximum. Es gibt

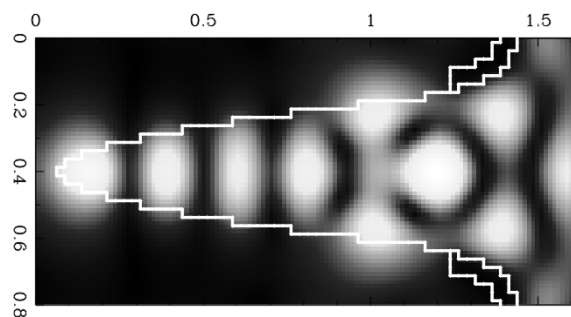


Abbildung 4.10: Simulation der Propagation des Lichts durch eine Silizium Spitze bei einer Wellenlänge von 1064nm. (Das Bild wurde freundlicherweise von H. Danzebrink überlassen.)

für die Verwendung der Silizium-Spitzen insbesondere im Hinblick für die Erzeugung der zweiten Harmonischen wesentliche Vorteile gegenüber den zu diesem Zweck bislang verwendeten Glasfaserspitzen:

- Exzellente Reproduzierbarkeit der Geometrie der Spitze.
- Minimale Verbreiterung der Pulse infolge der geringen Länge der Spitze: Bei Glasfasern tritt aufgrund der Propagation eines Laserpulses durch ein längeres Stück aufgrund der Dispersion des Materials eine Verbreiterung des Pulses im Zeitbereich auf. Dies führt zu einer geringeren Spitzenintensität. Hohe Spitzenintensitäten sind aber eine Voraussetzung zur Messung nichtlinear optischer Signale.
- Hohe Auflösung auch bei unbeschichteten Spitzen: Wie numerische Rechnungen zeigen, sollte der wellenleitende Effekt von Silizium aufgrund des höheren Brechungsindex wesentlich effizienter sein als bei Glas. Dies führt im Fall von Silizium ebenso zu einer stärkeren räumlichen Einschränkung der Moden im Bereich des Apex, was eine verbesserte Auflösung zur Folge hat.

Aufgrund dieser Vorzüge wurden zur Realisierung eines Rasternahfeldmikroskops zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH-SNOM) hier erstmals AFM-Spitzen aus Silizium verwendet.

4.3.2 SH-SNOM-Aufbau

Wie im letzten Kapitel diskutiert, bietet die Verwendung von Silizium-Spitzen für einen Aufbau eines Nahfeldmikroskops zur Erzeugung der zweiten Harmonischen entscheidende Vorteile. Die starke Abschwächung des Anregungslichtes in der Spitze ist im Fall von Silizium-Spitzen zwar um annähernd Faktor 10 gegenüber Glasfaserspitzen reduziert, bleibt jedoch, wie im Fall aller konventionellen Nahfeldmikroskope, erhalten. Eine neuere Entwicklung eines Nahfeldmikroskop-Typs hat diesen Nachteil nicht mehr. Beim sogenannten aperturlosen SNOM wird die Probe großflächig angeregt und das gestreute Signal durch Detektion bei der Oszillationsfrequenz der Spitze mittels Lock-In-Technik gemessen. Das erlaubt es, den extrem großen Untergrund des Signals herauszufiltern. Für eine Messung der zweiten Harmonischen eines zentralsymmetrischen Materials ist die Lock-In-Meßtechnik jedoch nicht sensitiv genug, um derart kleine Signale detektieren zu können. Hier hat sich, wie bereits in Kap. 4.2 erläutert, das Einzelphotonenzählen als die beste Detektionsmethode herausgestellt. Daher ist zur Nahfeldmessung der zweiten Harmonischen ein aperturloser Aufbau ungeeignet.

Für eine Messung der zweiten Harmonischen im sichtbaren Spektralbereich erlauben die verwendeten Silizium-Spitzen nur eine Verwendung im Beleuchtungsmodus, d.h. die Anregung erfolgt bei einer Wellenlänge im nahen Infrarot durch die Spitze.

In Abb. 4.11 ist der realisierte Aufbau des SH-SNOM's gezeigt. Wie beim winkelaufgelösten Aufbau wird auch hier der von einem Argon-Gas-Laser gepumpte Titan-Saphir-Laser verwendet. Dieser erzeugt alle 12ns einen Puls der Dauer von ca. 145fs. Mittels zweier Konvexlinsen und einer Lochblende wird die Mode des Lasers räumlich gefiltert, so daß ein Fokussieren mit maximaler Auflösung möglich ist. Mit einem Mikroskopobjektiv mit großem Arbeitsabstand von 9mm und einer numerischen Apertur von 0.4 wird der Laser auf die Rückseite des Cantilevers der Si-Spitze fokussiert.

Sowohl das von der Spitze gestreute Licht bei der eingestrahnten Wellenlänge als auch die erzeugte zweite Harmonische werden mit einem weiteren Objektiv (NA=0.7) aufgesammelt. Dieses ist ebenso wie das Einkoppelobjektiv in alle drei Achsen verfahrbar, so daß sowohl die Einkopplung als auch die Detektion getrennt voneinander optimiert werden können. Zur Einkopplung des Lasers in die Spitze wird mittels eines Klappspiegels hinter der Probe das Anregelicht auf eine CCD-Kamera gelenkt, mit der sich die Spitze in der fokalen Ebene des Detektionsobjektives beobachten läßt. Die erfolgreiche Einkopplung des

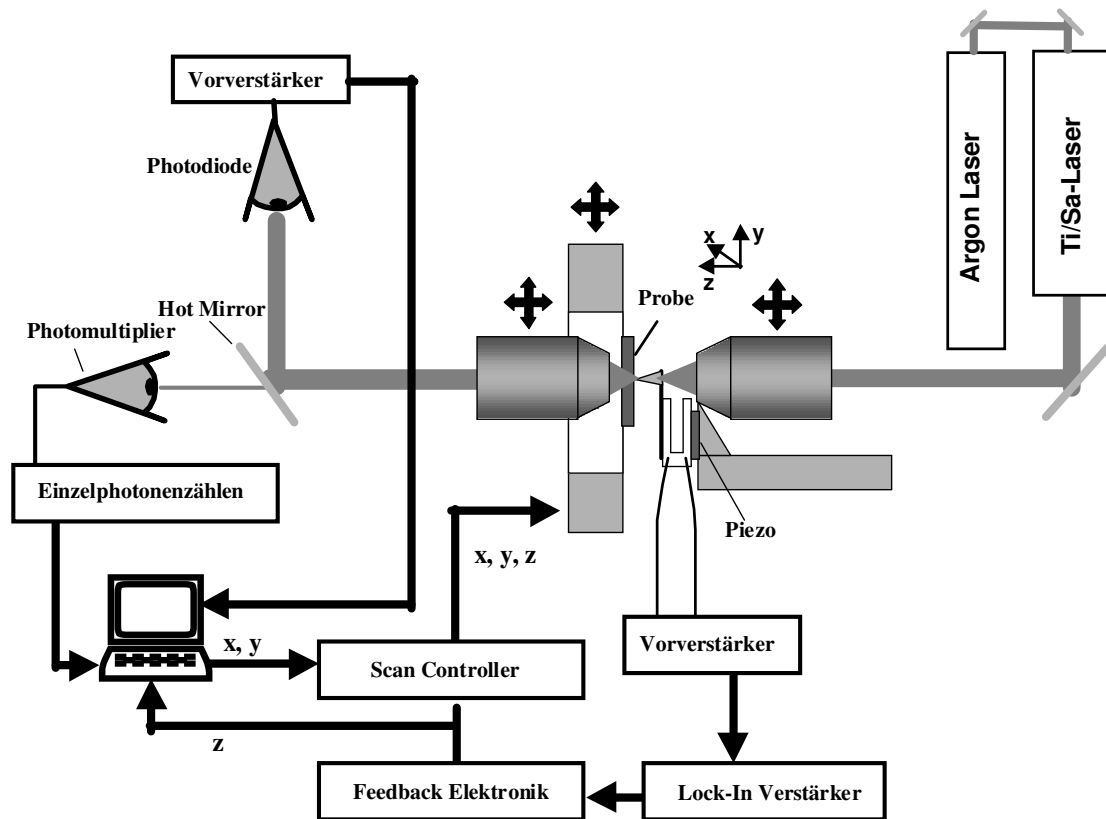


Abbildung 4.11: Skizze des gesamten experimentellen Aufbaus.

Laserstrahl lässt sich damit gut kontrollieren, da man zugleich Spitze und Fokus beobachten kann. Bei erfolgreicher Einkopplung lassen sich symmetrische Beugungsringe um die Spitze erkennen.

Nachdem die Einkopplung erfolgt ist, wird der Klappspiegel wieder aus dem Strahlengang geklappt. Die zweite Harmonische passiert nun einen dielektrischen Spiegel, der für Licht $\lambda < 700\text{nm}$ annähernd transparent ist. Allerdings wird die fundamentale Wellenlänge ($\lambda = 800\text{nm}$) nur um etwa eine Größenordnung abgeschwächt, so daß sowohl weitere Glas- (BG39) als auch Interferenzfilter im Strahlengang folgen müssen, um sicher zu sein, daß bei der fundamentalen Frequenz keine Photonen den Detektor mehr erreichen. Zur Detektion der zweiten Harmonischen wird, wie beim winkelaufgelösten Aufbau, wieder ein Photomultiplier (Hamamatsu R1527P) im Photonenzählbetrieb verwendet. Die Signale des Photomultipliers gehen an eine Photonenzählkarte, die sich in einem Computer befindet und mit einem Programm ausgelesen werden kann. Das reflektierte Licht des dielektrischen Spiegels (hot mirror) fällt auf eine Halbleiterphotodiode, die bei 800nm ihr Sensitivitäts-Maximum besitzt. Dieses lineare SNOM-Signal wird mit Hilfe einer AD-Wandlertarte

digitalisiert und ebenfalls, wie das Signal der zweiten Harmonischen, im Programm zu jedem x,y -Wert des Rasterns ausgelesen und gespeichert.

4.3.3 Mechanik

An die Mechanik des Aufbaus werden besondere Anforderungen gestellt. Da alleine schon für einen Meßpunkt im Photonenzählbetrieb mit Meßdauern von wenigen Sekunden gerechnet werden muß, sind für ein Bild Meßzeiten von einer Stunde und mehr zu erwarten. Daher ist eine äußerst stabile Ausführung der Mechanik notwendig. So wurde eine geringe Aufbauhöhe von nur 11cm gewählt, um die auftretenden Drehmomente gering zu halten. Insbesondere muß eine hohe Langzeitstabilität der beweglichen Teile erreicht werden. Da meist kommerzielle Verschiebetische verwendet wurden, ist darauf zu achten, daß die verwendeten Gewinde eine geringe Steigung und somit große Selbsthemmung besitzen. Hier wurde von dem üblicherweise verwendeten Konzept des vertikalen Aufbaus für Nahfeldmikroskope aus folgenden Gründen abgewichen. Dies ist in erster Linie aufgrund der notwendigen umfangreichen Mechanik sowohl zur Einkopplung als auch zur Grobpositionierung des Scanners geschehen. Des weiteren bietet ein horizontaler Aufbau den Vorteil, daß recht einfach sowohl auf der Detektions- als auch Anregeseite Komponenten hinzugefügt werden können. In Abb. 4.12 ist die Konstruktion des Aufbaus in der Seitenansicht zu sehen. Zur Einkopplung des Lasers in die Spitze (Abb. 4.12) wurde eine in drei Richtungen verfahrbare Einkoppeleinheit (Firma: Elliot-Martock) verwendet, die sich durch ihr patentiertes Blattfedersystem auszeichnet, welches eine sehr gute Langzeitstabilität gewährleistet. Das Objektiv ist auf der Einkoppeleinheit befestigt und kann zur Einkopp-

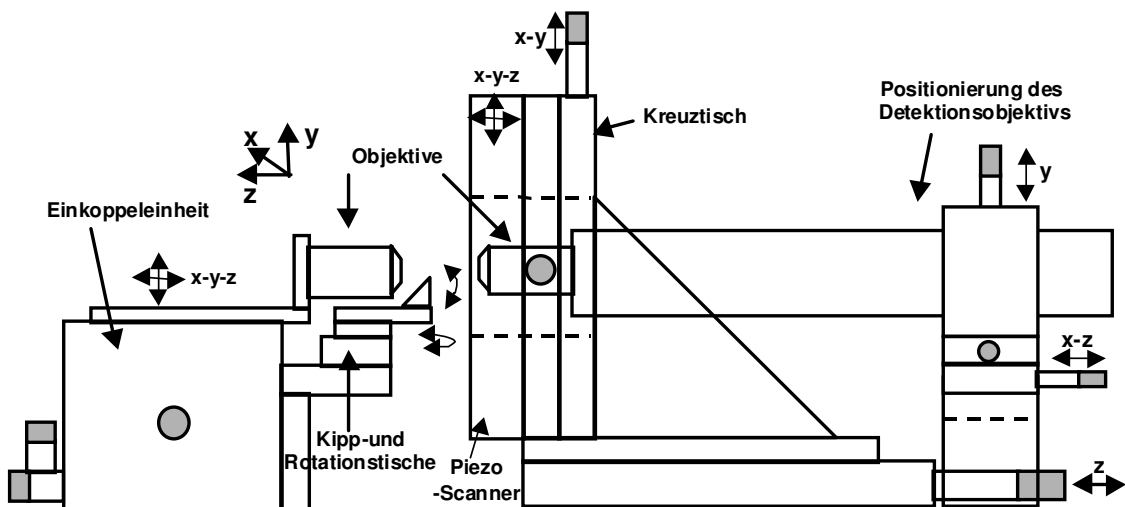


Abbildung 4.12: Konstruktion der Mechanik des SH-SNOM.

lung mittels differentieller Mikrometerschrauben äußerst genau (200nm) verfahren werden. Die Spitze ist mittels einer mechanischen Halterung auf einem sehr kompakten Drehtisch befestigt, der eine Drehung um die y-Achse ermöglicht. Dieser Drehtisch ist wiederum auf einem Kipptisch befestigt, der ein leichtes Verkippen sowohl um die z- als auch um die x-Achse ermöglicht. Dies hat den Vorteil, eine leichte Verdrehung der Spitze ausgleichen zu können.

Das eigentliche Herzstück des Aufbaus ist ein Rahmenpiezoscanner der Firma Physik Instrumente. Dieser ermöglicht, einen Scanbereich von $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}$ abzurastern. Durch eine kapazitive Regelungselektronik ist es möglich, eine Genauigkeit von 0,5nm zu erreichen. Zur Grobpositionierung (μm -Bereich) des Scanners bezüglich der Spitze wurde dieser auf einen flachen x-y-Kreuztisch mit feststellbarer Schwalbenschwanzführung befestigt. Der Kreuztisch ist wiederum auf einem Verschiebetisch montiert, der das Verfahren in die z-Richtung ermöglicht. Das Detektionsobjektiv wurde mechanisch von der Positioniereinheit des Scanners entkoppelt, um ein unabhängiges Verfahren von Probe und Objektiv zu gewährleisten. Dazu wurde das Objektiv mittels eines langen Tubus gehalten, welcher wiederum am Ende mit einer in drei Achsen verfahrbaren Halterung verbunden ist. Das Detektionsobjektiv kann durch die Apertur des Piezoscanners mit einem Durchmesser von 50mm sehr nahe an die Rückseite der Probe herangefahren werden.

4.3.4 Abstandsregelung des SH-SNOM

Die Abstandsregelung des SH-SNOM-Aufbaus basiert, ähnlich der von K. Karrai [60] verwendeten Scherkraftregelung, auf dem Einsatz einer piezoelektrischen Stimmgabel. Aufgrund der Verwendung einer AFM-Spitze ist jedoch ein anderer Schwingungsmodus von Stimmgabel und Spitze notwendig. Der Tragarm (Cantilever) der Spitze wird hier nun tangential an einen Schenkel der Stimmgabel angeklebt, so daß die eigentliche Spitze senkrecht zur Probenoberfläche steht. Der genaue Aufbau hierzu ist in Abb. 4.13 gezeigt. Die Stimmgabel befindet sich auf einer hierfür eigens entworfenen Platine, die ein einfaches Anlöten der Stimmgabel ermöglicht. Diese Platine ist mittels Steckkontakten auf einer weiteren Platine befestigt, so daß ein Spitzenwechsel durch einfaches Ein- und Ausstecken der vorderen Platine möglich ist. Auf der Rückseite dieser Platine ist ein Scheibenpiezo fest mit dieser verbunden, dessen Rückseite wiederum mit einer weiteren Platine fest an einen stabilen Halter aus Edelstahl geklebt ist. Bei Anlegen einer Wechselspannung U_{piezo} an den Scheibenpiezo werden die nur mit dem Scheibenpiezo befestigten Platinen und die auf ihnen befestigte Stimmgabel mit der AFM-Spitze ausgelenkt. Diese Auslenkung Δz ist proportional zur angelegten Wechselspannung U_{piezo} . Die Stimmgabel erzeugt bei ihrer Auslenkung einen Strom I_{t-fork} , der ebenfalls proportional zur Auslenkung des

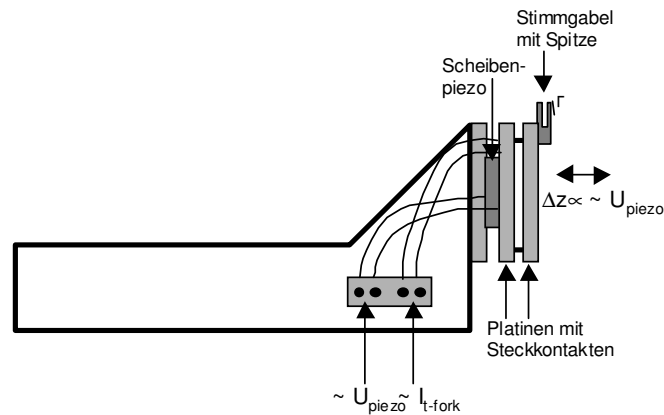


Abbildung 4.13: Halterung der AFM-SNOM-Spitze zur Erzeugung eines Rückkopplungssignals durch Amplitudendämpfung einer Piezostimmgabel.

Scheibenpiezos und damit zu der an ihn angelegten Wechselspannung ist. Die Stimmgabel ohne die AFM-Spitze besitzt eine Resonanzfrequenz von 32kHz mit einer Halbwertsbreite von annähernd 10Hz. Das Ankleben der AFM-Spitze bewirkt eine Verbreiterung der Resonanz von 10 auf ca. 300Hz und somit eine Verkleinerung des Qualitätsfaktors der Resonanz. Je größer jedoch der Qualitätsfaktor ist, umso sensitiver ist die Regelung gegenüber Störungen. Wird nun die Probe an die oszillierende Spitze angenähert, so kommt es bei Kontakt zu einer Dämpfung der Amplitude. Die Verwendung der Lock-In-Technik bei der Detektion des Stimmgabelsignals macht es möglich, diese geringe Änderung bei der Resonanzfrequenz zu detektieren. Kleinste Änderungen der Amplitude beim Rastern über eine Oberfläche können so detektiert werden.

Um den Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche beim Abrastern einer Oberfläche konstant zu halten, muß der Scanner proportional zur Änderung der Amplitude der Stimmgabel vor- bzw. zurückgefahren werden. Hierzu ist eine Regelungselektronik erforderlich. Der Regelkreis, wie er bei einem Rasterkraftmikroskop auftritt, läßt sich, wie in Abb. 4.14 skizziert, darstellen [104, 54]. Die Spitze erfährt eine Auslenkung aufgrund einer Störung der ebenen Topographie. Diese Größe wird daher auch als Störgröße bezeichnet. Die Störung wird über eine Regelschleife (Stimmgabel, Kabel, Lock-In-Verstärker u.s.w.) in eine Spannung $U(t)$ (Regelgröße) umgesetzt, die zur Störgröße proportional ist. Der Regler selbst erzeugt nun aus der Differenz der Führungsgröße und der Regelgröße eine Stellgröße, die über ein Stellglied (Scanner) der Störung entgegen wirkt. Im Folgenden wird ein linearer Regelkreis angenommen, so daß aus Abb. 4.14 folgt: $y = K_R(w - s)$ und $x = K_s(y + z)$, wobei K_R, K_s Proportionalitätskonstanten sind. Damit ergibt sich dann

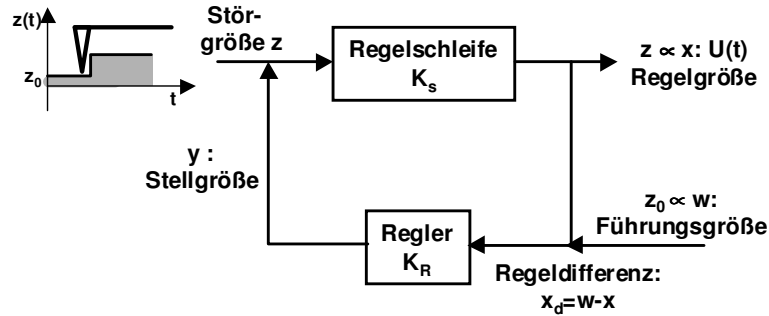


Abbildung 4.14: Schema des Regelkreises zur Steuerung eines Rasterkraftmikroskops

für die Regelgröße :

$$x = \frac{K_R K_S}{1 + K_R K_S} w + \frac{K_S}{1 + K_R K_S} z. \quad (4.1)$$

Eine ideale Regelung ergibt sich, falls die Störgröße z verschwindet. Dies ist erfüllt, falls die Schleifenverstärkung $g = K_R K_S$ in Gl. (4.1) gegen unendlich geht. In diesem Fall entspricht die Regelgröße x dem Sollwert w . Zur Realisierung eines Reglers ist in der Elektronik der Operationsverstärker (OP) sehr gut geeignet. Die Proportionalitätskonstante entspricht hier der Verstärkung des OP. Der Operationsverstärker hat den großen Vorteil, daß durch verschiedene Beschaltungen sich verschiedene Reglertypen realisieren lassen. Der einfachste Fall ist der invertierte Proportionalitätsregler, bei dem der Ausgang des OP über einen Widerstand mit dem negativen Eingang rückgekoppelt wird. Die Verstärkung des OP's läßt sich nun nicht beliebig erhöhen, da man dadurch die Phase des rückgekoppelten verstärkten Signals immer mehr an diejenige des Eingangs annähert. Dies kann bei Gleichheit der Phasen zur Mitkopplung mit dem Eingangssignal und somit zu einer Dauerschwingung führen. Ein Wert, der ein Maß für die Stabilität gegenüber diesem Prozeß beschreibt, ist die sogenannte Phasenreserve. Je weiter diese von 180° entfernt ist, umso stabiler ist die Regelung. Bleibt man im Bereich einer Phasenreserve zwischen 45° und 90° , so bleibt eine Regelabweichung im Prozentbereich zurück. Ein Regelabweichung von Null läßt sich nun mittels einer Beschaltung des OP's als Integrator erreichen; hierbei gilt: $\lim_{f \rightarrow 0} |g| = \infty$. Dazu wird eine Kapazität in die Rückkopplung eingebaut, wie in Abb. 4.15 gezeigt ist. Diese Schaltung wurde zur Regelung des SH-SNOM realisiert. Der parallel geschaltete Widerstand R_2 verhindert hierbei das Aufladen des Kondensators durch Offsetspannung und Eingangsruhestrom des OP's.

