



Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart

**Optische Eigenschaften und Dynamik von
photonisch gekoppelten Metall-Partikel-Plasmonen**

Thomas Zentgraf

Dissertation an der
Universität Stuttgart

April 2006

Optische Eigenschaften und Dynamik von photonisch gekoppelten Metall-Partikel-Plasmonen

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Thomas Zentgraf

aus Arnstadt

Hauptberichter:	Prof. Dr. H. Giessen
Mitberichter:	Prof. Dr. P. Michler
Tag der Einreichung:	27.04.2006
Tag der mündlichen Prüfung:	27.06.2006

4. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2006

Ich habe im folgenden mit dieser Arbeit einen Anfang zu machen versucht,
aber man darf bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nicht erwarten,
daß sich gleich experimentell greifbare Resultate ergeben.

Gustav Mie, 1912

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die resonante Kopplung zwischen plasmonischen und photonischen Anregungen in periodisch angeordneten Metallstrukturen mit Hilfe optisch-spektroskopischer Verfahren untersucht. Es werden speziell Gold-Nanopartikel und Nanodraht Strukturen in Kombination mit einem dielektrischen Schichtwellenleiter aus Indium-Zinn-Oxid bzw. Tantal-Dioxid betrachtet.

Die photonische Kopplung der periodisch angeordneten Partikel-Plasmon-Resonanzen führt, zusammen mit den Moden des Schichtwellenleiters, zur Ausbildung eines polaritonischen Zustandes. Zunächst wird der Einfluss einer periodisch strukturierten Einheitszelle untersucht. In dieser Supergittergeometrie ergibt sich, dass die Anregungseffizienzen der Moden durch den Strukturfaktor der Einheitszelle bestimmt sind. Eine anschauliche Beschreibung kann mit dem Modell der „Leere-Gitter-Näherung“ und der Fouriertransformation der Gitterstruktur erreicht werden.

Es zeigt sich, dass durch Veränderung des Strukturfaktors die Kopplung zwischen den Resonanzen gezielt verändert werden kann. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die photonische Bandstruktur des Polaritons zu beeinflussen, sowie die Bandaufspaltung verringern oder erhöhen zu können.

Im zweiten Teil der Arbeit wird mittels kohärenter zeitaufgelöster Spektroskopie der Einfluss der Kopplung zwischen Plasmonen und Wellenleitermoden auf die Phasenkohärenzzeit der kollektiven Elektronenoszillation in solchen Systemen untersucht. Auf Grundlage eines einfachen Modells wird die zeitliche Dynamik des entstehenden Polaritons beschrieben und durch Vergleich mit den experimentellen Daten die Dephasierungszeit des Polaritons bestimmt. Durch die Kopplung der Gold-Nanostrukturen kommt es zu einer veränderten photonischen Zustandsdichte des Gesamtsystems. Der strahlende Zerfall der Plasmonen, als einer der Hauptdämpfungsmechanismen, kann durch geeignete periodische Strukturierung gezielt verändert werden. Für bestimmte Perioden führt dies zu einer deutlich verlängerten Phasenkohärenzzeit.

Abstract

In the present work, the resonant coupling between plasmonic and photonic excitations in periodically arranged metal structures is observed by optical techniques. Special gold nanoparticle and nanowire structures are investigated in combination with a dielectric slab waveguide.

The optical coupling of the plasmon resonances in the periodically arranged particles with the optical modes of the slab waveguide leads to the formation of a polaritonic eigenstate. First of all, the influence of a periodically structured unit cell is investigated. In this superlattice geometry, the excitation efficiencies of the modes are given by the structure factor of the lattice unit cell. An illustrative description can be obtained with an empty-lattice-approximation and the Fourier transform of the lattice structure.

It is shown that the coupling between the resonances can be systematically modified by changing the structure factor of the lattice unit cell. Therefore, it is also possible to modify the photonic band structure of the arising polariton as well as the size of the polaritonic band splitting.

In the second part of this work, the influence of the coupling between the localized plasmons and the waveguide modes on the dephasing time of the collective electron oscillation in such systems is investigated by coherent time-resolved optical spectroscopy. On the basis of a simple theoretical model, the temporal dynamics of the arising polariton is described and the dephasing time of the polariton can be obtained by comparison with the data of a nonlinear optical experiment. Due to the coupling of the gold nanostructures, the photonic density of states for the complete system is changed. The radiative decay of the plasmons, one of the main damping mechanisms, can be modified by choosing an appropriate periodic lattice structure. For certain periods, this leads to a clearly prolonged dephasing time of the coupled system.

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

Originalveröffentlichungen

- **Optical properties of planar metallo-dielectric photonic crystals**
A. Christ, S. Linden, T. Zentgraf, K. Schubert, D. Nau, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, J. Kuhl, F. Schindler, A.W. Holleitner, J. Stehr, J. Crewett, J. Lupton, T. Klar, U. Scherf, J. Feldmann, C. Dahmen, G. von Plessen, and H. Giessen
in: Photonic Crystals (ed. by H. Föll, Wiley, 2004).
- **Tailoring Ultrafast Dephasing of Quasiparticles in Metallic Photonic Crystals**
T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, and H. Giessen
Phys. Rev. Lett. **93**, 243901 (2004).
- **Ultrafast Particle Plasmon Dynamics in Metallic Photonic Crystal Slabs**
T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
in: Max-Planck-Institute for Solid State Physics - Annual Report 2004, Stuttgart.
- **Periodic defects in metallo-dielectric photonic crystal superlattices**
T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
in: Max-Planck-Institute for Solid State Physics - Annual Report 2005, Stuttgart.
- **Metallodielectric photonic crystal superlattices: Influence of periodic defects on transmission properties**
T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, D. Nau, and H. Giessen
Phys. Rev. B **73**, 115400 (2006).

Beiträge zu internationalen Konferenzen

- **Ultrafast polariton beating in metallic photonic crystal slabs**
T. Zentgraf, J. Kuhl, and H. Giessen
CLEO/IQEC and PhAST Technical Digest on CDROM (The Optical Society of America, Washington, DC, 2004), Talk JWB3.
- **Optical properties of planar metallo-dielectric photonic crystal superlattices**
A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, and H. Giessen
CLEO/IQEC and PhAST Technical Digest on CDROM (The Optical Society of America, Washington, DC, 2005), Talk QMK4.
- **Ultrafast Particle Plasmon Dynamics of Waveguide-Plasmon Polaritons**
T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
PECS-VI 2005, Aghia Pelaghia (Greece).
- **One-dimensional metallo-dielectric photonic crystal superlattices**
A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, and H. Giessen
Surface Plasmon Photonics 2, 2005, Graz (Austria).

Weitere Veröffentlichungen und Konferenzen:

- **Optical properties of planar metallic photonic crystal structures: Experiment and theory**
A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
Phys. Rev. B **70**, 125113 (2004).
- **Waveguide-plasmon polaritons in photonic crystal slabs with metal nanowires**
S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, and H. Giessen
phys. stat. sol. (c) **2**, 795 (2005).
- **Optical properties of planar metallo-dielectric photonic crystal superlattices**
A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
CLEO/QELS and PhAST Technical Digest on CDROM (The Optical Society of America, Washington, DC, 2005), Talk QMK4.
- **Optical switching in metallic photonic crystal slabs with photoaddressable polymers**

D. Nau, R.P. Bertram, K. Buse, T. Zentgraf, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
 Appl. Phys. B **82**, 543 (2006).

- **Resonances of split-ring resonator metamaterials in the near infrared**
 C. Rockstuhl, T. Zentgraf, H. Guo, N. Liu, C. Etrich, I. Loa, K. Syassen, J. Kuhl, F. Lederer, H. Giessen
 Appl. Phys. B (2006), in press.
- **Controlling the electromagnetic interaction between a localized magnetic mode and an extended surface plasmon resonance at optical frequencies**
 A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
submitted to: Phys. Rev. B
- **Interaction between localized and delocalized surface plasmon polariton modes in a metallic photonic crystal**
 A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen
 8th International Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS-8), 2006, Münster (Germany).
- **Metallic Photonic Crystals: Superlattices and Disorder Effects**
 H. Giessen, D. Nau, A. Christ, A. Schönhardt, T. Zentgraf, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and J. Kuhl
 8th International Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS-8), 2006, Münster (Germany).
- **Magnetic and Electronic Resonances for Different Metamaterial Resonator Geometries**
 T. Zentgraf, C. Rockstuhl, H. Guo, C. Etrich, I. Loa, K. Syassen, J. Kuhl, F. Lederer, and H. Giessen
 CLEO/QELS and PhAST Technical Digest on CDROM (The Optical Society of America, Washington, DC, 2006), Talk QThN3.
- **Radiative and Nonradiative Decay of Near-Infrared Excitations in Split-ring Resonator Metamaterials**
 H. Giessen, T. Zentgraf, C. Rockstuhl, C. Etrich, H. Guo, N. Liu, T. Meyrath, H. Schweizer, S. Kaiser, J. Kuhl, and F. Lederer
 Photonic Metamaterials: From Random to Periodic, OSA Topical Meeting (The Optical Society of America, Washington, DC, 2006), Talk ThA3.

- **Disorder issues in metallic photonic crystals**
D. Nau, A. Schönhardt, T. Zentgraf, J. Kuhl, and H. Giessen
phys. stat. sol. (b) (2006), in press.
- **Interaction between localized and delocalized surface plasmon polari-
ton modes in a metallic photonic crystal**
A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, O. J. F. Martin,
and H. Giessen
phys. stat. sol. (b) (2006), in press.
- **On Magnetic Field Coupling to Conducting Nanostructures**
T. P. Meyrath, T. Zentgraf, and H. Giessen
submitted to: Opt. Lett.
- **Radiative and Nonradiative Decay of Near-Infrared Excitations in
Split-ring Resonator Metamaterials**
H. Giessen, T. Zentgraf, C. Rockstuhl, C. Etrich, H. Guo, N. Liu, T. Meyrath,
H. Schweizer, S. Kaiser, J. Kuhl, and F. Lederer
EOS Topical Meeting on Molecular Plasmonic Devices, 2006, Engelberg (Swit-
zerland).
- **Controlling the interaction between localized and delocalized surface
plasmon modes**
A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, O. J. F. Martin,
and H. Giessen
EOS Topical Meeting on Molecular Plasmonic Devices, 2006, Engelberg (Swit-
zerland).

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
Veröffentlichungen	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Dielektrische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln	8
2.2 Nahfeldverstärkung	11
2.3 Spektrale Linienbreite und Plasmon-Relaxation	14
3 Metallische Photonische Kristalle	21
3.1 Wellenleiter-Partikel-Plasmon-Polaritonen	21
3.1.1 Kopplung zwischen verschiedenen Resonanzen	22
3.1.2 Dispersionsrelation des Polaritons	25
3.2 Herstellung der metallischen Photonischen Kristalle	27
3.2.1 Anforderungen an die Strukturen	27
3.2.2 Technologie	28
3.3 Qualität der hergestellten Proben	30
3.4 Spektrale Charakterisierung	31
4 Supergitterstrukturen in metallischen Photonischen Kristallen	33
4.1 1D metall-dielektrische Supergitterstrukturen	34
4.2 Experimentelle und theoretische Ergebnisse	35

4.2.1	Einfluss der Superzellen-Struktur	36
4.2.2	Einfluss der Superperiode	41
4.2.3	Nichtperiodische Subzellen	44
4.3	Photonische Bandlücken in Supergittern	48
4.3.1	Periodisch strukturierte Superzellen	49
4.3.2	Superzellen mit periodischen Defekten	54
4.3.3	Aufspaltung in TM Polarisation	55
5	Ultrakurzzeitspektroskopie an Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen	59
5.1	Kohärente Dynamik von Partikel-Plasmonen	60
5.1.1	Methoden zur Bestimmung der Relaxationszeit	60
5.1.2	2D metallische Photonische Kristalle	63
5.2	Femtosekunden-Lasersystem	66
5.3	Autokorrelationsaufbau	67
5.4	Laserpuls-Charakterisierung	69
6	Simulation der nichtlinearen optischen Effekte	73
6.1	Partikel-Plasmonen als harmonischer Oszillator	74
6.1.1	Beschreibung der Polarisation in metallischen Nanopartikeln	74
6.1.2	Nichtlineare Effekte und Erzeugung höherer Harmonischer	77
6.2	Autokorrelationsfunktion an metallischen Nanopartikeln	78
6.3	Erweiterungen des Modells für das Wellenleiter-Plasmon-Polariton	80
6.4	Einfluss der inhomogenen Linienbreite	83
7	Kohärente zeitliche Dynamik: Experimentelle Ergebnisse	87
7.1	SHG-optimierte Gold-Nanopartikel Proben	88
7.2	Autokorrelationsmessungen	90
7.3	Spektral aufgelöste Autokorrelationsfunktion	95
7.4	Einfluss der Kopplung auf die photonische Zustandsdichte	98

8 Zusammenfassung und Ausblick	103
Literaturverzeichnis	109
Lebenslauf	121
Danksagung	123

Kapitel 1

Einleitung

Die erste Verwendung von metallischen Nanopartikeln reicht bis in die Antike zurück. Frühzeitig erkannte man, dass durch Beimischung von Edelmetallstäuben bei der Glasherstellung intensive Farberscheinungen auftraten [1]. Vor allem zur Färbung von Kirchenfenstern wurde dies auf eindrucksvolle Weise ausgenutzt und kann heute noch bewundert werden. Anfang des letzten Jahrhunderts beschäftigte man sich dann intensiver mit den Farberscheinungen durch kleinere Metall-Partikel. Aufbauend auf den Experimenten von Kirchner und Zsigmondy, die eine rötlich-bläuliche Färbung von Goldlösungen beobachteten [2], konnte 1908 Gustav Mie eine Erklärung für diese Erscheinungen finden [3]. Als Ursache machte er eine resonante Polarisierbarkeit der Partikel verantwortlich, die mit einer kollektiven Schwingung der Leitungsbandelektronen zusammenhängt [4].

In den letzten Jahren sind diese Mie-Resonanzen wieder in den Blickpunkt der aktuellen Forschung gerückt. Durch die extrem gute Polarisierbarkeit lassen sich auf einfache Weise sehr hohe elektrische Feldverstärkungen an der Oberfläche der Partikel erreichen. Diese Feldverstärkungen wurden vor allem bei der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS) zur Detektion einzelner Moleküle ausgenutzt [5] und eröffnen damit neue Möglichkeiten zur Analyse in der Biologie und der Chemie. Aber auch von einem fundamentalen Standpunkt aus gesehen, ist die Möglichkeit, nichtlineare optische Eigenschaften zu verstärken, von grundsätzlichem Interesse [6, 7].

Aber auch die linear-optischen Eigenschaften von kleinen Metallpartikeln scheinen neue Anwendungen im Bereich der Nanooptik zu ermöglichen [8]. Dies lässt sich vor allem darauf zurückführen, dass die bekannten Eigenschaften von gewöhnlichen Festkörpern durch eine künstliche Strukturierung auf einer Nanometerskala stark verändert werden können. Mit dem Einzug der Nanostrukturtechnik unter Verwendung der Elektronenstrahl-Lithographie wurde es möglich, gezielt nanoskopische Strukturen

herzustellen. So konnten z.B. erstmals optische Antennen mit speziell geformten Goldstrukturen realisiert werden [9]. Zudem bietet sich nun die Möglichkeit, einzelne Nanopartikel gezielt auf einer Oberfläche anzuordnen und damit die Wechselwirkung untereinander zu verändern [10]. Neben den häufig verwendeten lithographischen Verfahren, bei denen versucht wird, immer kleiner zu strukturieren (Top-Down Verfahren), scheinen selbstorganisierende Strukturbildungsprozesse (Bottom-Up Verfahren) zusätzliche Möglichkeiten zu bieten, räumliche Strukturen großflächig herzustellen.

Außer der Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen gezielt verändern zu können, kann zusätzlich die Wechselwirkung zwischen dem externen Strahlungsfeld und den periodisch angeordneten Strukturen zu einer Modifikation der optischen Eigenschaften führen. Ein besonderes Interesse an periodisch strukturierten optischen Materialien wurde Ende des letzten Jahrhunderts von Yablonovitch [11] und John [12] geweckt. Durch ihre Vorschläge, die photonischen Bänder in Analogie zur elektronischen Struktur in einem dreidimensionalen Festkörper zu verändern, begründeten sie das Gebiet der Photonischen Kristalle. Sie konnten zeigen, dass durch eine periodische Strukturierung auf einer Längenskala vergleichbar mit der Wellenlänge von Licht, die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie künstlich kontrolliert werden kann. Vor allem die Möglichkeit zur Erzeugung einer dreidimensionalen photonischen Bandlücke, in der keine Zustände für Licht in der Struktur möglich sind, eröffnete neue Wege, die Lichtausbreitung gezielt zu beeinflussen [13].

Obwohl vollständige photonische Bandlücken nur in drei-dimensional (3D) strukturierten Materialien erreicht werden können, wurden hauptsächlich zwei-dimensionale (2D) Photonische Kristalle intensiv untersucht. Die Ursache ist die einfachere planare Herstellungstechnologie, die direkt von der Halbleiterstrukturierung übernommen werden konnte. Allgemein basieren die meisten 2D Strukturen auf einem Wellenleiter-Design, um so eine Ausbreitung des Lichts in die dritte Dimension zu verhindern. Viele interessante Effekte, wie z.B. die Vakuum Rabi-Aufspaltung an einzelnen Quantenpunkten [14] oder Nanoresonatoren mit sehr großen Gütefaktoren [15], konnten bisher gezeigt werden. Neben periodischen Strukturen mit nur einer Periode wurden inzwischen auch komplexere Geometrien untersucht. Vor allem die Supergitterstrukturen rückten in das Interesse der Forschung. Viele interessante Effekte, sowohl grundlagen- als auch anwendungsorientiert, konnten demonstriert werden [16–20]. Ein wichtiges Beispiel sind optische Wellenleiter, die aus gekoppelten Resonatoren (CROWs, engl. Coupled-Resonator Optical Waveguides) bestehen und die Resonatoren mit extrem hoher Güte ermöglichen [21, 22].

Durch Kombination eines dielektrischen Schichtwellenleiters mit periodisch angeordneten Gold-Nanopartikeln auf der Oberfläche erhält man einen metallischen Photoni-

sehen Kristall. In einer solchen Struktur gelang es Linden *et al.*, die Wechselwirkung der einzelnen Partikel untereinander deutlich zu verstärken [23]. Christ *et al.* konnten zeigen, dass diese starke Wechselwirkung zur Ausbildung eines neuen Quasiteilchens führt [24]. Inzwischen gibt es sogar Bemühungen, mit diesen stark gekoppelten Partikeln erste Anwendungen im Bereich optischer Schalter zu realisieren [25]. Eine weitere überraschende Eigenschaft in solchen periodischen Metallstrukturen zeigte sich bei der Untersuchung der Bandstruktur. Durch die starke Kopplung zwischen den Plasmonen und der optischen Wellenleitermode des darunter liegenden Schichtwellenleiters, ist es möglich, eine photonische Bandlücke für beide Polarisationsrichtungen zu erzeugen [24].

Im Gebiet der metallischen Photonischen Kristalle wurden bisher jedoch nur Systeme mit einfachen Einheitszellen des Gitters untersucht [23, 26]. Die Frage nach der Kopplung der Partikel-Plasmonen über den Wellenleiter bei einer komplizierteren Strukturierung blieb dabei unbeantwortet. In der Halbleitertechnik schon lange eingesetzt [27], könnten Supergitterstrukturen auch in metallischen Photonischen Kristallen neue Anwendungen ermöglichen. Vor allem periodisch strukturierte Einheitszellen sollten zu einer deutlichen Veränderung der Bandstruktur führen. Andererseits sind Supergittereffekte nicht immer erwünscht. Beim Zusammensetzen kleinerer Schreibfelder bei der Elektronenstrahl-Lithographie kann es durch Fehler bei der Positionierung zu einem periodischen Versatz kommen, der ungewollt zu einer Supergitterstruktur führt. Eine genaue Kenntnis der dabei zu erwartenden Änderungen in den optischen Eigenschaften der Strukturen kann helfen, Herstellungsfehler besser zu erkennen.