Die Regelerverstärkung läßt sich für die Schaltung bestimmen zu:

$$K_R = -\frac{R_2}{R_1} \left(\frac{1}{1 + i\omega R_2 C} \right). \quad (4.2)$$

Wie man aus Gl. (4.2) erkennt, ergibt sich für hohe Frequenzen die Verstärkung eines Pro-

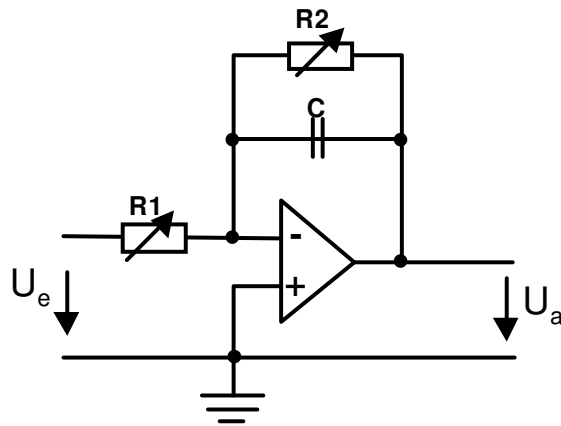


Abbildung 4.15: Schaltung zur Realisierung einer Regelschleife des SH-SNOMs.

portionalreglers $K_P = -R_2/R_1$. Da die Schleifenverstärkung nicht bekannt ist, sind beide Widerstände regelbar, um eine optimale Einstellung der Regelung zu erhalten. Die Vorgehensweise hierbei ist so, daß man zuerst versucht, die Proportionalverstärkung durch R_1 zu maximieren, ohne in den kritischen Bereich der Mitkopplung zu kommen. Danach wird die Integrationskonstante durch R_2 so eingestellt, daß die Zeitdauer der Nachregelung nicht länger dauert als die Zeitdauer des Scans von einem Punkt zum nächsten. Da nun hierbei wiederum die Proportionalverstärkung leicht verändert wird, muß diese nachgestellt werden. Sämtliche Einstellungen werden mittels eines Oszillographen überwacht.

In Abb. 4.16a ist eine AFM-Aufnahme einer Teststruktur aus Gold mit $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen und 285nm tiefen quadratischen Aussparungen zu sehen, die mit einem kommerziellen AFM (Bioscope von Digital Instruments) erstellt wurde. Darunter befindet sich eine Aufnahme, welche mit der oben beschriebenen Abstandsregelung gemacht wurde (Abb. 4.16b). Die Vertiefungen von 285nm sind auch hier deutlich zu erkennen. Zu beachten ist, daß die Anzahl der Pixel in der Waagerechten mit 64 im unteren Bild um mehr als die Hälfte geringer ist als im oberen.

4.3.5 Programm

Zur Ansteuerung und Datenaufnahme des SH-SNOM wurde in dieser Arbeit eine umfangreiche Software unter der Programmierumgebung von Visual Basic erstellt. Diese Umgebung hat den Vorteil, mit überschaubarem Aufwand eine benutzerfreundliche Oberfläche zu erzeugen und dennoch die DLL-Funktionen der Hardware direkt ansprechen zu können. So ist es möglich, unterschiedlichste Computerkarten, welche verschiedene Treiber besitzen, ansteuern zu können. Das erstellte Programm steuert eine 16bit-Digital-Analog-Karte zum

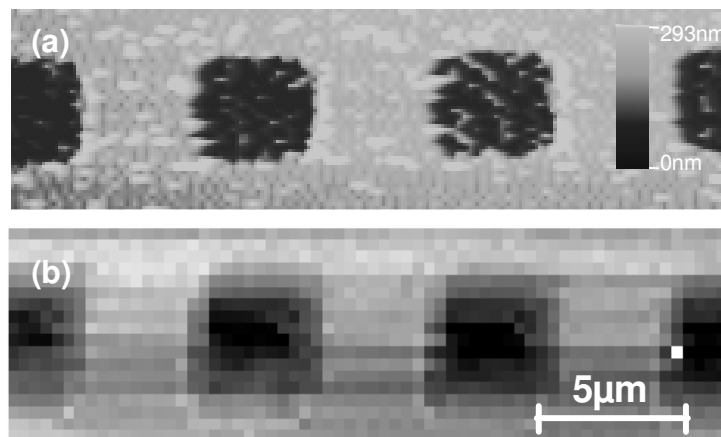


Abbildung 4.16: Topographie eines Testgitters aus Gold mit $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen und 285nm tiefen quadratischen Aussparungen. **a:** Mit einem kommerziellen AFM (Bioscope von Digital Instruments) im Tapping Mode aufgenommen. **b:** Mit in dieser Arbeit erstellter Abstandsregelung basierend auf einer piezoelektrischen Stimmgabel im Tapping Mode aufgenommene Topographie.

Ansteuern des Piezoscanners. Die hohe Auflösung der Karte erlaubt Scanschritte von 1nm . Nach dem Anfahren einer Ortskoordinate erfolgt das Einlesen der Daten. Hierzu wird der sogenannte FIFO-Speicher (first in first out) nach einem von diesem vorgegebenen Triggersignal ausgelesen. Zwei Zeitkonstanten können hierbei im Programm eingestellt werden. Die erste gibt an, wie lange gewartet werden soll, bis der Ausleseprozeß beginnt, und die zweite die eigentliche Zeitdauer des Auslesens. Bei Verwendung eines Lock-In-Verstärkers ist für die erste Zeitkonstante das annähernd Dreifache der Integrationszeit einzustellen. Mit der Analog-Digital-Karte können 8 Signale eingelesen werden, was jedoch auf Kosten der Geschwindigkeit des Einlesevorganges geht. Die maximale Abtastrate beträgt hierbei 100kHz . Sie läßt sich ebenso wie die Gesamtanzahl der Abtastschritte im Programm einstellen. Über die Analog-Digital-Karte werden sowohl das Topographiesignal von der Rückkoppelelektronik als auch das linear optische Signal eingelesen und in 256 Graustufen als Pixel angezeigt. Parallel zum Ansteuern dieser Karte läßt sich die Photonenzählkarte zur Detektion des SHG-Signals ansteuern. Hierzu dient ein eigenes Menü, in dem auch die Karte angesteuert werden kann, ohne im Scan-Betrieb zu sein. In diesem lassen sich die Zählzeit, die oberen und unteren Grenzen der Diskriminatoren sowie bei vorhandenem externen Trigger die Schwelle für diesen einstellen. Wird die SHG während des Rasterns gemessen, wird nach der ersten Zeitkonstanten, wie oben erwähnt, das Startsignal zum Zählen der 2ω -Photonen gegeben. Die gemessene Anzahl wird wiederum als Grauwert auf dem Monitor dargestellt. Es lassen sich somit parallel die Topographie, das lineare SNOM-

Signal und die SHG aufnehmen und gleichzeitig während des Rasterns als Bild anzeigen. Alle Bilder können danach als ASCII-files abgespeichert werden. Die nachträgliche Bildbearbeitung erfolgt unter dem Programm Matlab. Hier wurden Funktionen zum Einlesen und Weiterverarbeiten der Rohdaten erstellt.

4.3.6 Charakterisierung des SH-SNOM

4.3.6.1 SNOM-Messungen

Um die Auflösung des linearen SNOM's zu bestimmen, wurden optische Messungen bei $\lambda = 800nm$ mit dem in Kap. 4.3.2 beschriebenen Ti:Sa-Laser durchgeführt. Als Referenzstruktur wurde das bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebene Kalibriergitter (Abb. 4.16) verwendet. In Abb. 4.17 sind sowohl das im Fernfeld als auch im Nahfeld aufgenommene Bild zu sehen. Bei der Messung des Fernfeldes wurde der gleiche Aufbau

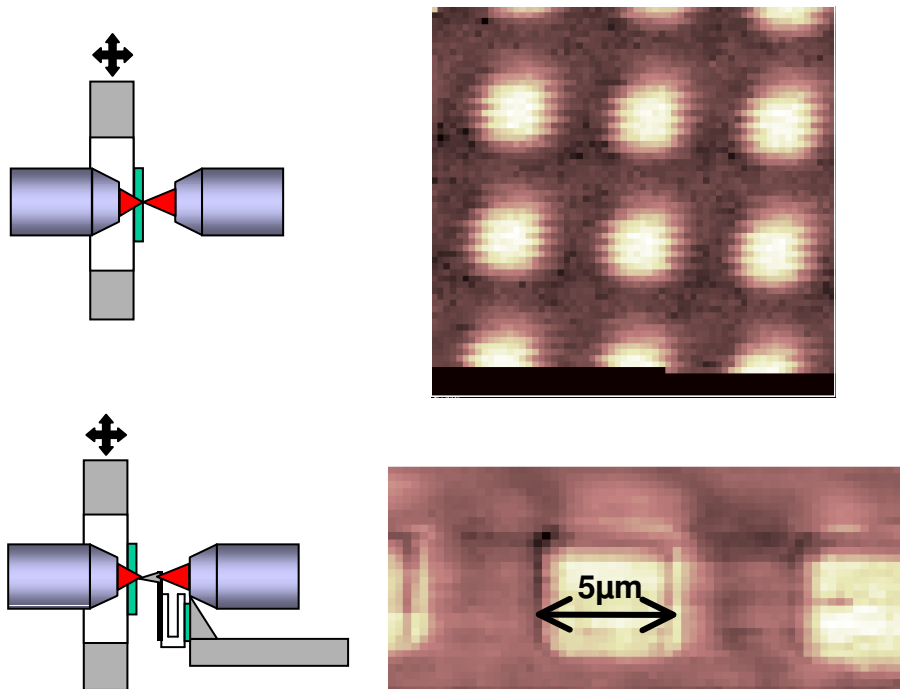


Abbildung 4.17: Linear optisches Signal bei $\lambda = 800nm$ des gleichen Testgitters wie in Abb. 4.16 gezeigt. **a**: Fernfeldmessung mit Beleuchtung durch ein Objektiv **b**: Beleuchtung mittels Silizium Spitze.

wie derjenige des SH-SNOM's verwendet, jedoch wurde, wie in Abb. 4.17a angedeutet, die Silizium-Spitze entfernt und das Eichgitter mit dem Objektiv ($NA=0.4$) beleuchtet. In

Abb. 4.17b ist das gleiche Gitter nun jedoch unter Verwendung der Si-Spitze gezeigt. Dabei wurde die Spitze mit eingeschalteter Regelung (engl. Constant Distance Mode) über das Gitter gefahren. Für beide Messungen wurde der Laserstrahl mittels eines Lichtzerhackers (eng. Chopper) moduliert und das Signal mit einem Lock-In-Verstärker gemessen, um das Rauschen zu minimieren. Deutlich erkennt man, daß in Abb. 4.17b die Kanten und Ecken der quadratischen Aussparungen wesentlich schärfer erscheinen als in Abb. 4.17a. Dies gibt einen deutlichen Hinweis darauf, daß es sich hierbei tatsächlich um ein Nahfeldmikroskop handelt.

Eine mehr quantitative Überprüfung läßt sich mit Hilfe des 20-80 Prozent-Kriteriums durchführen [32]. Dabei wird über eine scharfe Kante gerastert und das SNOM-Signal aufgenommen. Wie in Abb. 4.18 gezeigt, wird die Differenz des konstanten maximalen zum konstanten minimalen Signals vor und nach der Kante berechnet. Von dieser Differenz werden 80% zum unteren Wert addiert und 20% vom oberen Wert subtrahiert. Die Abstände dieser Werte auf der x-Achse ergeben einen Wert für das Auflösungsvermögen des SNOM's. Mit diesem Verfahren konnte eine Auflösung von ca. 210nm bestimmt wer-

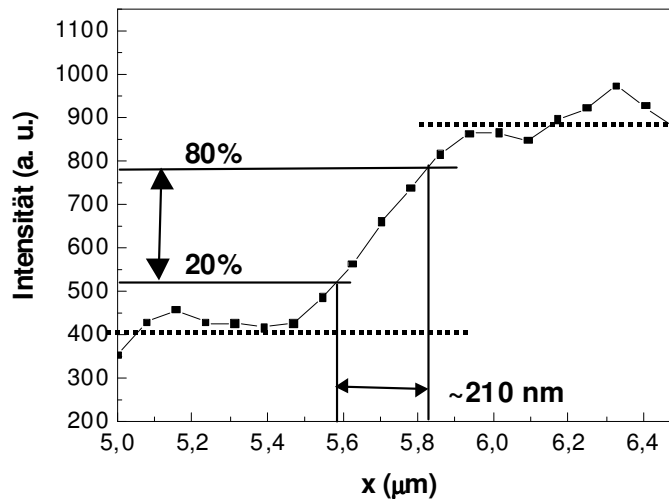


Abbildung 4.18: Lineare SNOM-Messungen von einer scharfen Kante.

den. Dies entspricht dem Wert, wie er ebenso in der Gruppe von H. Danzebrink - mit allerdings 10 μm langen Spitzen - erreicht wurde. Die wellenleitenden Eigenschaften bleiben offensichtlich auch für die hier erstmals verwendeten und um die Hälfte kürzeren 5 μm langen Spitzen erhalten.

4.3.6.2 Erzeugung der zweiten Harmonischen

Nach erfolgter Einkopplung des Lasers in die Spitze wurde die für die SHG geforderte quadratische Abhängigkeit des Signals von der eingestrahltten Intensität überprüft. In Abb. 4.19 ist eine solche Messung gezeigt. Die Meßdaten lassen sich gut mit einer quadratischen Funktion $y = ax^2$ annähern.

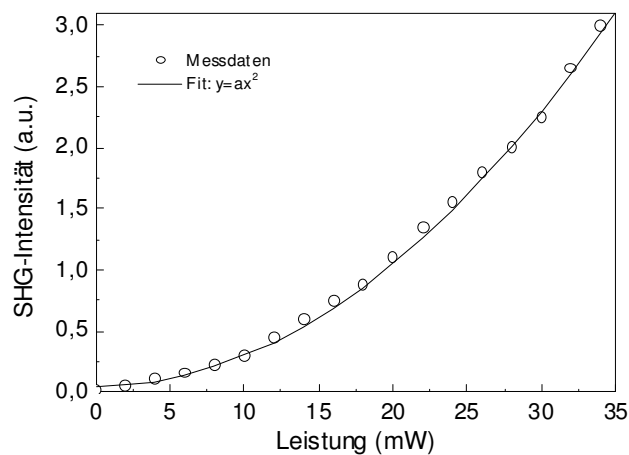


Abbildung 4.19: Intensitätsabhängige Messung der mit dem SH-SNOM gemessenen zweiten Harmonischen (offene Kreise), die durch eine Funktion $y = ax^2$ (durchgezogene Linie) angenähert wurde.

Ein wesentliches Charakteristikum für ein Nahfeldmikroskop ist die starke Abhängigkeit des Signals vom Abstand der Spitze von der Probenoberfläche [78]. Deshalb wurde die Abhängigkeit des Signals der zweiten Harmonischen vom Spitze-Probe-Abstand gemessen. Abb. 4.20 zeigt das Ergebnis dieser Messung. Das Signal fällt in den ersten 100nm um 50 Prozent ab. Die Oszillationen im Bereich von 100nm lassen sich nicht als Interferenz der reflektierten Welle der Probe mit der von der Spitze rückgestreuten erklären, denn hierzu sollte die Periode bei der Wellenlänge (800nm) oder aber der zweiten Harmonischen (400nm) liegen. Für ein erweitertes Verständnis sind hier systematische Untersuchungen von Annäherungskurven bei Verwendung verschiedener Probenmaterialien notwendig. Die starke Abhängigkeit des SHG-Signals vom Abstand der Spitze zur Probe ist ein deutlicher Hinweis, daß der Hauptanteil des Signals durch das Nahfeld der Spitze bestimmt wird.

Zur Überprüfung der Auflösung des SH-SNOM's wurde die Teststruktur verwendet, die in Kap. 4.1.3 beschrieben wurde. Sie besteht aus Gold-Nanopartikeln mit einer Größe von

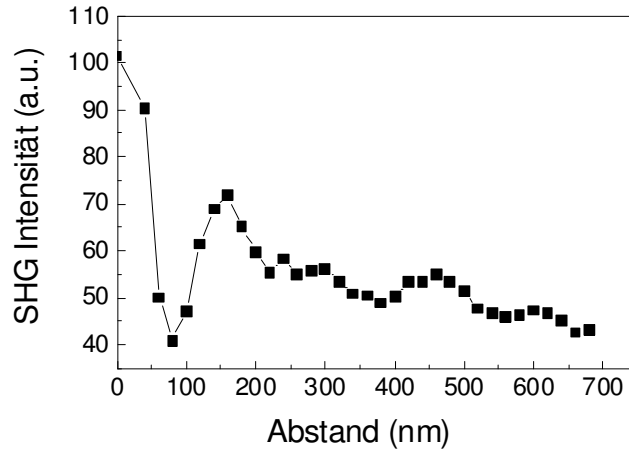


Abbildung 4.20: Abhängigkeit des Signals der zweiten Harmonischen von dem Abstand Probe zu Spitze.

130nm, die in einem quadratischen Gitter mit einem Gitterabstand von 325nm angeordnet sind. In Abb. 4.21 ist das Bild der zweiten Harmonischen dieses Gitters zu sehen. Deutlich lassen sich hellere Stellen erkennen, die sich in einem Abstand von 325nm befinden. Das Bild besteht aus 64×64 Bildpunkten, wobei für jeden Punkt eine Sekunde lang die Anzahl der Photonen aufsummiert wurde. Dadurch ergibt sich eine Gesamtmeßzeit von einer Stunde und 8 Minuten. Trotz dieser langen Meßzeit läßt sich keine gravierende Drift des Signals erkennen. Dies zeigt, daß die Anforderungen sowohl an die mechanische Langzeitstabilität als auch an die Grenzen der nicht zu vermeidenden Laserschwankungen erfüllt sind. Aus Abb. 4.21 läßt sich eine Auflösung in der zweiten Harmonischen von besser als 300nm bestimmen.

Eine Korrelation mit der Topographie ist hier aufgrund eines zu geringen Qualitätsfaktors der Resonanz und damit zu geringen Empfindlichkeit des verwendeten Systems aus Spitze und Stimmgabel nicht möglich gewesen. Insofern ist unklar, ob die erhöhten Stellen im SHG-Signal an den Orten, an denen sich die Partikel befinden, entstehen. Neueste Untersuchungen zeigen jedoch, daß die erhöhten Stellen eher zwischen den Partikeln als direkt auf ihnen zu finden sind [71]. Dies weist auf eine vorhandene Kopplung der Partikel im Nahfeld hin [71].

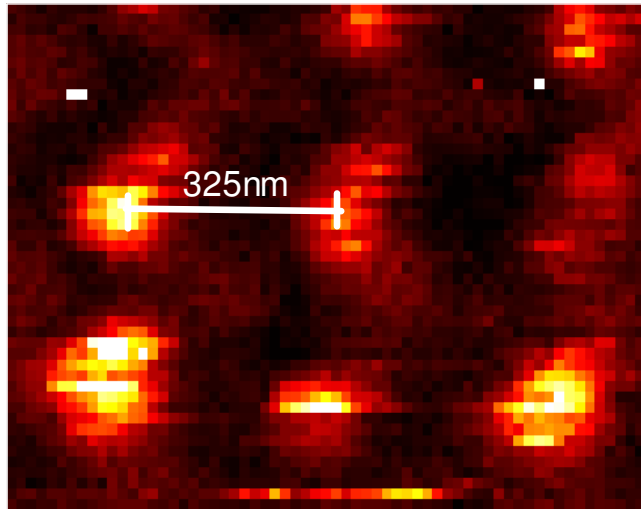


Abbildung 4.21: SHG-Signal von einer Teststruktur bestehend aus einem Gitter aus Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 130nm und einem Gitterabstand von 325nm.

4.4 Aufbauten zur zeitlichen und spektralen Untersuchung der Weißlichtgeneration an Perkulationsfilmen

4.4.1 Der regenerative Verstärker

Für die zeitaufgelösten wie auch die spektralen Messungen des erzeugten Weißlichts an Perkulationsfilmen wurde als Anregelaser ein regenerativer Laserpulsverstärker von der Firma Spectra Physics verwendet. Im Folgenden wird der prinzipielle Aufbau des Systems erläutert. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf [81] verwiesen. Wie in Abb. 4.22 gezeigt, besteht das Lasersystem aus einem Titan:Saphir-(Ti:Sa)-Laser, einem Neodym-Yttrium-Lithiumfluorid (Nd:YLF)-Festkörperlaser und dem regenerativen Verstärker selbst. Der passiv modengekoppelte Ti:Sa-Pulslaser wird von einem Festkörperlaser bei einer Wellenlänge $\lambda = 532\text{nm}$ optisch gepumpt. Er liefert mit einer Wiederholfrequenz von 82MHz Femtosekunden-Pulse, die eine Pulsbreite von $\tau < 80\text{fs}$ haben. Diese werden vom regenerativen Verstärker durch 15-20-maliges Durchlaufen des Resonators von einer Leistung von ca. 10nJ um den Faktor 10^5 verstärkt. Der Verstärker besteht ebenfalls aus einem Ti:Sa-Kristall, der vom Nd:YLF Laser mit 300-400ns langen Pulsen bei einer Wiederholrate von 1kHz gepumpt wird. Damit erhält man im 1kHz Rhythmus verstärkte Laserpulse mit einer Pulsenergie von 1mJ und einer Pulsbreite von ca. 110fs. Damit lassen sich durch nichtlinear optische Prozesse wie SHG-Erzeugung oder Weißlichtgeneration ein breites Spektrum an kurzen Pulsen erzeugen.

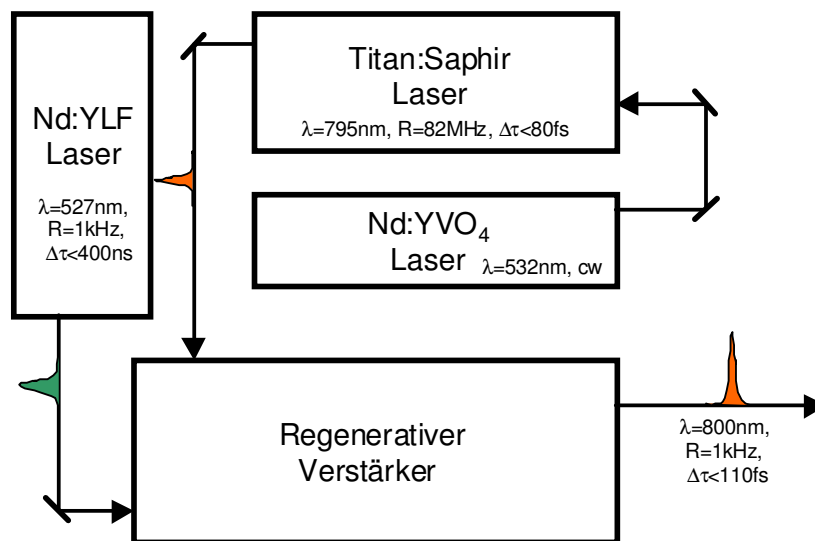


Abbildung 4.22: Lasersystem zur Verstärkung von Femtosekunden-Laserpulsen auf ca. 1mJ Pulsenergie bei einer Repetitionsrate von 1kHz.

4.4.2 Meßaufbau für spektral aufgelöste Messungen

Die Probe wird von der Rückseite - wie in Abb. 4.23 gezeigt - mit optischen Pulsen des regenerativen Verstärkers bei $\lambda \approx 800\text{nm}$ angeregt. Das erzeugte Weißlicht wird mittels zweier achromatischer Linsen aufgesammelt und auf den Spalt eines Monochromators¹ fokussiert. Das vom Gitter spektral zerlegte Licht wird durch Spiegel auf eine Peltier gekühlte CCD (Charged Coupled Device) geleitet und detektiert. Die Probe ist hierbei auf einem in x,y-Richtung verschiebbaren Tisch montiert, so daß verschiedene Proben miteinander verglichen werden können, ohne den Strahlengang zu beeinflussen.

4.4.3 Meßaufbau zur Untersuchung der Dynamik

Die Weißlichterzeugung, welche auf dem Prozeß der Selbstphasenmodulation beruht, ist ein nichtlinearer instantaner Prozeß. Bei einer Anregung mit einem optischen Puls mit Femtosekunden-Dauer erhält man daher einen ebenso kurzen Weißlichtpuls. Dies macht man sich beispielsweise in der zeitaufgelösten Weißlichtspektroskopie zu Nutze, bei der mit Hilfe eines verstärkten Femtosekunden-Pulses Weißlicht in einem Saphir-Kristall erzeugt wird, so daß man über einen breiten spektralen Bereich ultrakurze Pulse erhält [81]. Will man die Dynamik der Weißlichterzeugung in diesem Fall untersuchen, ist eine Auflösung im fs-Bereich notwendig. Dies läßt sich nur mit Hilfe optischer Methoden erreichen. Eine Methode, die hierfür erfolgreich angewendet werden konnte, ist die Aufkonversion [40].

¹SpektraSource Instruments, Modell TalerisKASD400

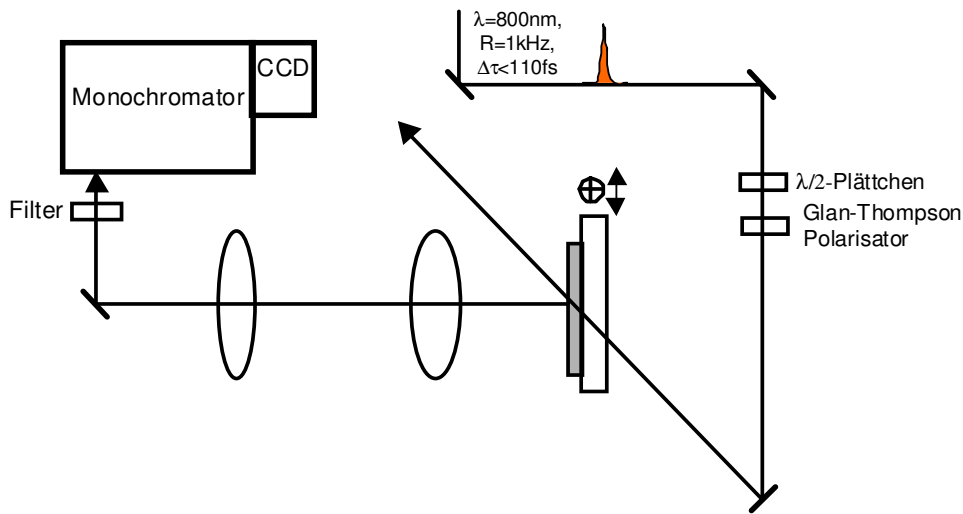


Abbildung 4.23: Skizze des Aufbaus wie er zur Messung von Spektren des erzeugten Weißlichts an Perkolationsfilmen verwendet wurde.

Hierbei wird das erzeugte Weißlicht zusammen mit einem Referenzpuls mittels eines KDP-Kristalls durch Summenfrequenzbildung (SFG) in ein höher energetisches Signal konvertiert. Der Vorteil hierbei ist nun, daß der zeitliche Nullpunkt durch die Summenfrequenzbildung exakt festgelegt ist. So konnte erstmals die aufgrund der Selbstphasenmodulation auftretende zeitliche Verschiebung der spektralen Komponenten experimentell nachgewiesen werden [40]. Der Nachteil besteht jedoch darin, daß die Phasenanpassungsbedingung durch Drehen des Kristalls für jede zu detektierende Wellenlänge neu eingestellt werden muß. Des weiteren ist ein relativ starkes Weißlichtsignal erforderlich, damit die einzelnen Frequenzkomponenten genügend Intensität haben, um aufkonvertiert werden zu können. Für Anregeintensitäten (10^9W/cm^2) unterhalb der Zerstörschwelle eines Perkolationsfilms ist das darin erzeugte Weißlicht nur noch sehr schwach zu sehen, so daß die Intensität sich als zu klein erwiesen hat, um erfolgreich eine Aufkonversionsmessung durchführen zu können.

Eine weitere optische Methode mit Femtosekunden-Zeitauflösung wurde jüngst erstmals zur Untersuchung des erzeugten Weißlichts von einem Saphir-Kristall verwendet [102]. Hierbei wird interferometrisch die Intensität des erzeugten Weißlichts in Abhängigkeit der zeitlichen Verschiebung zweier Anregepulse, welche die gleiche Intensität haben, gemessen. Dadurch, daß man auch das Signal über einen spektral integrierten Bereich messen kann, ist diese Methode auch für relativ schwache Weißlichtsignale geeignet. Aus diesem Grund wurde für die zeitliche Untersuchung des von einem Perkolationsfilm erzeugten Weißlichts diese Methode gewählt.

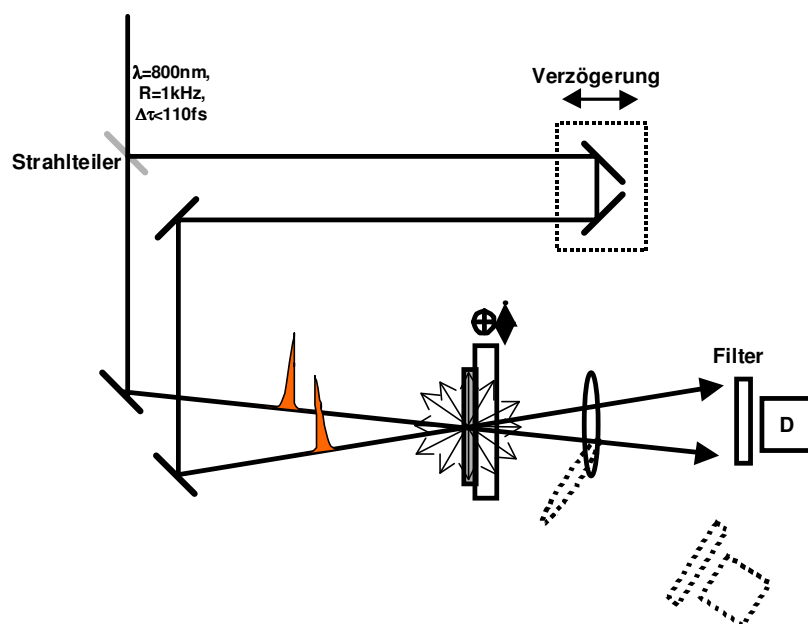


Abbildung 4.24: Skizze des Aufbaus der für die zeitaufgelösten Untersuchungen des erzeugten Weißlichts an Perkolationsfilmen verwendet wurde.

In Abb. 4.24 ist der Meßaufbau gezeigt, wie er zur zeitaufgelösten Untersuchung des an Perkolationsfilmen erzeugten Weißlichts verwendet wurde. Als Anregelaser dient hierbei wieder der in Kap. 4.4.1 beschriebene regenerative Verstärker, der die erforderliche Spitzenintensität von $10^9\text{W}/\text{cm}^2$ zur Verfügung stellt. Der einfallende Laserstrahl wird durch einen 50/50-Strahlteiler in zwei gleich starke Strahlen geteilt. Einer der beiden Strahlen wird auf einem computergesteuerten verschiebbaren Retroreflektor geleitet. Von dort erreicht er über zwei weitere Spiegel die Probenoberfläche. Der Strahl, der den Strahlteiler passiert, wird über einen Spiegel auf die Probenoberfläche gelenkt und so einjustiert, daß beide Strahlen sich überlappen. Das gestreute Weißlicht wird mittels einer achromatischen Linse ($f=60\text{mm}$) aufgesammelt und durch einen Glasfilter (Schott BG39) das restliche Anregelicht bei 800nm eliminiert. Das vom BG39 durchgelassene Licht wird mit einer Diode in Abhängigkeit von der Verzögerung der beiden Pulse gemessen. Um ein hohes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten, wird das Signal mittels Lock-In-Technik detektiert. Hierzu wird der nicht verzögerte Strahl durch einen Lichtzerhacker moduliert.

Kapitel 5

Verstärkte nichtlineare Streuung an Perkolationsfilmen

Wie in Kap.2.4 bereits erläutert, kommt es an semikontinuierlichen Metallfilmen nahe der Perkolationsgrenze aufgrund ihrer fraktalen Struktur zur Lokalisierung von Plasmonen. Diese führen zu enormen lokalen Felderhöhungen, sogenannten “hot spots“, die beispielsweise für Silberfilme nach der Theorie Verstärkungen der zweiten Harmonischen von bis zu 10^8 bewirken können [91]. Wie in Kap. 3.5 erläutert, sollte das Lichtstreuverhalten solcher Filme von diesen extremen Feldüberhöhungen stark beeinflusst werden. Insbesondere sollte es mit zunehmender Ordnung der Nichtlinearität zu einem Anstieg der Streuung in einem großen Winkelbereich kommen. Im ersten Teil des Kapitels wird dieser Aspekt anhand des Vergleichs von linearer Streuung und der Streuung der zweiten Harmonischen diskutiert. Im zweiten Teil wird dann genauer untersucht, inwieweit die Nähe der Filme zur Perkolationsgrenze einen Einfluß auf die Streuung der zweiten Harmonischen von semikontinuierlichen Goldfilmen hat. Die Dämpfung der lokalisierten Plasmonen sollte, falls diese die Streuung bestimmen, ebenfalls einen Einfluß auf das zu erwartende Streusignal haben. Daher werden im dritten Teil des Kapitels vergleichende Messungen an Gold- und Silberfilmen nahe der Perkolationsgrenze diskutiert. Im letzten Teil des Kapitels werden erste Ergebnisse zur direkten ortsaufgelösten Beobachtung der lokalisierten Plasmonen an Gold-Perkolationsfilmen vorgestellt. Diese wurden mittels eines Rasternahfeldmikroskops zur Detektion der zweiten Harmonischen (SH-SNOM) erzielt, das für diesen Zweck entwickelt wurde (Kap. (4.3)).

5.1 Lineare versus nichtlineare Streuung

Wie in Kap. 3.5 erläutert, sollte es mit zunehmender Ordnung der Nichtlinearität zu erheblich größeren lokalen Verstärkungen der nichtlinearen Felder \mathbf{E}^n und somit zu ei-

nem verstärkten Anteil der diffusen Streuung kommen. Um diesen Zusammenhang experimentell zu untersuchen, wurden winkelaufgelöste Messungen an Perkolationsfilmen durchgeführt. Hierbei wurde das linear gestreute Licht bei der Fundamentalen mit dem nichtlinear gestreuten Licht bei der zweiten Harmonischen verglichen. Als Anregewellenlänge wurde $\lambda_{exc} = 800\text{nm}$ verwendet, was im Fall der linearen Messung gleichzeitig der detektierten Wellenlänge λ_{det} entspricht. Außerdem wurden lineare Messungen auch bei $\lambda_{exc} = \lambda_{det} = 400\text{nm}$ durchgeführt. Dies ist das erste Mal, daß solch vergleichende Messungen von linearer und nichtlinearer Streuung an semikontinuierlichen Metallfilmen durchgeführt wurden. Die in der Literatur beschriebenen winkelaufgelösten Messungen der zweiten Harmonischen an rauen Metallfilmen konzentrierten sich bislang auf die Untersuchung der zweiten Harmonischen [29, 5]. Wie bereits in Kap. 3.5 erwähnt, wurden in dieser Arbeit erstmals Perkolationsfilme im Sinne der Definition untersucht.

In Abb.5.1 wird das Prinzip der Messungen verdeutlicht, die mit dem in Kap. 4.2 beschriebenen Aufbau durchgeführt wurden.

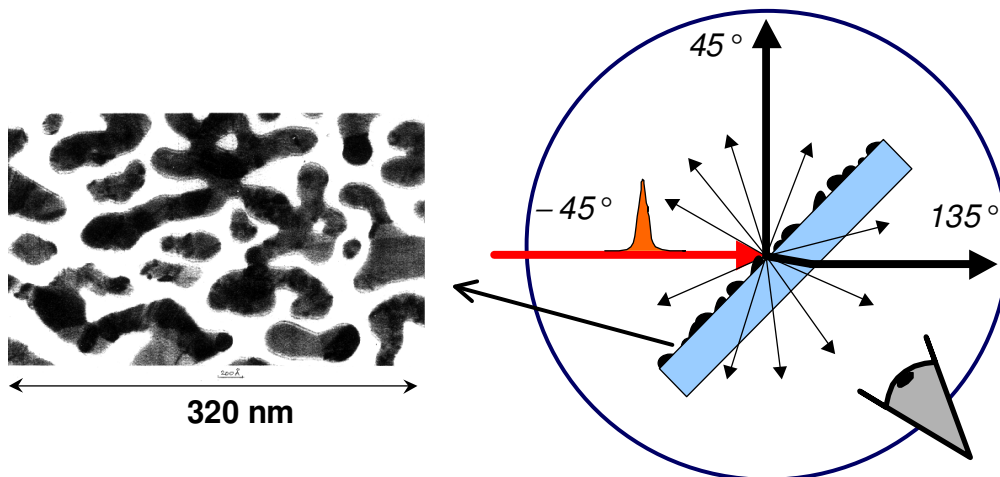


Abbildung 5.1: **Rechts:** Prinzip der winkelaufgelösten Messungen an Perkolationsfilmen. **Links:** Aufnahme mit einem Transmissionselektronenmikroskop von einem Perkolationsfilm, wie er für die Messungen verwendet wurde.

Der Photomultiplier wird hierzu mechanisch in einem Winkel von -80° bis 250° um die Probe bewegt, wobei 0° die Normale zur Probenoberfläche bezeichnet. Der Laserstrahl fällt wie in Abb. 5.1 in einem Winkel von -45° zur Normalen ein, so daß der reflektierte Strahl in einem Winkel von $+45^\circ$ und der transmittierte bei $+135^\circ$ zu finden sind. Im Hinblick auf die Erzeugung der zweiten Harmonischen, die später diskutiert wird, sind die linearen Eigenschaften bei der Fundamentalen (800nm) wie auch bei der Wellenlänge

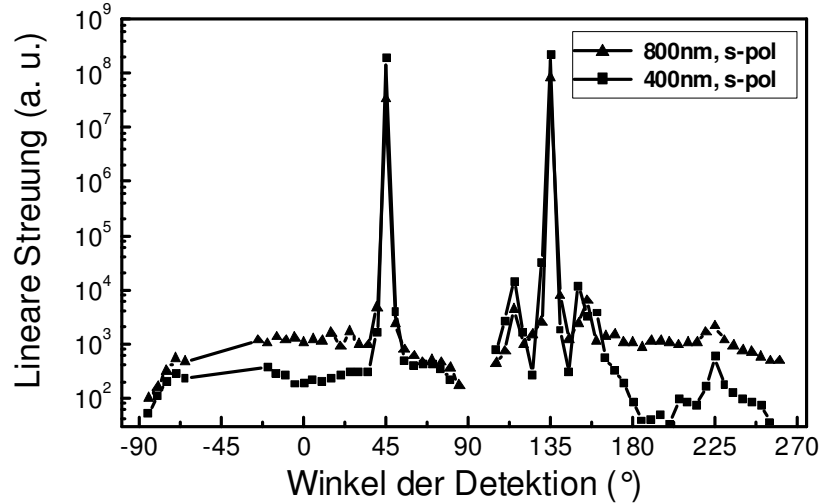


Abbildung 5.2: Winkelverteilung des linear gestreuten Lichts von einem Perkolationsfilm bei Wellenlängen von 400nm und 800nm. Die Lücke zwischen den Messpunkten um -45° ist auf die Geometrie des Aufbaus (siehe Kap. 4.2) zurückzuführen.

der zweiten Harmonischen (400nm) von Bedeutung. In Abb. 5.2 sind die Ergebnisse der linearen Streulichtmessungen bei den eingestrahnten Wellenlängen von $\lambda_{exc} = 800nm$ und $\lambda_{exc} = 400nm$ zu sehen, die hier jeweils auch die detektierten Wellenlängen λ_{det} sind. Für beide Wellenlängen läßt sich ein diffuser Streuanteil erkennen, der annähernd isotrop über alle Winkel verteilt ist, und die das Signal dominierenden Maxima in reflektierter (45°) als auch transmittierter (135°) Richtung. Der Signalanteil in der reflektierten bzw. transmittierten Richtung ist dabei um 4-5 Größenordnungen größer als der isotrope Untergrund. Der Perkolationsfilm verhält sich also trotz seiner Rauigkeit auf der Nanometerskala (Abb.5.1 links) im linearen Signal wie ein semitransparenter Spiegel.

Für beide Wellenlängen wurde ebenso ein kontinuierlicher Metallfilm mit einer Dicke von 20nm winkelaufgelöst vermessen. Dabei sind die Meßdaten beider Filme, das heißt des semikontinuierlichen und des kontinuierlichen, aufgrund der Bauart des in Kap. 4.2 beschriebenen Probenhalters direkt vergleichbar.

Um einen Vergleich zwischen linearem und nichtlinearem Signal zu ermöglichen, wurden zur Messung der zweiten Harmonischen die gleichen semikontinuierlichen und kontinuierlichen Filme verwendet wie für die linearen Messungen. An kontinuierlichen Filmen konnte keine SHG in einem Winkel außerhalb des Winkels der Reflexion oder Transmission nachgewiesen werden. Das Signal liegt hier unterhalb der Empfindlichkeit des Messaufbaus.

Im Fall des semikontinuierlichen Metallfilms tritt jedoch die zweite Harmonische ebenso in einem breiten Winkelbereich außerhalb der reflektierten und transmittierten Richtung auf.

Zur Überprüfung, daß es sich bei diesem Streulicht tatsächlich um die zweite Harmonische handelt, wurde die Abhängigkeit der gemessenen Streulicht-Intensität von der eingestrahnten Leistung gemessen. In Abb. 5.3 ist das Ergebnis gezeigt für die Detektion des Signals in Richtung der Normalen (0°). Die Messdaten lassen sich sehr gut mit einer qua-

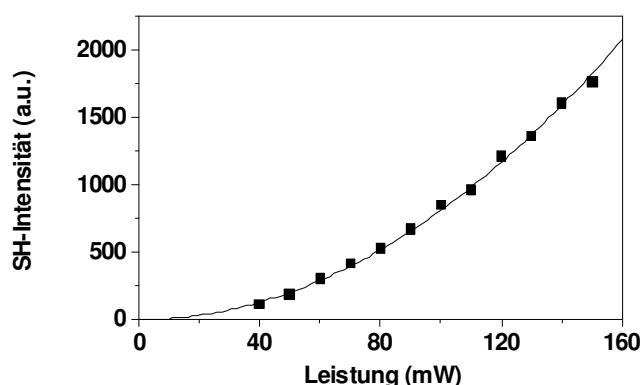


Abbildung 5.3: Quadrate: Gestreute Intensität der zweiten Harmonischen in Abhängigkeit von der eingestrahnten Leistung von einem Gold-Perkolationsfilm. Die Detektion erfolgte hierbei in Richtung der Normalen (0°). Durchgezogene Linie: An die Meßwerte angepasste quadratische Funktion $y = ax^2$

dratischen Funktion $y = ax^2$ annähern, wie man es für die zweite Harmonische erwartet.

Abb.5.4 zeigt die erzeugte zweite Harmonische bei einem Perkolationsfilm in Abhängigkeit von der Winkelposition des Detektors. Wie bereits erwähnt, zeigt sich hierbei eine breite isotrope Verteilung der zweiten Harmonischen in alle Richtungen sowie Maxima in reflektierter und transmittierter Richtung. Der reflektierte bzw. transmittierte (kollimierte) Anteil der SHG ist somit additiv mit einem diffusen Anteil, der in alle Richtungen gestreut wird, überlagert. Zur genaueren Vermessung der Maxima wurde die Blende vor dem Detektor auf einen minimalen Durchmesser von 0.5mm geschlossen und der Detektor in kleineren Winkelschritten um die Probe gedreht. Für die Maxima von kontinuierlichen und semikontinuierlichen Gold-Filmen zeigt sich eine gaußsche Intensitätsverteilung (Abb.5.5) mit einer Halbwertsbreite von ca. 1° für beide Filme. Das gleiche Ergebnis erhält man für die transmittierte Richtung. Die lokalisierten Plasmonen bewirken in der reflektierten bzw. transmittierten Richtung somit keine Verbreiterung der SHG von einem Perkolationsfilm gegenüber der SHG von einem kontinuierlichen Gold-Film. Dies läßt sich

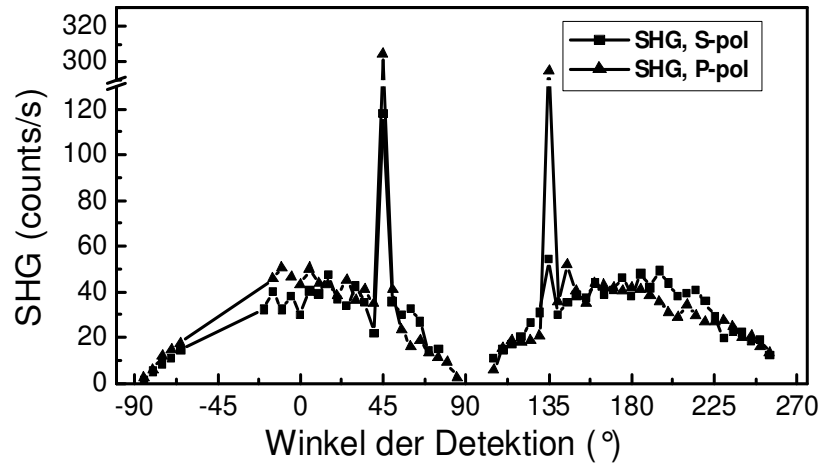


Abbildung 5.4: Winkelverteilung der zweiten Harmonischen von einem Perkolationsfilm bei verschiedenen Polarisationen des eingestrahlichten Lichts. Die Lücke in den Messpunkten um -45° ist auf die Geometrie des Aufbaus (siehe Kap. 4.2) zurückzuführen.

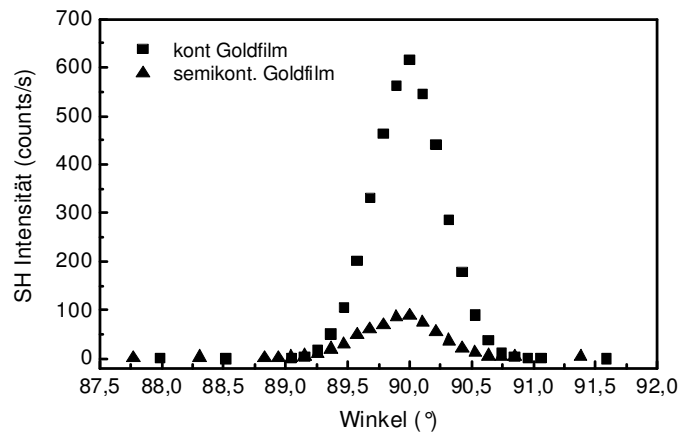


Abbildung 5.5: Messung der zweiten Harmonischen in reflektierter Richtung mit einer erhöhten Auflösung durch kleineren Blendendurchmesser vor dem Detektor.

- wie in Kap. 3.5 erläutert - dadurch erklären, daß die Feldfluktuationen der lokalisierten Plasmonen sich in der kollimierten Richtung wegmitteln. Der kollimierte Signal-Anteil des kontinuierlichen Gold-Films ist dabei annähernd um einen Faktor 6 größer als derjenige des semikontinuierlichen Films (Abb.5.5). Die zu erwartende Verstärkung der SHG aufgrund der fraktalen Struktur gegenüber derjenigen eines glatten Films findet also nicht in

reflektierter und transmittierter Richtung statt.

Bei der Messung der zweiten Harmonischen wurde auch die Polarisation des eingestrahelten Lichts verändert. Die Dreiecke in Abb.5.4 zeigen das Ergebnis für p-polarisiertes und die Quadrate für s-polarisiertes Licht. Für die diffus gestreute Komponente ist kein Unterschied zwischen p- und s-Polarisation zu erkennen. Dies weist auf eine zufällige Orientierung der nichtlinearen lokalen Polarisationen (Ströme) als Quellen der zweiten Harmonischen hin. In der reflektierten bzw. transmittierten Richtung ergibt sich jedoch eine Verringerung des s- gegenüber dem p-polarisierten SH-Signal um den Faktor 3 bzw. 6. Die Eigenschaft kontinuierlicher Metallfilmen, daß die in p-Polarisation angeregte zweite Harmonische diejenige in s-Polarisation weit überwiegt [13], bleibt somit für Perkulationsfilme zu einem gewissen Grade erhalten.