Durch die sehr gute Ankopplung der Lichtmoden an die Partikel-Plasmon-Resonanzen sollten die metallischen Photonischen Kristalle zudem ein geeignetes Modellsystem zur Untersuchung weiterer grundlegender Eigenschaften darstellen. Bereits Yablonovitch sagte eine Verringerung des strahlenden Zerfalls eines Zwei-Niveausystems voraus, das in einen Photonischen Kristall eingebettet ist [11]. Das Partikel-Plasmon als ein einfaches Zwei-Niveausystem sollte sich für einen solchen Nachweis besonders gut eignen, da sein Hauptzerfallskanal der strahlende Zerfall ist [28]. Durch eine periodische Anordnung der einzelnen Partikel sollte es möglich sein, die Ankopplung des Lichtfeldes an die Plasmon-Resonanzen gezielt zu beeinflussen. Die Folge wäre gleichzeitig eine Änderung des strahlenden Zerfalls und damit eine veränderte Lebenszeit der kollektiven Elektronenschwingung. Vor allem für optische Anwendungen könnte die Lebenszeit der Plasmonen eine wichtige Rolle spielen. Für schnelle optische Schalter wären kurze Lebenszeiten wünschenswert, damit Schaltvorgänge ohne Zeitverzögerung ausgeführt werden können. Andererseits sind die auftretenden Feldüberhöhungen an der Oberfläche der Partikel ebenfalls von der kohärenten Lebenszeit abhängig. Da die Stärke der Feldüberhöhungen proportional

zur Dephasierungszeit T_2 und zur Anregungsstärke sind, wären hier möglichst lange T_2 -Zeiten und hohe Oszillatorstärken angebracht, um nichtlinear-optische Effekte zu verstärken. Eine gezielte Beeinflussung der kohärenten Lebenszeit von Plasmonen würde hier viele Vorteile für entsprechende Anwendungen in der Nanophotonik mit sich bringen.

Zum Verständnis der grundlegenden Eigenschaften von kleinen Metallpartikeln werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit die optischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln näher erläutert. Hierbei stehen die lokalen Feldüberhöhungen sowie die möglichen Dämpfungsmechanismen der Plasmonen im Vordergrund.

Durch die periodische Anordnung der Gold-Nanopartikel auf einem optischen Wellenleiter kommt es durch die starke Kopplung zur Ausbildung von Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen. Die Eigenschaften dieser Polaritonen in einer metallischen Photonischen Kristallschicht werden im 3. Kapitel erläutert. Außerdem wird kurz auf die Herstellung und spektrale Charakterisierung der Proben eingegangen.

Im 4. Kapitel werden die unstrukturierten Einheitszellen bei der periodischen Anordnung der Metallpartikel durch Supergitterstrukturen ersetzt. Die optischen Eigenschaften der metallischen Photonischen Kristalle werden für verschiedene Supergittergeometrien untersucht und der Einfluss einer periodisch strukturierten Einheitszelle erläutert. Es wird sich zeigen, dass durch eine geeignete Strukturierung der Einheitszelle die photonische Bandstruktur gezielt beeinflusst werden kann und sogar eine Veränderung der photonischen Bandlücke möglich ist.

Zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften der Partikel-Plasmonen bei Kopplung mit der optischen Wellenleitermode werden im 5. Kapitel einige Verfahren vorgestellt, mit denen die Zerfallszeit der kohärenten Elektronenbewegung in den Partikeln untersucht werden kann. Für die Messung der Zerfallszeiten in der Zeitdomäne werden sehr kurze Laserpulse benötigt, so dass kurz auf die Realisierung und Charakterisierung kurzer Pulse mit einem Lasersystem eingegangen wird. Die zur Charakterisierung verwendete Technik der nichtlinearen Autokorrelation wird dabei im Mittelpunkt stehen, da sie gleichzeitig für die Messung der Zerfallszeiten genutzt werden wird.

In Kapitel 6 wird nochmals auf die Autokorrelationstechnik eingegangen und ein einfaches Modell zur Beschreibung der nichtlinearen Effekte vorgestellt. Das erhaltene Modell wird später dazu verwendet werden, um aus den experimentellen Daten eine Aussage über die Zerfallszeiten der Plasmonen bei Kopplung an die Wellenleitermode abzuleiten.

Die experimentellen Ergebnisse zur zeitlichen Dynamik werden schließlich in Kapitel 7 vorgestellt. An Hand der Autokorrelation der Laserpulse in den metallischen

Photonischen Kristallschichten lässt sich in der Zeitdomäne eine untere Grenze für die kohärente Lebenszeit der Elektronenschwingung angeben. Mit Veränderung der Periode der einzelnen Partikel kann die Kopplung zwischen den Plasmonen und der Wellenleitermode gezielt beeinflusst werden. Durch Vergleich mit der Theorie wird für die verschiedenen Perioden eine Zerfallszeit bestimmt. Es wird sich zeigen, dass die kohärente Lebenszeit der Plasmonen bei Kopplung an die Wellenleitermode deutlich verlängert werden kann. Die Änderung der Zerfallszeit kann dabei auf eine modifizierte photonische Zustandsdichte für die Vakuumlichtmoden in der Struktur zurückgeführt werden.

Das letzte Kapitel fasst die wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammen und gibt einen kurzen Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen

Metallische Nanopartikel aus Edelmetallen wie Gold und Silber können im sichtbaren Spektralbereich deutliche Resonanzen zeigen, die von einer kollektiven Bewegung der Leitungsbandelektronen hervorgerufen werden. Diese kollektiven Schwingungen können Oberflächenplasmonen in den einzelnen Partikeln zugeordnet werden. Sie werden deshalb auch lokalisierte Oberflächenplasmonen (engl. localized Surface Plasmons) oder Partikel-Plasmonen genannt.

Die optischen Eigenschaften dieser Resonanzen werden dabei von der dielektrischen Funktion des Metalls, der Partikelgröße und -form, sowie dem umgebenden Medium bestimmt. Eine genaue Kenntnis dieser Eigenschaften ist deshalb von fundamentaler Bedeutung, wenn komplexere optische Phänomene, wie z.B. die Kopplung zwischen einzelnen Partikel-Plasmonen oder die spektrale Breite der Resonanzen untersucht werden soll.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird beispielhaft der Einfluss der dielektrischen Funktion von Gold auf die Partikel-Plasmon Resonanz diskutiert und die Ursache dieser Resonanz aufgezeigt. Mit Hilfe der Mie-Theorie wird die resonante Ankopplung des Lichtfeldes an sphärische Partikel beschrieben sowie für komplexere Strukturen ein numerisches Verfahren vorgestellt.

Im zweiten Teil wird auf die Nahfelder von kleinen Metallpartikeln eingegangen. Durch starke Feldüberhöhungen an der Oberfläche sind sie ideale Kandidaten für nicht-lineare Effekte, wie z.B. oberflächenverstärkte Raman-Streuung. Zudem können die starken Felder zu Sekundäreffekten bei den nichtlinearen Messungen der Plasmonlebensdauer führen.

Der letzte Teil des Kapitels behandelt die elektronischen Einflüsse auf die spektrale Linienform und -breite der Resonanzen. Hier spielen die intrinsischen und extrinsi-

schen Dämpfungsprozesse der kollektiven Elektronenschwingung eine wichtige Rolle. Die homogene Linienbreite bietet dabei einen Zugang zur Phasenrelaxationszeit der Plasmonen. Die dazu beitragenden Prozesse werden über Energie- und Phasenrelaxationsprozesse beschrieben.

Durch Mittelung der optischen Eigenschaften über mehrere Partikel kann es zusätzlich zu einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinie kommen. Dieser Effekt wird durch unterschiedliche Partikelgrößen hervorgerufen und tritt bei allen Experimenten auf, die ein Ensemble von Partikeln zur Charakterisierung benutzen.

2.1 Dielektrische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln

Edelmetalle wie Gold und Silber besitzen eine große elektrische und thermische Leitfähigkeit, die durch die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit der quasi freien Elektronen im Leitungsband zustande kommt. Viele der dielektrischen Eigenschaften der Edelmetalle können deshalb in guter Näherung mit den Eigenschaften eines freien Elektronengases (Drude-Lorentz-Sommerfeld Modell) beschrieben werden [29]. Für die Permittivität $\epsilon(\omega)$ der Metalle erhält man

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{DS}(\omega), \quad (2.1)$$

wobei χ_{DS} die Intrabandsuszeptibilität des freien Elektronengases ist. In diesem einfachen Modell wird die Antwort der Elektronen mit der Masse m_e und der Ladung e mit der Bewegungsgleichung von freien Ladungen in einem äußeren elektrischen Feld $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ beschrieben:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.2)$$

Die dabei auftretende phänomenologische Dämpfungskonstante Γ ist durch den Kehrwert der mittleren Stoßzeit τ zwischen den Elektronen gegeben. In Wirklichkeit sind die Elektronen jedoch nur quasi-frei, da sie teilweise an die Rumpfelektronen der abgeschlossenen Schalen koppeln. Dies führt zu einer Änderung bei der Bewegung der Elektronen, die durch eine effektive Masse m_{eff} berücksichtigt werden kann. Unter Verwendung von Gl. 2.2 und der Bestimmungsgleichung für die Materialpolarisation [30]

$$\mathbf{P} = en_v \mathbf{r} = \epsilon_0 \chi_{DS} \mathbf{E} \quad (2.3)$$

mit der Elektronendichte n_v erhält man für die Suszeptibilität im Drude-Lorentz-Sommerfeld Modell

$$\chi_{DS}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad \text{mit} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{n_v e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}}. \quad (2.4)$$

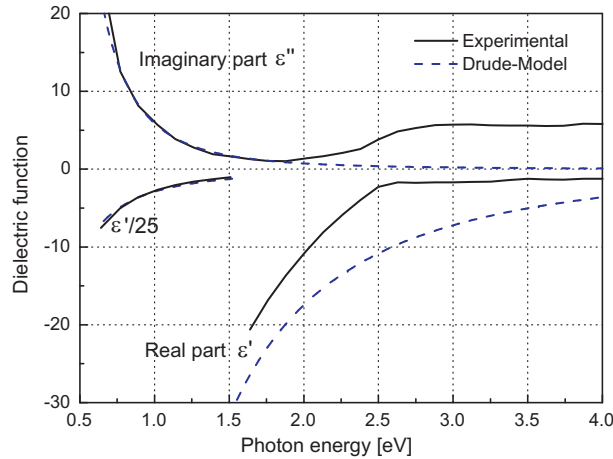


Abbildung 2.1: Vergleich des Drude-Lorentz-Sommerfeld Modells mit den von Johnson und Christy experimentell bestimmten Werten für die dielektrische Funktion von Gold [31].

Um die Güte dieses einfachen Modells zu überprüfen, wurde die Permittivität für Gold berechnet. Die beste Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten von Johnson und Christy [31] wurde für eine Dämpfung $\hbar\Gamma = 0.08$ eV und eine Plasmafrequenz $\hbar\omega_p = 8.6$ eV erzielt (Abb. 2.1).

Das Drude-Lorentz-Sommerfeld Modell liefert bis zu einer Photonenenergie von ca. 2 eV eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten aus Ref. [31]. Bei höheren Energien treten jedoch starke Abweichungen auf. Diese können unter anderem auf die einsetzende Interbandabsorption zwischen dem $5d$ und dem $6sp$ Band für Energien oberhalb von 2.48 eV zurückgeführt werden [32]. Dies bedeutet, dass Gl. 2.1 um eine Interbandsuszeptibilität $\chi_{IB}(\omega)$ erweitert werden müsste. Die Interbandübergänge bei Gold führen im sichtbaren Spektralbereich zu einer stark ansteigenden Absorption und damit verbunden zu einer starken Dämpfung möglicher Plasmon-Resonanzen oberhalb von 2 eV.

Aus der dielektrischen Funktion des Metalls und den Maxwell-Gleichungen lassen sich nun die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel bestimmen. Jedoch gibt es aufgrund der Komplexität des Problems nur für sphärische Partikel eine analytische Lösung. Gustav Mie konnte 1908 als erster einen analytischen Ausdruck für die Lichtstreuung und die Extinktion von kleinen sphärischen Metallpartikel angeben [3]:

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(a_n + b_n), \quad (2.5)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnen σ_{sca} und σ_{ext} den Streuquerschnitt bzw. die Extinktion eines Metallpartikels für eine einfallende Welle mit dem Wellenvektor \mathbf{k} . In der Mie-Theorie wird das elektromagnetische Feld in Teilwellen (sphärische Multipole) zerlegt und das gestreute Feld als Superposition dieser Moden mit den Wichtungsfaktoren a_n und b_n beschrieben. Der Index n ist dabei mit der Ordnung des entsprechenden Multipols verknüpft. Für kleine Partikel können bereits für $n = 1$ (Dipolnäherung) gute Ergebnisse erzielt werden.

Mie fand, dass in Abhängigkeit der Größe der Partikel, Resonanzen in der Streuung und der Absorption auftreten können. In einem mikroskopisch Bild der Atome korrespondieren diese Resonanzen mit der kollektiven Schwingung der Leitungsbandelektronen in den Metallpartikeln, so dass sie deshalb auch Mie-Plasmonen genannt werden. Der entscheidende Unterschied dieser Mie- oder Partikel-Plasmonen zu reinen Volumen- oder Oberflächenplasmonen besteht nun darin, dass diese Art der Plasmonen direkt an das Lichtfeld der Umgebung ankoppeln kann. Im Gegensatz zu Oberflächenplasmonen ist keine Impulsanpassung der Photonen nötig.

Einen intuitiveren Zugang zu diesen Resonanzen erhält man auch, wenn man die Lösung der Laplace-Gleichung für das innere elektrische Feld einer Kugel betrachtet [33]. Die Schwächung des Feldes E_i innerhalb der Kugel ergibt sich zu

$$E_i = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0, \quad (2.7)$$

wobei ϵ_m die Permittivität des umgebenden Mediums ist. In diesem quasi-statischen Regime erhält man für E_i eine Resonanz, wenn $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ ein Minimum zeigt. Für eine metallische Kugel in Luft muss also ϵ gegen -2 gehen, damit man ein starkes Feld im Partikel erhält.

Mit der Mie-Theorie lässt sich eine exakte Lösung des Streuquerschnittes und der Absorption von sphärischen Partikeln angeben, bei allen anderen Geometrien muss jedoch auf andere Verfahren zurückgegriffen werden. So kann das Streuproblem, z.B. für elliptisch geformte Partikel, in einer elektrostatischen Näherung bestimmt werden [34, 35]. Für kompliziertere Probleme finden jedoch meist numerische Methoden zum direkten Lösen der Maxwell-Gleichungen Anwendung.

Im folgenden soll eine dieser Methoden kurz vorgestellt werden, da sie in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen ist. Es handelt sich um die so genannte Streumatrix-Methode (engl. scattering matrix method). Sie wurde für die theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften von Photonischen Kristallen entwickelt [36, 37] und konnte erfolgreich auf metallische Systeme erweitert werden [38]. Da mit ihr jedoch nur periodische Strukturen berechnet werden können, ist der Anwendungskreis auf eine räumlich periodische Anordnung von Metallpartikeln beschränkt.

Bei dieser Methode wird das einfallende Lichtfeld mit der Frequenz ω und dem Wellenvektor

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = k_0(\sin\vartheta\cos\phi, \sin\vartheta\sin\phi, \cos\vartheta), \quad (2.8)$$

wobei ϑ und ϕ den polaren bzw. azimutalen Einfallswinkel bezeichnen, als eine ebene Welle weit entfernt von der Struktur angenommen. In einer 1D periodischen Struktur mit der Periodizität d_x in x -Richtung und einer Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle in z , koppelt nun die einfallende Welle mit allen Bragg-Ordnungen der auslaufenden Wellen. Die reflektierte 0. Ordnung ($g = 0$), sowie die höheren gebeugten und evaneszenten Ordnungen ($g = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm G$) zurück ins Vakuum sind dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_g^{out,vac} &= (k_{g,x}, k_y, -k_{g,z}^{vac}) \\ &= \left(k_x + \frac{2\pi g}{d_x}, k_y, -\sqrt{k_0^2 - \left(k_x + \frac{2\pi g}{d_x}\right)^2 - k_y^2} \right). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Für die transmittierten Bragg-Ordnungen in das Substrat der Struktur folgt analog

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_g^{out,sub} &= (k_{g,x}, k_y, k_{g,z}^{sub}) \\ &= \left(k_x + \frac{2\pi g}{d_x}, k_y, \sqrt{\frac{k_0^2}{\epsilon_{sub}} - \left(k_x + \frac{2\pi g}{d_x}\right)^2 - k_y^2} \right), \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei ϵ_{sub} die Permittivität des Substrates bezeichnet.

Unter Verwendung der kompletten Streumatrix \mathbb{S} des Systems lassen sich so die Amplituden aller auslaufenden Wellen berechnen. Im Grenzfall $G \rightarrow \infty$ repräsentiert die \mathbb{S} -Matrix asymptotisch die exakte Lösung der Maxwell-Gleichungen für das System. Praktisch wird man die Streumatrix bei einer bestimmten Anzahl von Bragg-Ordnungen abschneiden.

Die Streumatrix-Methode erlaubt es, die frequenzabhängige Reflektion und Transmission, sowie die Beugungs- und Absorptionskoeffizienten zu berechnen. Außerdem erhält man Zugang zu der Feldverteilung des elektromagnetischen Feldes innerhalb der Struktur. Für die Berechnung sind nur die geometrischen Parameter und die frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen aller verwendeten Materialien erforderlich. Einen ausführlichen Überblick über diese Methode findet man in [38].

2.2 Nahfeldverstärkung

Für viele optische Eigenschaften ist es ausreichend, die gestreuten Fernfelder der Nanopartikel zu betrachten. Das optische Feld kann dabei in guter Näherung als eine

transversale elektromagnetische Welle angenommen werden. Im Gegensatz dazu wird sich das elektrische Feld in der Nähe einer Metalloberfläche anders verhalten müssen, da aufgrund der freien Elektronen im Metall die Feldlinien senkrecht zur Oberfläche verlaufen. Die Verteilung des Feldes in der direkten Umgebung eines Metallpartikels sollte also ein komplett andere Form annehmen als im Fernfeld.

Im Folgenden sollen die Nahfeldeigenschaften der Einfachheit wegen kurz an einer metallischen Sphäre vorgestellt werden. Im Allgemeinen wird die exakte Feldverteilung von der genauen Geometrie und der verwendeten Wellenlänge abhängen. Die prinzipiellen Aussagen, die im Folgenden getroffen werden, sind jedoch allgemein gültig und treten auch bei komplizierteren Strukturen auf.

Bei der Beleuchtung eines kleinen Metallpartikels mit einer Lichtwelle werden sich innerhalb und außerhalb des Partikels Depolarisationsfelder aufbauen, die zu einer Verstärkung oder Abschwächung des einfallendes Feldes führen können [39]. Durch die quasi-freien Elektronen im Metall können diese Depolarisationsfelder gerade bei Resonanzfrequenzen sehr groß werden. Das dabei entstehende lokale Feld E_i ergibt sich durch Lösen der Laplace-Gleichung (siehe Abschnitt 2.1). Der Ausdruck vor dem einfallenden äußeren Feld E_0 aus Gleichung 2.7

$$f = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.11)$$

wird deshalb auch als lokaler Feldverstärkungsfaktor f bezeichnet. Mit ihm lässt sich sofort angeben, um welchen Faktor die elektrische Feldstärke an der Oberfläche der Kugel verändert worden ist.

Abbildung 2.2(a) zeigt schematisch das Feldlinienbild an einer metallischen Kugel bei Anregung mit der Plasmon-Resonanzfrequenz. Die quasi-freien Elektronen werden entsprechend dem elektrischen Feld der Lichtwelle sich innerhalb des Partikel periodisch hin und her bewegen. Für kleine Partikel entspricht die Feldverteilung dabei der eines elektrischen Dipols. Bei größeren Partikeln ($\varnothing > 100$ nm) können zusätzliche höhere Ordnungen (Quadrupole, Oktupole usw.) in der Feldverteilung auftreten, die im Fernfeldspektrum der Partikel dann als zusätzliche Resonanzpeaks auftreten.

Ein Beispiel für eine berechnete Nahfeldverteilung ist in Abbildung 2.2(b) gezeigt. Für eine in x-Richtung propagierende ebene Welle erkennt man deutlich, die in z-Richtung bei -10 und 10 nm an der Oberfläche auftretenden Maxima in der Intensität. Diese ausgeprägten Nahfelder treten bei allen metallischen Nanostrukturen mehr oder weniger stark auf [40, 41] und erklären eine Reihe von physikalischen Effekten, die in der Nähe von Metallpartikeln oder rauen Metalloberflächen auftreten. Die beiden bekanntesten Effekte sind die photonenverstärkte chemische Reaktion (engl. photon enhanced chemical reaction) und die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (engl. surface enhanced

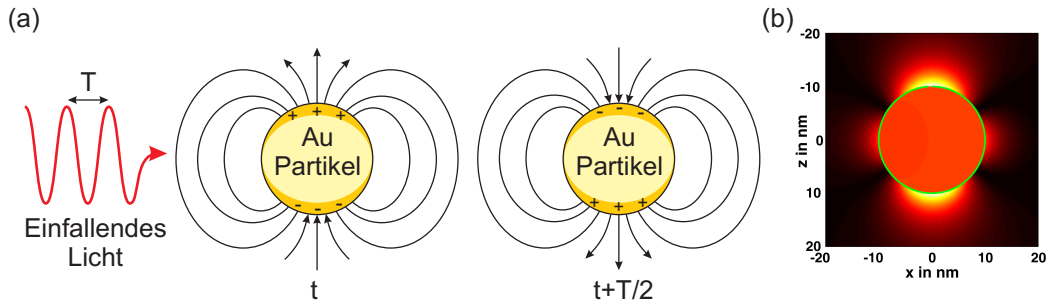


Abbildung 2.2: (a) Feldverteilung eines Gold-Nanopartikels bei Beleuchtung mit einem periodischen elektrischen Feld zum Zeitpunkt t und $t + T/2$. (b) Berechnete Nahfeldintensität einer 20 nm Gold-Sphäre für eine in x -Richtung propagierende ebene Welle.

Raman scattering, SERS). Besonders SERS eröffnete ein neues Anwendungsgebiet zur empfindlichen Untersuchung von Dichte und Orientierung von Molekülen sowie ihrer Veränderung bei Physisorption und Chemisorption [42–44].

Im Gebiet der nichtlinearen Optik sind starke Felder ebenfalls von großem Vorteil. Die starken Feldüberhöhungen in der Nähe der Oberfläche von Metallpartikeln können zu einer Verstärkung der nichtlinearen Effekte führen. Zudem besitzen die Metalle durch ihre quasi-freien Elektronen an sich schon starke nichtlineare Eigenschaften, die auf diese Weise noch effizienter gestaltet werden können [45, 46]. Vor allem die Erzeugung höherer Harmonischer wurde intensiv untersucht [47–49]. Wokaun *et al.* konnten zeigen, dass bei resonanter Anregung des Partikel-Plasmons dieser Prozess besonders effizient abläuft [50]. Im Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl. second harmonic generation, SHG) lässt sich die Feldverstärkung in zwei Prozesse unterteilen: das einfallende Feld der fundamentalen Wellenlänge verstärkt das treibende Feld und für die doppelte Frequenz erhöht die Feldverstärkung die Abstrahlungseffizienz [51]. Damit ist die Intensität der zweiten Harmonischen gegeben durch

$$I(2\omega) = \left[\chi^{(2)} \right]^2 \cdot [f(2\omega)]^2 \cdot [f(\omega)]^4 \cdot [I(\omega)]^2, \quad (2.12)$$

wobei $f(2\omega)$ und $f(\omega)$ die entsprechenden Feldverstärkungsfaktoren sind, $\chi^{(2)}$ die effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung bezeichnet und $I(\omega)$ die Intensität der einfallenden Welle ist. Man erkennt leicht, dass die Intensität der SHG sehr sensitiv von den Feldüberhöhungen abhängt. Eine Änderung von $f(\omega)$ um den Faktor 2 bedeutet schon eine 16-fach höhere Intensität der zweiten Harmonischen. Durch geeignete Geometrien lässt sich auf diese Weise die Effizienz zur Erzeugung höherer Harmonischer drastisch steigern [52, 53].

Die starken Nahfelder treten aber nicht nur im Metallpartikel selber auf, sondern auch im angrenzenden dielektrischen Medium. Hier können die Feldüberhöhungen ebenfalls

zu zahlreichen nichtlinearen Effekten führen [41, 54, 55]. Bei den späteren Untersuchungen in dieser Arbeit wird sich herausstellen, dass gerade diese Effekte andere Eigenschaften besitzen und z.B. bei der Untersuchung der Plasmondynamik mittels Erzeugung von höheren Harmonischen zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führen können.

2.3 Spektrale Linienbreite und Plasmon-Relaxation

Die spektrale Linienbreite der Partikel-Plasmon Resonanz kleiner Metallpartikel wird durch verschiedene Dämpfungsmechanismen bestimmt. Diese bewirken einen Zerfall der Plasmon-Resonanz in den Grundzustand mit einer homogenen Elektronenverteilung im Partikel. Prinzipiell kann man diese Relaxation in zwei Kanäle (strahlend und nichtstrahlend) unterteilen [56]. Abbildung 2.3 verdeutlicht dies schematisch.

Die nichtstrahlenden oder auch intrinsischen Dämpfungseffekte werden dabei durch die Einteilchen-Streuprozesse (elastische Streuung der Elektronen) und den Zerfall in Elektronen-Loch-Paar Anregungen bestimmt. Beide Effekte stören die kollektive Bewegung der Elektronen im Partikel und führen so zu einer Verbreiterung der Partikel-Plasmon-Resonanz. Hövel *et al.* [57] zeigten, dass im bei resonanter Anregung der Plasmonen die Resonanzbreite im Spektrum durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegeben ist.

Für Metalle lässt sich die dielektrische Funktion mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit σ beschreiben:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon' + i\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}. \quad (2.13)$$

Die Leitfähigkeit wird durch die Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. die mittlere Stoßzeit der Elektronen bestimmt und ist damit von allen Intrabandstreuprozessen abhängig. Das heißt, je geringer die Leitfähigkeit des Metalls bei der Plasmon-Resonanzfrequenz ist, desto breiter wird die Linienbreite Γ ausfallen. Für das freie Elektronengas ergibt sich somit die Linienbreite Γ aus der Summe der einzelnen Streuprozesse

$$\frac{\Gamma}{2\hbar} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{surf}} + \frac{1}{\tau_{e-h}} + \dots = \left(\frac{n_v e^2}{\sigma m_e} \right). \quad (2.14)$$

Von besonderer Bedeutung sind hier vor allem die Elektron-Elektron-Streureate τ_{e-e}^{-1} zwischen den Elektronen, die Elektron-Phonon Streureate τ_{e-ph}^{-1} mit den Gitterphononen, die Elektron-Oberflächen-Streureate τ_{surf}^{-1} durch das endliche periodische Gitter, sowie die Elektron-Loch-Streureate τ_{e-h}^{-1} . Für die elastischen Streuprozesse in Gold wird phänomenologisch eine Plasmon-Relaxationszeit von $\tau_{el} \approx 30$ fs angegeben [58].

Neben den oben genannten elastischen Streuprozessen der Elektronen kann es außerdem zu einer Interbandabsorption und damit verbunden zu einer starken Elektron-

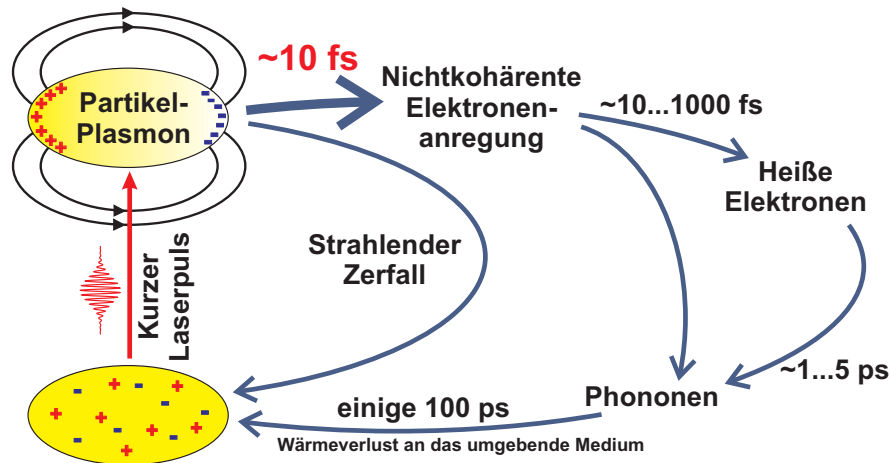


Abbildung 2.3: Zerfallskanäle des Partikel-Plasmons nach Anregung mit einem kurzen Laserpuls. Der Zerfall kann in strahlende und nichtstrahlende Prozesse unterteilt werden.

Loch-Streuung im Metall kommen [59, 60]. Die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren im Intra- oder Interbandkontinuum führt zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung. Diese Art der Plasmondämpfung wird auch als Landau-Dämpfung bezeichnet. Besonders bei Gold kann der Überlapp der Partikel-Plasmon-Resonanz mit dem Kontinuum der Einteilchen-Interbandabsorption zu einer deutlichen Dämpfung führen [61]. Die Relaxationsrate τ_{inel} für die inelastischen Streuprozesse hängt sehr sensitiv von der Wellenlänge ab und kann für Gold bei Photonenergien unterhalb von 2 eV praktisch vernachlässigt werden.

Exakte Werte für die einzelnen Streuraten lassen sich nur sehr schwer angeben. Die verwendeten Modelle der Festkörpertheorie können zwar sehr gut auf ausgedehnte Metalle (Volumenmaterial) angewendet werden, jedoch liefern sie meist nur sehr grobe Abschätzungen für kleine Metallpartikel im Nanometerbereich. In Abhängigkeit von der exakten Größe kommt den verschiedenen Streuraten unterschiedliche Bedeutung zu. So spielt die Oberflächen-Streurate vor allem bei Partikeln kleiner als 10 nm eine entscheidende Rolle, während sie bei größeren Partikeln ($\varnothing > 100$ nm) praktisch keinen Einfluss mehr auf die Dämpfung hat [29]. Neben diesen Effekten gibt es in der Literatur noch eine Reihe weiterer diskutierter Dämpfungsmechanismen, die jedoch eine untergeordnete Rolle spielen [62–64].

Zwei weitere wichtige Prozesse, die zu einer Verbreiterung der Resonanz führen können, sind der strahlende Zerfall und der Retardationseffekt [65]. Beide Prozesse spielen vor allem bei größeren Metallpartikeln eine wichtige Rolle und können zu einer deutlichen Linienverbreiterung führen.

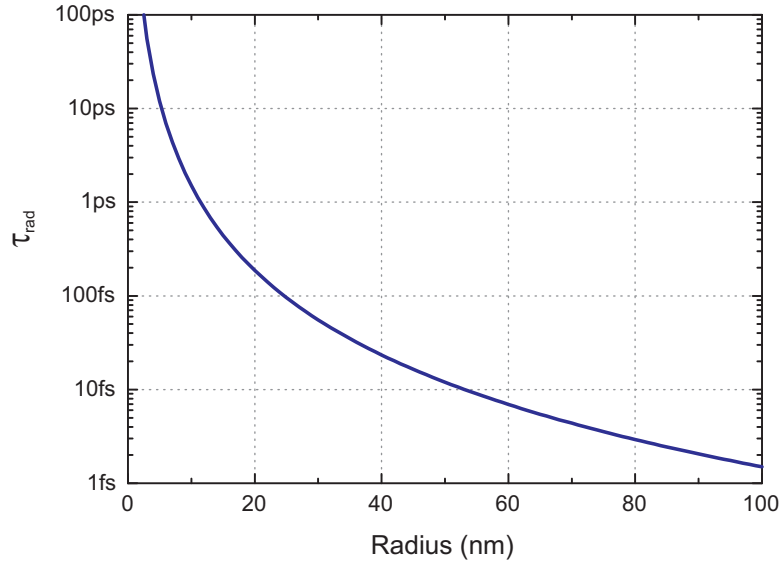


Abbildung 2.4: Relaxationszeit τ_{rad} für den strahlenden Zerfall des Partikel-Plasmons in einer Sphäre als Funktion des Radius. Die Resonanzfrequenz wurde als konstanter Wert mit $\hbar\omega = 1.5$ eV und somit unabhängig von R angenommen.

Der strahlende Zerfall, bei dem das Plasmon unter Reemission von Photonen gedämpft wird, kann für kleine Sphären mit einem Durchmesser bis 20 nm praktisch vernachlässigt werden. Für rein dipolartige Moden der Plasmonschwingung konnten Crowell *et al.* [66] eine einfache Beziehung für die Relaxationsrate τ_{rad}^{-1} bei Aussendung von Photonen angeben:

$$\tau_{rad}^{-1} = \frac{2}{3} \cdot R^3 \cdot \frac{\omega^4}{c^3}. \quad (2.15)$$

Die Relaxationsrate durch Dipolstrahlung hängt dabei mit der dritten Potenz vom Partikelradius R ab. Bei größeren Partikeln wird dieser Zerfallskanal die Gesamtrelaxation der Plasmonen deutlich dominieren und damit die homogene Linienbreite bestimmen. Abbildung 2.4 verdeutlicht dieses Verhalten. Obwohl dieses einfache Modell zur Beschreibung des strahlenden Zerfalls nur für dipolartige Plasmon-Moden (d.h., Vernachlässigung der höheren Moden wie Quadrupole oder Oktupole) in perfekt sphärischen Metallpartikeln gilt, wird die qualitative Aussage auch für anders geformte Partikel ihre Gültigkeit behalten. Dies lässt die Vermutung zu, dass die in dieser Arbeit verwendeten Plasmon-Resonanzen in den Nanopartikeln, bedingt durch ihre Größe (≈ 100 nm), sehr stark durch die strahlende Relaxation bestimmt werden und eine Zerfallszeit von wenigen fs zu erwarten ist.

Bei großen Partikeln kann es, zusätzlich zur Strahlungsdämpfung, zu einem Retardationseffekt kommen. Die Ausdehnung des Partikels führt bei der Anregung der Plasmonoszillation zu einer Phasenverschiebung des elektrischen Feldes und damit der Po-

larisation zwischen der Vorderseite und der Rückseite des Partikels. Dies schwächt die rüktreibenden Coulomb-Kräfte ab und führt zu einer Verbreiterung der Resonanz. Eine weitere Beschreibung dieser Prozesse kann in den Referenzen [65, 67–69] gefunden werden.

Durch die Streu- und Dämpfungsprozesse verlieren die kohärent schwingenden Elektronen im Plasmon nach und nach ihre Phasenbeziehung, so dass nach einigen 10 fs eine inkohärente Anregung der Elektronen vorliegt [29]. Eine kohärente Licht-Materie-Wechselwirkung ist nach diesem Zeitraum nicht mehr möglich. Die inkohärent angeregten Elektronen geben ihre Energie jedoch erst innerhalb einiger Pikosekunden durch weitere Stöße mit dem Kristallgitter an die Phononen ab, die zu einer Erwärmung der Partikel führen. Erst nach einigen 100 ps ist die Wärme an das umgebende Medium abgegeben und die Elektronenverteilung befindet sich wieder in ihrem ursprünglichen Zustand (siehe Abb. 2.3).

Die Amplitude der kohärenten Elektronenschwingung wird durch die Anzahl der Plasmonen im Nanopartikel bestimmt. Verliert ein Elektron seine Phasenbeziehung zu den anderen Elektronen verringert sich die Amplitude der gesamten Elektronenschwingung. Die dabei abgegebene Energie kann in Form von elektromagnetischer Strahlung (Photonen) ausgesendet werden, zur Anregung von Phononen oder zu einer elektronischen Anregung von Elektronen über das Fermi-Niveau führen. Die Zeitkonstante, mit der dieser Prozess der Energiedissipation der kollektiven Elektronenschwingung abläuft, wird mit T_1 bezeichnet und beinhaltet somit die Strahlungsdämpfung, sowie die Inter- und Intrabandabsorption (siehe Abb. 2.5).

Die Amplitude der kollektive Bewegung der Elektronen kann aber auch dadurch abnehmen, dass einige Elektronen durch eine elastische Streuung an anderen Elektronen oder der Oberfläche des Partikels ihre feste Phasenbeziehung verlieren. Auch diese Elektronen stehen dann nicht mehr für eine kohärente Licht-Materie-Wechselwirkung zur Verfügung. Diese reinen Dephasierungsprozesse ohne Energiedissipation werden mit der Zeitkonstante T_2^* beschrieben.

Die gesamte Dephasierungszeit T_2 der kollektiven Elektronenbewegung setzt sich damit sowohl aus der Energiedissipation mit der Zeitkonstanten T_1 als auch der reinen Dephasierungszeit T_2^* zusammen [69]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (2.16)$$

Andererseits ist die homogene Linienbreite Γ_{hom} der Plasmon-Resonanz verbunden mit der optischen Polarisierung und damit umgekehrt proportional zur Phasenrelaxationszeit der kollektiven Elektronenbewegung [56, 61]. Damit ergibt sich unter Annahme

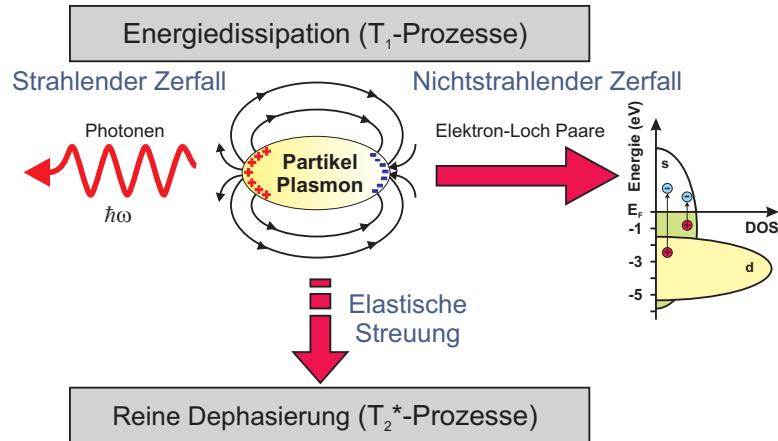


Abbildung 2.5: Einflussmechanismen auf die Plasmonlebensdauer. Strahlungsdämpfung und die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren führt zu einer Energiedissipation während der Zeit T_1 . Die elastischen Streuprozesse werden über die reine Dephasierungszeit T_2^* beschrieben.

einer exponentiell gedämpften harmonischen Schwingung für die Linienbreite

$$\Gamma_{hom} = \frac{2\hbar}{T_2}. \quad (2.17)$$

Die Arbeiten von Crowell *et al.* legen nahe, dass bedingt durch die strahlende Dämpfung der Plasmonen die T_1 -Zeit einen deutlichen Anteil an der gesamten Dephasierungszeit haben sollte. Erste Arbeiten scheinen dies auch zu bestätigen. So konnten Lamprecht *et al.* einen Einfluss der Dipolwechselwirkung auf die Linienbreite der Plasmonen in 2D angeordneten Partikelfeldern feststellen [10]. Sie fanden für bestimmte Perioden eine Verringerung der Linienbreite, die sie auf eine strahlende Wechselwirkung zwischen den Partikeln zurückführten. Sönnichsen *et al.* untersuchten die Plasmondämpfung für Gold-Nanosphären und Gold-Nanostäbe [28]. Sie fanden eine deutliche Erhöhung der Dephasierungszeit und hohe Q-Faktoren für die Plasmon-Resonanzen in den Nanostäben. Ihre Ergebnisse führten sie auf eine verringerte Interband-, als auch Strahlungsdämpfung verglichen zu den Sphären zurück. Beide Arbeiten zeigten damit, dass eine Veränderung der Strahlungsdämpfung von Partikel-Plasmonen möglich ist und damit die Dephasierungszeit der kollektiven Elektronenschwingung verändert werden kann.

Die genaue Bestimmung der Linienbreite und damit der Zerfallszeit von Partikel-Plasmonen ist deshalb seit langem ein zentraler Punkt vieler experimenteller Untersuchungen. Ein dabei auftretendes Problem ist die Messung an einem Ensemble von Metallpartikeln. Durch unterschiedliche Größen der Partikel kommt es zu einer Verteilung der Plasmon-Resonanzen um einen Mittelwert. Dies führt zu einer inhomogenen

verbreiterten Resonanz im Spektrum. Einige Methoden wurden vorgeschlagen, um dieses Problem zu umgehen. Stietz *et al.* verwendeten ein Verfahren basierend auf spektralem Lochbrennen [70]. Sie erhielten für Silber Partikel mit einem Durchmesser von 7.5 nm eine Dephasierungszeit von 4.8 fs. Steinmüller-Nethl *et al.* ermittelten durch Vergleich des SHG-Signals von Silberpartikeln mit dem Autokorrelationssignal an einem Kaliumtitanylphosphat (KTP) Kristall eine Lebensdauer von 40 fs [71]. Spätere Messungen von Lamprecht *et al.* mit einer SHG-Autokorrelationstechnik, sowie lithographisch hergestellten Silberpartikeln ergaben eine Zerfallszeit von 10 fs [72]. Jedoch konnten Klein *et al.* vor kurzem zeigen, dass diese Art der Messung keinen Rückschluss auf die homogene Linienbreite der Plasmonresonanz erlaubt [73].

Anstatt ein Ensemble von Nanoartikeln für die Messung zu benutzen, wurde von Klar *et al.* direkt das Nahfeld von einzelnen Partikeln untersucht und aus dem Spektrum auf die Zerfallszeit geschlossen [74]. Mit diesem Verfahren wurden für Goldpartikel in einer TiO₂-Matrix Dephasierungszeiten von 8 fs gefunden. Dieselbe Gruppe untersuchte die Lichtstreuung einzelner Goldpartikel und konnte so aus dem gemessenen Streuspektrum eine Lebenszeitänderung in Abhängigkeit der Größe der Partikel bestimmen [28]. Insgesamt scheint die Untersuchung von einzelnen Partikeln das Problem der inhomogenen Linienverbreiterung am besten zu umgehen, obwohl auch hier die Kopplung zur abtastenden Nahfeldspitze zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen kann.