Vergleicht man nun das Ergebnis der zweiten Harmonischen (Abb.5.4) mit dem der linearen Messungen (Abb.5.2), so zeigt sich ein gravierender Unterschied im Verhältnis von kollimiertem zu diffusem Signalanteil. Während das lineare Streusignal in reflektierter und transmittierter Richtung - wie oben erwähnt - 4-5 Größenordnungen größer ist als der diffuse Anteil in einem beliebigen Winkel, reduziert sich dieses Verhältnis im Fall der zweiten Harmonischen auf einen Faktor von annähernd 8.

Für einen glatten Film hingegen wird die zweite Harmonische, wie im linearen Fall, hauptsächlich in die transmittierte und reflektierte Richtung gestreut, weshalb ein Signal gemessen wird, das um 2 Größenordnungen höher als der Rauschuntergrund ist. Dies bestätigt qualitativ die Aussagen der Theorie der perkulationsverstärkten Streuung, die in Kap. 3.5 diskutiert wurde.

Für einen quantitativen Vergleich ist die Berechnung der Verstärkung notwendig, die sich aus dem Quotienten der gesamten diffus gestreuten SHG-Intensität des Perkulationsfilms $I_{tot}^{dif}(2\omega)$ und der reflektierten Intensität von einem kontinuierlichen Metallfilm ergibt (3.5): $G_{2\omega} = I_{tot}^{dif}(2\omega)/I_{ref}^{cont}(2\omega)$. Hierzu muß aus den experimentellen Daten $I_{tot}^{dif}(2\omega)$ berechnet werden. Wegen der schwachen Winkelabhängigkeit der diffus gestreuten SHG (Abb.5.4) läßt sich für den gesamten Winkelbereich ein annähernd konstanter Wert $I^{dif}(2\omega)$ annehmen. Mit diesem berechnet sich der vom Detektor gemessene Anteil der Intensität im Raumwinkelement $d\Omega$:

$$I_{det}(2\omega) = \int I^{dif}(2\omega)d\Omega \approx I^{dif}(2\omega)\frac{\pi r^2}{R^2} \quad (5.1)$$

mit dem Radius r der Detektorblende und dem Abstand R vom Rand der Blende zur beleuchteten Fläche der Probe (Abb. 5.6). Die gesamte Intensität $I_{tot}(2\omega)$ für den vollen Raumwinkel ergibt sich durch Multiplikation der in einem diskreten Winkel angenommenen diffusen Streu-Intensität $I^{dif}(2\omega)$ mit 4π :

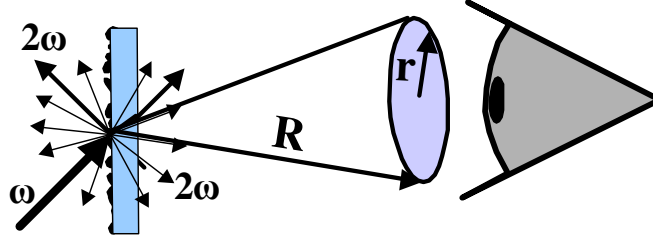


Abbildung 5.6: Skizze zur Berechnung der integralen diffusen Intensität der zweiten Harmonischen

$$I_{tot}^{dif}(2\omega) = I^{dif}(2\omega)4\pi. \quad (5.2)$$

Mit Gleichung (5.1) und (5.2) erhält man die gesamte Intensität aus der gemessenen Intensität der diffusen Streuung:

$$I_{tot}^{dif}(2\omega) = I_{det}(2\omega) \frac{4R^2}{r^2} \quad (5.3)$$

Mit den Werten für $R = 135\text{mm}$, $r = 5\text{mm}$ sowie der gemessenen diffusen Intensität $I_{det}(2\omega) = 40$ (counts/s) des Perkolationsfilms und der reflektierten Intensität des kontinuierlichen Goldfilms ergibt sich aus Gleichung (5.3) ein Verstärkungsfaktor von $G_{2\omega} = I_{tot}^{dif}(2\omega)/I_{ref}^{cont}(2\omega) \approx 60$, also eine erhebliche Verstärkung des gesamten SHG-Signals von einem Perkolationsfilm. Hierbei wurden Filme, die in der Gruppe P. Gadenne (Serie 1) hergestellt wurden, verwendet (Kap. 4.1). Es zeigt sich, daß sich ebenso für die Goldfilme, die im Hochvakuum aufgedampft wurden (Serie 2), ein Verstärkungsfaktor von annähernd 60 ergibt. Aus der Theorie erhält man (Kap. 3.5) den Verstärkungsfaktor der n -ten Harmonischen wie in Gl. (3.35), der sich für die zweite Harmonische ($n=2$) reduziert zu [22]:

$$\frac{G_{dif}^{SHG}}{(ka)^4} \simeq (a/\xi_A)^8 \frac{|\epsilon_{m,2\omega}|^{1/2} |\epsilon_{m,\omega}|^{9/2}}{\epsilon_d \epsilon_{m,2\omega}'' \epsilon_{m,\omega}''^3}, \quad (5.4)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_m von Gold und ihrem Imaginärteil ϵ_m'' bei der Frequenz der Fundamentalen ω bzw. zweiten Harmonischen 2ω und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_d von Glas. Für die Berechnung wurde hierbei $\xi_A/a = 1.6$ angenommen. Wie in Kap. 2.4.3 erläutert, ergibt sich dieser Wert aus dem Vergleich der Gesamtverstärkung, welche sich aus numerischen Berechnungen der zweidimensionalen Feldverteilung ergibt, mit derjenigen, die man mit Hilfe der Skalierungstheorie erhält. Dies wird noch etwas ausführlicher in dem Abschnitt 5.2 diskutiert werden, in dem die Wellenlängenabhängigkeit

der Verstärkung genauer untersucht wird. Unter Verwendung von Tabellenwerten der Dielektrizitätskonstanten errechnet sich mittels Gl. (5.4) ein Verstärkungsfaktor von 63, der sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt.

Die Berechnung des linearen Verstärkungsfaktors aus den experimentellen Daten erfolgt analog zu derjenigen der zweiten Harmonischen. Das in alle Richtungen diffus gestreute Licht bei $\lambda_{exc} = \lambda_{det} = 800nm$ wird wieder über den vollen Raumwinkel integriert und durch den Anteil des linearen Signals in reflektierter Richtung von einem kontinuierlichen Goldfilm dividiert: $I_{tot}^{dif}(\omega)/I_{ref}^{cont}(\omega)$. Damit ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von $G_{dif}^{(1)} = 0.012$.

Für das Verhältnis der nichtlinearen Verstärkung G_{dif}^{SHG} zu der linearen $G_{dif}^{(1)}$ erhält man $G_{dif}^{SHG}/G_{dif}^{(1)} = 5250$. Beim Übergang von der linearen ($n=1$) zur nichtlinearen Streuung im Fall der zweiten Harmonischen ($n=2$) erhält man also einen Unterschied in der Verstärkung von fast 4 Größenordnungen. Diese dramatische Änderung des Verstärkungsfaktors durch die Erhöhung der Ordnung der Nichtlinearität um eins läßt sich auf den Anstieg der lokalen Felder \mathbf{E}^n ("hot spots") in der zweiten Harmonischen zurückführen. Theoretisch läßt sich die Zunahme der Verstärkung des gestreuten Anteils

$$G_{dif}^n \sim (a/\lambda)^4 \langle (I_{loc}/I_0)^n \rangle \quad (5.5)$$

infolge der Erhöhung der Ordnung von linearer Streuung $n=1$ zu nichtlinearer Streuung $n=2$ folgendermaßen abschätzen. Die Gesamtverstärkung der perkolationsverstärkten Streuung ist - wie in Kap.3.5 gezeigt - durch das Produkt der Feldverstärkungen bei der ersten und der n -ten Harmonischen gegeben $G_{diff} \simeq G_{\omega}^{(2)} G_{n\omega}^{(2n)}$. Wie das Resultat der berechneten Verstärkungen in Abb. 5.9 zeigt, läßt sich die Feldverstärkung bei der Wellenlänge der zweiten Harmonischen ($\lambda/2 = 400nm$) vernachlässigen, so daß die Verstärkung des PENS-Effektes sich zu $G_{diff} \sim G_{\omega}^{(2)}$ ergibt. Damit ergibt sich unter Verwendung von Gl. (3.34) für 800nm [22]:

$$\frac{G_{dif}^{SHG}}{G_{dif}^{(1)}} \sim \frac{G_{dif}^{(2)}}{G_{dif}^{(1)}} = \frac{|\epsilon_m|^3}{\epsilon_d \epsilon_m'^2} \sim 10^4 \quad (5.6)$$

Dies ist annähernd gleich dem Wert 5250, wie er sich aus den experimentellen Daten ergibt. Dies entspricht aber nicht der Zunahme der lokalen Intensitäten bzw. der lokalen Felder. Zur Bestimmung dieser Zunahme müßte man davon ausgehen können, daß die Verteilungen für die hot spots sowohl in der linearen als auch in der zweiten Ordnung die gleichen sind. Aus der Theorie ergibt sich jedoch, wie in Kap. 2.4.3 erläutert, daß der Abstand der hot spots mit steigender Wellenlänge zunimmt und damit die Dichte abnimmt. Leider gibt es noch keine experimentelle Überprüfung dieses Zusammenhangs, so daß eine damit berechnete lokale Feldverstärkung wenig Gewicht hätte. Es wäre daher von großem Interesse, die Änderung der Verteilung der hot spots in der linearen als auch

	G_{diff}^{SHG}	$G_{diff}^{SHG} / G_{diff}^{(1)}$
Experiment	60	5250
Theorie	63	$\sim 10^4$

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Werte der PENS-Verstärkung der zweiten Harmonischen und des Verhältnisses von linearer ($n=1$) und nichtlinearer ($n=2$) Verstärkung.

zweiten Harmonischen direkt messen zu können. Die ersten Versuche hierzu werden am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

In Tab.5.1 sind noch einmal die experimentellen und theoretischen Werte aus diesem Kapitel zusammengefaßt. Es konnte somit auch quantitativ für den großen Unterschied zwischen linearer ($n=1$) und nichtlinearer ($n=2$) Streuung eine Übereinstimmung mit der PENS-Theorie gefunden werden. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in der linearen Ordnung der kohärente Anteil, der in reflektierte und transmittierte Richtung gestreut wird, das Signal dominiert, wie dies in Abb.5.7 durch den hohen homogenen Untergrund veranschaulicht ist. Die lokalisierten Plasmonen führen aufgrund ihrer geringen Dichte und nicht zu hohen Feldstärke nur zu einer geringen Streuung in einen breiten Winkelbereich. In der zweiten Harmonischen jedoch erreichen die lokalen Felder derartige Feldstärken, daß der diffuse Streuanteil wie oben gezeigt um ca. 4 Größenordnungen zunimmt, so daß er den kollimierten Anteil übersteigt.

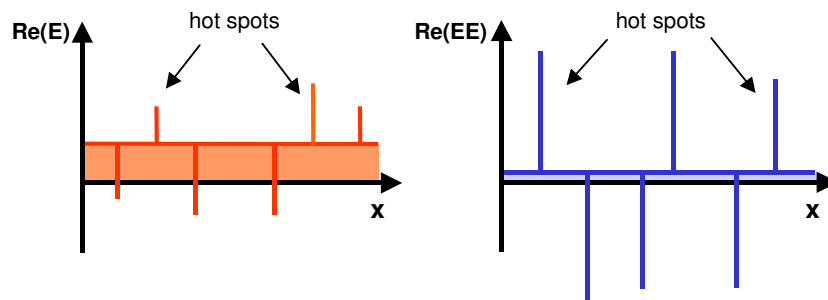


Abbildung 5.7: Verdeutlichung des Anstiegs der diffusen Streuung beim Übergang von der linearen ($n=1$) zur nichtlinearen ($n=2$) Streuung. (Genauere Erläuterung siehe Text) x ist hierbei die x -Achse eines kartesischen Koordinatensystems, bei dem x und y in der Ebene des Perkolationsfilms liegen und z senkrecht darauf steht.

5.2 Abhängigkeit der Verstärkung der zweiten Harmonischen von der Wellenlänge

Um die Abhängigkeit der Verstärkung der zweiten Harmonischen von der Wellenlänge zu untersuchen, wurden außer den oben beschriebenen Messungen bei der Wellenlänge der Fundamentalen $\lambda_{exc} = 800\text{nm}$ noch für zwei weitere Wellenlängen $\lambda_{exc} = 770, 920\text{nm}$ winkelaufgelöste Messungen der zweiten Harmonischen durchgeführt. Dabei wurde prinzipiell nach der gleichen Weise wie oben beschrieben verfahren. Die zweite Harmonische wurde in einem großen Winkelbereich (ca. 330°) um einen Perkolationsfilm und um einen glatten kontinuierlichen Film gemessen. Das Anregelicht war für alle drei Wellenlängen p-polarisiert. Danach wurde die experimentelle Verstärkung wiederum durch Integration über den vollen Raumwinkel bestimmt. In Abb. 5.8 sind die so bestimmten Werte als schwarze Dreiecke dargestellt.

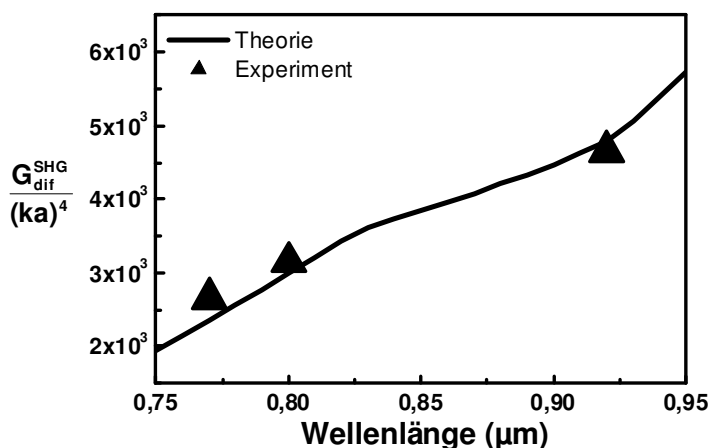


Abbildung 5.8: Normalisierter PENS-Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei einem Gold-Glas-Perkolationsfilm. Die Dreiecke zeigen den aus experimentellen Daten bestimmten Verstärkungsfaktor für die Wellenlänge der Fundamentalen von 770, 800, 920nm. Die Linie zeigt das Ergebnis der theoretischen Berechnung der Verstärkung mittels Gleichung (5.4).

Zur theoretischen Berechnung wurde Gleichung (5.4) verwendet. Die schwarze Linie zeigt das Ergebnis, welches sich aus einer Berechnung gemäß Gleichung (5.4) ergibt. Es zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie.

Die Anderson-Lokalisierungslänge ξ_A wurde hierbei in ähnlicher Weise, wie bereits in Kap.5.1 erläutert, durch den Vergleich der Verstärkungen, die sich aus den numerischen

Rechnungen und der Skalierungstheorie (Gl. (5.4)) ergeben, bestimmt. Die numerischen Ergebnisse in Abhängigkeit von der Wellenlänge sind in Abb. 5.9 gezeigt. Sie ergeben sich durch Mittelung der lokalen Feldverteilungen, welche man mittels des in Kap. 2.4.3 beschriebenen numerischen Modells erhält. Hierzu ist eine Gitterkonstante notwendig, die hier mit $a=50\text{nm}$ angenommen wurde. Sie gibt die typische Größe der Partikel des Films an. Die Lokalisierungsgröße ξ_A stellt quasi den Fitparameter in Gl. (5.4) dar. Wie in Abb.5.9 zu sehen, konnte für eine Lokalisierungsgröße von $\xi_A = 80\text{nm}$ eine gute Übereinstimmung zwischen numerischen Resultaten und denjenigen der Skalierungstheorie erreicht werden. Die Rechnungen hierzu wurden in der Gruppe von V. Shalaev durchgeführt.

Wie in Abb. 5.9 zu sehen ist, ergibt sich für beide Berechnungen ein quadratischer Abfall der Werte für $\lambda > 1.5\mu\text{m}$. Dies läßt sich so verstehen, daß in diesem Bereich das Drude-Sommerfeld-Modell angenommen werden kann, so daß in diesem Fall Gl. (3.36) aus Kap.3.5 gilt. Für $\lambda < 1.5\mu\text{m}$ wurden Tabellenwerte [79] verwendet, die auch den Anteil der Interbandabsorption berücksichtigen, um die Verstärkung nach Gl. (5.4) zu berechnen.

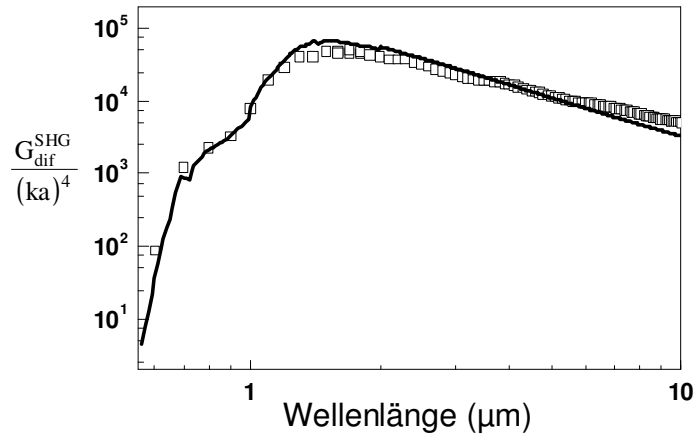


Abbildung 5.9: Resultate der theoretischen Berechnungen des normierten Verstärkungsfaktors über einen breiten spektralen Bereich. Dabei zeigt die Linie das Ergebnis, welches mit Hilfe von Gl. 5.4 ermittelt wurde, und die offenen Quadrate die Ergebnisse der numerischen Berechnungen.

5.3 Schwellenverhalten der nichtlinearen Streuung - Einfluß des Überdeckungsgrades

Um experimentell zu überprüfen, daß die verstärkte Streuung tatsächlich durch die spezielle selbstähnliche Struktur der semikontinuierlichen Metallfilme an der Perkolationschwelle verursacht wird, muß gezeigt werden, daß sowohl für Filme weit oberhalb als auch unterhalb der Perkolationschwelle die diffuse Streuung nicht auftritt oder zumindest wesentlich geringer ist als für Filme nahe der Perkolationsgrenze. Für einen kontinuierlichen Goldfilm mit $p \gg p_c$ wurde im vorangegangenen Kapitel bereits gezeigt, daß die diffuse Streuung bei einer eingestrahnten Leistung unterhalb der Zerstörschwelle nicht meßbar ist. Weit unterhalb der Perkolationschwelle besteht ein Film, wie die TEM-Bilder in Kap. 4.1 zeigen, aus isolierten Partikeln mit annähernd runder Form und einem Durchmesser von ca. 2nm. In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse der winkelaufgelösten SHG-Messung für einen solchen semikontinuierlichen Goldfilm weit unterhalb der Perkolationschwelle $p \ll p_c$ (offene Dreiecke) und für einen an der Perkolationsgrenze $p \approx p_c$ zu sehen.

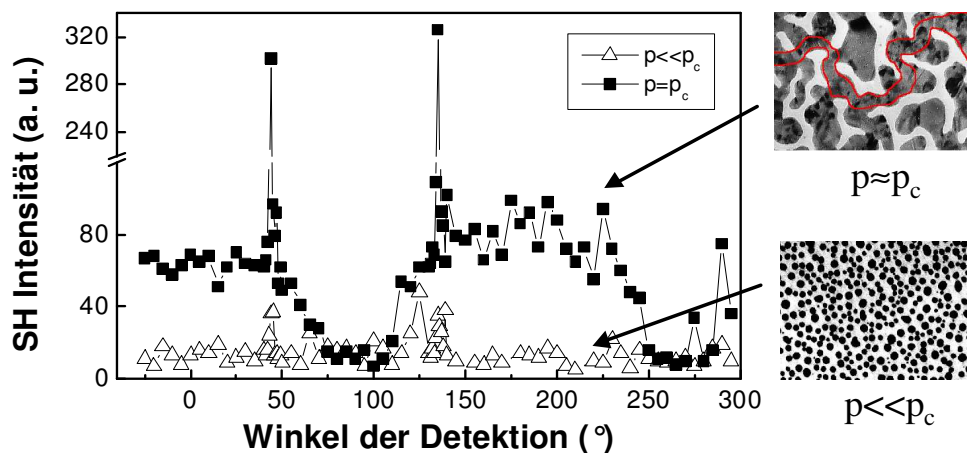


Abbildung 5.10: Winkelaufgelöste Messung der zweiten Harmonischen von einem semikontinuierlichen Goldfilm nahe der Perkolationsgrenze ($p \approx p_c$) (ausgefüllte Quadrate) und einem weit unterhalb davon ($p \ll p_c$) (offene Dreiecke). TEM-Bilder zeigen die Struktur der Filme, wie sie sich bei diesen Überdeckungsgraden ergeben.

Für den Partikelfilm ist keine diffuse Streuung der zweiten Harmonischen zu erkennen. Sowohl in der reflektierten als auch in der transmittierten Richtung lassen sich leichte Erhöhungen ausmachen, die aber wesentlich geringer sind als der diffuse Anteil des Perkolationsfilms. Mit der Anregewellenlänge von $\lambda_{exc} = 800nm$ ist man hierbei sowohl mit der Fundamentalen ($\lambda_{exc} = 800nm$) als auch der zweiten Harmonischen ($\lambda_{det} = 400nm$)

spektral recht weit vom Partikelplasmon ($\lambda_r \approx 530\text{nm}$) entfernt. Es bleibt hierbei die Frage offen, ob nicht, falls das Partikelplasmon resonant angeregt wird, eine erhöhte diffuse Streuung in der SHG auftreten könnte, da der Streuquerschnitt hierbei stark ansteigt. Dies wird im folgenden Kapitel anhand des Vergleichs zu Silberfilmen genauer diskutiert.

Für semikontinuierliche Goldfilme, deren Überdeckungsgrad nur leicht von demjenigen an der Perkulationsgrenze abweicht, läßt sich immer ein diffuser Anteil der Streuung der zweiten Harmonischen beobachten. In Abb. 5.11 ist die Winkelverteilung der SHG für zwei Filme, die sich annähernd an der Perkulationschwelle befinden (offene Dreiecke und Quadrate) und einen Film mit einem Überdeckungsgrad leicht oberhalb der Perkulationsgrenze (ausgefüllte Quadrate) gezeigt. Dabei zeigt sich, daß der diffuse Streuanteil für alle Filme fast gleich ist. Dies macht deutlich, daß der PENS-Effekt sehr robust gegenüber kleinen Änderungen des Überdeckungsgrades ist und für einen gewissen Bereich an Metallkonzentrationen beobachtet werden kann.