Obwohl die Dephasierung der Partikel-Plasmonen innerhalb weniger Femtosekunden abläuft, kann die Relaxation der entstehenden Elektron-Loch-Paare bis zu zwei Größenordnungen länger dauern. Die angeregten Elektronen befinden sich zunächst in einer nichtthermischen Verteilung und thermalisieren erst durch weitere Streuprozesse innerhalb einer Pikosekunde nach Anregung zurück in eine Fermi-Dirac-Verteilung [75]. Diese heißen (nichtthermischen) Elektronen verlieren ihre Energie durch Anregung von Phononen auf einer Zeitskala von 10 ps. Erst danach wird die Energie in Form von Wärme an das umgebende Medium abgegeben und die Elektronenverteilung im Nanopartikel befindet sich wieder in ihrem ursprünglichen Zustand [76, 77].

Kapitel 3

Metallische Photonische Kristalle

Im vorangegangenen Kapitel wurden kurz die optischen Eigenschaften von einzelnen metallischen Nanopartikeln vorgestellt. Alle Betrachtungen beruhten darauf, dass es keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln gab und sich die Plasmon-Resonanz ungestört ausbilden konnte. Einzig und allein bei der Betrachtung der inhomogenen Linienverbreiterung wurde ein Ensemble von Partikeln angenommen, die jedoch im Vergleich zur Wellenlänge einen großen Abstand voneinander hatten. Im folgenden Kapitel soll nun die Wechselwirkung periodisch angeordneter Partikel-Plasmonen bei Ankopplung an eine optische Wellenleitermode beschrieben werden. Die Wechselwirkung zwischen der elektronischen Resonanz des Plasmons und der optischen Resonanz des Wellenleiters wird zur Ausbildung eines neuen Quasiteilchens führen. Diese Wellenleiter-Partikel-Plasmon-Polaritonen werden sich in ihren optischen Eigenschaften deutlich von den Plasmon-Resonanzen in einzelnen Metallpartikeln unterscheiden. Im Vordergrund der Betrachtungen wird die periodische Anordnung der Metallpartikel stehen, die dann auch zum Begriff des metallischen Photonischen Kristalls führt. Es werden alle in dieser Arbeit verwendeten Strukturen kurz vorgestellt und die Herstellungstechnologien erläutert.

3.1 Wellenleiter-Partikel-Plasmon-Polaritonen

Optische Materialien mit einer räumlich im Bereich der verwendeten Wellenlänge strukturierten dielektrischen Funktion $\epsilon(\mathbf{r})$ sind seit einigen Jahren Objekte intensiver Forschung. Neben optischen Mikro-Resonatoren [78] stehen vor allem die so genannten *Photonischen Kristalle* im Blickpunkt der aktuellen Forschung [79–81]. Die Möglichkeit der gezielten Manipulation der photonischen Bandstruktur und der Dispersionsrelation weckten neue Hoffnungen bezüglich der Realisierung nano-optischer Bauelemente und

rein optischer Chips. Neben anwendungsbezogenen Fragestellungen konnten auch viele fundamentale optische Effekte, wie z.B. die Kontrolle der spontanen Emission [11, 82] oder negative Brechung [83, 84], gezeigt werden.

Neben den relativ komplexen dreidimensionalen (3D) Photonischen Kristallen mit einer kompletten Bandlücke wurden hauptsächlich die einfacher herzustellenden ein- (1D) und zweidimensionalen (2D) Strukturen untersucht. Eine der einfachsten Strukturen dabei ist ein 1D periodisch modulierter Schichtwellenleiter. Die periodische Strukturierung kann eine Oberflächenstörung oder eine Änderung des Brechungsindex sein. Solche Photonischen Kristall-Schichtwellenleiter können sowohl gebundene (geführte Moden) als auch quasi-gebundene Eigenzustände (Verlustmoden) aufweisen. Wird die Oberflächenstörung durch ein optisch aktives Material mit eigenen Material-Resonanzen (z.B. Metall-Partikel Plasmonen) verursacht, kann es zur Kopplung zwischen den verschiedenen Resonanzen kommen und sich ein neues Quasiteilchen (Polariton) ausbilden. Im folgenden soll die Kopplung für die Moden eines periodisch gestörten Schichtwellenleiters mit den Plasmon-Resonanzen kurz vorgestellt werden.

3.1.1 Kopplung zwischen verschiedenen Resonanzen

Ausgangspunkt der Betrachtung ist die Dispersionsrelation eines ungestörten 1D Schichtwellenleiters aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), der sich zwischen einem Vakuum-Halbraum (ϵ_{Vak}) und einem Substrat-Halbraum (ϵ_{Subst}) befindet und die Dicke h_{ITO} haben soll. Für die Herleitung der Gleichungen wird auf die zu diesem Thema umfangreiche Literatur verwiesen [85, 86], so dass hier nur das Ergebnis diskutiert werden soll. Nach Lösen der Maxwell-Gleichung, unter Berücksichtigung der korrekten Randbedingungen, ergibt sich für die Dispersion der TE Moden

$$h_{ITO}\sqrt{k_0^2\epsilon_{ITO} - k_x^2} = \arctan\left(\sqrt{\frac{k_0^2(\epsilon_{ITO} - \epsilon_{Vak})}{k_0^2\epsilon_{ITO} - k_x^2} - 1}\right) + \arctan\left(\sqrt{\frac{k_0^2(\epsilon_{ITO} - \epsilon_{Subst})}{k_0^2\epsilon_{ITO} - k_x^2} - 1}\right) + m\pi, \quad (3.1)$$

sowie der TM Moden

$$h_{ITO}\sqrt{k_0^2\epsilon_{ITO} - k_x^2} = \arctan\left(\frac{\epsilon_{ITO}}{\epsilon_{Vak}}\sqrt{\frac{k_0^2(\epsilon_{ITO} - \epsilon_{Vak})}{k_0^2\epsilon_{ITO} - k_x^2} - 1}\right) + \arctan\left(\frac{\epsilon_{ITO}}{\epsilon_{Subst}}\sqrt{\frac{k_0^2(\epsilon_{ITO} - \epsilon_{Subst})}{k_0^2\epsilon_{ITO} - k_x^2} - 1}\right) + m\pi. \quad (3.2)$$

k_0 und k_x bezeichnen den Vakuumwellenvektor bzw. die Propagationskonstante in x-Richtung im Schichtwellenleiter. Die Ordnung der Mode wird durch die Zahl m

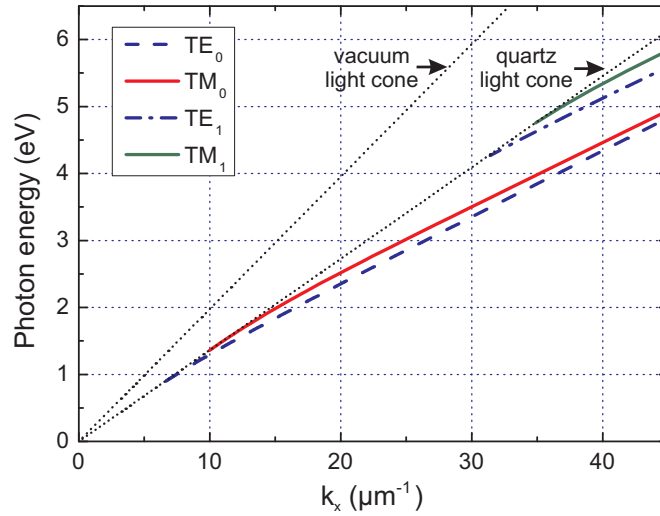


Abbildung 3.1: Dispersionsrelation der beiden energetisch niedrigsten TE und TM Moden für einen 140 nm dicken Schichtwellenleiter aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) auf einen Glassubstrat. Für die Berechnung wurden folgende Werte angenommen: $\epsilon_{Vak} = 1.0$, $\epsilon_{Subst} = 2.1$ und $\epsilon_{ITO} = 3.61$.

($m = 0, 1, 2, \dots$) beschrieben. Diese transzendenten Gleichung wurden für eine Schichtdicke von $h_{ITO} = 140$ nm numerisch gelöst und der Zusammenhang zwischen der Photonenenergie $\omega_0 = ck_0$ und der Propagationkonstanten k_x grafisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Zwei wichtige Eigenschaften lassen sich aus der Darstellung entnehmen. Erstens besitzen die Moden für einen asymmetrischen Wellenleiter ($\epsilon_{Vak} \neq \epsilon_{Subst}$) keine vollständige Lösung, sondern brechen bei einer bestimmten Energie ab (engl. cut-off energy). Zweitens liegen die Dispersionsrelationen unterhalb der Substrat- und Vakuumlichtlinie (Dispersionsrelation des homogenen isotropen Mediums). Dies bedeutet, dass es sich um gebundene Eigenmoden des Schichtsystems handelt, die nicht von außen durch senkrechten Lichteinfall angeregt werden können.

Wird eine periodische Oberflächenstörung, z.B. in Form eines dielektrischen Oberflächenmitts eingeführt, werden aus den geführten Moden Verlustmoden. Durch Bragg-Streuung an der periodischen Störung kann das Kontinuum der Moden des Vakuumlichtfeldes bzw. des Substratlichtfeldes an die geführten Moden ankoppeln. Diese Verlust- oder auch quasigeführten Moden werden als scharfe Strukturen im Transmissions- und Reflexionsspektrum sichtbar.

Die Dispersionsrelationen der Moden im periodisch gestörten Wellenleiter können mit einem einfachen Verfahren, der „Leere-Gitter-Näherung“ (engl. empty-lattice approximation) beschrieben werden [38]. Die Periodizität d_x in der dielektrischen Funktion $\epsilon(x) = \epsilon(x + d_x)$ führt zu einer Dispersionsrelation, die nun ebenfalls periodisch mit

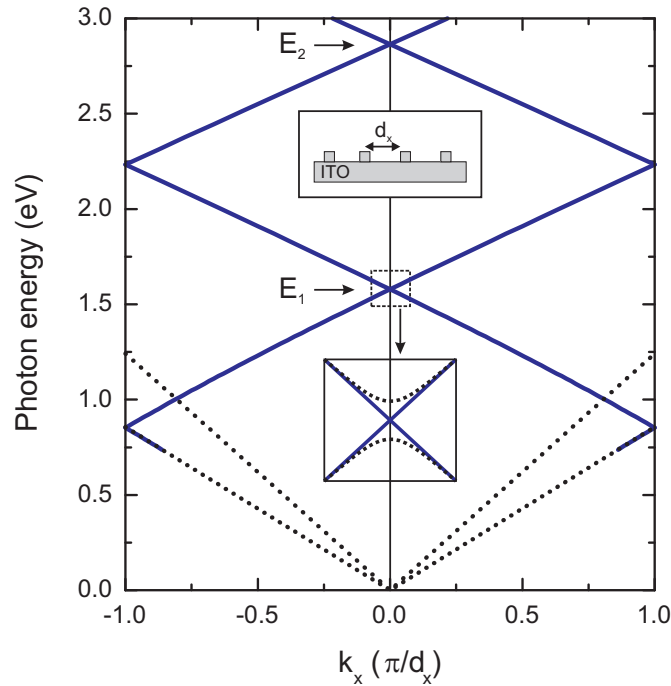


Abbildung 3.2: Dispersionsrelation des TE Modes für einen 140 nm dicken Schichtwellenleiter aus ITO auf einem Glassubstrat mit einem dielektrischen Oberflächengitter der Periode $d_x = 500$ nm. Für die Berechnung wurden folgende Werte angenommen: $\epsilon_{Vak} = 1.0$, $\epsilon_{Subst} = 2.1$ und $\epsilon_{ITO} = 3.61$. Die gepunkteten Linien kennzeichnen die Dispersion im Vakuum bzw. im Quarzsubstrat. Vergrößert dargestellt ist die erwartete Ausbildung des Stop-Bandes durch die Repulsion der Bänder.

k_x ist. In der „Leere-Gitter-Näherung“ erhält man die Dispersionsrelation relativ einfach durch Zurückfalten der photonischen Bänder der ungestörten Struktur in die erste Brillouin-Zone des periodisch gestörten Wellenleiters. Abbildung 3.2 zeigt die Dispersionsrelation für eine periodische Störung mit $d_x = 500$ nm. Bei der Berechnung wurde die Änderung des effektiven Brechungsindex durch das Gitter auf der Oberfläche als vernachlässigbar angenommen.

Die Dispersion der Moden ist nun gekennzeichnet durch die entarteten Bragg-Resonanzen im Zentrum ($k_x = 0$) und am Rand ($k_x = \pm\pi/d_x$) der ersten Brillouin Zone. Desweiteren treten Moden oberhalb des Vakuum- und Quarzlichtkegels auf. Diese quasigeführten Moden können an das Strahlungsfeld außerhalb der Wellenleiterstruktur anknüpfen und besitzen gegenüber den geführten Moden eine endliche Linienbreite.

Wird das dielektrische Gitter durch ein metallisches Gitter aus Gold ersetzt, besitzt das Gesamtsystem nicht nur optische Resonanzen in Form von Wellenleitermoden im Schichtwellenleiter, sondern auch elektronische Resonanzen (Partikel-Plasmonen)

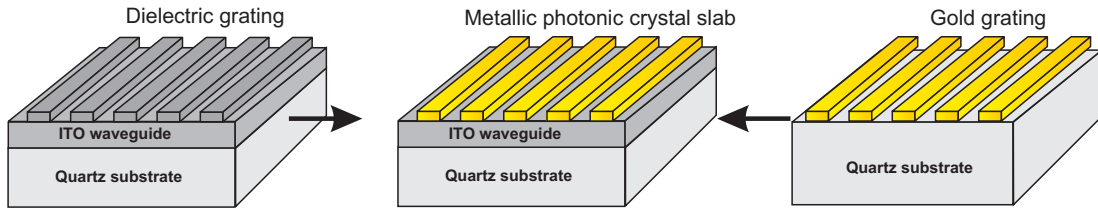


Abbildung 3.3: Schema eines 1D metallischen Photonischen Kristalls bestehend aus einem Schichtwellenleiter und einem periodischen Goldgitter auf der Oberfläche.

in den Gittern (Abb. 3.3). Diese Resonanzen können miteinander in Wechselwirkung treten und ein so genanntes Wellenleiter-Plasmon-Polariton (WPP) ausbilden [23, 24].

3.1.2 Dispersionsrelation des Polaritons

Als Beispiel für die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Plasmon-Resonanzen und den quasigeführten Moden des Wellenleiters sind in Abb. 3.4(b) die Extinktionsspektren eines solchen metallischen Photonischen Kristalls für verschiedene Gitterperioden d_x und TM Polarisation dargestellt. Man erkennt deutlich das typische Polaritonverhalten für zwei gekoppelte Resonanzen. Zu erwähnen ist an dieser Stelle, dass für senkrechten Lichteinfall ($k_x = 0$) durch die Spiegelsymmetrie der Struktur nur der energetisch höhere symmetrische Wellenleitermode angeregt werden kann und der antisymmetrische Mode optisch inaktiv bleibt. Eine ausführliche Diskussion dieser Problematik findet man unter anderem in Ref. [87] und [26]. Das Ausweichen der Resonanzen im Fall der Kopplung ist in Abb. 3.4(a) nochmals für die Peakpositionen der beiden Resonanzen dargestellt. Ohne eine Kopplung zwischen den Resonanzen wird man, in erster Näherung, eine von der Periode unabhängige Dispersion für die Plasmon-Resonanz erwarten (grüne gepunktete Linie) und nur die Dispersion der Wellenleitermode (rote gestrichelte Linie) würde sich ändern. Im gekoppelten Fall kommt es jedoch zur Vermeidung der Kreuzung mit der Plasmon-Resonanz und eine Unterscheidung zwischen dem Ursprung der Resonanzen ist nicht mehr möglich. Beide Zweige des Polaritons besitzen sowohl plasmonische als auch wellenleitermodeartige Anteile. Dieses Verhalten ist analog zu Halbleiter-Mikroresonatoren, bei denen das Aufspalten der Exziton- und Cavity-Resonanzen ebenfalls als die Entstehung eines neuen polaritonischen Eigenzustandes interpretiert wird [88].

Sind die Dispersionsrelationen der ursprünglichen Wellenleitermoden und des Plasmons bekannt, können die Kopplungseffekte in einem einfachen phänomenologischen

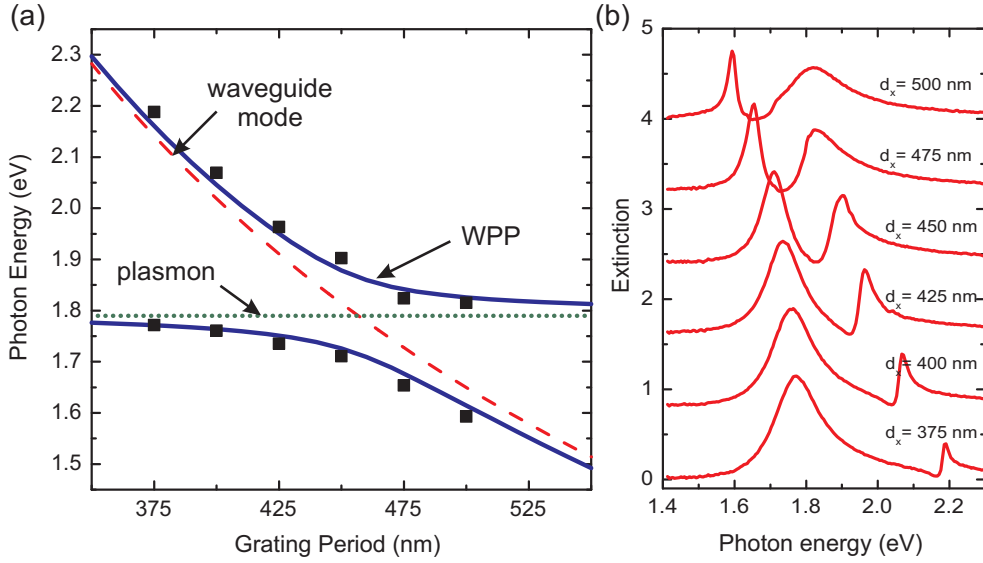


Abbildung 3.4: (a) Dispersion des Wellenleiter-Plasmon-Polaritons für unterschiedliche Abstände d_x der Metallstrukturen. (b) Gemessene Extinktionsspektren für die verschiedenen Perioden. Die Peaks in den Spektren kennzeichnen die beiden Polariton-Moden in der Dispersionsrelation.

Ansatz mit einem effektiven Hamiltonoperator bestimmt werden:

$$H_{eff} = \begin{pmatrix} E(K_+ + k_x) & V_1 & V_2 \\ V_1 & E(K_- + k_x) & V_2 \\ V_2 & V_2 & E_{pl} \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnen $E(k)$ die ursprünglichen Energien der TM_0 Wellenleitermoden (symmetrische und antisymmetrische Mode) mit dem Wellenvektor $K_{\pm} + k_x$ (wobei $K_{\pm} = \pm 2\pi/d_x$) und E_{pl} die Energie der Partikel-Plasmon Resonanz der einzelnen Goldgitter. Der Parameter V_1 beschreibt die Halbwertsbreite der photonischen Bandlücke der beiden Wellenleitermoden und V_2 die Kopplungsstärke zwischen Plasmon-Resonanz und Wellenleitermode. Die polaritonischen Moden des gekoppelten Systems treten dann als die Eigenzustände dieser Hamiltonmatrix auf.

Dieses einfache Modell liefert schon einen sehr guten qualitativen Verlauf der Dispersion für das WPP. In Abb. 3.4(a) wurde die blaue durchgezogene Linie mit Hilfe dieses Modells an die experimentellen Werte für $k_x = 0$ angepasst. Durch die Absorptionsverluste im Metall besitzen die Moden jedoch eine endliche Linienbreite, die in diesem Hamiltonian nicht berücksichtigt wird. Verwendet man anstatt Gl. 3.3 eine nicht-hermitesche Energiematrix und ersetzt E und E_{pl} durch $E - i\gamma$ bzw. $E_{pl} - i\Gamma$, kann eine Linienbreite berücksichtigt werden. Bei Annahme einer komplexen photonischen Bandlücke ($V_1 \rightarrow V_1 - i\gamma_1$) lassen sich sogar die strahlenden Verluste γ_1 der

Wellenleitermoden mit einbeziehen. Damit ergibt sich für Gl. 3.3 eine neue Energiematrix:

$$H_{eff} = \begin{pmatrix} E_0 + V_1 - i(\gamma + \gamma_1) & \tilde{c}k_x & \sqrt{2}V_2 \\ \tilde{c}k_x & E_0 - V_1 - i(\gamma - \gamma_1) & 0 \\ \sqrt{2}V_2 & 0 & E_{pl} - i\Gamma \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Aufgrund der Spiegelsymmetrie der Struktur wurde die Vereinfachung $E(K_{\pm} + k_x) \approx E_0 \pm \tilde{c}k_x$ angenommen, wobei E_0 die Energie und \tilde{c} die Gruppengeschwindigkeit der TM_0 -Mode darstellen. In dieser Matrix ist die Energie des symmetrischen Modes charakterisiert durch die erste Reihe und die des antisymmetrischen Modes durch die zweite Reihe der Matrix. Man erkennt in dieser Darstellung, dass die antisymmetrische Mode für senkrechten Lichteinfall ($k_x = 0$) vom Plasmon und der symmetrischen Mode entkoppelt ist.