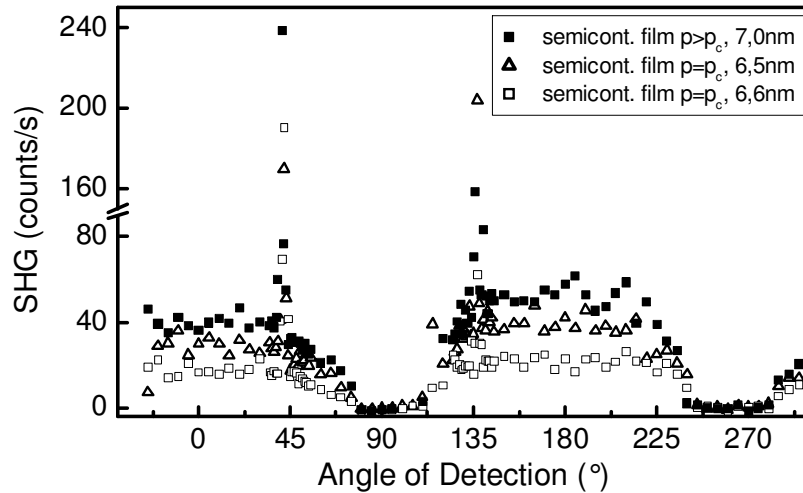


Abbildung 5.11: Winkelauflöste Messung der zweiten Harmonischen von semikontinuierlichen Goldfilmen mit unterschiedlichen Metallkonzentrationen p : nahe der Perkulationsgrenze (offene Dreiecke und Quadrate) und ein wenig oberhalb der Perkulationsgrenze (ausgefüllte Quadrate).

Aus der Theorie der lokalisierten Plasmonen an semikontinuierlichen Metallfilmen ergibt sich eine Abschätzung der Schwankung der Metallkonzentration $\Delta p = p - p_c$, bei der eine Lokalisierung von Plasmonen möglich ist [91, 90]:

$$\Delta p \leq \epsilon_d^{3/8} \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{3/4} \quad (5.7)$$

wobei ϵ_d die Dielektrizitätskonstante des Glassubstrates, ω die Frequenz des eingestrahlten Feldes und ω_p die Plasmafrequenz des Metalls ist. Mit $\epsilon_d = 2.2$ und $\hbar\omega_p = 9.2eV$ ergibt sich für $\Delta p = 0.34$. Somit wäre PENS in einem recht großen Bereich der Metallkonzentration p von 0.16 bis 0.84 möglich.

5.4 Verstärkte nichtlineare Streuung an semikontinuierlichen Silberfilmen

Wenn die stark lokalisierten Plasmonen für die extreme Streuung in der zweiten Harmonischen verantwortlich sind, sollte eine Änderung der Dämpfungskonstante ω_τ einen erheblichen Einfluß auf den diffusen Streuanteil der zweiten Harmonischen und damit auf die Verstärkung des PENS-Effektes haben. Wie in Kap. 3.5 gezeigt, erhält man für die Verstärkung der nichtlinearen Streuung durch Verwendung der vereinfachten Dru- de Formeln den Ausdruck wie er durch Gl. (3.36) gegeben ist. Danach sollte sich die SHG-Verstärkung umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Dämpfungskonstante ω_τ ändern. Dies würde beispielsweise für Silber mit einem fast dreimal kleineren $\omega_\tau = 0.021$ als Gold ($\omega_\tau = 0.06$) [58] eine Zunahme der Verstärkung um ca. $3^4 = 81$, also fast zwei Größenordnungen, bedeuten.

Um dies zu untersuchen, wurden Filme verwendet, die - wie in Kap. 4.1.2 beschrieben - im Hochvakuum thermisch aufgedampft wurden (Serie 2). Wie bereits in den vorange- gangenen Kapiteln wurde die zweite Harmonische bei $\lambda_{det} = 400nm$ in Abhängigkeit vom Detektionswinkel gemessen. In Abb. 5.12 ist das Ergebnis einer vergleichenden Messung von einem semikontinuierlichen Silber- und einem Goldfilm nahe der Perkolationsschwelle gezeigt.

Die diffus gestreute Komponente des Silberfilms ist dabei um annähernd Faktor 10 größer als diejenige des Goldfilms. Aber auch die zweite Harmonische in die reflektierte Richtung ist annähernd 22 mal größer als die des Goldfilms. Der Silberfilm an der Perkolationsschwe- le zeigt stärker als der Goldfilm die Eigenschaften eines kontinuierlichen Films, bei dem der reflektierte und transmittierte Anteil das Signal der zweiten Harmonischen dominiert. Diese Beobachtung stimmt auch überein mit der etwas größeren Dicke des Silberfilms von 7.5nm gegenüber der des Goldfilms von ca. 6nm, bei der die Perkolationsschwelle erreicht wurde.

Zur Bestimmung der Verstärkung wurden wiederum Vergleichsmessungen an kon- tinuierlichen Filmen durchgeführt und in gleicher Weise wie oben beschrieben der

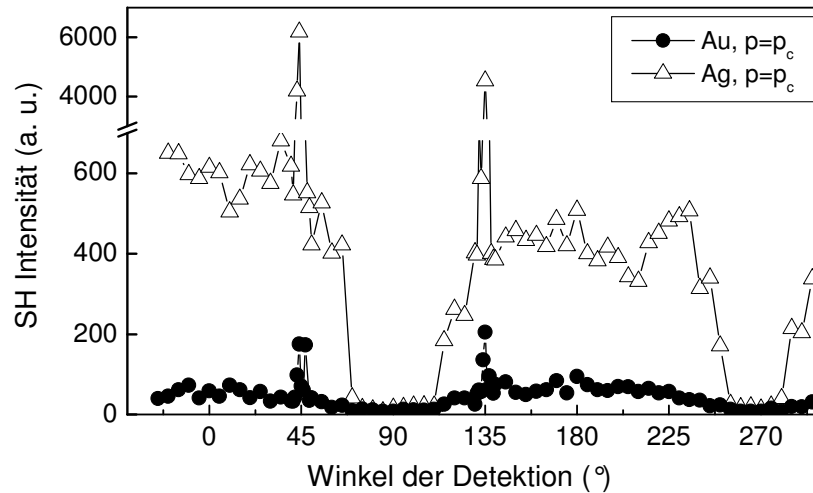


Abbildung 5.12: Winkelaufgelöste Messungen der zweiten Harmonischen von einem semikontinuierlichen Gold- (ausgefüllte Kreise) und Silberfilm (offene Dreiecke) mit einer Metallkonzentration nahe bei der Perkolationsgrenze $p \approx p_c$.

$\lambda(\mu m)$	ϵ'	ϵ''
0.4	-3.77	0.67
0.8	-30.23	1.59

Tabelle 5.2: Dielektrizitätskonstanten von Silber aus [79], wie sie für die theoretische Berechnung des PENS-Verstärkungsfaktors verwendet wurden.

Verstärkungsfaktor bestimmt. Mit Hilfe von Gl. (5.4) läßt sich ebenso eine theoretische Verstärkung berechnen. Hierbei wurden die Dielektrizitätskonstanten aus Palik [79], wie sie in Tab. 5.2 gezeigt sind, verwendet.

Die aus den experimentellen Daten bestimmten und die theoretisch berechneten Verstärkungswerte sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt. Aus Tab. 5.3 läßt sich ablesen, daß die Silberfilme nahe der Perkolationschwelle eine annähernd um einen Faktor 4 größere Verstärkung haben als Goldperkolationsfilme. Dies bestätigt qualitativ den von der Theorie vorhergesagten Anstieg der Verstärkung für Silber. Mit Hilfe der PENS-Theorie ergibt sich jedoch quantitativ eine annähernd zehnmal größere Verstärkung (Tab. 5.3) für den Perkolationsfilm aus Silber als für den aus Gold. Dieser theoretische Wert ist zwar wesentlich kleiner, als ihn das vereinfachte Drude-Modell vorhersagt (81), er liegt aber recht weit oberhalb des experimentellen Ergebnisses. Eine Ursache dafür könnte sein, daß sich die Struktur des Silberfilms von derjenigen des Goldfilms unterscheidet, so daß die typi-

Metall	G_{dif}^{SHG} , Exp.	G_{dif}^{SHG} , Theo.
Gold	64	62
Silber	241	632

Tabelle 5.3: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Verstärkungsfaktoren der zweiten Harmonischen für $\lambda_{exc} = 800nm$, $\lambda_{det} = 400nm$.

sche Größe der Cluster a anders ist. Da der Quotient von ξ_A/a in der achten Potenz in die Verstärkung Gl. (5.4) eingeht, würde bereits eine Erhöhung um 10 Prozent zu einer Verdopplung der Verstärkung führen. Um diese genauer zu untersuchen, müßten systematisch entsprechende elektronenmikroskopische Aufnahmen der Filme gemacht werden, um a annähernd bestimmen zu können. Danach erhalte man anhand numerischer Simulation einen Wert für die Lokalisierungslänge, mit der man dann ein exaktes theoretisches Ergebnis für die Verstärkung bekäme.

Wie im Fall der im UHV hergestellten Goldfilme zeigt die Streuung der zweiten Harmonischen im Falle der Silberfilme ein Schwellenverhalten. Der kontinuierliche Silberfilm weist jedoch im Gegensatz zum Goldfilm einen geringen diffusen Streuanteil auf. Die Silberfilme mit einem Überdeckungsgrad weit unterhalb der Perkolationsschwelle $p \ll p_c$ zeigen hingegen wie im Fall von Gold keinen nennenswerten Beitrag der diffusen Streuung. In Abb. 5.13b sind zusammenfassend die Ergebnisse der winkelaufgelösten Messungen der zweiten Harmonischen für einen Gold- und einen Silberfilm mit $p \ll p_c$ gezeigt. Bemerkenswert ist hierbei, daß nun im Fall von Silber ein extrem großer Anteil der SHG in der reflektierten Richtung gemessen werden kann. Dieser überschreitet sogar in reflektierter Richtung um den Faktor 1,5 die zweite Harmonische von einem kontinuierlichen Silberfilm mit einer Dicke von 20nm.

Bei solch geringen Überdeckungsgraden erwartet man, wie dies in Kap.2.4 erläutert wurde, keine Lokalisierung der Plasmonen. Das optische Verhalten wird hier aufgrund der geringen Kopplung der Partikel durch das Verhalten der Einzelpartikel bestimmt. Es läßt sich hier recht gut mit Hilfe der Maxwell-Garnett-Theorie beschreiben (Kap. 2.4.1), bei der eine effektive Polarisierbarkeit bzw. ein Brechungsindex berechnet wird, bei dem die Resonanzbedingung des Einzelpartikels erhalten bleibt (Gl. (2.18)). Somit ergibt sich ein verstärktes lokales Feld bei der Plasmonenresonanz der Partikel. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Transmissionsdaten der verwendeten Filme. In Abb. 5.13a sind die Transmissionsspektren der Filme gezeigt, die zur Messung der zweiten Harmonischen verwendet wurden. Deutlich lassen sich für beide Filme die jeweiligen Einbrüche der Transmission aufgrund der Anregung des Oberflächenplasmons erkennen. Für Silber ist die Plasmonresonanz wesentlich ausgeprägter und liegt bei etwa 500nm energetisch höher als das Plas-

mon der Goldpartikel, wie es aufgrund der höheren Plasmafrequenz für Silber zu erwarten ist. Wie in Kap. 3.4 gezeigt, kann die erzeugte zweite Harmonische sowohl bei der fundamentalen Wellenlänge (λ) als auch der Wellenlänge der zweiten Harmonischen ($\lambda/2$) verstärkt werden. Wie aus dem Transmissionsspektrum in Abb. 5.13 ersichtlich, liegt bei Gold sowohl die Fundamentale als auch die zweite Harmonische spektral weit entfernt von der Plasmonresonanz ($\lambda_r \approx 600nm$). Bei Silber jedoch liegt die zweite Harmonische an der Flanke der Oberflächenplasmonenresonanz. Dies erklärt das hohe Signal der zweiten Harmonischen in der reflektierten bzw. transmittierten Richtung im Fall von Silber. Eine Verstärkung der zweiten Harmonischen aufgrund der Plasmonenresonanz tritt hier, aufgrund der fehlenden gegenseitigen Kopplung der Plasmonen, im Gegensatz zum Perkolationsfilm in der kollimierten Richtung auf. Diese fehlende Kopplung der Plasmonen führt dazu, daß keine Phasenfluktuationen mehr auftreten können. Die Plasmonen und damit die lokalen Felder der Partikel sind hier alle in Phase zueinander. Daher kommt es qualitativ nicht zu einem weitergehenden Wegmitteln des kohärenten Terms $|\langle \epsilon_{2\omega} E_{2\omega} E_{\omega}^2 \rangle|^2$ (Kap.3.5) wie im Falle lokalisierter Plasmonen. Dies erklärt, weshalb das SHG-Signal des Silber-Partikel-Films in reflektierter Richtung um den Faktor von annähernd 1,6 größer ist als das des Perkolationsfilms.

Für eine quantitative Bestimmung einer Verstärkung durch das Plasmon müßte man die Wellenlänge der Fundamentalen als $\lambda_{exc} \approx 1\mu m$ wählen, so daß man exakt mit der zweiten Harmonischen die Wellenlänge des Plasmons erreicht. Dies ist leider mit dem verwendeten Ti:Sa-Laser nicht möglich, dessen Wellenlängenbereich nur bis maximal 950nm reicht.

5.5 SH-SNOM Messungen

Alle experimentellen Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel lassen sich sehr gut mit Hilfe der stark lokalisierten Plasmonen ("hot spots") erklären. Auch wenn ihre Dichte relativ gering ist, können ihre lokalen Felder offenbar derartige Größenordnungen erreichen, daß das Streuverhalten der Perkolationsfilme in der zweiten Harmonischen gänzlich von ihnen dominiert wird. Es wäre wünschenswert, eine Meßmethode zu haben, die es erlaubt, die "hot spots" in der zweiten Harmonischen orts aufgelöst beobachten zu können. Wegen der extremen Lokalisierung der "hot spots" ist es notwendig, wie bereits in Kap.2.4.4 im Fall linearer optischer Messungen diskutiert, eine Auflösung auf der Nanometerskala zu erreichen. Dazu wurde, wie in Kap. 4.3 beschrieben, ein optisches Rasternahfeldmikroskop aufgebaut, welches zur Erzeugung der zweiten Harmonischen geeignet ist.

Die ersten Nahfeldmessungen der zweiten Harmonischen an einem Gold-Perkolationsfilm mit diesem Aufbau sind in Abb. 5.14 gezeigt. Dabei wurde über die Grenze von Glas zum Perkolationsfilm mit eingeschalteter Nachregelung (eng. Constant Distance Mode)

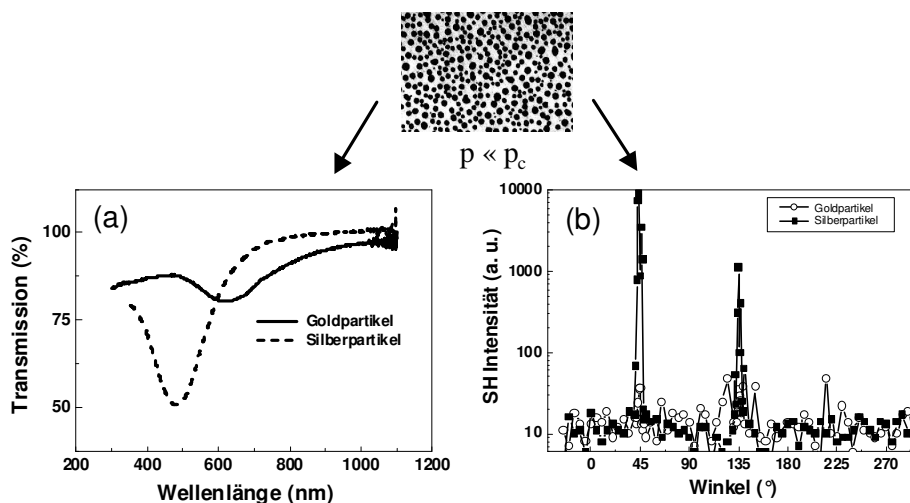


Abbildung 5.13: (a): Transmissionsspektren von semikontinuierlichen Gold- (volle Linie) und Silberfilmen (gestrichelte Linie) weit unterhalb von der Perkolationschwelle ($p \ll p_c$) (b): Winkelaufgelöste Messungen der zweiten Harmonischen der gleichen semikontinuierlichen Gold- (offene Kreise) und Silberfilme (geschlossene Quadrate) wie unter (a).

gerastert. Beide Bilder zeigen den exakt gleichen Bereich und wurden nacheinander unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Es zeigt sich hierbei eine sehr ähnliche Verteilung der Intensitäten der zweiten Harmonischen für beide Bilder. Die gemessene Verteilung wird also nicht durch Artefakte aufgrund von Laserschwankungen und anderen Rauschquellen dominiert. Dies ist insbesondere bei Aufnahmezeiten von über einer Stunde pro Bild von besonderer Bedeutung.

Das Signal der zweiten Harmonischen auf der Glasseite ist in fast allen Bereichen kleiner als das des Perkolationsfilms. Die Ursache hierfür könnten die erhöhten lokalen Felder des Perkolationsfilms sein, deren Intensitäten aufgrund einer zu geringen Auflösung des SH-SNOM nur gemittelt detektiert werden können. Es muß des weiteren berücksichtigt werden, daß die zweite Harmonische von glatten Metallfilmen bei p-polarisierter Anregung im Fernfeld größer ist als die von Glas. Daher ist es möglich, daß alleine aus dem höheren $\chi_S^{(2)}$ des Perkolationsfilms eine erhöhte zweite Harmonische gegenüber Glas resultiert. Vergleichsmessungen mit kontinuierlichen Goldfilmen wären hier notwendig, um zu einem genaueren Verständnis zu kommen. Darüber hinaus lassen sich in Abb. 5.14 zwei Stellen ausmachen, deren SH-Intensität annähernd Faktor 6 größer ist als diejenige von Glas. Weitere Messungen von Bereichen in der Mitte des Perkolationsfilms, wo man eine sehr homogene Filmstruktur erwartet, zeigen ebenfalls solche Maxima mit einem Abstand von einigen μm . Daher sind Inhomogenitäten der Filme als Ursache für diese Erhöhungen eher auszuschließen. Eine Möglichkeit, die hier in Betracht gezogen werden muß, ist, daß es

sich bei den Maxima in Abb. 5.14 um Gruppen von hot spots handelt, die eine erhöhte Intensität besitzen. Weitere systematische Untersuchungen mit einer verbesserten Auflösung sowohl im linearen als auch im Signal der zweiten Harmonischen sind notwendig, um zu einem erweiterten Verständnis zu kommen. Zur Verbesserung der Auflösung ist beispielsweise eine konfokale Detektion des Signals denkbar, die es ermöglicht, ausschließlich das Licht aus dem Bereich des Apex der Spitze aufzusammeln, und somit die Fernfeldanteile zu unterdrücken.

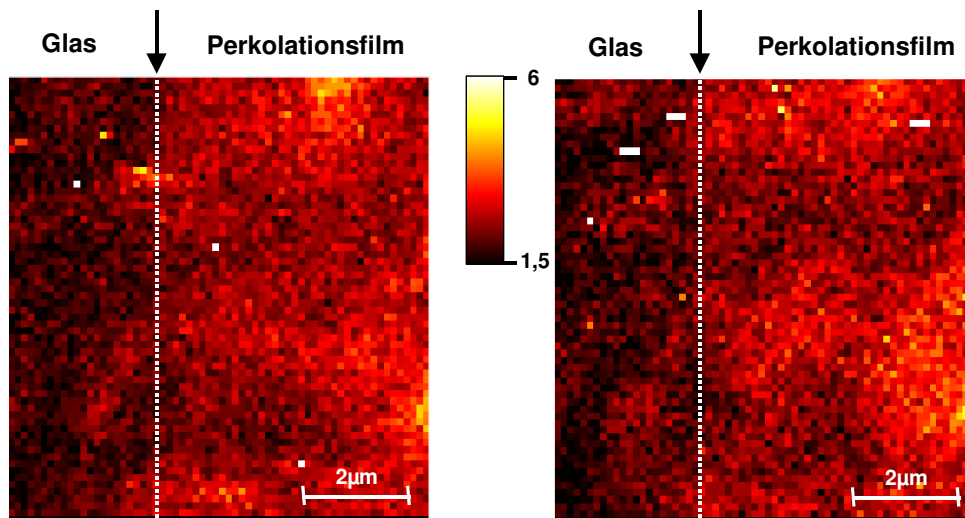


Abbildung 5.14: Ortsaufgelöste Messung der zweiten Harmonischen an der Grenze (weiß gestrichelte Linie) zwischen einem Perkolationsfilm und dem Glassubstrat mit dem SH-SNOM. Beide Bilder wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit an der exakt gleichen Stelle aufgenommen.

Kapitel 6

Weißlichterzeugung an Perkolationsfilmen

Eine weitere außergewöhnliche optische Eigenschaft semikontinuierlicher Metallfilme nahe der Perkolationsgrenze ist, wie bereits in Kap. 3.7 erläutert, die Erzeugung von Weißlicht. Bereits bei einer Pulsintensität von ca. 5 MW/cm^2 läßt sich von einem Perkolationsfilm mit bloßem Auge weißes Licht beobachten. Dies sind 3-4 Größenordnungen weniger, als dies beispielsweise von Glas (SF11) bzw. polykristallinem Quarz bekannt ist [23, 24]. In diesem Kapitel soll eine genauere Untersuchung der Mechanismen, die zu diesem Effekt führen, erfolgen. Im ersten Teil werden Spektren des an Perkolationsfilmen erzeugten Weißlichts im Vergleich zu Spektren von einem kontinuierlichen Goldfilm und dem Glassubstrat diskutiert. Im darauf folgenden Teil des Kapitels werden dann zeitaufgelöste Untersuchungen vorgestellt, die zeigen, daß die Weißlichterzeugung sich nicht durch den nichtlinear optischen Prozeß der Selbstphasenmodulation erklären läßt. Die hier gemachten experimentellen Beobachtungen lassen sich hingegen mit der Annahme erklären, daß die Aufheizung des quasifreien Elektronengases durch die Anregung mit einem intensiven Laserpuls die eigentliche Ursache der Weißlichterzeugung an Perkolationsfilmen ist.

6.1 Spektrale Charakterisierung des erzeugten Weißlichts

Zur Erzeugung von Weißlicht sind im allgemeinen hohe Intensitäten erforderlich. Deshalb wurde ein regenerativer Verstärker, wie er in Kap. 4.4.1 beschrieben ist, als Strahlquelle verwendet, der Pulsenergien bis zu 1mJ liefern kann. Wie in Kap. 4.4.2 erläutert, werden zur Messung der Spektren die Proben von der Rückseite durch das Glassubstrat mit einer Intensität von annähernd 5 MW/cm^2 angeregt. Das gestreute Licht wird aufgesammelt und mittels einer CCD-Kamera detektiert. Wegen des begrenzten Spektralbereichs, welcher auf die CCD abgebildet werden kann, mußte das gesamte Spektrum in mehreren

Teilen gemessen werden. Dabei wurde für den kurzwelligen Teil, der in der Literatur auch als Anti-Stokes-Seite des Spektrums bezeichnet wird, ein Kurzpaßfilter (Schott, BG23) zur effektiven Unterdrückung der Anregewellenlänge verwendet. Diese war im gemessenen Streulicht dominant vorhanden, so daß die Meßergebnisse ohne einen Filter verfälscht worden wären. Für den langwelligen Anteil des Spektrums wurde zum gleichen Zweck ein Langpaßfilter (Schott RG850) verwendet. Die Spektren wurden hinsichtlich der Filtercharakteristik und der Empfindlichkeit der CCD korrigiert. Des weiteren wurden zum Vergleich die Spektren eines kontinuierlichen Goldfilms ($d \approx 20\text{nm}$) sowie des verwendeten Glassubstrats gemessen.