Das Aufspalten der Moden des Polaritons wird nun durch die Stärke der Kopplung V_2 zwischen den Resonanzen beschrieben. Mit Gl. 3.4 erhält man für den Abstand der Polaritonzweige die Beziehung $\sqrt{8V_2^2 - (\Gamma - \gamma - \gamma_1)^2}$. Da im Normalfall $\Gamma \gg \gamma + \gamma_1$ ist, kann der Kopplungsparameter V_2 durch Messung der Aufspaltung des Polaritons und der Plasmon-Linienbreite bestimmt werden.

3.2 Herstellung der metallischen Photonischen Kristalle

In diesem Abschnitt soll die Herstellung der für die späteren Experimente erforderlichen metallischen Photonischen Kristalle kurz erläutert werden. Da die optischen Eigenschaften sehr stark von der Qualität der Nanostrukturen abhängen, ist ein grundlegendes Verständnis des Herstellungsverfahrens bei einer späteren Analyse der Messergebnisse sehr hilfreich.

3.2.1 Anforderungen an die Strukturen

Die optischen Eigenschaften der metallischen Nanostrukturen hängen sehr sensitiv von der Form und Größe der einzelnen Strukturen ab [28, 29, 35]. Da eine perfekte periodische Anordnung der Strukturen für einen Photonischen Kristall unbedingt erforderlich ist, werden aber nicht nur an die einzelnen Strukturen hohe Anforderungen gestellt, sondern auch an eine exakte Wiederholung der Struktur über einen größeren Bereich. Eine Variation der Größe der Partikel würde unweigerlich zu einer inhomogen verbreiterten Linie der Plasmon-Resonanz führen und damit z.B. Lebenszeitmessungen deutlich erschweren (siehe auch Kapitel 2).

Damit die Plasmon-Resonanzen, z.B. von Goldgittern, im sichtbaren Spektralbereich

liegen, sind Strukturgrößen unter 100 nm erforderlich. So hat es sich als günstig erwiesen, Goldlinien mit einer Breite von 100 nm und einer Höhe von 20 nm zu verwenden [26]. Bei dieser geringen Höhe spielt die Rauigkeit der Substratoberfläche eine entscheidende Rolle. Um die Dämpfungsverluste der Plasmonen in den Strukturen möglichst gering zu halten, sollte die Oberflächenrauigkeit einen Wert von $s_{rms} > 2$ nm nicht übersteigen.¹

Zusätzliche Dämpfungseffekte können sich auch durch Verunreinigungen im Gold ergeben. Aus diesem Grund muss möglichst hochreines Material verwendet werden. Für die hergestellten Proben wurde deshalb Gold mit einem Reinheitsgrad von 99.99 % eingesetzt und im Ultrahochvakuum abgeschieden (siehe nächster Abschnitt).

3.2.2 Technologie

Zur Herstellung der Metallstrukturen auf einem dielektrischen Wellenleiter wurde ein Elektronenstrahl-Lithographie-Verfahren eingesetzt [89]. Mit dieser Technik ist es prinzipiell möglich, beliebige Strukturen auf einer planaren Oberfläche zu erzeugen. Die erreichbare Auflösung ist deutlich größer, als sie mit der optischen UV-Lithographie erreicht werden kann, so dass kleinste Strukturgrößen von bis zu 20 nm realisiert werden können. Die notwendigen Herstellungsschritte bis zum Erlangen einer fertigen Struktur sind schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt.

Ausgangspunkt der Herstellung sind kommerzielle Quarzsubstrate mit der Dicke von 2 mm. Auf der Oberfläche befindet sich je nach Verwendungszweck der Probe, ein mittels HF-Sputtertechnik abgeschiedener dünner Film aus Indium-Zinn-Oxid (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$), Tantal-Dioxid (TaO_2) oder Hafnium-Oxid (HfO). Die Schichtdicke beträgt 140 nm für das ITO, 100 nm für das TaO_2 und 180 nm für das HfO und wurde in Abhängigkeit der Brechzahl so ausgewählt, dass die Abschneideenergie (cut-off) der TM Wellenleitermoden unterhalb von 1.4 eV liegt.

Zur Strukturierung wurde ein Positiv-Elektronenstrahl-Fotolack aus Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Zum Einsatz kam ein Doppelschichtsystem aus zwei verschiedenen PMMA-Typen², wobei die untere erste Schicht so gewählt wurde, dass sie eine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem Elektronenstrahl aufwies. Während der Prozessentwicklung hat sich herausgestellt, dass ein Ausbacken der einzelnen Lack-schicht bei 160°C für eine Dauer von einer Stunde zur Vernetzung des Lacks notwendig

¹ s_{rms} bezeichnet die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung vom Mittelwert des Oberflächen-Höhenprofils (Standardabweichung). Dieser Wert wurde empirisch durch Vergleich der Resonanzbreite auf verschiedenen Substraten gefunden.

²erste Schicht: Molekulargewicht 200 k, 3.5 % gelöst in Chlorbenzol; zweite Schicht: Molekulargewicht 950 k, 1.5 % gelöst in Chlorbenzol

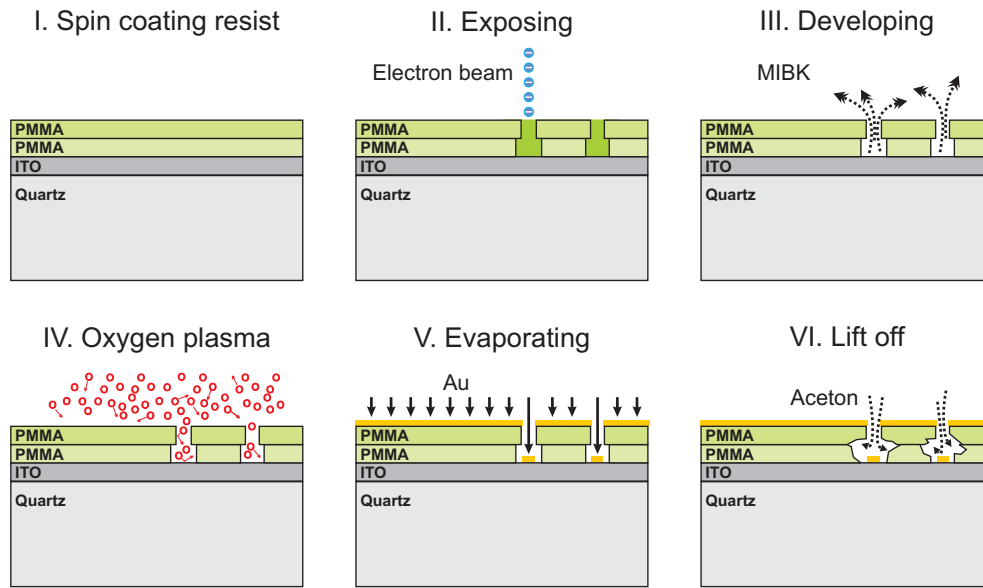


Abbildung 3.5: Ablauf der Herstellungsschritte einer Probe mittels Elektronenstrahl-Lithographie. Die Verwendung eines Doppelagen-Lackes ermöglicht die Herstellung sauberer Kanten an den Metallstrukturen beim Ablösen des Lackes.

ist. Wurde diese Zeit deutlich unterschritten, kam es während der Belichtung mit dem Elektronenstrahl zur Ausbildung von Blasen im Lack und damit zu einer schlechteren Auflösung.

Zur Belichtung wurde ein modifiziertes Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Hitachi eingesetzt. Die Schreibfeldgröße war auf eine Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ durch die gewählte Vergrößerung von 1000 begrenzt. Da bei einer Belichtung mittels Elektronenstrahl die Elektronen von der Oberfläche abgeführt werden müssen um Aufladungseffekte zu vermeiden, ist es erforderlich, ein elektrisch leitfähiges Material als Substrat einzusetzen. Aus diesem Grund wurde hauptsächlich ITO als Wellenleitermaterial eingesetzt, da es eine hohe Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen besitzt, gleichzeitig jedoch im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und sich wie ein Dielektrikum verhält. Bei Verwendung von TaO_2 als Wellenleiter wurde auf die Oberfläche noch eine 10 nm dicke ITO Schicht aufgebracht, um die Leitfähigkeit zu gewährleisten. Da jedoch bei den Substraten mit der HfO_2 -Schicht der Einsatz von ITO vermieden werden musste³, wurde auf das Lacksystem als dritte Schicht noch eine 2 nm dicke Chromschicht aufgedampft und nach dem Belichten mit einer kommerziellen Chromätzlösung wieder entfernt [52].

³Bei der Erzeugung der 3. Harmonischen in den Metallgittern wird das Signal sonst von einem starken Signal auf dem ITO überlagert.

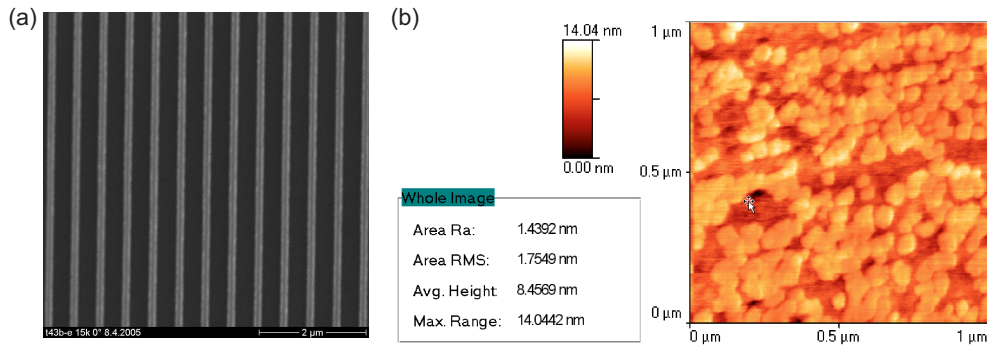


Abbildung 3.6: (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Goldgitterstruktur mit einer Höhe von 20 nm auf einem 140 nm dicken ITO Wellenleiter. (b) Gemessene Oberflächenstruktur einer 140 nm dicken ITO Schicht mittels Rasterkraftmikroskop.

Die belichteten Strukturen wurden mit einer Lösung aus Methylisobutylketon (MIBK) und Isopropanol für ca. 90 s entwickelt.⁴ Anschliessend wurden mit einem Sauerstoffplasma die verbleibenden Lackreste in den Strukturen entfernt. Die unterschiedliche Sensitivität der beiden Lackschichten führt zu einer Hinterschneidung, die verhindert, dass sich beim Aufdampfen der Goldschicht ein geschlossener Film bildet. Dies führt zu deutlich saubereren Kanten der Goldstrukturen beim anschließenden Ablösen der Lackes.⁵

3.3 Qualität der hergestellten Proben

Abbildung 3.6(a) zeigt eine REM-Aufnahme einer Goldgitterstruktur auf einem ITO Wellenleiter. Die Gitterlinien besitzen eine Breite von 100 nm und eine Höhe von 20 nm. Alle Linien besitzen eine hohe Homogenität, welche auf eine geringe inhomogene Verbreiterung der Plasmon-Resonanzen schließen lässt. Jedoch ist für eine hohe Güte der Resonanzen auch eine geringe Dämpfung durch Streuung an der Oberfläche erforderlich. Hier wird vor allem die Oberflächenrauhigkeit des Substrates bzw. der Wellenleiterschicht einen entscheidenden Einfluss haben. Aus diesem Grund wurden von mehreren Substraten Aufnahmen der Oberflächen mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM, engl. atomic force microscope) angefertigt. In Abbildung 3.6(b) ist eine solche Aufnahme für die Oberfläche einer ITO Schicht dargestellt. In der Aufnahme erkennt man eine deutliche Struktur in Form von kleinen Klumpen. Diese Struktur ist typisch für viele Materialien, die durch eine Sputtertechnik auf einem Substrat abgeschieden werden

⁴Als Mischungsverhältnis betrug 1 Teil MIBK auf 3 Teile Isopropanol.

⁵Zum Ablösen kann entweder Aceton oder ein kommerzieller Lackentferner (AR 300-70) verwendet werden.

[90]. Die Oberflächenrauigkeit beträgt für diese ITO Schicht $s_{RMS} = 1.75$ nm und ist damit ein typisches Beispiel für die Mehrheit der Schichten. Aus Experimenten konnte empirisch herausgefunden werden, dass bei Substraten mit einer RMS-Rauhigkeit von > 2 nm die Plasmon-Resonanzen deutlich breiter werden, was auf eine erhöhte Dämpfung durch Oberflächenstreuprozesse zurückgeführt werden kann.

3.4 Spektrale Charakterisierung

Zur Bestimmung der linearen optischen Eigenschaften der hergestellten metallischen photonischen Kristallschichten wurde ein Weisslicht-Transmissionsaufbau eingesetzt. Dazu wurde das Licht einer Wolfram-Halogenlampe mit Hilfe einer Kollimationsoptik zu einem homogenen Strahlprofil kollimiert und mit einem Breitbandpolarisator die erforderliche Polarisationsrichtung eingestellt. Das kollimierte Licht wurde mit einem Mikroskopobjektiv (10 fache Vergrößerung, $NA = 0.3$) auf das Probenfeld fokussiert (siehe Abb. 3.7). Das transmittierte Licht durch die Probe wurde rekollimiert und mit einer kleinen Apertur (pinhole, $\varnothing = 0.1$ mm) räumlich gefiltert. Der Aperturwinkel des transmittierten Lichtes wird dadurch auf einen Winkel $< 0.2^\circ$ eingeschränkt und die Winkelauflösung der Messung für verschiedene Probenwinkel erhöht [26].

Das transmittierte Licht wird nach dieser Filterung mit einem Gitterspektrometer (Roper Scientific, SpectraPro 500i, 150 Linien/mm) spektral zerlegt und parallel alle spektralen Anteile mit einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera⁶ detektiert. Zusätzlich zur Transmission T durch die Probenstruktur wurde ein Referenzspektrum T_0 nur durch das Substrat gemessen und daraus mit

$$E_{ext} = -\ln \frac{T}{T_0} \quad (3.5)$$

die Extinktion berechnet. Die Darstellung der Spektren als Extinktion bietet den Vorteil, dass auch kleine Änderungen im Transmissionsverhalten sinnvoll dargestellt werden können.

⁶CCD steht für ladungsgekoppeltes Bauelement, engl. charge-coupled device.

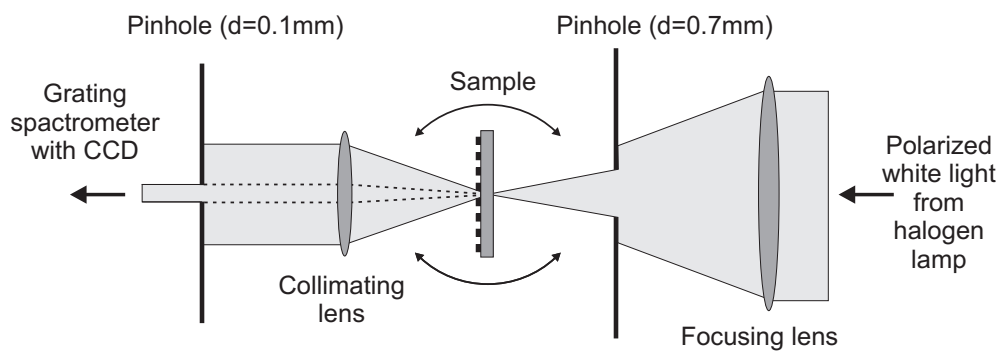


Abbildung 3.7: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Transmissionseigenschaften der metallischen Photonischen Kristalle. Mit diesem Aufbau können sowohl winkel- als auch polarisationsabhängige Messungen durchgeführt werden.

Kapitel 4

Supergitterstrukturen in metallischen Photonischen Kristallen

Seit den ursprünglichen Vorschlägen zur Realisierung einer photonischen Bandstruktur in periodisch modulierten dielektrischen Medien von Yablonovitch [11] und John [12] hat die Bragg-Beugung von Licht nicht nur fundamentales, sondern auch technologisches Interesse geweckt. Neben periodischen Strukturen mit nur einer Periode wurden inzwischen auch komplexere Geometrien, wie z.B. quasi-periodische Strukturen mit zwei oder mehr inkommensurablen Perioden untersucht [91–93]. Besonders die doppelperiodischen Strukturen, die aus einem herkömmlichen Schichtwellenleiter und zwei unterschiedlichen Gittern bestanden, eröffneten die Möglichkeit, die Winkeltoleranz von resonanten Gitterfiltern zu erhöhen, ohne dabei die spektrale Bandbreite zu beeinflussen [94, 95].

Ebenso wurden periodische Strukturen mit einer strukturierten elementaren Superzelle analysiert. Solche Supergittergeometrien wurden inzwischen in einem breiten physikalischen Feld angewendet, und viele interessante Effekte konnten demonstriert werden [96, 97]. So konnte z.B. im optischen Regime gezeigt werden, dass dielektrische Supergitterstrukturen photonische Bloch-Oszillationen ermöglichen [19]. Außerdem konnte eine erhöhte Wellenlängenabstimmbarkeit von DFB-Lasern mit einem strukturierten Gitter demonstriert werden [16].

Supergittereffekte sind jedoch nicht immer erwünscht. So kann es, z.B. bei der Herstellung von Photonischen Kristallen dazu kommen, dass größere Flächen durch Zusammensetzen kleinerer Schreibfelder mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie erzeugt

werden. Der Fehler in der Positionierung kann sich periodisch wiederholen und so zu einer Superstruktur in der periodischen Anordnung führen [98].

Falls die periodische Struktur optisch-aktive interne Anregungen, wie z.B. Exitonen in Halbleiter-Nanostrukturen oder Partikel-Plasmonen in metallischen Nanodrähten unterstützt, können zusätzliche Kopplungseffekte auftreten (siehe Kapitel 3). Im folgenden Kapitel werden experimentelle und theoretische Untersuchungen an 1D metallischen Photonischen Kristallen mit einer Supergitterstruktur vorgestellt. Es wird gezeigt werden, dass die spezifische Supergittergeometrie zu einer starken Veränderung der Plasmon-Resonanz in dieser Art von polaritonischem Kristall führt. Die veränderte Bandstruktur gibt Anlass zur Kopplung zwischen höheren Ordnungen der Bragg-Resonanzen und den lokalisierten Plasmonen in den Metalldrähten. Es wird sich zeigen, dass die Superperiode des Gitters die spektrale Position der auftretenden Wellenleitermoden bestimmt, wohingegen die spezifische Superzellegeometrie die Anregungseffizienzen beeinflusst. Im letzten Teil des Kapitels wird ein Ausblick gegeben, wie sich mit solchen Supergitterstrukturen die Bandlücke in Photonischen Kristallen verändern lässt.

4.1 1D metall-dielektrische Supergitterstrukturen

Während der letzten Jahre wurden die optischen Eigenschaften von 1D und 2D metallischen Photonischen Kristallen ausführlich untersucht [23, 26, 99]. Einige wenige Arbeiten beschäftigten sich mit einer asymmetrischen Einheitszelle [100, 101] oder künstlicher Unordnung [102]. Jedoch beschränkte sich die Forschung hauptsächlich auf einfache Geometrien mit einer unstrukturierten Einheitszelle des Gitters. In Ergänzung zu diesen Arbeiten stellt sich die Frage, welchen Einfluss eine strukturierte Einheitszelle auf die optischen Eigenschaften des WPP ausübt?

Im Folgenden sollen deshalb die optischen Transmissionseigenschaften von drei verschiedenen Probenserien für beide Polarisationsrichtungen (TE und TM) untersucht werden. Für alle Proben wurden Schichtwellenleiter aus ITO mit einer Dicke von 140 nm verwendet. Ebenso wurde der Querschnitt der einzelnen Golddrähte mit einer Breite von 100 nm und einer Höhe von 20 nm konstant gehalten. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die generelle Probenstruktur. Im Gegensatz zu einem einfachen Gitter mit nur einem einzigen Draht pro Einheitszelle mit einer Periode d_{x2} [26] besteht die Supergitter-Einheitszelle (Superzelle) aus einem Satz von n Drähten. Das Supergitter ist damit aus einer periodischen Anordnung der Superzellen aufgebaut und besitzt die Periodizität d_{x1} .

Die optischen Eigenschaften der Proben wurden mit dem in Kapitel 3.4 vorgestellten

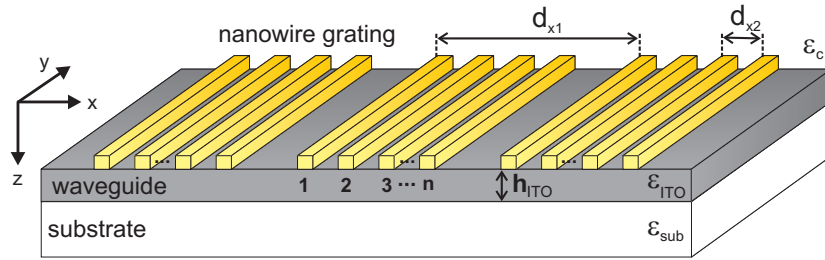


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Probengeometrie. Die Superperiode ist mit d_{x1} und die Subzellenperiode mit d_{x2} gekennzeichnet. Für einige Experimente wurde die Zahl n der Golddrähte in der Superzelle geändert.

Weißlicht-Transmissionsaufbau für senkrechten Lichteinfall untersucht. In dieser Geometrie regt die periodische Oberflächenmodulation des Supergitters die quasigeführten Moden des Schichtwellenleiters an. In TE Polarisation, in der das elektrische Feld parallel zu den Golddrähten ist und keine Partikel-Plasmonen angeregt werden, treten diese Moden als scharfe spektrale Peaks in den Extinktionsspektren auf. In TM Polarisation, in der das elektrische Feld senkrecht zu den Drähten ist, können zusätzlich die kollektiven Schwingungen der Leitungsbandelektronen (Plasmonen) in den Golddrähten angeregt werden, und es kann zur Ausbildung des Wellenleiter-Plasmon-Polaritons kommen.

4.2 Experimentelle und theoretische Ergebnisse

Um den Einfluss der strukturierten Einheitszelle auf die Anregung der quasigeführten Moden und damit auf das WPP zu untersuchen, wurden drei verschiedene Probengeometrien hergestellt und deren optischen Eigenschaften bestimmt. In einem ersten Supergitterdesign (Probenserie *A*) wurde die Anzahl der Golddrähte pro Superzelle geändert, während alle anderen Parameter unverändert blieben. Im zweiten Design (Probenserie *B*) wurde die Superperiode d_{x1} variiert, indem der Abstand zwischen der Superzellen verändert wurde. Im dritten und letzten Design (Probenserie *C*) wurden schließlich periodische Defekte in der Position der einzelnen Golddrähte eingeführt und damit eine Art Unordnung erzeugt. Alle experimentellen Spektren werden mit Ergebnissen der Streumatrix-Methode und den Amplituden einer Fouriertransformation (Raumfrequenzspektrum) der entsprechenden Gitterstruktur verglichen.

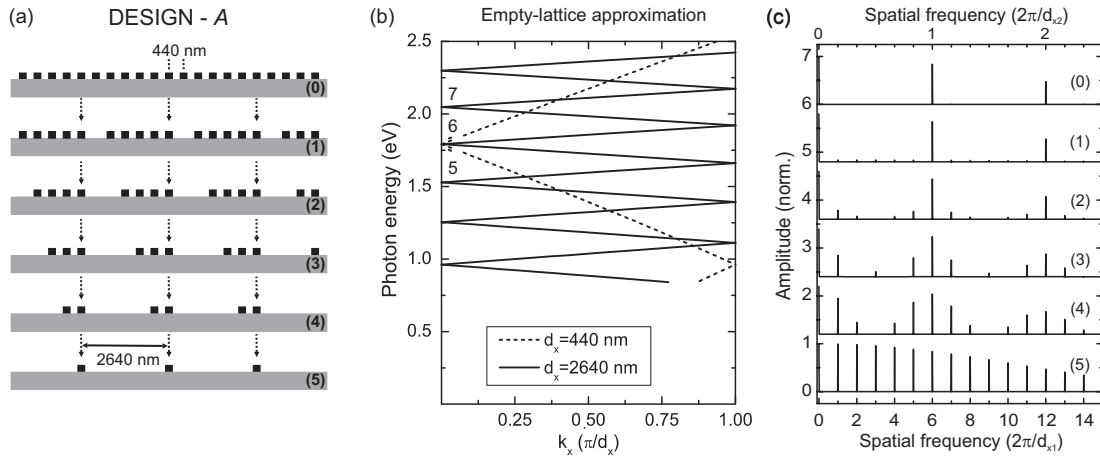


Abbildung 4.2: (a) Schematische Darstellung der Probengeometrie für Design A. Während die Superperiode $d_{x1} = 2640$ nm und die Subzellenperiode $d_{x2} = 440$ nm unverändert ist, wurde die Zahl der fehlenden Golddrähte pro Superzelle schrittweise von 0 auf 5 erhöht (Zahl in Klammern). (b) Erhaltene Dispersionsrelation der TE Moden mit Hilfe der „Leeren-Gitter-Näherung“. Die Moden sind in die erste Brillouin-Zone eines Gitters mit der Periode $d_x = 440$ nm (gepunktete Linie) und $d_x = 2640$ nm (durchgezogene Linie) zurückgefaltet. Die Zahlen kennzeichnen die Ordnung der Bragg-Resonanz im Zentrum der ersten Brillouin-Zone für die Periode $d_x = 2640$ nm. (c) Fouriertransformation der Gitterstruktur der einzelnen Proben.

4.2.1 Einfluss der Superzellen-Struktur

Für die erste Probenserie wurde von einer periodischen Gitterstruktur mit einer festen Periode $d_x = d_{x2} = 440$ nm ausgegangen. Diese perfekte Gitterstruktur kann in gewisser Hinsicht ebenso als ein Supergitter angesehen werden. Führt man eine Superperiode mit $d_{x1} = 6 \times 440$ nm = 2640 nm ein, besitzt die Superzelle jeweils 6 Golddrähte. Nun wurde die Anzahl n der Drähte pro Supergitter-Einheitszelle schrittweise reduziert, die Superperiode jedoch konstant gehalten. Nach dem entfernen von 5 Drähten erhält man wiederum ein einfaches Gitter mit nur einem Draht pro Einheitszelle (Abb. 4.2).

Die experimentellen Ergebnisse der Extinktionsmessung für dieses Strukturdesign und TE Polarisation sind in Abbildung 4.3(a) gezeigt. Die Extinktionsspektren sind durch zahlreiche scharfe Peaks gekennzeichnet, welche der Anregung der quasigeführten Moden in der ITO Schicht der photonischen Kristallstruktur zugeschrieben werden können. Alle experimentellen Spektren in Abb. 4.3(a) können sehr gut mit den Streumatrix-Rechnungen reproduziert werden. Die entsprechenden theoretischen Ergebnisse für TE Polarisation sind in Abb. 4.3(b) dargestellt. Um eine ausreichende Konvergenz der abgeschnittenen Streumatrix zu erreichen, wurden 301 Harmonische

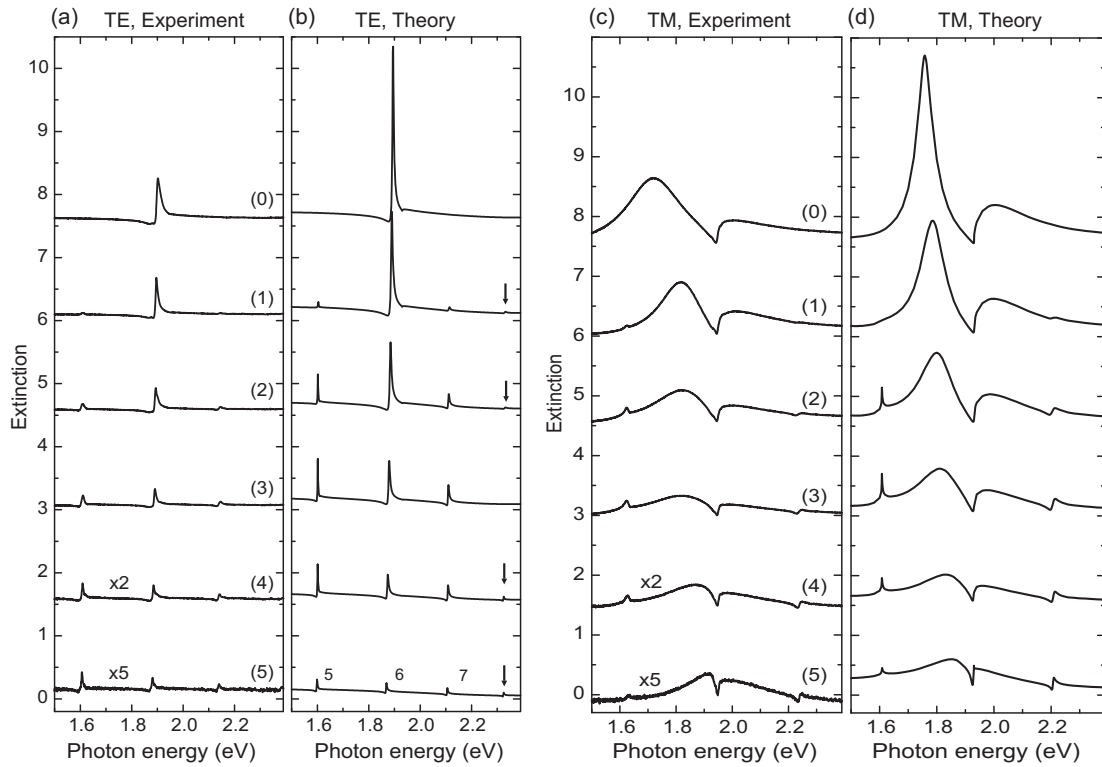


Abbildung 4.3: Gemessene (a,c) und berechnete (b,d) Extinktionsspektren für das Probedesign A der Supergitterstruktur und senkrechten Lichteinfall. Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Darstellung nach oben verschoben. Die experimentellen Spektren (4) und (5) wurden zur besseren Sichtbarkeit der Peaks mit einem Faktor von 2 bzw. 5 multipliziert.

für TE und 451 Harmonische für TM Polarisation verwendet.

Wie erwartet für eine Struktur mit perfekter Periodizität von 440 nm, zeigt das oberste Spektrum [gekennzeichnet mit (0)] innerhalb des gezeigten spektralen Bereichs einen einzelnen Resonanzpeak bei ≈ 1.9 eV. Dieser Peak kann mit der Anregung des symmetrischen Bandkanten-Eigenzustandes der Wellenleitermode am zweiten Stop-Band erklärt werden. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, kann die „Leere-Gitter-Näherung“ helfen, die Position dieser Resonanzen im Spektrum zu verstehen. Abbildung 4.2(b) zeigt die Dispersionsrelation für eine Periode von 440 nm (gepunktete Linie).

Zusätzliche Peaks im Spektrum tauchen unterhalb und oberhalb dieser einzelnen Resonanz auf, wenn die Zahl der Golddrähte schrittweise reduziert wird.¹ Die spektrale Position der Resonanzen ist nahezu unabhängig von der Zahl der Golddrähte pro Su-

¹Diese Reduzierung der Anzahl der Drähte kann auch als ein periodischer Defekt angesehen werden, der in das perfekte Gitter eingebracht wird.

perzelle. Die auftretende kleine Verschiebung kann auf eine Veränderung des effektiven Brechungsindex der Wellenleiterschicht durch die entfernten Goldstrukturen zurückgeführt werden. Während sich die Extinktion des zentralen Peaks bei 1.9 eV konstant reduziert, zeigen die erscheinenden zusätzlichen Resonanzen ein komplexeres Verhalten. Das unterste Spektrum (5) ist schließlich durch einige Extinktionsmaxima gekennzeichnet, die mehr oder weniger gleich verteilt und schwach ausgeprägt sind.

Wiederum kann die „Leere-Gitter-Näherung“ dazu beitragen, den Ursprung dieser Resonanzen im Spektrum zu verstehen. Die Dispersionsrelation in Abb. 4.2(b) zeigt, dass die Positionen der einzelnen Resonanzen eindeutig durch ein Gitter mit der Periode $d_x = 2640$ nm bestimmt werden. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, resultiert die Faltung der Dispersionsrelation der TE Mode für diese Periode in einem stark geänderten Band-Diagramm. Die höheren Ordnungen der Bragg-Resonanzen im Zentrum der ersten Brillouin-Zone sind in ihrer Energie verringert. Ursache ist die reduzierte Zonengröße für die größere Periode von 2640 nm. Bezüglich dieser einfachen Näherung können die beobachteten Resonanzen der Supergitterstruktur den höheren Ordnungen der Bragg-Resonanzen zugeordnet werden. Damit ist der energetisch niedrigste Peak bei ≈ 1.6 eV in Abb. 4.3(a) durch die 5. Bragg-Resonanz und der stärkste Peak bei ≈ 1.9 eV durch die 6. Bragg-Resonanz im Zentrum der Brillouin-Zone für eine photonische Kristallstruktur mit einer Periode von 2640 nm bestimmt.²

Obwohl die „Leere-Gitter-Näherung“ verwendet werden kann, um die ungefähre Position der auftretenden Peaks im Spektrum der Supergitterstruktur zu verstehen, macht dieses Modell keine Aussagen über die Anregungseffizienzen der einzelnen Moden. Mehr Informationen über die Effizienzen können jedoch mit Hilfe einer Fouriertransformation der Gittergeometrie erhalten werden. Yariv *et al.* zeigten in einer detaillierten Untersuchung von periodisch gestörten Wellenleitern, dass in der Theorie der Modenkopplung in planaren photonischen Kristallstrukturen die Kopplungsstärke durch die Amplituden der entsprechenden Fourier-Harmonischen des räumlichen Gitters gegeben sind [103].

Streng genommen ist diese Betrachtung der Modenkopplung nur für schwache Kopplung gültig, was gleichzusetzen ist mit einer kleinen Störung des Wellenleiters. Obwohl der Fall mit den metallischen Supergittern komplizierter ist, scheinen diese Argumente qualitativ noch gültig zu sein, wie bei einem Vergleich der Streumatrix-Rechnung mit der Fourieranalyse zu sehen ist. Bezüglich der Fourieranalyse ist die Kopplungsstärke zwischen der einfallenden Welle bei senkrechtem Einfall und dem Paar sich in entgegengesetzter Richtung ausbreitender Moden mit dem Moment $G_l = \pm 2\pi l/d_x$ ($l = 1, 2, \dots$)

²Durch die in diesem Fall speziell gewählte Geometrie stimmt die spektrale Position der 6. Bragg-Resonanz im Supergitterbild mit der 1. Bragg-Resonanz eines regulären Gitters mit einer Periode von 440 nm überein.

proportional zur Amplitude der l . Fourierkomponente der räumlichen Störung. Damit ist die Energie P_l , die vom einfallenden Licht in die quasigeführte Mode mit dem Moment G_l fließt, proportional zum Betragsquadrat der l . Fourieramplitude:

$$P_l \sim |F(\mathbf{G}_l)|^2 = \left| \int F(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}) d^3r \right|^2. \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnet $F(\mathbf{r})$ das räumliche Streupotential der Gitterstruktur.

Die Ergebnisse sind analog zur Technik der Kristallstrukturbestimmung von Festkörpern mit Hilfe der Röntgenbeugung [104], wo in einer kinematischen Näherung der elastischen Streuung die Intensität des gestreuten Strahls proportional zum Quadrat des Strukturfaktors der Kristalleinheitszelle ist.

Für eine quantitative Vorhersage der Anregungseffizienzen wurde die spezielle Gitteranordnung mit Gl. 4.1 modelliert. Dazu wurde $F(\mathbf{r})$ durch die 1D Gittergeometrie der Proben ersetzt und eine räumliche Auflösung von 1 nm verwendet. Das Streupotential an jedem Punkt des Gitters wurde auf eins gesetzt, während alle anderen Werte mit null angenommen wurden. Das Ergebnis dieser Näherung ist in Abb. 4.2(c) in Abhängigkeit der Raumfrequenzen für jede Supergitterstruktur dargestellt.³ Wie erwartet ergeben im reziproken Raum die beiden perfekten Gitterstrukturen (0) und (5) eine regelmäßige Verteilung, wobei nur die Amplituden für ganzzahlige Vielfache des reziproken Gittervektors von Null verschieden sind. Ebenso ist zu erkennen, dass die Amplituden der höheren Raumfrequenzen kleiner werden, was auf die endliche Linienbreite der Gitterlinien zurückgeführt werden kann.

Durch die besonders gewählte Geometrie in dieser Probenserie [der reziproke Gittervektor ($2\pi/d_{x2}$) von Struktur (0) ist ein direktes Vielfaches des reziproken Gittervektors ($2\pi/d_{x1}$) von Struktur (5)] kann die 1. Fourier-Harmonische von Struktur (0) alternativ auch als 6. räumliche Harmonische des Supergitters mit der Periode $d_{x1} = 2640$ nm angesehen werden. Ein genauere Vergleich zwischen Abb. 4.2(c) und Abb. 4.3(a) zeigt, dass die Anregungseffizienzen der Bragg-Resonanzen direkt mit der Amplitude der Fourier-Harmonischen des Supergitters verbunden sind. Eine größere Amplitude der speziellen räumlichen Harmonischen resultiert in einer stärkeren Anregung der entsprechenden Bragg-Resonanz und damit einem größerem Peak im Spektrum der Extinktion.⁴

Wie gut dieses einfache Modell qualitative Ergebnisse liefert, kann daran gesehen werden, dass sich sogar kleine Details des Extinktionsspektrums im entsprechenden Fourier-

³Aufgrund der Spiegelsymmetrie der Gitterstruktur sind nur die positiven Raumfrequenzen gezeigt.

⁴Man beachte, dass in Abb. 4.2(c) normierte Amplituden dargestellt sind und die entsprechenden Intensitätsverteilungen der Extinktionsmaxima in Bezug auf die 6. Bragg-Resonanz im Fourierspektrum zu erfolgen hat.

spektrum wiederfinden. So wird die 8. Bragg-Resonanz der TE Mode (gekennzeichnet mit einem Pfeil in Abb. 4.3) im Spektrum der Supergitterstruktur (3) vollständig unterdrückt. Diese Beobachtung wird deutlich mit der entsprechenden Fouriertransformation von Struktur (3) bestätigt, wo die Amplitude der 8. räumlichen Harmonischen ebenfalls null ist. Eine analoge Situation kann in der Röntgenbeugung beobachtet werden, wo bestimmte Beugungsordnungen in einigen speziellen Kristallklassen fehlen, obwohl die entsprechende Bragg-Bedingung erfüllt ist.⁵

Für TM Polarisation und senkrechten Lichteinfall sehen die gemessenen Extinktionsspektren [Fig. 4.3(c)] im Vergleich zum TE Fall völlig unterschiedlich aus. Das elektrische Feld des einfallenden Lichtes ist senkrecht zu den Golddrähten polarisiert und kann die Plasmon-Resonanzen in den einzelnen Drähten anregen [24]. Im Gegensatz zur TE Polarisation zeigt das Spektrum (0) im betrachteten Spektralbereich für die TM Polarisation zwei Maxima in der Extinktion. Diese beiden Peaks charakterisieren das WPP für ein einfaches Gitter ohne strukturierter Einheitszelle.

Werden nun die einzelnen Golddrähte entfernt und damit die Superzelle des Gitters durch Einbringen von Defekten verändert, kommt es analog zur TE Polarisation zur Anregung höherer Ordnungen von Bragg-Resonanzen und damit neuer quasigeführter Moden. Der einzige Unterschied ist, dass es sich diesmal um die TM Moden des Schichtwellenleiters handelt. Durch die größere Periode d_{x1} des Supergitters ist der energetische Abstand der Moden im Spektrum geringer als für ein einfaches Gitter mit der Periode d_{x2} (siehe TE Polarisation). Aus diesem Grund kann nun mehr als nur eine Wellenleitermode mit der spektral breiten Plasmon-Resonanz überlappen und zu einer Kopplung führen. In Abb. 4.3(c) erkennt man, dass sich das Aufspalten der Polariton-Moden (die beiden zentralen Peaks) mit der Anzahl der fehlenden Drähte verringert und die beiden Maxima dichter zusammenrücken. Im Polariton-Bild ist dieses Verhalten ein Zeichen von reduzierter Kopplungsstärke zwischen den beiden Resonanzen. Die verringerte Kopplungsstärke lässt sich mit der niedrigeren Anregungseffizienz der höheren Ordnungen der Wellenleitermoden erklären.

Durch Verringerung der Kopplung zwischen dem Plasmon und der Wellenleitermode lassen sich sehr schmale Einbrüche in der ursprünglichen Plasmon-Resonanz erreichen [siehe Spektrum (5) in Abb. 4.3(c)]. Durch dieses Verhalten wären sogar schmalbandige Filter unter Verwendung von metallischen Nanostrukturen möglich.

Diese Serie von Proben zeigt damit, dass die Struktur der Superzelle in einer Supergittergeometrie die Anregungseffizienzen der Moden und damit die Kopplungsstärke zur Plasmon-Resonanz beeinflusst.

⁵Im Bild der Röntgenbeugung bedeutet dies, dass der Strukturfaktor für diese Kristallklasse und den entsprechenden Beugungswinkel null wird.