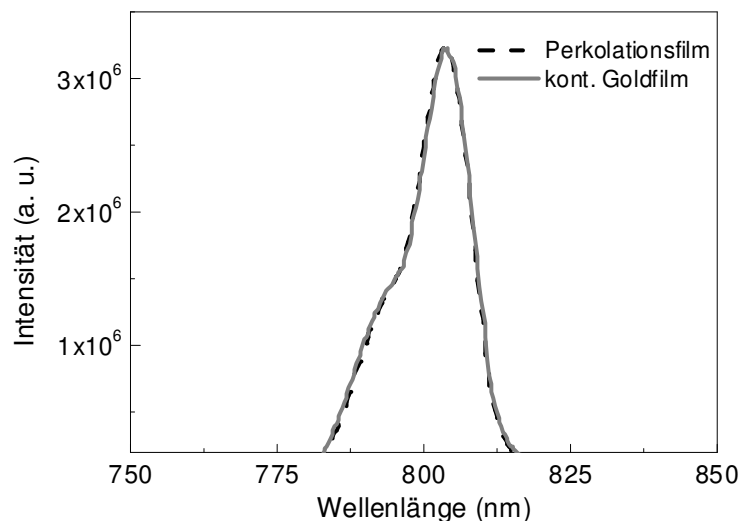


Abbildung 6.1: Spektrum eines Perkulationsfilms und eines kontinuierlichen Goldfilms mit einer linearen Intensitätsskala.

In Abb. 6.1 ist das Spektrum eines Gold-Perkulationsfilms ($p \approx p_c$) und eines kontinuierlichen Films ($p \gg p_c$) im Bereich der Anregewellenlänge von 800nm gezeigt. Beide Spektren sind in diesem Bereich nicht voneinander zu unterscheiden. In Abb. 6.2 ist ein größerer Wellenlängenbereich (350 -1000nm) auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt. Für alle Materialien zeigt sich ein gegenüber dem schmalbandigen Anregespektrum des Ti:Sa-Lasers verbreitertes Spektrum. Die Ursache für die Verbreiterung des Glasspektrums liegt sicherlich in der bei diesen Intensitäten beginnenden Weißlichtgeneration durch die Selbstphasenmodulation vom Glassubstrat selbst. Dies soll im Folgenden aber nicht genauer untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hier die zum Teil erhebliche Abweichung in den Flanken des Weißlichtspektrums eines Perkulationsfilms von

den Weißlichtspektren von Glas bzw. eines kontinuierlichen Goldfilms. Diese führt im sichtbaren Spektralbereich dazu, daß das Streulicht von einem Perkolationsfilm, im Gegensatz zu dem von Glas bzw. kontinuierlichem Goldfilm, als weißes Leuchten mit bloßem Auge wahrgenommen werden kann. Auf der kurzwelligen Seite zeigt sich eine Differenz ΔI der

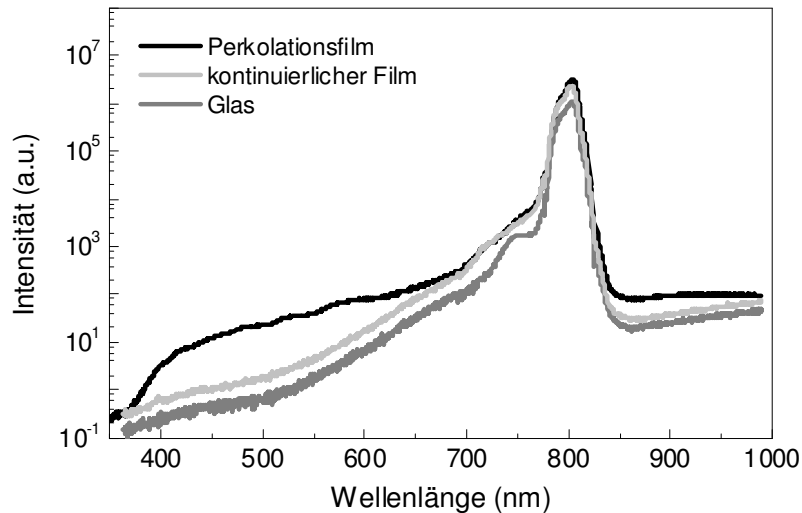


Abbildung 6.2: Gesamtspektren eines Perkolationsfilms, eines kontinuierlichen Goldfilms und des Glassubstrats.

Streuintensität des Perkolationsfilms gegenüber der des kontinuierlichen Films, beginnend bei einer Wellenlänge von ca. 700nm, die kontinuierlich ansteigt und bei ca. 500nm ein Maximum erreicht. Danach fällt ΔI wieder ab und verschwindet bei ca. 360nm wieder. Auf der langwelligen Seite verhält sich das Spektrum sehr ähnlich. Hier erreicht ΔI bei 860nm ein Maximum und fällt dann im Bereich von 860-980nm wieder auf Null ab.

Der Verlauf des Weißlichtspektrums eines Glassubstrats verhält sich sowohl auf der langwelligen als auch auf der kurzwelligen Seite sehr ähnlich wie der des kontinuierlichen Goldfilms. Es scheint, als unterschieden sich beide nur um einen konstanten Faktor. Dies läßt sich anhand der Division des Spektrums des kontinuierlichen Films durch das des Glassubstrats überprüfen. In Abb. 6.3 ist das Resultat für den kontinuierlichen Goldfilm als graue Linie dargestellt. Auf beiden Seiten der Anregewellenlänge zeigt sich jeweils eine nahezu konstante Linie, die sich lediglich in ihrer jeweiligen Höhe leicht unterscheidet. Das Weißlichtspektrum des Perkolationsfilms, welches in Abb. 6.3 ebenso durch das Spektrum des Glassubstrats dividiert wurde, zeigt im Gegensatz hierzu einen von der Wellenlänge stark abhängigen Verlauf. Das Weißlichtspektrum des kontinuierlichen Goldfilms ist ge-

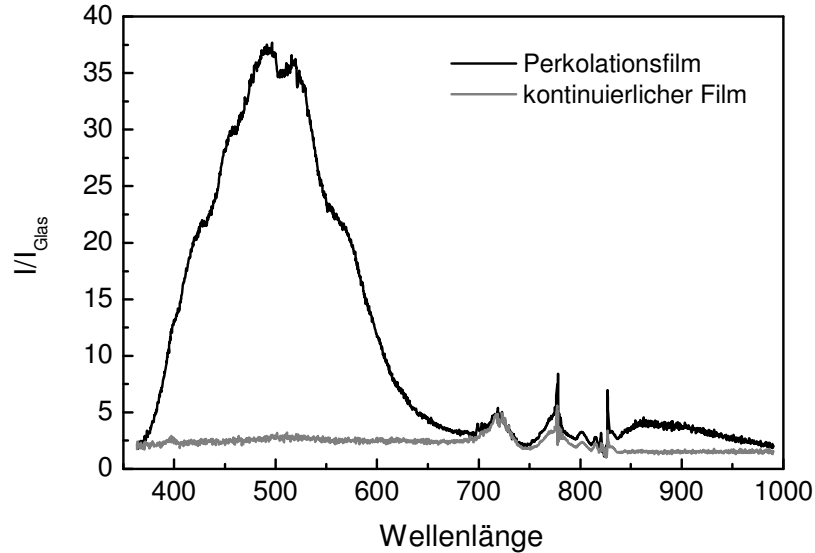


Abbildung 6.3: Gesamtspektren eines Perkolationsfilms und eines kontinuierlichen Goldfilms, dividiert durch das Spektrum des Glassubstrats.

genüber dem des Glases leicht erhöht, was sich sowohl in Abb. 6.2 als auch in Abb. 6.3 ($S_{cont}/S_G > 1$) zeigt. Dies läßt sich auf eine leicht erhöhte Rauigkeit des kontinuierlichen Films gegenüber derjenigen des Glassubstrats zurückführen.

Ein ähnliches Weißlichtspektrum von einem Perkolationsfilm, wie in Abb. 6.2 gezeigt, konnte ebenso von Ducourtieux et al. [37] in transmittierter Richtung beobachtet werden. Hier wurde das Spektrum jedoch nur bis zu einer Wellenlänge von ca. 700nm gemessen und keine Vergleichsmessung zu einem Glassubstrat bzw. kontinuierlichen Goldfilm durchgeführt. Die Ursache für die Weißlichterzeugung wurde hier [37] aufgrund des zu erwartenden hohen $\chi^{(3)}$ von einem Perkolationsfilm alleine auf den Prozeß der Selbstphasenmodulation (SPM) zurückgeführt, wie er in Kap. 3.7.1 erläutert wurde. Dieser nichtlinear optische Prozeß sollte instantan der Anregung mit einem kurzen optischen Puls folgen. Um dies genauer zu untersuchen, werden im folgenden Kapitel zeitlich aufgelöste Messungen diskutiert.

6.2 Dynamik der Weißlichterzeugung

Zur Untersuchung der Dynamik der Weißlichtgeneration wurde der in Kap. 4.4.3 erläuterte Meßaufbau verwendet. Es handelt sich dabei um ein Anrege-Anrege-Experiment, bei dem

beide Pulse annähernd die gleiche Intensität besitzen. Diese bekannte Technik ist erstmals von J. Tate et al. [102] zur Untersuchung der Weißlichtgeneration in Saphir verwendet worden. Mit bloßem Auge läßt sich bereits beobachten, daß das von einem Perkolationsfilm erzeugte Weißlicht ungerichtet abgestrahlt wird. Dies ist ein gegenüber bekannten Materialien zur Weißlichterzeugung, wie z. B. Saphir, ungewöhnliches Verhalten. Aufgrund des kohärenten Prozesses der Selbstphasenmodulation wird das erzeugte Weißlicht bei diesen Materialien fast ausschließlich in die transmittierte bzw. reflektierte Richtung abgestrahlt [40, 23, 24]. Der kurzwellige Anteil des Weißlichtspektrums von einem Perkolationsfilm, welcher für den mit bloßem Auge sichtbaren weißen Eindruck verantwortlich ist, wird in Abhängigkeit von der Verzögerung des zweiten eingestrahlenen Pulses gemessen. Hierzu wurde der kurzwellige Bereich von 320-660nm mittels eines Bandpassfilters (Schott BG39) ausgewählt.

Die zeitliche Auflösung des Aufbaus wurde durch eine Autokorrelationsmessung mit Hilfe eines SHG-Kristalls bestimmt. Dabei wurde ein BBO-Kristall verwendet, mit dem sich bei Einstellung der Phasenanpassungsbedingung ein Summenfrequenzsignal erzeugen läßt, falls beide Pulse miteinander zeitlich überlappen. Die detektierte Intensität des kurzwelligen Weißlichts von einem Perkolationsfilm nimmt ebenso wie das Summenfrequenzsignal zu, falls beide Pulse zeitlich überlappen. Das Ergebnis der Autokorrelation und der zeitabhängigen Messung des erzeugten Weißlichts ist in Abb. 6.4 gezeigt.

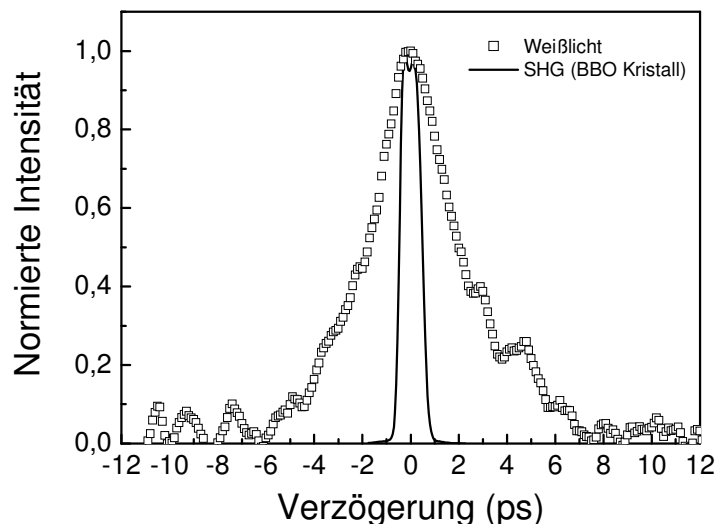


Abbildung 6.4: Zeitaufgelöste Messung des erzeugten Weißlichts (320-660nm) von einem Gold-Perkolationsfilm mit der Detektionsrichtung senkrecht zur Oberfläche.

Deutlich läßt sich eine zeitliche Verbreiterung des kurzwelligen Anteils des erzeugten Weißlichts gegenüber der Autokorrelation erkennen. Die Halbwertsbreiten der beiden Kurven sind in Tab. 6.1 als FWHM1 zusammengefaßt. Die Verbreiterung gegenüber der Autokorrelation ergibt sich hierbei zu annähernd 3,2ps. In Abb. 6.4 wurde das erzeugte ungerichtete Weißlicht senkrecht zur Probenoberfläche detektiert; eine weitere Messung, bei der die Detektionsrichtung ca. 45° zur Normalen der Probenoberfläche betrug, ist in Abb. 6.5 gezeigt.

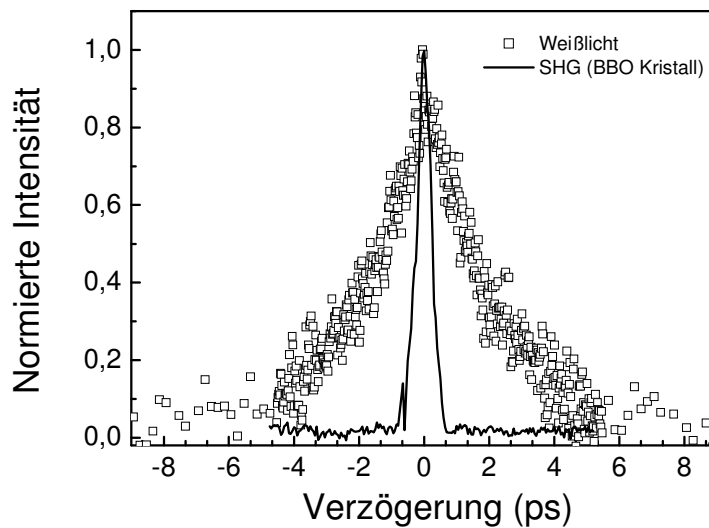


Abbildung 6.5: Zeitaufgelöste Messung des kurzwelligen Anteils des erzeugten Weißlichts (320-660nm) von einem Gold-Perkulationsfilm mit der Detektionsrichtung in einem Winkel von annähernd 45° zur Normalen der Oberfläche.

Mit einer Verbreiterung von ca. 3ps gegenüber dem Autokorrelationssignal ergibt sich annähernd das gleiche Ergebnis wie im Fall der Detektion in Richtung der Normalen. Die leichte Verkürzung der Autokorrelation auf 430fs im Fall der 45° -Detektion läßt sich durch einen etwas verkleinerten Winkel zwischen Anrege- und Abfragestrahl erklären, da ein verkleinerter räumlicher Bereich des Überlapps zu einer entsprechenden zeitlichen Verkürzung der Autokorrelation führt. Des weiteren ist die Tatsache, daß im Winkel von 45° zur Normalen ein annähernd gleiches Signal gemessen wird wie im Fall der Detektionsrichtung parallel zur Normalen, eine Bestätigung der schon mit bloßem Auge gemachten Beobachtung, daß das erzeugte kurzwellige Weißlicht in einem großen Winkelbereich auftritt.

Die großen Halbwertsbreiten des erzeugten kurzwelligen Anteils des Weißlichts geben einen deutlichen Hinweis darauf, daß eine langlebige Polarisation im Perkulationsfilm angeregt wird. Eine instantane Antwortfunktion, wie sie im Fall der Selbstphasenmodulation

	SFG(ps)	WLG (ps)
$FWHM_1$	0,74	3,9
$FWHM_2$	0,43	3,4

Tabelle 6.1: Tabelle der Halbwertsbreiten der gemessenen zeitabhängigen Daten in Abb. 6.4 und Abb. 6.5.

gefordert wird, ist somit ausgeschlossen.

Wie bereits in Kap. 3.7.2 erläutert, kommt es durch intensive Laserpulse zur starken Aufheizung des freien Elektronengases im Metall. Die Zeitkonstanten der Thermalisierung und der darauf folgenden Abkühlprozesse liegen im Bereich von Pikosekunden. Aufgrund der dadurch möglichen Abstrahlung nach dem Gesetz der Wärmestrahlung könnte dieser Prozeß der eigentliche Ursprung des Weißlichts eines Perkolationsfilms sein. Im Folgenden soll dies anhand von Simulationen und der gemessenen Spektren genauer diskutiert werden.

6.3 Diskussion

Wie in Kap. 3.7.2 beschrieben, läßt sich das Aufheizen des freien Elektronengases mit Hilfe des Zweitemperatur-Modells berechnen. Zur exakten Berechnung der Elektronentemperatur, die bei Einstrahlung mit einem Puls erreicht wird, muß das gekoppelte Differentialgleichungssystem (Gl. (3.48)) numerisch gelöst werden. Es läßt sich aber auch ohne diese aufwendige Rechnung bereits eine einfache Abschätzung der Elektronentemperatur geben, wenn man in erster Näherung den Wärmeaustausch der heißen Elektronen mit dem Gitter unberücksichtigt läßt. Dann ergibt sich für die innere Energie der Elektronen pro Volumen V eines Partikels bzw. Clusters [106]:

$$U_e/V = \int_0^{T_e} c_e(T'_e) dT'_e = \frac{\gamma}{2} T_e^2, \quad (6.1)$$

wobei die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der freien Elektronen von der Temperatur als linear angenommen wird: $c_e(T_e) = \gamma T_e$. Die innere Energie berechnet sich aus der absorbierten Intensität. Diese läßt sich für die verwendete Anregeintensität von $5MW/cm^2$ mit Hilfe der gemessenen Absorptionsspektren (Abb. 2.10) bei einer Wellenlänge von 800nm bestimmen zu ca. $1,5MW/cm^2$. Mit einer beleuchteten kreisrunden Fläche mit einem Durchmesser von 5mm und einer Dicke des Perkolationsfilms von annähernd 5nm ergibt sich aus Gl. (6.1) eine Elektronentemperatur von 5220K, wobei für den Parameter $\gamma = 66Jm^{-3}K^{-2}$, wie in [10] für Gold gegeben, verwendet wurde. Für diese Temperatur besitzt die Planck-Verteilung ein Maximum im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von annähernd 600nm. Für den verwendeten kontinuierlichen Film mit einer

Dicke von ca. 20nm ergibt sich hingegen bei Verwendung der gleichen Daten eine Elektronentemperatur von annähernd 740K. Dies ist annähernd um einen Faktor 7 weniger als für den Perkolationsfilm. Dies könnte erklären, weshalb der kontinuierliche Metallfilm kein Weißlicht zeigt, da hier die Elektronen nicht heiß genug werden, um effizient im sichtbaren Spektralbereich abstrahlen zu können. Zur Berechnung der thermischen Spektren muß im Gesetz der Wärmestrahlung die zeitliche Änderung der Elektronentemperatur berücksichtigt werden. Dies soll im Folgenden betrachtet werden.

6.3.1 Berechnung der theoretischen Spektren

Die Planck'sche Verteilung ist, wie in Kap. 3.7.2 erwähnt, von der zeitlichen Entwicklung der Temperatur abhängig. Das resultierende Spektrum erhält man durch zeitliche Integration von Gl. (3.10) mit der eingesetzten Verteilung der Elektronentemperatur. Um dies numerisch zu realisieren, wurde hierzu die Temperaturverteilung der Elektronen, die sich mit Hilfe des Zweitemperatur-Modells ergibt (siehe Abb. 3.10), in 10fs-Schritte diskretisiert. Für diese Temperaturen wurden jeweils das Planck-Spektrum nach Gl. (3.52) berechnet und zum Schluß alle Spektren aufsummiert. In Abb. 6.6 ist dies für die maximale Elektronentemperatur von 3000K gezeigt. Die Diskretisierung ist hier zur Veranschaulichung in lediglich fünf Schritten vorgenommen worden. Die Intensitäten der verschiedenen Verteilungen in Abb. 6.6 sind miteinander nicht vergleichbar, da sie zur Verdeutlichung normiert wurden. Es zeigt sich hierbei ein rasches Wandern des Maximums der Planckverteilung zu kürzeren Wellenlängen nach der Anregung mit einem fs-Puls. Nach ca. 2,3ps ergibt sich die Planckverteilung bei 3000K, die mit 940nm das energetisch höchste Maximum aller Verteilungen besitzt. Der im Vergleich zur Thermalisierung länger andauernde Abkühlprozeß der Elektronen führt, wie in Abb. 6.6 gezeigt, zu einer ebenso langsamen Verschiebung des Maximums der Planckverteilung in den infraroten Bereich.

Die Summe aller Spektren zeigt der unterste Graph in Abb. 6.6. Vergleicht man diesen mit der Verteilung bei 3000K, so zeigt sich qualitativ ein annähernd gleicher Verlauf. Das Maximum der Verteilung hat sich um ca. 100nm gegenüber der Verteilung bei 3000K verschoben. Dies ist verständlich, da das Summenspektrum das über alle Zeiten und daher auch über alle vorkommenden Elektronentemperaturen gemittelte Spektrum wiedergibt.

6.3.2 Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Spektren

Wie bereits in Kap. 6.1 erwähnt, unterscheidet sich das Weißlichtspektrum des Glassubstrates von dem des kontinuierlichen Goldfilms lediglich um einem Faktor:

$$S_{cont} = A \cdot S_{glas}. \quad (6.2)$$

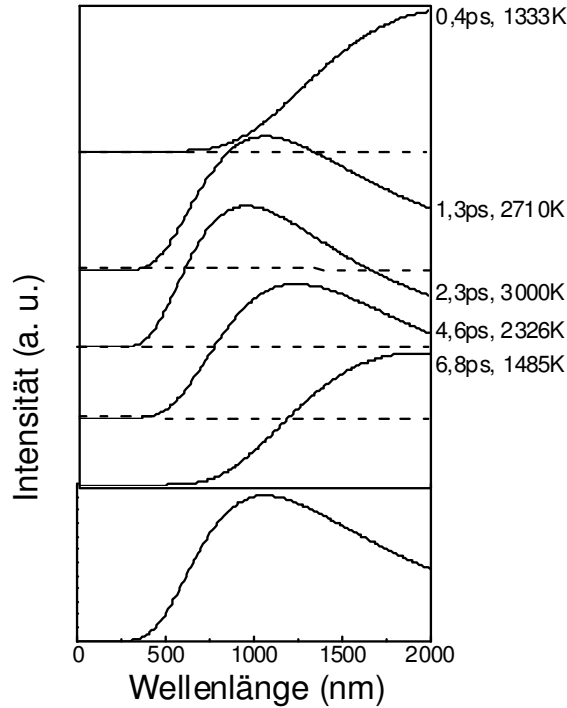


Abbildung 6.6: Simulation des thermischen Spektrums

Das Weißlichtspektrum des kontinuierlichen Goldfilms unterscheidet sich von dem Weißlichtspektrum des Perkolationsfilms lediglich in den Flanken (Abb. 6.2). Dort findet sich, insbesondere im sichtbaren Bereich, ein erhöhter Anteil des Perkolationsfilms. Im spektralen Bereich um den Anregepuls bei 800nm sind die Spektren jedoch annähernd gleich. Dies berechtigt zu der Annahme, daß sich das Weißlichtspektrum eines Perkolationsfilms aus einem "Untergrund", der dem Spektrum des kontinuierlichen Films entspricht, und einem zusätzlichen Anteil, dessen Ursache in der Aufheizung des freien Elektronengases liegt, zusammensetzt:

$$S_{perc} = S_{cont} + S_{T_e}. \quad (6.3)$$

Mit Gl. (6.2) und Gl. (6.3) läßt sich dann der Anteil des Spektrums, welcher von der thermischen Abstrahlung des aufgeheizten Elektronengases herrührt, berechnen zu:

$$S_{T_e} = S_{perc} - A \cdot S_{glas}. \quad (6.4)$$

In Abb. 6.7 ist das mit Gl. (6.4) berechnete experimentelle Ergebnis (durchgezogene

Linie) gezeigt. Bei der Berechnung ergeben sich im Bereich um den Anregepuls immense Schwankungen der Werte. Die Spektren liegen zwar, wie in Abb. 6.1 dargestellt, eng beieinander, sind aber nicht identisch. Aufgrund der großen Werte ($10^6 - 10^7$) in diesem Bereich können kleine Abweichungen zu hohen Differenzen mit variierenden Vorzeichen führen. Dieser Bereich (670-860nm) ist daher wenig aussagekräftig und wurde in Abb. 6.7 weggelassen.

Des Weiteren ist in Abb. 6.7 ein theoretisches Spektrum gezeigt, das mittels des numerischen Verfahrens berechnet wurde, wie es in Kap. 6.3.1 beschrieben ist. Als maximale Elektronentemperatur wurde in diesem Fall 5000K angenommen. Es zeigt sich hierbei eine qualitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. So erreicht die theoretische Kurve, ebenso wie die experimentelle, ein Maximum bei annähernd $\lambda = 600nm$, fällt jedoch auf beiden Seiten weniger steil ab. Insbesondere ist der Abfall der experimentellen Kurve in den infraroten Bereich wesentlich steiler als der der Theoriekurve. Möglicherweise ist das Modell, welches nur die Aufheizung der Elektronen berücksichtigt, zu sehr vereinfacht, um eine quantitative Übereinstimmung zu erreichen. So blieb bislang die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption im Wärmestrahlungsgesetz (Gl. (3.52)) unberücksichtigt. So zeigen die gemessenen linearen Absorptionsspektren von Perkolationsfilmen (Abb. 2.10) im Bereich von ca. 400-900nm eine Änderung der Absorption. Die leichte Erhöhung der Absorption bei ca. 700nm, die auf die Anregung von Partikelplasmonen einer bevorzugt auftretenden Clustergröße zurückgeführt wird, sollte zu einer etwas größeren Gewichtung des berechneten thermischen Spektrums in diesem Wellenlängenbereich führen. Darüber hinaus wurde an kontinuierlichen Metallfilmen bei Anregung mit einem infraroten Pikosekunden-Puls ein Spektrum gemessen, welches qualitativ mit dem in Abb. 6.7 übereinstimmt [2, 3]. Auch hier liegt das Maximum im Bereich um 600nm. Die Abweichung von einer Planck'schen Verteilung wurde hier auf die zusätzliche Anregung freier Ionen an der Oberfläche zurückgeführt, mit denen die heißen Elektronen rekombinieren können. Im Fall von Perkolationsfilmen sind solche Prozesse ebenfalls nicht auszuschließen und müssen in einem verallgemeinerten Modell berücksichtigt werden.

Die hier diskutierten experimentellen Daten lassen die Interpretation zu, daß die Aufheizung der Elektronen die eigentliche Ursache der Erzeugung von Weißlicht an Perkolationsfilmen ist. Zusammenfassend lassen sich noch einmal folgende Argumente dafür aufführen:

- Die zeitlich aufgelösten Messungen ergeben eine Verbreiterung gegenüber der Autokorrelation, die im Bereich von wenigen Pikosekunden liegt.
- Eine erste Abschätzung der entstehenden Elektronentemperaturen in einem Perkolationsfilm ergeben sehr hohe Werte im Bereich von 5000K. Bei dieser Temperatur

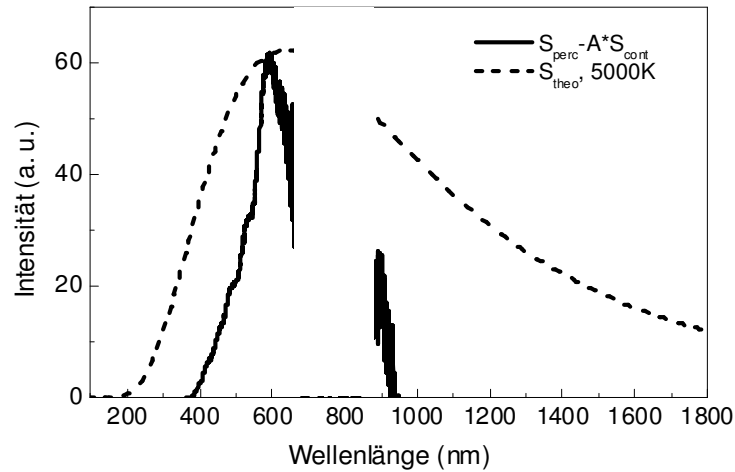


Abbildung 6.7: Durchgezogene Linie: Anteil der thermischen Abstrahlung des heißen Elektronengases des Spektrums berechnet aus den experimentellen Daten durch Gl. (6.4). Gestrichelte Linien: berechnete Spektren (wie in Kap. 6.3.1 beschrieben) für eine maximale Elektronentemperatur von 5000K.

besitzt die berechnete Wärmestrahlung ein Maximum im sichtbaren Spektrum. Die Schätzung der Elektronentemperatur eines glatten Metallfilms ergibt einen $7\times$ geringeren Wert.

- Der Vergleich des theoretisch simulierten mit dem experimentellen Spektrum ergibt qualitativ eine Übereinstimmung.
- Der diffuse Charakter des erzeugten Weißlichts konnte mit bloßem Auge und in der Messung beobachtet werden.

Eine weitere Bestätigung hierfür könnten intensitätsabhängige Untersuchungen der Spektren erbringen. Eine Absenkung der Intensität sollte beispielsweise zu einem Verschieben des Maximums der thermischen Verteilung in den langwelligen Bereich führen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden nichtlinear optische Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen untersucht. Hier waren die speziellen Eigenschaften von semikontinuierlichen Metallfilmen nahe der Perkolationsgrenze von besonderem Interesse. Aufgrund ihrer selbstähnlichen Struktur können optisch lokalisierte Plasmonen angeregt werden, welche zu extrem verstärkten lokalen Feldern führen. Diese sogenannten “hot spots“ werden als Ursache des Effektes der oberflächenverstärkten Ramanstreuung gesehen, die ein hohes Anwendungspotential in der chemischen Analytik besitzt.

Die Streuung der zweiten Harmonischen und der Fundamentalen an semikontinuierlichen Metallfilmen nahe und fernab der Perkolationsgrenze wurde erstmals in dieser Arbeit experimentell untersucht. Dabei zeigte sich für Filme in der Nähe der Perkolationsschwelle beim Vergleich von linearer und nichtlinearer Streuung ein sehr konträres Verhalten. Während sich der Film in der linearen Streuung annähernd wie ein semitransparenter Spiegel verhält und das detektierte Licht daher ausschließlich in der gespiegelten und transmittierten Richtung streut, zeigt sich in der zweiten Harmonischen ein stark erhöhter Anteil, der annähernd isotrop gestreut wird. Dieser Anteil liegt in der gleichen Größenordnung wie der Anteil in gespiegelter und transmittierter Richtung. Die Ursache für diesen Unterschied des Streuverhaltens zwischen linearer und nichtlinearer Streuung findet sich in den hot spots. Diese fluktuieren nicht nur extrem in ihrer Intensität, sondern auch in ihrer Phase. Dies hat zur Folge, daß sich der kohärente Anteil der Streuung bei Integration über den angeregten Bereich wegmittelt, während der Anteil der diffusen Streuung, der von den Beträgen der Felder bestimmt wird, mit der Ordnung der Nichtlinearität anwächst. Hier zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie der perkolationsverstärkten Streuung. Um auch eine quantitative Überprüfung zu erreichen, wurden die Ergebnisse mit denen eines kontinuierlichen Goldfilms verglichen, bei dem das Auftreten von hot spots nicht erwartet wird. Mit Hilfe dieses Vergleichs konn-

ten Verstärkungsfaktoren bestimmt werden, die sich in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie befinden. Des Weiteren wurden wellenlängenabhängige Messungen der zweiten Harmonischen durchgeführt. Die daraus bestimmten Verstärkungswerte ergaben einen Anstieg der Verstärkung der gestreuten zweiten Harmonischen mit zunehmender Wellenlänge. Dabei ergab sich wiederum eine recht gute Übereinstimmung mit der Theorie. Weiterhin wurden winkelaufgelöste Messungen der zweiten Harmonischen an Silberfilmen mit unterschiedlichen Überdeckungsgraden durchgeführt. Es zeigte sich im Vergleich zu Goldfilmen an der Perkulationsgrenze ein erhöhter Verstärkungsfaktor für Silber, der sich durch die geringere Dämpfung der Plasmonenmoden erklären läßt. Die bestimmten Verstärkungswerte lagen hierbei jedoch unterhalb der theoretischen Werte. Allerdings sind für einen exakten quantitativen Vergleich numerische Rechnungen zu Silber-Perkulationsfilmen erforderlich, die in dieser Arbeit noch nicht durchgeführt werden konnten. Bei der Messung der zweiten Harmonischen von Gold- und Silberfilmen mit einem Überdeckungsgrad weit unterhalb der Perkulation ergab sich nur im Fall von Silber eine erhebliche Verstärkung der zweiten Harmonischen in reflektierter und transmittierter Richtung. Dies deutet darauf hin, daß im Fall von Silber das in der Nähe der zweiten Harmonischen befindliche Partikel-Plasmon angeregt wird, welches aufgrund der verstärkten lokalen Felder für die erhöhte Verstärkung der zweiten Harmonischen verantwortlich ist.

Für eine orts aufgelöste Untersuchung der hot spots ist eine Auflösung unterhalb des Beugungslimits notwendig. Dies läßt sich mit einem Rasternahfeldmikroskop (SNOM) erreichen. Für die Erzeugung der SHG sind die konventionellen SNOM-Aufbauten hauptsächlich aufgrund der Nachteile der verwendeten Glasfaserspitzen ungeeignet. Daher wurde in dieser Arbeit auf der Basis von AFM-Spitzen aus Silizium ein Konzept eines Nahfeldmikroskops zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH-SNOM) verwirklicht. Es konnte gezeigt werden, daß sich mit diesem SH-SNOM eine Auflösung der zweiten Harmonischen von besser als 300nm erzielen läßt. Erste Messungen an Perkulationsfilmen zeigen Intensitätsfluktuationen der zweiten Harmonischen, jedoch mit einer größeren räumlichen Ausdehnung als dies für die hot spots erwartet wird. Inhomogenitäten der Filme als Ursache hierfür konnten durch weitere Messungen an verschiedenen Stellen des Films weitestgehend ausgeschlossen werden.

Durch Beleuchtung eines Perkulationsfilms mit einem Femtosekunden-Puls im nahen infraroten Spektralbereich läßt sich bei relativ niedrigeren Anregungsenergien weißes Licht erzeugen. In dieser Arbeit wurde erstmals eine detaillierte Untersuchung dieses ungewöhnlichen Effektes durchgeführt. Es wurden Spektren bei Anregung mit intensiven Femtosekunden-Pulsen von einem Glassubstrat, einem kontinuierlichen Goldfilm und einem Perkulationsfilm gemessen und miteinander verglichen. Dabei zeigte sich im Fall des Perkulationsfilms ein stark erhöhtes Spektrum im Sichtbaren. Dieser sichtbare Bereich wur-

de durch zeitlich aufgelöste Anrege-Anrege-Experimente genauer untersucht. Dabei ergab sich eine zeitliche Verbreiterung von einigen Pikosekunden gegenüber der Autokorrelation der Anregepulse, welche mittels eines SHG-Kristalls gemessen wurde. Damit konnte der dafür bislang als verantwortlich geltende instantane nichtlineare Prozeß der Selbstphasenmodulation als eigentliche Ursache ausgeschlossen werden. Auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden findet bei intensiver Anregung mit einem Laserpuls eine Anregung einer nichtthermischen Verteilung des Elektronengases statt. Bei entsprechenden Temperaturen kann hierbei Licht durch Wärmestrahlung im sichtbaren Spektralbereich ausgesendet werden. Eine erste Abschätzung der entstehenden Elektronentemperaturen in einem Perkulationsfilm ergeben sehr hohe Werte im Bereich von 5000K. Bei dieser Temperatur besitzt die berechnete Wärmestrahlung ein Maximum im sichtbaren Spektrum. Die Schätzung der Elektronentemperatur eines glatten Metallfilms ergibt einen um annähernd Faktor 7 geringeren Wert, was das Ausbleiben einer Weißlicht-Abstrahlung hierbei erklären könnte. Es wurden Simulationen der gemessenen Spektren unter Verwendung des Zweitemperaturmodells und der Planck'schen Strahlungsformel durchgeführt. Der Vergleich des theoretisch simulierten Spektrums ergibt qualitativ eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Der diffuse Charakter des erzeugten Weißlichts konnte mit bloßem Auge und in der Messung beobachtet werden. Diese experimentellen Beobachtungen berechtigen zur Annahme, daß die Aufheizung des quasifreien Elektronengases durch die Anregung mit einem intensiven Laserpuls die eigentliche Ursache der Weißlichterzeugung an Perkulationsfilmen ist.

Aufbauend auf den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnissen läßt sich folgender Ausblick auf mögliche zukünftige Perspektiven geben: Im Hinblick auf die perkulationsverstärkte Streuung wären numerische Berechnungen zur Bestimmung der Verstärkung für Silberfilme ein interessanter Aspekt, um einen exakten Vergleich mit der Theorie zu erhalten. Für die Anwendung wäre es interessant, auf den Perkulationsfilm SHG-aktive Moleküle aufzubringen, um so den PENS-Effekt zu verstärken. Hier wären umfangreiche Untersuchungen zum Auffinden geeigneter Materialien notwendig. Des weiteren wäre eine genauere Untersuchung von Filmen mit isolierten Partikeln von Interesse. Eine genauere Klärung des interessanten Zusammenhangs von Anregung des Partikelplasmons und kohärent verstärkter zweiter Harmonischer würde hierbei weitere Messungen erfordern. Insbesondere ist eine spektral aufgelöste Untersuchung der zweiten Harmonischen notwendig, die eine exakte Anregung des Partikelplasmons erlaubt. Wie in Kap. 3.6 erläutert, wären hier Proben interessant, die eine wohldefiniert einheitliche Größe der Partikel haben, denn nur so ließe sich der Ursprung der zweiten Harmonischen aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Partikel genauer bestimmen.

Aufbauend auf die ersten Resultate der orts aufgelösten Messungen mit einem SH-SNOM

an Perkolationsfilmen wäre eine Verbesserung der Auflösung dieses Gerätes notwendig. Hierzu bieten sich einige Möglichkeiten an. Zum einen ließen sich durch eine konfokale Detektion die Fernfeldanteile aus dem Bereich der Spitze unterdrücken. Des weiteren wäre es möglich, beschichtete Spitzen zu verwenden, mit denen Auflösungen im linearen Signal bereits unter 50nm erreicht werden konnten [33]. Da die verwendeten Intensitäten bei den in dieser Arbeit durchgeführten SHG-Messungen im Bereich weniger mW liegen, sollte keine Zerstörung der Beschichtung auftreten. Zum genaueren Verständnis der Resultate müßte dann jedoch die Theorie der hot spots im Hinblick auf den Einfluß der Spitze erweitert werden.

Mit der bereits erreichten Auflösung ließen sich metallische Nanostrukturen wie die verwendete Teststruktur mit 130nm großen Gold-Partikeln, die in einem Gitter mit einer Gitterkonstanten von 325nm angeordnet sind, genauer untersuchen. Wie in Kap. 3.6 wäre es aufgrund der theoretisch zu erwartenden speziellen Eigenschaften der zweiten Harmonischen im Nahfeld wichtig, zuerst diese an einzelnen wohldefinierten Partikeln zu untersuchen. Damit wäre es möglich, zu einem genaueren Verständnis der interessanten Koppelungseffekte zwischen benachbarten Partikeln zu kommen. Dazu müßten lithographierte Proben mit verschiedenen Abständen der Partikel untersucht werden. Durch Aufbringen einer dünnen Schicht SHG-aktiver Moleküle auf die Partikel ließe sich das SHG-Signal verstärken, was zu kürzeren Aufnahmezeiten für ein Bild führen würde. Im Hinblick auf die Untersuchung der lokalen Feldverstärkungen sind auch im Nahfeld spektral aufgelöste Messungen der zweiten Harmonischen interessant, um den Einfluß des Plasmons bestimmen zu können. Hierzu ließen sich beispielsweise sphäroidale Partikel maßschneidern, die ihre Plasmonenresonanz bei der gewöhnlichen Wellenlänge des Ti:Sa Lasers haben (800nm), um die quadratische Verstärkung bei der Fundamentalen auszunutzen.

In Fortsetzung der Erzeugung von Weißlicht an Perkolationsfilmen (Kap. 6) erscheinen erweiterte intensitätsabhängige Messungen der Spektren sinnvoll, da man eine Verschiebung des Spektrums aufgrund der erhöhten Elektronentemperaturen erwarten würde. Ein Vergleich mit der Theorie könnte hier zu einem erweiterten Verständnis führen. Die Absorption der Perkolationsfilme variiert nach der Theorie der lokalisierten Plasmonen ebenso lokal wie die hot spots. Dies würde aber bedeuten, daß das Aufheizen der quasifreien Elektronen und der damit erreichten Elektronentemperaturen lokal stark fluktuieren sollte. Daher wären ortsaufgelöste Untersuchungen des erzeugten Weißlichts mit einer Auflösung unterhalb des Beugungslimits interessant. Für Anwendungen wäre die Herstellung eines Volumenmaterials zur effizienten Weißlichterzeugung von besonderem Interesse. Hier wäre beispielsweise ein alternierendes Aufdampfen eines Perkolationsfilms gefolgt vom Aufspütern eines dünnen dielektrischen Materials möglich.

Anhang A

Anhang

A.1 Eigenschaften der nichtlinearen Suszeptibilität

Die allgemeine Definition für die nichtlineare Polarisation bei der Frequenz $\omega_n + \omega_m$ lautet:

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} \sum_{nm} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m). \quad (\text{A.1})$$

Werden zwei Wellen mit einer Frequenz ω_1 und ω_2 auf ein nichtlinear optisches Medium eingestrahlt, so ergeben sich aus Gl. (A.1) sechs Tensoren

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_3, -\omega_2), & \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3), & \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, \omega_3, -\omega_1) \\ \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, -\omega_1, \omega_3), & \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2), & \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) \end{aligned}$$

Zu diesen kommen nochmal sechs Tensoren hinzu, bei denen jede Frequenz durch die entsprechend negative ersetzt wird. Jeder dieser Tensoren besitzt nun 27 kartesische Komponenten. Damit erhält man die hohe Zahl von $27 \cdot 12 = 324$ unterschiedlichen komplexen Komponenten des Tensors. Diese lassen sich jedoch durch verschiedene Symmetrieargumente erheblich reduzieren. Wird ein verlustfreies Medium angenommen, so sind die Komponenten der Tensoren alle reell. Nimmt man des weiteren an, daß die niedrigste Resonanzfrequenz des verwendeten nichtlinear optischen Materials größer ist als die Frequenzen der im nichtlinear optischen Prozeß auftretenden Felder, so läßt sich die sogenannte Kleinman-Symmetrie anwenden. In diesem Fall lassen sich die räumlichen Indizes mit denjenigen der Frequenz unabhängig vertauschen. Daher reduzieren sich die obigen 6 $\chi^{(2)}$ -Tensoren zu einem einzigen, der unabhängig von der Frequenz ist.

A.2 Die Wellengleichung in nichtlinearen optischen Medien

Im Folgenden soll die Ausbreitung von Licht durch ein nichtlinear optisches Medium betrachtet werden. Als Grundlage dienen hierzu die Maxwell-Gleichungen in Materie (cgs Einheitensystem):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A.4})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}. \quad (\text{A.5})$$

Das nichtlineare Material soll im Folgenden keine freien Ladungen ($\rho = 0$) und Ströme ($\mathbf{J} = 0$) besitzen. Des weiteren wird angenommen, daß das Material nicht magnetisch ist ($\mathbf{B} = \mathbf{H}$). Diese Einschränkungen gelten beispielsweise für alle gebräuchlichen SHG-Kristalle wie KDP, LiNbO₃, BBO, u.s.w. . Bildet man nun das Kreuzprodukt von ∇ mit Gl. (A.4) und verwendet Gl. (A.5), so erhält man die Gleichung:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{A.6})$$

Für ein nichtlineares Material läßt sich die Polarisation als Summe der linearen und nichtlinearen Polarisation $\mathbf{p} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{\text{NL}}$ auffassen, womit sich für das Feld \mathbf{D} ergibt:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \mathbf{E} + 4\pi(\mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{\text{NL}}) = \mathbf{D}^{(1)} + 4\pi\mathbf{P}^{\text{NL}}. \quad (\text{A.7})$$

Setzt man nun Gl. (A.7) in Gl. (A.6) ein und verwendet die bekannte Beziehung $\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon^{(1)}\mathbf{E}$, so ergibt sich die Wellengleichung:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{-4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{\text{NL}}}{\partial t^2}. \quad (\text{A.8})$$

Hierbei wurde ein isotropes Medium angenommen, so daß die Dielektrizitätskonstante $\epsilon^{(1)}$ ein Skalar ist.

A.3 Die Komponenten der Polarisation zweiter Ordnung an einer Oberfläche

Wie in Kap. 3.3 erläutert, erhält man von einer isotropen Oberfläche mit einer Spiegelsymmetrie die Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)}$, $\chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)}$, $\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)}$ und

$\chi_{s,||\perp}^{(2)}$. Für die nichtlineare Polarisation der zweiten Harmonischen ergibt sich durch Einsetzen der Komponenten in Gl. (3.12) die Gleichung:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}. \quad (\text{A.9})$$

Nimmt man an, daß der Anregestrahl unter 45° zur Normalen einfällt, wobei die x- und y-Achse in der Ebene der Oberfläche der Probe liegen und die z-Achse senkrecht auf der x,y-Ebene, so ergibt sich bei p-polarisierter Anregung ($E_x = E_z \neq 0, E_y = 0$) die Polarisation:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2d_{15}E_xE_z \\ 0 \\ 2d_{31}E_x^2 + 2d_{33}E_z^2 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

Für s-polarisierten Einfall mit $E_x = E_z = 0, E_y \neq 0$ ergibt sich die Polarisation zu:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 2d_{32}E_y^2 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Aus Gl. (A.10) erkennt man, daß nur eine p-Komponente bei p-polarisierter Anregung existiert - die s-Komponente verschwindet. Für s-polarisierte Anregung hingegen läßt sich nur eine p-Komponente detektieren (Gl. (A.11)). Wie in Kap. 3.3 erläutert, ist im Fall von Metallen nach dem Modell von Rudnick und Stern $d_{32} = 0$ und damit verschwindet auch die p-Komponente bei s-polarisierter Anregung.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Abbe, *Archiv. f. Mikroskop.* **9** (1873), 413.
- [2] M. B. Agranat, S. I. Anisimov, and B. I. Makshantsev, *The anomalous thermal radiation from metals produced by ultrashort laser pulses*, *Appl. Phys. B* **47** (1988), no. 3, 209–21.
- [3] M. B. Agranat, S. I. Anisimov, and B. I. Makshantsev, *The anomalous thermal radiation of metals produced by ultrashort laser pulses*, *Appl. Phys. B* **55** (1992), no. 5, 451–61.
- [4] M. B. Agranat, A. A. Benditskii, G. M. Gandelman, P. S. Kondratenko, B. I. Marks-hantsev, G. I. Rukman, and B. M. Stephanov, *Inertialess metal glow produced by picosecond pulses*, *Sov. Phys. JETP* **52** (1980), no. 1, 27–31.
- [5] O. A. Aktsipetrov, O. Keller, K. Pedersen, A. A. Nikulin, N. N. Novikova, and A. A. Fedyanin, *Surface-enhanced second-harmonic generation in c/sub 60/-coated silver island films*, *Phys. Lett. A* **179** (1993), no. 2, 149–53.
- [6] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, *Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses*, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970), no. 11, 592–4.
- [7] J.A. Amstrong, N. Bloembergen, J. Ductuing, and P Pershan, *Phys. Rev.* **127** (1962), 1918.
- [8] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66** (1974), 776.
- [9] R. Antoine, M. Pellarin, B. Palpant, M. Broyer, B. Prevel, P. Galletto, P. F. Brevet, and H. H. Girault, *Surface plasmon enhanced second harmonic response from gold clusters embedded in an alumina matrix*, *J. App. Phys.* **84** (1998), no. 8, 4532–6.
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders College Publishing, New York, 1992.