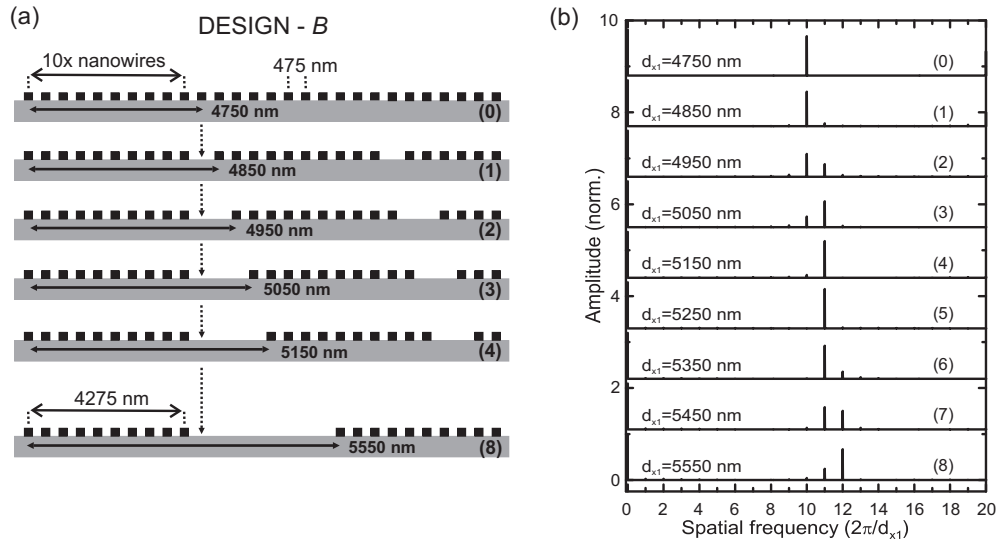


Abbildung 4.4: (a) Schematische Darstellung der Probengeometrie für Design *B*. Während die Subzellenperiode $d_{x2} = 475$ nm und die Anzahl der Golddrähte ($n = 10$) unverändert ist, wurde die Superperiode d_{x1} in Schritten von 100 nm von 4750 nm (0) auf 5550 nm (8) erhöht. (b) Normierte Amplitude der Fouriertransformation der Gitterstruktur der einzelnen Proben.

4.2.2 Einfluss der Superperiode

Der spezifische Einfluss der Superperiode d_{x1} soll in einer zweiten Serie von Proben untersucht werden (Design *B*). Der schematische Aufbau der Probenstruktur ist in Abb. 4.4(a) dargestellt. Alle Strukturen basieren wiederum auf 20 nm hohen Goldgittern auf einem 140 nm dicken ITO Wellenleiter. Während bei dieser Serie die Subzellenperiode von 475 nm und die Anzahl der Golddrähte pro Superzelle ($n = 10$) konstant gehalten wurde, vergrößert sich schrittweise die Superperiode von 4750 nm (0) auf 5550 nm (8) in Schritten von 100 nm. Außer bei der Struktur (0) ist nun die Superperiode d_{x1} kein exaktes Vielfaches der Subzellenperiode d_{x2} mehr.

Die experimentellen und theoretischen Extinktionsspektren für diese Serie sind in Abb. 4.5 gezeigt. Die qualitative Übereinstimmung ist sehr gut und nur kleine Abweichungen können beobachtet werden. Im Vergleich zu den experimentell gemessenen Spektren sind die entsprechenden berechneten Peakpositionen mit der Streumatrix-Methode leicht zu höheren Energien verschoben. Dieser Umstand kann unter anderem aus der Unsicherheit bei der exakten Bestimmung der Gitterperiode herrühren. Die gemessenen Linienbreiten der einzelnen Moden in TE Polarisation weichen ebenfalls von den theoretischen Werten ab. Obwohl diese Verbreiterung teilweise mit Herstellungstoleranzen und der Oberflächenrauigkeit erklärt werden kann, spielt auch die begrenzte

Anzahl der beleuchteten Superzellen durch den endlichen Strahldurchmesser im Experiment eine Rolle. Im verwendeten Aufbau betrug der Strahlquerschnitt auf der Probe ungefähr $80 \mu\text{m}$ und beleuchtet so ca. 20 Superzellen. Die Herstellungstoleranzen sind aber auch für die Plasmon-Resonanzen in TM Polarisation wichtig. Sie können zu einem schnelleren Zerfall und einer inhomogen verbreiterten Linienform führen.

Die auftretenden Maxima in der Extinktion für die TE Polarisation zeigen eine komplexe Abhängigkeit von der Superperiode d_{x1} . Im Gegensatz zur ersten Serie (Design A) sind nun nicht nur die Anregungseffizienzen geändert, sondern auch die spektrale Position der Moden stark beeinflusst. Wiederum sind alle Maxima in der Extinktion durch die Anregung höherer Ordnungen der Bragg-Resonanz verursacht. Die drei Peaks im Spektrum von Struktur (8) lassen sich z.B. der 10., 11. und 12. Bragg-Resonanz der TE Mode im Zentrum der Brillouinzone zuordnen. Allgemein sind alle Spektren, ausgenommen das der Struktur (0), durch mindestens zwei mehr oder weniger stark betonte Maxima im gezeigten spektralen Bereich gekennzeichnet, während die anderen Bragg-Ordnungen simultan unterdrückt werden. Die Fourierspektren der einzelnen Strukturen wurden wiederum mit dem weiter oben genannten Algorithmus berechnet und sind in Abb. 4.4(b) dargestellt. Man erkennt, dass auch in diesen Gittergeometrien die Amplitude des Fourierspektrums die Stärke der Extinktionsmaxima für die TE Polarisation sehr gut wiedergibt und mit dem Verhalten der gemessenen Spektren übereinstimmt.

Das Supergitterdesign B bestätigt deutlich das intuitive Modell für die Modenanregung. Während die Superperiode d_{x1} die spektralen Positionen der möglichen Moden (höheren Bragg-Resonanzen) bestimmt, sind die Anregungseffizienzen auf der anderen Seite direkt durch die spezifische Subzellenperiode d_{x2} gegeben. Die schrittweise Reduzierung der Größe der Brillouin-Zone, d.h. eine Vergrößerung der Supergitterperiode, führt zu einem Absinken der Resonanzenergien der einzelnen Bragg-Resonanzen. Die 11. Bragg-Resonanz z.B. verschiebt sich von 1.87 eV in Struktur (1) zu ungefähr 1.66 eV in Struktur (8). Gleichzeitig wird die Extinktionsstärke stark moduliert. Nach einer ersten Verstärkung (Erhöhung der Extinktion) wird die Mode für größere Perioden wieder abgeschwächt. Allgemein lässt sich also aus diesem Verhalten folgendes schließen: Die l . Bragg-Resonanz erreicht ihr Maximum in der Extinktion, wenn die l . Ordnung des reziproken Gitters $2\pi l/d_{x1}$ mit dem reziproken Gittervektor $2\pi/d_{x2}$ der Subzelle zusammenfällt. Diese Eigenschaft ist deutlich im gemessenen und gerechneten Extinktionsspektrum zu sehen. Nur die höheren Ordnungen der Bragg-Resonanzen, deren spektrale Position dicht an der ersten Bragg-Resonanz des einfachen Gitters mit der Periode von 475 nm liegt, sind im Spektrum sichtbar. Das bedeutet, dass der Strukturfaktor der Einheitszelle die Amplituden der einzelnen Peaks im Spektrum bestimmt.

Für TM Polarisation und senkrechten Lichteinfall ist zusätzlich wieder die Plasmon-

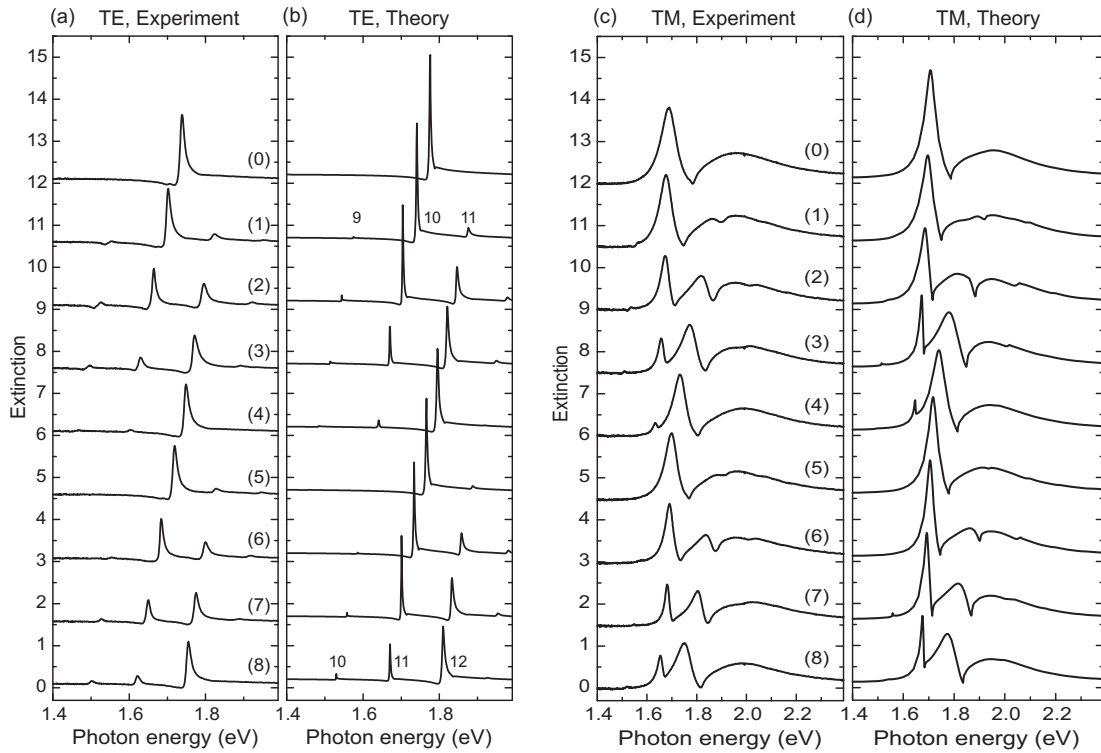


Abbildung 4.5: Gemessene (a,c) und berechnete (b,d) Extinktionsspektren für das Probedesign *B* der Supergitterstruktur und senkrechten Lichteinfall. Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Darstellung nach oben verschoben. Die Zahlen in Klammern kennzeichnen die Probe (0) bis (8). Die Zahlen ohne Klammern bezeichnen die Ordnung der Bragg-Resonanz.

Resonanz im Spektrum sichtbar. In Analogie zu Design *A* zeigt das Spektrum das typische Polaritonverhalten für die einfache periodische Struktur (0). Zusätzliche Dips in der Plasmon-Resonanz erscheinen, wenn die Superperiode des Gitters erhöht wird. Das bedeutet, dass die höheren Ordnungen der Bragg-Resonanzen für TM Polarisation an die Plasmon-Resonanz koppeln und so Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen ausbilden können (1)-(8). Da in diesem Probedesign *B* die spektrale Position der quasigeführten Wellenleitermoden jedoch nicht fest ist, sondern mit der Superperiode geändert wird, verändert sich das Spektrum des WPP deutlich. Im Gegensatz zu periodischen Strukturen mit einer einfachen Einheitszelle [26], in denen nur die Position der Moden mit der Gitterperiode beeinflusst werden konnte, ist es mit dem Supergitterdesign zusätzlich möglich, die Anregungseffizienzen durch die Subzellenstruktur zu verändern. Die Art eines Form- oder Strukturfaktors kann benutzt werden, um die Kopplungsstärke und die spektrale Position der Wellenleitermode unabhängig voneinander einzustellen.

Die Auswahlregel der Moden wird nochmals deutlich bei Betrachtung von Spektrum

(5) in Abb. 4.5(c). Das ursprüngliche Spektrum (0) ist nahezu für die Supergitterperiode von $d_{x1} = 5250$ nm (5) reproduziert, da d_{x1} näherungsweise ein exaktes Vielfaches der Subzellenperiode d_{x2} ist. Damit ist die Anregungseffizienz dieser einen Mode besonders stark, während alle anderen höheren Ordnungen unterdrückt werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen damit deutlich, dass die Subzellenperiode nicht nur beeinflusst, welche TE bzw. TM Mode angeregt wird, sondern auch die Anregungseffizienzen und damit verbunden die Kopplungsstärke zur Plasmon-Resonanz bestimmt. Wiederum konnten alle Spektren sehr gut mit der Streumatrix Rechnung reproduziert werden.

4.2.3 Nichtperiodische Subzellen

Mit einer dritten Serie von Proben (Design *C*) soll demonstriert werden, dass die Subzellenperiode wirklich als ein Strukturfaktor wirkt und die Anregungseffizienzen der Moden höherer Ordnung bestimmt. Aus der Festkörperphysik ist bekannt, dass die Beugungsintensitäten bei der Röntgenstreuung stark von der Temperatur des Kristalls abhängen [105]. Die thermische Bewegung der Atome in verschiedene Richtungen führt dabei zu einem variablen Abstand der Atome zwischen den nächsten Nachbarn. Als Konsequenz daraus wird die Intensität des gestreuten Lichts in den Beugungsordnungen geringer, während die Linienbreite jedoch erhalten bleibt [106].

Im folgenden soll dieser physikalische Effekt genutzt werden, um den Strukturfaktor der Supercelle in einer festen Supergittergeometrie zu verändern. Um einen ähnlichen Effekt wie bei der Temperaturerhöhung in einem Festkörperkristall bei der Röntgenbeugung zu erhalten, wurde ein Supergitter ähnlich zur Struktur (1) aus Design *A* verwendet und die Positionen der einzelnen Drähte leicht variiert. In dieser Serie wurden jedoch 6 anstatt 4 Golddrähte pro Supercelle eingesetzt (Abb. 4.6) und die Subzellen-

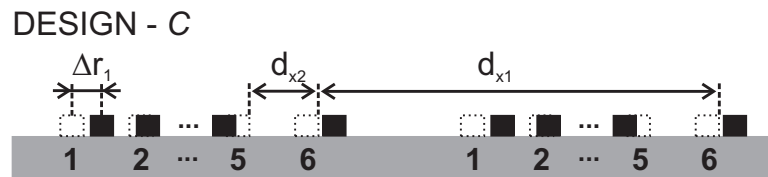


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Probengeometrie für Design *C*. Während alle fundamentalen Perioden konstant gelassen wurden, können die einzelnen Drähte $i = 1..6$ in der Subzelle durch zufällige Verrückungen Δr_i von ihren idealen Positionen abweichen, wobei die Δr_i in allen Supercellen identisch sind. Die gepunkteten Quadrate markieren dabei den Querschnitt der ursprünglichen Positionen ohne Verrückung. Die einzelnen Drähte in der Supercelle sind mit den Nummern 1 bis 6 versehen.

periode mit $d_{x2} = 475$ nm und die Anzahl der Drähte $n = 6$ pro Superzelle konstant gelassen. Die Superperiode $d_{x1} = 3325$ nm wurde als ein exaktes Vielfaches der Subzellenperiode gewählt. Dem Strukturfaktor zufolge sollte deshalb nur eine einzelne stark ausgeprägte Wellenleitermode im relevanten Spektralbereich erscheinen (in Analogie zu Struktur (1) der ersten Probenserie). Die „Temperatur“ des Gitters wurde durch Einführung von periodischen Defekten, d.h., durch Ändern der einzelnen Drahtposition, modelliert. Die Abweichung Δr_i der einzelnen Positionen wurde durch $\Delta r_i = f \cdot R_i$ für einen Wichtungsfaktor f und einen Satz von 6 zufälligen Entfernungen R_i ($i=1..6$) von einer Gleichverteilung bestimmt. Die Breite der Verteilung R wurde auf einen Bereich von -135 nm ... 135 nm begrenzt, um ein Überkreuzen der einzelnen Drähte zu vermeiden. Für jeden Wichtungsfaktor f wurde ein neuer Satz von Zufallszahlen R_i ausgewählt.

Um theoretische Ergebnisse mit der verwendeten Streumatrix-Methode zu erhalten, wurde für die Verrückung der einzelnen Drähte der identische Satz von Zufallszahlen R in jeder Superzelle verwendet.⁶ Es sei angemerkt, dass diese Art von Unordnung sehr speziell ist und nur eine grobe Näherung von thermischer Unordnung darstellt. Das lässt sich schon daran erkennen, dass der spektrale Abstand der Bragg-Resonanzen konstant ist, weil die Superperiodizität d_{x1} nicht zerstört wird. Streng genommen ist nur der Fall einer sehr großen Zahl von zufällig angeordneten Drähten innerhalb einer Superzelle $d_{x1} \gg l_c$, wobei l_c die Kohärenzlänge der photonischen Moden bezeichnet, ein gutes Modell für thermische Effekte in einem perfekten Gitter mit der Periode d_{x2} .

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse für dieses Strukturdesign sind in Abb. 4.7 gezeigt. Für die erste Struktur ohne Variation der Positionen ($f = 0$) ist ein deutlicher Peak im Spektrum der TE Polarisation zu sehen. Eine Analyse zeigt, dass dieser Peak der 7. Bragg-Resonanz für den reziproken Gittervektor $2\pi/d_{x1}$ zugeordnet werden kann. Da die Superperiode ein exaktes Vielfaches (7×475 nm) der Subzellenperiode ist, können nur die höheren Bragg-Resonanzen der Superperiode effizient angeregt werden, die ein Vielfaches von sieben sind (7., 14., usw.). Durch Einführen der periodischen Verrückungen wird der Einfluss der Subzellenperiodizität geringer und die Auswahl der Wellenleitermoden kann nicht länger stattfinden. Aus diesem Grund werden die vorher unterdrückten Resonanzen der Superperiode d_{x1} stärker betont.

Dieser Effekt ist analog zur Beobachtung der Streuintensitäten bei der Röntgenbeugung. Hier kann die Intensität des gestreuten Lichtes über die Beziehung

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle G^2\right) \quad (4.2)$$

⁶Da mit der Streumatrix-Methode nur periodische Strukturen berechnet werden können, ist es erforderlich der Gesamtstruktur eine Periodizität aufzuprägen. In diesem Fall bietet es sich an, die Superzelle an sich zu verwenden. Dazu muss aber jede Superzelle identisch aufgebaut sein.

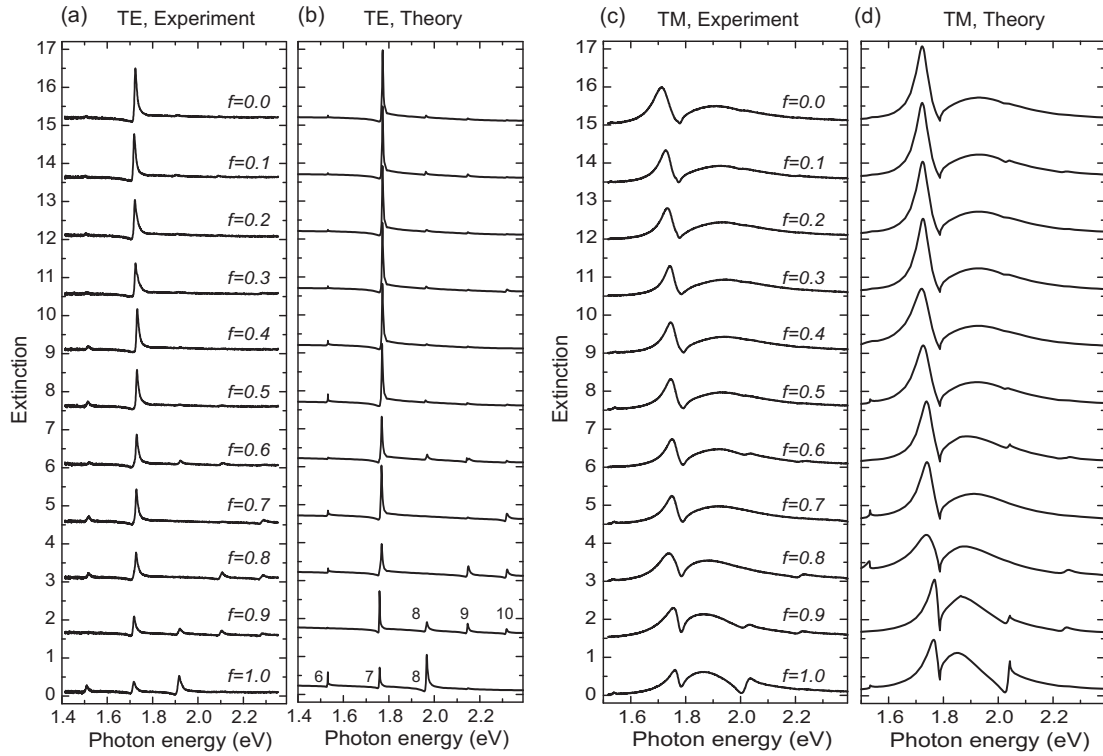


Abbildung 4.7: Gemessene (a,c) und berechnete (b,d) Extinktionsspektren für das Probedesign C der Supergitterstruktur und senkrechten Lichteinfall. Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Darstellung nach oben verschoben. Während die Superzellenperiode und die Anzahl der Golddrähte konstant gehalten ist, wurden periodische Defekte in der Position der Drähte von $f = 0$ (keine Defekte, $\Delta r_{max} = 0$) bis $f = 1.0$ ($\Delta r_{max} = \pm 135$ nm) eingeführt. Die Zahlen in (b) kennzeichnen die Ordnung der Bragg-Resonanz. Alle Extinktionswerte in (a) sind mit einem Faktor von zwei multipliziert, um die Sichtbarkeit der Peaks zu erhöhen.

beschrieben werden, wobei I_0 die Streuintensität eines starren Gitters und $\langle u^2 \rangle$ die mittlere quadratische Verrückung des Atoms darstellt. Der Exponentialfaktor wird dabei als Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Man erkennt, dass sich bei einer gegebenen Temperatur der Debye-Waller-Faktor mit wachsendem Betrag des reziproken Gittervektors \mathbf{G} verringert. Beugungsreflexe verursacht durch kleine Perioden nehmen deshalb schneller an ihrer Intensität ab als für große Perioden. Die Verringerung der Anregungseffizienzen der Wellenleitermoden im MPCs bei Einführung einer Unordnung kann somit auch über Gl. 4.2 verstanden werden. Während die kleinere Periode durch die Unordnung sehr stark beeinflusst wird, wäre der Einfluss auf die Superperiode geringer.