-
- [11] D. J. Bergman and D. Stroud, *Physical properties of macroscopically inhomogeneous media*, Solid State Physics (H. Ehrenreich and D. Turnbull, eds.), vol. 46, Academic Press, 1992.
- [12] J. Y. Bigot, J. C. Merle, O. Cregut, and A. Daunois, *Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), no. 25, 4702–5.
- [13] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, and C. H. Lee, *Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry*, Phys. Rev. **174** (1968), no. 3, 813–22.
- [14] N. Bloembergen and P. Pershan, *Light wave at the boundary of nonlinear media*, Phys. Rev. **128** (1962), no. 2, 606–22.
- [15] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, 6 ed., Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [16] G. T. Boyd, Y. R. Shen, and T. W. Hänsch, *Continuous-wave second-harmonic generation as a surface microprobe*, Opt. Lett. **11** (1986), no. 2, 97–9.
- [17] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press, San Diego, London, 1992.
- [18] S. I. Bozhevolnyi and T. Geisler, *Near-field nonlinear optical spectroscopy of langmuir-blodgett films*, J. Opt. Soc. Am. **15** (1998), no. 8, 2156–62.
- [19] S. I. Bozhevolnyi and V. Z. Lozovski, *Self-consistent model for second-harmonic near-field microscopy*, Phys. Rev. B **61** (2000), no. 16, 11139–50.
- [20] S. I. Bozhevolnyi, B. Vohnsen, and K. Pedersen, *Near-field optical microscopy of nonlinear susceptibilities*, Optics-Communications **150** (1998), no. 1-6, 49–55.
- [21] M. Breit, M. Gao, G. von Plessen, U Lemmer, S. T. Cundiff, and J. Feldmann, *Formation dynamics of layer-by-layer self-assembled films probed by second harmonic generation*, J. Chem. Phys. **117** (2002), no. 8, 3956–60.
- [22] M. Breit, V. A. Podolskiy, S. Gresillon, G. v Plessen, J. Feldmann, J. C. Rivoal, P. Gadenne, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, *Experimental observation of percolation-enhanced nonlinear light scattering from semicontinuous metal films*, Phys. Rev. B **64** (2001), no. 12, 125106/1–5.
- [23] A. Brodeur and S. L. Chin, *Band-gap dependence of the ultrafast white-light continuum*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), no. 20, 4406–9.

-
- [24] A. Brodeur and S. L. Chin, *Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed matter*, J. Opt. Soc. Am. B **16** (1999), no. 4, 637–50.
- [25] F. Brouers, S. Blacher, and A. K. Sarychev, *Giant field fluctuations and anomalous scattering from semicontinuous metal films*, Phys. Rev. B **58** (1998), no. 23, 15 897–903.
- [26] D. A. G. Bruggemann, *Annalen der Physik (Leipzig)* **24** (1935), 636.
- [27] A. Castiaux, H. U. Danzebrink, and X. Bouju, *Glass and silicon probes: A comparative theoretical study for near-field optical microscopy*, J. App. Phys. **84** (1998), no. 1, 52–7.
- [28] S. S. Chang, C. W. Shih, C. D. Chen, W. C. Lai, and C Wang, *Langmuir* **15** (1999), 701.
- [29] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen, *Surface-enhanced second-harmonic generation*, Phys. Rev. Lett **46** (1981), no. 2, 145–8.
- [30] C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard, and Y. R. Shen, *Detection of molecular monolayers by optical second-harmonic generation*, Phy. Rev. Lett. **46** (1981), no. 15, 1010–12.
- [31] P. B. Corkum, C. Rolland, and T. Srinivasan-Rao, *Supercontinuum generation in gases*, Phys. Rev. Lett. **57** (1986), no. 18, 2268–71.
- [32] H. U. Danzebrink, A. Castiaux, C. Girard, X. Bouju, and G. Wilkening, *Transmission scanning near-field optical microscopy with uncoated silicon tips*, Ultramicroscopy **71** (1998), no. 1-4, 371–7.
- [33] H. U. Danzebrink, T. Dziomba, T. Sulzbach, O. Ohlsson, C. Lehrer, and L. Frey, *Nano-slit probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beams*, J. Microscopy **194** (1999), no. 2-3, 335–9.
- [34] G. Decher, *Fuzzy nanoassemblies: Towards layered polymeric multicomposites*, Science **277** (1997), no. 5330, 1232–37.
- [35] J. P. Dewitz, W. Huebner, and K. H. Bennemann, *Theory for nonlinear mie-scattering from spherical metal clusters*, Zeitschrift fur Physik D **37** (1996), no. 1, 75–84.
- [36] J. C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena*, Optics and photonics series, Academic Press, San Diego, London, 1995.

- [37] S. Ducourtieux, S. Gresillon, A. C. Boccarda, J. C. Rivoal, X. Quelin, P. Gadenne, V. P. Drachev, W. D. Bragg, V. P. Safonov, V. A. Podolskiy, Z. C. Ying, R. L. Armstrong, and V. M. Shalaev, *Percolation and fractal composites: optical studies*, J. Nonl. Opt. Phys. Mat. **9** (2000), no. 1, 105–16.
- [38] F. Eisert, O. Dannenberger, and M. Buck, *Molecular orientation determined by second-harmonic generation: Self-assembled monolayers*, Phys. Rev. B **58** (1998), no. 16, 10860–70.
- [39] R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles*, Phys. Rep. **328** (2000), no. 2-3, 73–179.
- [40] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, and R. Yen, *Femtosecond white light continuum pulses*, Opt. Lett. **8** (1983), no. 1, 1–3.
- [41] M. Gadenne, J. Lafait, and P. Gadenne, *Infrared optical absorption and fractal structure of granular media at percolation*, Opt. Comm. **71** (1989), no. 5, 273–8.
- [42] P. Gadenne, *Modifications of the optical and electrical properties of thin gold films as a function of structure during deposition*, Thin-Solid-Films **57** (1979), no. 1, 77–81.
- [43] P. Gadenne, Y. Yagil, and G. Deutscher, *In-situ measurements of the optical properties of gold films near the percolation threshold*, Physica-A **157** (1989), no. 1, 279–84.
- [44] P. Gadenne, Y. Yagil, and G. Deutscher, *Transmittance and reflectance in situ measurements of semicontinuous gold films during deposition*, J. Appl. Phys. **66** (1989), no. 7, 3019–25.
- [45] J. C. M. Garnett, Phil. Trans. R. Soc. L. **203** (1904), 385.
- [46] T. Goetz, M. Buck, C. Dressler, F. Eisert, and F. Traeger, *Optical second-harmonic generation by supported metal clusters: size and shape effects*, App. Phys. A **A60** (1995), 607–12.
- [47] W. Gotschy, K. Vonmetz, and A. Leitner, *Optical dichroism of lithographically designed silver nanoparticle films*, Opt. Lett. **21** (1996), no. 15, 1099–101.
- [48] W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Thin films by regular patterns of metal nanoparticles: tailoring the optical properties by nanodesign*, App. Phys. B **63** (1996), no. 4, 381–4.

- [49] D. M. Grannan, *Critical behavior of the dielectric constant of a random composite near the percolation threshold*, Phys. Rev. Lett. **46** (1981), no. 5, 375–8.
- [50] S. Gresillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, *Experimental observation of localized optical excitations in random metal-dielectric films*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), no. 22, 4520–3.
- [51] T. F. Heinz, *Second-order nonlinear optical effects at surfaces and interfaces*, Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena (H. E. Ponath and G. I. Stegeman, eds.), Elsevier Science Publishers B. V., 1991, pp. 353–416.
- [52] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, and Y. R. Shen, *Spectroscopy of molecular monolayers by resonant second-harmonic generation*, Phys. Rev. Lett. **48** (1982), no. 7, 478–81.
- [53] T. F. Heinz, H. W. K. Tom, and Y. R. Shen, *Determination of molecular orientation of monolayer adsorbates by optical second-harmonic generation*, Phys. Rev. A **28** (1983), no. 3, 1883–5.
- [54] P. Horowitz and W. Hill, *The art of electronics*, Cambridge University Press, New York, 1980.
- [55] H. Hoshi, D. Chung, K. Ishikawa, and Takezoe. H., *Special phase matching of second-harmonic generation in helical ferroelectric liquid crystal cells*, Phys. Rev.E **63** (2001), 056610–1.
- [56] M. Houe and P. D. Townsend, *An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation*, J. Phys. D **28** (1995), no. 9, 1747–63.
- [57] D. Jakubczyk, Y. Shen, M. Lal, C. Friend, K. S. Kim, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad, *Near-field probing of nanoscale nonlinear optical processes*, Opt. Lett. **24** (1999), no. 16, 1151–53.
- [58] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Physical-Review-B-(Condensed-Matter)* **6** (1972), 4370.
- [59] H. Karlson and F. Laurell, *Electric field poling of flux grown kTiO₄*, App. Phys. Lett. **71** (1997), no. 24, 3474–76.
- [60] K. Karrai and R. D. Grober, *Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes*, Ultramicroscopy **61** (1995), no. 1-4, 197–205.

-
- [61] D.I. Kavaldjiev, R. Toledo-Crow, and M. Vaez-Iravani, *App. Phys. Lett.* **67** (1995), 2771.
- [62] K. Kneipp, W. Yang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M.S. Feld, *Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers)*, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), no. 9, 1667–70.
- [63] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer Series in Material Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [64] A. H. La Rosa, B. I. Yakobsen, and H. D. Hallen, *App. Phys. Lett.* **67** (1995), 2597.
- [65] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Statistische physik*, 2. ed., Lehrbuch der theoretischen Physik, Akademie Verlag, Berlin, 1966.
- [66] B. J. Last and D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971), 1719.
- [67] A. Liebsch and W. L. Schaich, *Phys. Rev. B.* **40** (1989), 5401.
- [68] A. Liu and G. W. Bryant, *Near-field second harmonic generation of semiconductor quantum dots*, *Phys. Rev. B* **59** (1999), no. 3, 2245–53.
- [69] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, and M. A. El-Sayed, *Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), no. 19, 3713–19.
- [70] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenhoff, and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962), 21.
- [71] S. Malkmus, *Erzeugung der Zweiten Harmonischen auf der Nanometerskala*, Diplomarbeit.
- [72] G. Mie, *Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen*, *Ann. Phys.* **25** (1908), no. 3, 377.
- [73] R. Murphy, M. Yeganeh, K. J. Song, and E. W. Plummer, *Second-harmonic generation from the surface of a simple metal*, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1985), no. 3, 318–21.
- [74] L. E. et al. Myers, *Quasi-phase-matched 1.064- μ m-pumped optical parametric oscillator in bulk periodically poled linbo₃*, *Opt. Lett.* **20** (1995), 51–54.
- [75] S. Nie and S. R. Emory, *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering*, *Science* **275** (1997), 1102–6.

-
- [76] W. Nolting, *Elektrodynamik*, 3 ed., Grundkurs: Theoretische Physik, Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1990.
- [77] D. Ostling, P. Stampfli, and K. H. Bennemann, *Theory of nonlinear optical properties of small metallic spheres*, *Zeitschrift für Physik D* **28** (1993), no. 2, 169–75.
- [78] M. A. Paesler and P. J. Moyer, *Near-field optics: Theory, instrumentation, and applications*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [79] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, Inc., Orlando, 1985.
- [80] A. Penzkofer and W. Kaiser, *Generation of picosecond light continua by parametric four-photon interactions in liquids and solids*, *Opt. and Quant. Electr.* **9** (1977), 315–49.
- [81] M. Perner, *Optische Untersuchungen der Elektronen- und Gitterdynamik in Edelmetall-Nanopartikeln*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999.
- [82] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Mennig, M. Schmitt, and H. Schmidt, *Optically induced damping of the surface plasmon resonance in gold colloids*, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), no. 11, 2192–95.
- [83] M. Perner, T. Klar, S. Grosse, U. Lemmer, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann, *Homogenous line widths of surface plasmons in gold nanoparticles measured by femtosecond pump-and-probe and near-field optical spectroscopy*, *J. Lumin.* **76** & **77** (1998), 181–4.
- [84] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, *App. Phys. Lett.* **44** (1984), 651.
- [85] A. Reinholdt, M. Quinten, and U. Kreibig, *Neuartige Farbpigmente auf Nanopartikelbasis*, DPG-Frühjahrstagung (Regensburg), DPG-Verhandlungen, 2002.
- [86] J. Rudnick and E. A. Stern, *Second-harmonic radiation from metal surfaces*, *Phys. Rev. B* **4** (1971), no. 12, 4274–90.
- [87] A. K. Sarychev, V. A. Shubin, and V. M. Shalaev, *Anderson localization of surface plasmons and nonlinear optics of metal-dielectric composites*, *Phys. Rev. B* **60** (1999), no. 24, 16389–408.
- [88] A. K. Sarychev, V. A. Shubin, and V. M. Shalaev, *Percolation-enhanced nonlinear scattering from metal-dielectric composites*, *Phys. Rev. E* **59** (1999), no. 6, 7239–42.

- [89] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, and G. M. Eesley, *Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), no. 16, 1680.
- [90] V. M. Shalaev, *Nonlinear optics of random media*, 1 ed., Springer Tracts in Modern Physics, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- [91] V. M. Shalaev and A. K. Sarychev, *Nonlinear optics of random metal-dielectric films*, Phys. Rev. B **57** (1998), no. 20, 13265–88.
- [92] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.
- [93] Y. R. Shen, *Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation*, Nature **337** (1989), no. 6207, 519–25.
- [94] Y. R. Shen, *Nonlinear optical studies of surfaces*, App. Phys. A **59** (1994), no. 5, 541–3.
- [95] Y. R. Shen, *Surfaces probed by nonlinear optics*, Surface Science **299-300** (1994), no. 1-3, 551–62.
- [96] I. I. Smolyaninov, A. V. Zayatas, and C. C. Davis, *Near-field second harmonic generation from a rough metal surface*, Phys. Rev. B **56** (1997), no. 15, 9290–293.
- [97] H. E. Stanley, J. Phys. A **10** (1977), L211.
- [98] D. Stauffer, *Introduction to percolation theory*, Taylor and Francis, London and Philadelphia, 1985.
- [99] D. Steinmüller-Nethl, R. A. Hopfel, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and A. Wokaun, *Enhancement of second-harmonic generation in metal islands close to a conducting surface*, Appl. Phys. A **A57** (1993), no. 3, 261–5.
- [100] M. Stähelin, M. A. Bopp, G. Tarrach, A. J. Meixner, and I. Zschokke-Gränacher, *Temperature profile of fiber tips used in scanning near-field optical microscopy*, App. Phys. Lett. **68** (1996), 2603–605.
- [101] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, and A. Amstutz, *Supramolecular materials : Self-organized nanostructures*, Science **276** (1997), 385–9.
- [102] J. Tate and D. Schumacher, *Interferometric pump-probe study of intense field excitations of sapphire*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), no. 5, 053901/1–4.

- [103] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962), 404.
- [104] U. Tietze and Ch. Schenk, *Halbleiterschaltungstechnik*, 5 ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
- [105] J. M. Vigoureux, C. Girard, and F. Dpasse, *Nonlinear near field optics*, *J. mod. Opt.* **41** (1994), no. 1, 49–50.
- [106] G. von Plessen, *Ultraschnelle Prozesse in Edelmetallnanopartikeln*, Habilitationsschrift, Ludwig-Maximilians-Universität, 2000.
- [107] P. Winsemius, M. Guerrisi, and R. Rosei, *Splitting of the interband absorption edge in au: Temperature dependence*, *Phys. Rev. B.* **12** (1975), no. 10, 4570–2.
- [108] A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson, *Surface second-harmonic generation from metal island films and microlithographic structures*, *Phys. Rev. B* **24** (1981), no. 2, 849–56.
- [109] Y. Yagil, P. Gadenne, C. Julien, and G. Deutscher, *Optical properties of thin semicontinuous gold films over a wavelength range of 2.5 to 500 μ m*, *Phys. Rev. B* **46** (1992), no. 4, 2503–11.
- [110] Y. Yagil, M. Yosefin, D. J. Bergman, G. Deutscher, and P. Gadenne, *Scaling theory for the optical properties of semicontinuous metal films*, *Phys. Rev. B* **43** (1991), no. 13, 11342–52.
- [111] G. Yang and Y. R. Shen, *Spectral broadening of ultrashort pulses in a nonlinear medium*, *Opt. Lett.* **9** (1984), no. 11, 510–12.
- [112] A. V. Zayatas, T. Kalkbrenner, V. Sandoghdar, and J. Mlynek, *Second-harmonic generation from individual surface defects under local excitation*, *Phys. Rev. B* **61** (2000), no. 7, 4545–548.
- [113] Li Zhi Yuan, Gu Ben Yuan, and Yang Guo Zhen, *Strong localization of near-field second-harmonic generation for nonlinear mesoscopic surface structures*, *Phys. Rev. B* **59** (1999), no. 19, 12622–6.
- [114] X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim, and Y. R. Shen, *Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics*, *Phys. Rev. B* **59** (1999), no. 19, 12632–40.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. Dr. Jochen Feldmann* danke ich für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe. Hier bekam ich die Möglichkeit, in einem spannenden und anwendungsnahen Umfeld Forschung betreiben zu können. Die Freiheit hinsichtlich der Umsetzung von eigenen Ideen habe ich ebenso geschätzt, wie seine Bereitschaft zur offenen Diskussion. Die von ihm gegebenen Impulse brachten die Dinge meist ein entscheidendes Stück voran.
- *Prof. Dr. Vladimir Shalaev* danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit während seines Forschungsaufenthalts an diesem Lehrstuhl. Seine Begeisterungsfähigkeit und sein Enthusiasmus für die Wissenschaft wirkten sehr ansteckend.
- *Prof. Dr. Gero von Plessen* sei gedankt für die fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen. Von seinem Geschick hinsichtlich der Umsetzung wissenschaftlicher Ergebnisse in schriftlicher und mündlicher Form konnte ich einiges lernen.
- *Prof. Dr. Uli Lemmer* danke ich für die vielen interessanten wissenschaftlichen und darüber hinausgehenden Diskussionen, insbesondere für die Unterstützung bei der Untersuchung der Adsorption von Polyelektrolyten. Die Zusammenarbeit hat echt Spaß gemacht.
- *Prof. Dr. Patrice Gadenne* danke ich für die aus seiner Arbeitsgruppe erhaltenen Perkulationsfilme.
- *Dr. Hans U. Danzebrink* und *Dr. Thorsten Dziomba* von der physikalisch-technischen Bundesanstalt sei gedankt für ihre tollen Si-Spitzen und die Tips und Tricks in Sachen SNOM.
- *Prof. Dr. Mingyuan Gao* sei gedankt für die Einblicke in die “Suppen“ des Chemielabors und ihre magischen Fähigkeiten, sich selbst zu organisieren.

- *Prof. S. T. Cundiff* danke ich für die guten Tips in Sachen Erzeugung der zweiten Harmonischen. Insbesondere für die Einsicht, daß zum Einzelphotonenzählen niedrig repetierende Laser nicht sonderlich geeignet sind.
- Den “Altdoktoranden“ *Christoph Lingk* und *Jürgen Müller* danke ich für so manche Tips zur zeitaufgelösten Meßtechnik, aber auch für die interessanten Diskussionen über mehr als nur Wissenschaft. Insbesondere der gemeinsame Konferenzbesuch der CLEO 2001 wird mir in reger Erinnerung bleiben.
- *Dr. Thomas Klar* sei gedankt für die fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und das bereitwillige Korrekturlesen dieser Arbeit.
- *Stefan Niedermeier* und *Christian Holopirek*, unseren Meistern der Mechanik und Elektrotechnik, danke ich für die optimale Unterstützung beim Aufbau des SH-SNOMs.
- Gedankt sei “meinem“ besten Diplomanden *Stephan Malkmus* für die vielfältige Unterstützung insbesondere bei der Verwirklichung des SH-SNOMs. *Florian Schindler* danke ich für die Unterstützung bei der Herstellung von Perkolationsfilmen und für das Überlassen von einigen seiner tollen lithographierten Proben, die er mit Hilfe der freundlichen Unterstützung des *Lehrstuhls Kotthaus* herstellen konnte.
- *Dr. Corinne Thomas* und *Dr. Samuel Gresillon*, den französischen Postdocs, für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Nicht zu vergessen sind die vielen weiteren Personen des Lehrstuhls, die mich rat- und tatkräftig unterstützt haben. Für die vielen kleinen Tips und Hilfen in Sachen Software danke ich *Gunnar Raschke*. *Dr. Carsten Sönnichsen*, der mit mir zwei Jahre das Büro teilte, danke ich für die interessanten Diskussionen und die freundschaftliche Atmosphäre. Für die erstklassige Unterstützung in technischen Dingen danke ich *Anna Helfrich* und *Werner Stadler*. Für die Unterstützung bei den Widrigkeiten der Uni-Organisation sei den Sekretärinnen *Maria Kaldeway*, *Ingetraud Krella*, *Irmgard Beier* und *Gerlinde Adam* gedankt. *Eric Dulkeith* und *Josef Müller* danke ich für die interessanten wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Diskussionen. Für die vielen kleinen Unterstützungen, die nicht minder wichtig für das Gelingen einer Doktorarbeit sind, möchte ich mich bei *Thomas Franzl*, *Martin Reufer* und *Jana Crewett* bedanken. Nicht vergessen möchte ich, mich auch bei all den Ehemaligen des Lehrstuhls zu bedanken, die für das sehr gute Arbeitsklima am Lehrstuhl sorgten: *Dr. Andreas Timinger*, *Dr. Christian Kallinger*, *Dr. Nancy Hecker*, *Dr. Andreas Haugeneder*, *Dr. Martin Perner*, *Alexander Duch*, *Stefan Geier*, *Arpad Jakob*,

Olaf Holderer und Gerhard Wörle. Auch allen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Lehrstuhls sei an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft gedankt.

Zum Schluß möchte ich mich bei meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung bedanken, ohne die vieles nicht möglich gewesen wäre. Für die vielen wunderbaren Tage hier in München, aber auch das Verständnis und die Aufmunterung in schwierigen Zeiten, möchte ich mich bei meiner Ulrike bedanken. Nicht zuletzt bedanke ich mich bei unserer Tochter Tatjana, die als eine der ersten die Qualität dieser Arbeit zu schätzen wußte und diese bereits in der Vorabversion im wahrsten Sinne des Wortes verschlungen hat.

Lebenslauf

von

Michael Breit

verheiratet eine Tochter

14. Oktober 1967 geboren in Saarbrücken
- 1974 - 1978 Don-Bosco-Grundschule in Niederkirchen / Pfalz
- 1978 - 1984 Staatliche Realschule Neustadt a. d. Weinstraße, Realschulabschluß
- 1984 - 1987 Ausbildung zum Maschinenschlosser bei der BASF-AG- Ludwigshafen
Vorzeitiger Abschluß nach 3 Jahren: Gesellenbrief
- 1987 - 1990 Technisches Gymnasium Ludwigshafen/Rhein
Abschluß: Abitur
- 1990 - 1991 Zivildienst
- 1991 - 1992 Studium der Physik an der Universität Kaiserslautern
- 1992 - 1996 Fortsetzung des Physikstudiums an der Universität Heidelberg
Vordiplom: 26.01.1994
- 1996 - 1997 Diplomarbeit bei Boehringer Mannheim (Abteilung: New Technologies)
Titel der Arbeit: *Anwendung der Wavelettheorie in der digitalen Verarbeitung von Bildern der Optical Coherence Tomography (OCT)*.
Diplom: 09.10.1997
- 1997 - 1998 Wintersemester 97/98: Beendigung des Studiums für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Physik und Mathematik. Staatsexamen: Frühjahr 1998
- seit August 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Optoelektronik und Photonik von Prof. Dr. J. Feldmann an der Ludwigs Maximilians Universität München