In Abb. 4.7(a) erscheinen zusätzliche Peaks unterhalb und oberhalb der einzelnen Resonanz, wenn die Verrückung der Golddrähte im Gitter erhöht wird. Während die

Anregungseffizienz der 7. Bragg-Resonanz reduziert wird, erscheinen die anderen Moden stärker betont. Die Subzellenperiodizität wird also mit der zufälligen Anordnung der Drähte zerstört und kann demzufolge nicht mehr als Strukturfaktor für die Superperiode agieren. Durch die sehr spezielle Art der Zerstörung des Strukturfaktors in den Proben wird nur die Subzellenperiodizität beeinflusst. Die Periodizität des Supergitters bleibt hiervon unberührt, so dass ein direkter Übergang zwischen einer periodisch strukturierten zu einer komplex-strukturierten Einheitszelle stattfindet.

Im Fall der TM Polarisation und senkrechtem Lichteinfall zeigen die Spektren ein ähnliches Verhalten wie in TE Polarisation. Die zusätzlichen quasigeführten TM Moden koppeln mit den lokalisierten Partikel-Plasmon-Resonanzen und führen zu weiteren Dips im Spektrum. Dieses Verhalten kann besonders gut für den Fall $f = 1.0$ mit der stärksten Verrückung der Drähte beobachtet werden. Dort zeigt das Spektrum deutlich ausgeprägte Dips, die durch die Kopplung der einzelnen Moden zustande kommen. Ein zweiter Effekt, der deutlich in den Spektren beobachtet werden kann, ist das geringere Aufspalten der Polaritonzweige bei ca. 1.8 eV, wenn der Faktor f erhöht wird. Dies ist vor allem durch die geringere Anregungseffizienz der 7. Bragg-Resonanz des Supergitters bestimmt, die zu einer geringeren Kopplung zum Plasmon führt. Ohne die Position der beteiligten Wellenleitermoden im Spektrum zu ändern (der Dip im Spektrum bleibt an der gleichen Stelle) ist es somit möglich, über die Struktur der Superzelle die Kopplung und damit das Aufspalten des Polaritons einzustellen. Obwohl die künstliche Verrückung der einzelnen Drähte zu einer komplexen Gitterstruktur führt, können alle Spektren wiederum mit der Streumatrix-Methode reproduziert werden.

In den Fällen mit starker Verrückung in den Positionen ($f > 0.6$) fehlen einige Moden sowohl im gemessenen als auch im gerechneten Spektrum in Abb. 4.7. Dies ist besonders in TE Polarisation sichtbar. Um den Ursprung der niedrigen Anregungseffizienzen dieser Moden zu klären, wurde der Strukturfaktor für jede Probe mit Hilfe der Fouriertransformation der Gitterstruktur berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.8 dargestellt. Die Amplituden der räumlichen Harmonischen zeigen ein komplexes Verhalten, wenn die Stärke der Verrückungen vergrößert wird. Für eine bestimmte Stärke der Verrückungen verschwinden einige Peaks und erscheinen erneut, wenn die Stärke geändert wird. Eine Analyse dieser Erscheinung hat ergeben, dass dieses Verhalten durch das sehr spezielle Design der Proben zustandekommt. Die periodischen Defekte führen zu speziellen Struktur Faktoren des Gitters, in Abhängigkeit der genauen Positionen der Drähte. Theoretische Rechnungen zeigen, dass eine Änderung in der Drahtanordnung (d.h., ein anderer Satz von Zufallszahlen R) aber mit der gleichen Wichtung f zu komplett unterschiedlichen Anregungseffizienzen der einzelnen Moden führt. Deshalb können in Abhängigkeit von den speziellen Positionen der Golddrähte in der Superzelle

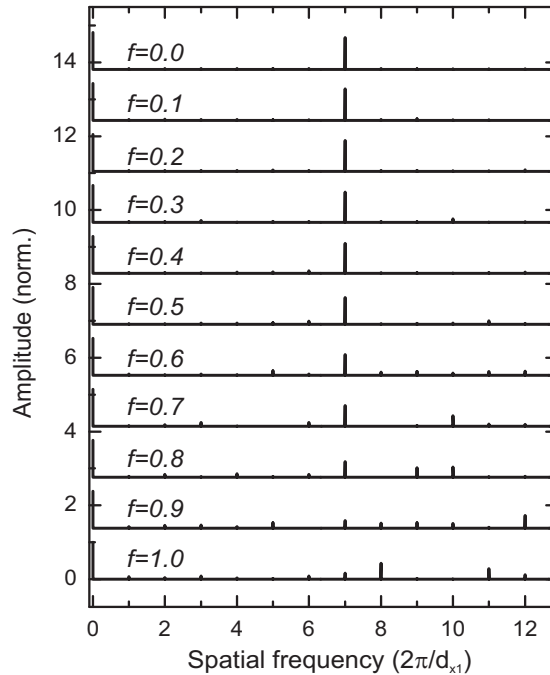


Abbildung 4.8: Fourierspektrum der Gitterstrukturen von Probenserie C in Abhängigkeit der Stärke der Verrückung der einzelnen Drähte in der Superzelle. Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Darstellung nach oben verschoben.

einige Moden verschwinden und bei einer leichten Variation in den Positionen wieder erscheinen.

4.3 Photonische Bandlücken in Supergittern

Optische Bauelemente, die auf einem periodisch strukturierten Material basieren, scheinen eine interessante Alternative zu konventionellen elektronischen Bauelementen zu sein. Die Möglichkeit der größeren Geschwindigkeit bei Datenoperationen, der verringerten Größe, sowie niedrigerer Wärmeverluste sind nur einige Vorteile. Das Anwendungsprinzip basiert dabei hauptsächlich auf einer photonischen Bandlücke (PBG, engl. Photonic Band Gap), die in solchen Photonischen Kristallen auftreten kann [11]. Es wurde gezeigt, dass ein hoher Kontrast im Brechungsindex und ein spezielles Design erforderlich ist, um eine vollständige Bandlücke zu erreichen [107]. Intensive theoretische und experimentelle Untersuchungen wurden deshalb in den letzten Jahren unternommen, um die photonischen Bandkanten zu modifizieren und das PBG zu vergrößern [108–110]. Inzwischen wurden dazu auch spezielle Designvorschläge gemacht, die zu größeren Bandlücken führen sollen [111–113].

Christ *et al.* konnten zeigen, dass auch in einem 1D metallischen Photonischen Kristall ein vollständiger Überlapp der „Stop-Bänder“ für beide Polarisationsrichtungen existiert [24]. Untersucht wurden jedoch nur Gitterstrukturen mit einer einfachen unstrukturierten Einheitszelle. Im folgenden soll deshalb der Einfluss einer periodisch strukturierten Einheitszelle auf das Aufspalten der photonischen Bänder untersucht werden. Als Modellsystem kommt wiederum die 1D Supergitterstruktur auf einem ITO Wellenleiter zum Einsatz. Es wird sich zeigen, dass das sich das Aufspalten der Bänder durch eine geeignete Strukturierung der Einheitszelle des Supergitters verändern lässt.

4.3.1 Periodisch strukturierte Superzellen

Zuerst soll das Aufspalten der photonischen Bänder in TE und TM Polarisation für eine periodisch strukturierte Superzelle untersucht werden. Dazu wird Design A aus dem vorangegangenen Abschnitt verwendet. Durch periodisches Einfügen von zusätzlichen Golddrähten in die Superzelle wird eine Strukturierung erreicht. Die Superperiode d_{x1} ist wiederum so gewählt, dass sie einem Vielfachen der Subzellenperiode d_{x2} entspricht. Eine schematische Darstellung der Probengeometrie ist in Abb. 4.9 gezeigt.

Zur Bestimmung der Aufspaltung der angeregten Moden wurde der Einfallswinkel des Lichts systematisch in Schritten von 0.5° von 0° auf 4° geändert. Obwohl der kleinste Abstand zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen Wellenleitermode für senkrechten Lichteinfall auftritt, ist es nicht möglich die Position des antisymmetri-

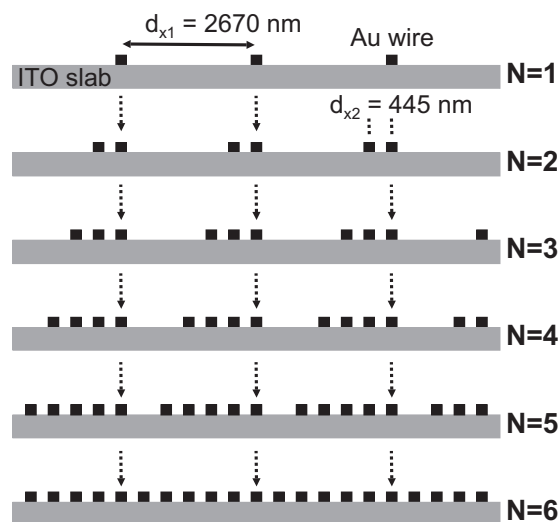


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Gittergeometrie für die Probenserie zur Bestimmung der Bandaufspaltung. Die Anzahl der Golddrähte wurde schrittweise von $N = 1$ auf $N = 6$ erhöht.

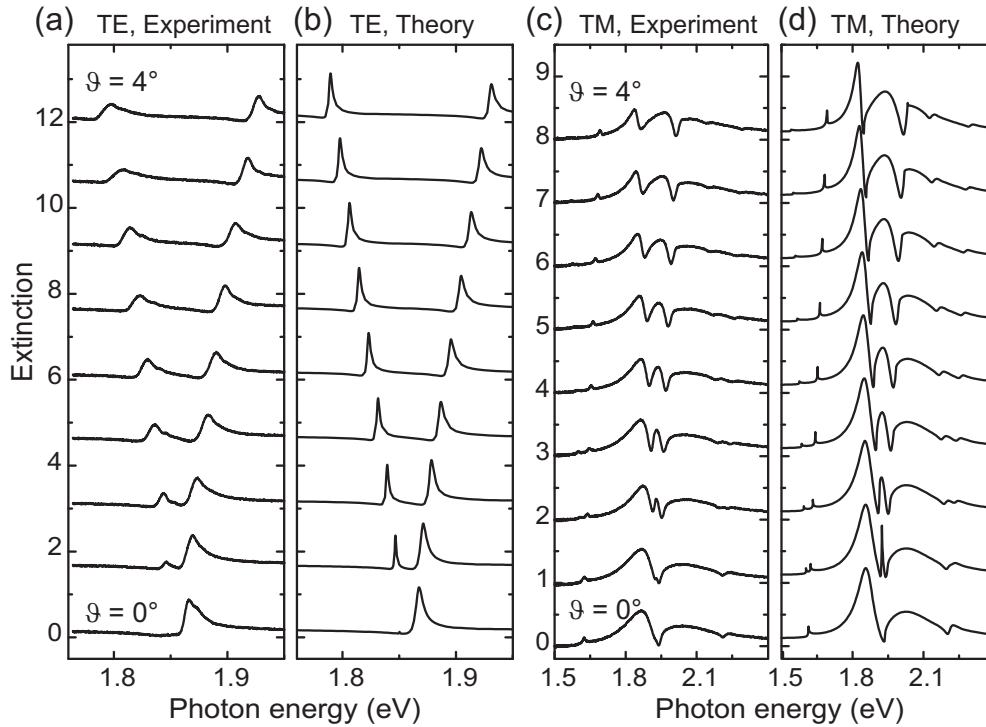


Abbildung 4.10: Gemessene und berechnete Extinktion für die Supergitterstruktur mit $N = 4$. Der Einfallswinkel ϑ wurde von unten (0°) nach oben (4°) in Schritten von 0.5° geändert.

schen Bandkanten-Eigenzustandes der Wellenleitermode zu bestimmen, da diese Mode bei senkrechtem Einfall nicht angeregt werden kann [24]. Eine kleine Änderung des Einfallswinkels reicht jedoch aus, und der antisymmetrische Mode erscheint im Spektrum. Als Beispiel für eine winkelabhängige Extinktion sind die gemessenen und berechneten Werte für eine Struktur mit 4 Golddrähten pro Superzelle (Struktur mit $N = 4$ in Abb. 4.9) in Abbildung 4.10 dargestellt. Für senkrechten Einfall ($\vartheta = 0^\circ$) und TE Polarisation ist nur ein Peak in der Extinktion sichtbar. Diese Mode kann als Anregung des symmetrischen Eigenzustandes der 6. Bragg-Resonanz des Supergitters verstanden werden [114]. Ein zweiter Peak im Spektrum (antisymmetrische Mode) erscheint sofort, wenn der Winkel ϑ auf 0.5° erhöht wird. In TM Polarisation wird diese zusätzliche antisymmetrische Eigenmode ebenfalls nur angeregt, wenn sich der Winkel vom senkrechten Einfall unterscheidet. Durch die Kopplung zur Plasmon-Resonanz entstehen so drei Polaritonzweige im Spektrum (siehe auch Kapitel 3). Eine ausführliche Diskussion zu diesem Verhalten kann in Ref. [24] gefunden werden.

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, kann durch Hinzufügen bzw. Entfernen von Golddrähten in der Superzelle der Strukturfaktor des Gitters und damit ver-

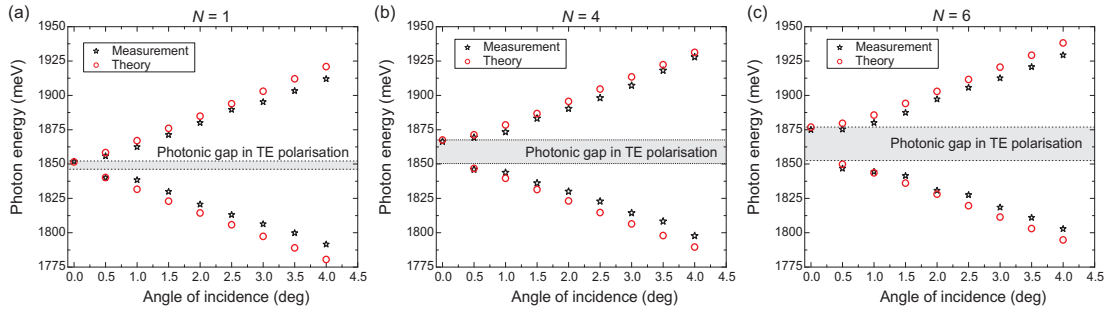


Abbildung 4.11: Gemessene (Sterne) und berechnete (Kreise) Positionen der Extinktionsmaxima für die energetisch niedrigsten TE Moden der Supergitterstrukturen mit $N = 1$, $N = 4$ und $N = 6$ Golddrähten pro Superzelle. Die grau unterlegte Region kennzeichnet das PBG in jeder Struktur.

bunden die Anregungseffizienzen der quasigeführten Moden geändert werden. Da das Aufspalten der Moden nicht für senkrechten Einfall beobachtet werden kann, wurde die Extinktion für verschiedene Winkel gemessen und die Position der Moden im Spektrum dadurch bestimmt, dass die Peakpositionen im Extinktionsspektrum ermittelt wurden. Da es sich bei allen Resonanzen in diesem System um Fanlinien handelt, stellt dies natürlich nur eine Näherung dar, da die Resonanzenergie der Mode nicht exakt mit dem Maximum der Extinktion übereinstimmt [26, 115]. Die kleinste Winkeländerung, die im verwendeten experimentellen Aufbau realisiert werden kann, betrug $\vartheta = 0.5^\circ$.

Die Ergebnisse der gemessenen Peakpositionen for TE Polarisation in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ sind in Abb. 4.11 für drei ausgewählte Strukturen dargestellt. Die Diskussion der Ergebnisse soll auf den Winkelbereich $\vartheta \leq 4^\circ$ begrenzt bleiben, da der kleinste Modenabstand für Winkel nahe Null auftritt. Aufgrund der Spiegelsymmetrie der Gitterstruktur ist es zudem ausreichend, nur positive Einfallswinkel zu betrachten. Für nur einen Draht pro Superzelle ($N = 1$) und $\vartheta = 0.5^\circ$ beträgt der Modenabstand ungefähr 16 meV. Mit Erhöhung der Anzahl der Drähte pro Superzelle vergrößert sich auch der Abstand der Moden und ist für $N = 6$ und $\vartheta = 0.5^\circ$ nahezu verdoppelt. Im Gegensatz zu kleinen Winkeln ($\vartheta \approx 0^\circ$) scheint das Aufspalten der Moden für Winkel über 2° fast unbeeinflusst zu sein. Zusätzlich wurden deshalb die Extinktionsspektren für einen Winkel $\vartheta = 0.1^\circ$ berechnet, um den kleinsten Abstand und damit das PBG besser abschätzen zu können. Das Ergebnis dieser Rechnung wurde in Abb. 4.11 als grau hinterlegte Region in jede Kurve eingezeichnet. Man kann deutlich erkennen, dass der Abstand der symmetrischen und antisymmetrischen Mode in TE Polarisation von der Struktur der Superzelle abhängt. Die schwache Verschiebung der Modenpositionen zu höheren Energien für größere N ist durch eine Änderung des effektiven Brechungsindex des Schichtwellenleiters bedingt, wenn zusätzliche Golddrähte auf die Oberfläche

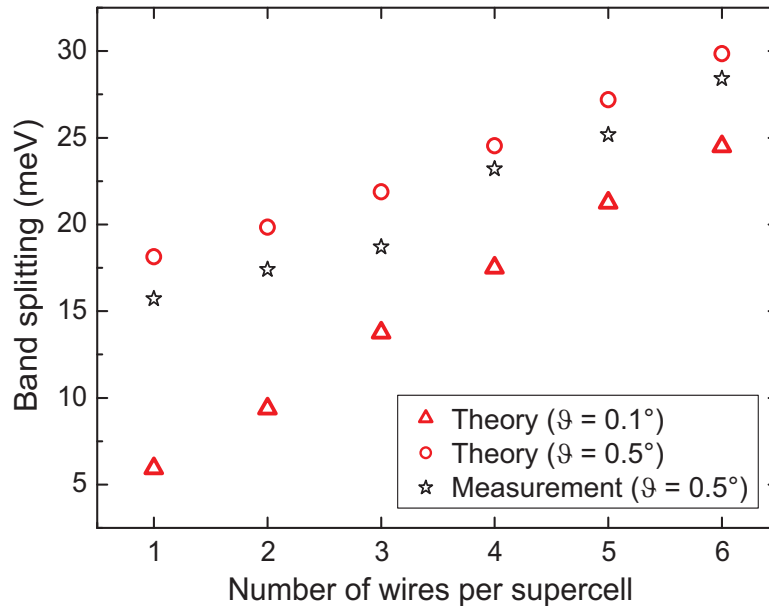


Abbildung 4.12: Gemessenes (Sterne) und berechnetes (Kreise) Aufspalten für die energetisch niedrigsten TE Moden und einen Einfallswinkel von 0.5° . Für eine Abschätzung des PBG für senkrechten Einfall sind zusätzlich die berechneten Werte für $\vartheta = 0.1^\circ$ (Dreiecke) gezeigt.

aufgebracht werden. Die gemessenen und berechneten Aufspaltungen der TE Moden für die komplette Probenreihe und einen Winkel von 0.5° sind in Abb. 4.12 dargestellt.

Es ist offensichtlich, dass sich die Aufspaltung mit der Anzahl der Drähte pro Superzelle vergrößert, obwohl die Superperiode des Gitters konstant ist. Die Änderung kann auf den veränderten Strukturfaktor der Gittergeometrie zurückgeführt werden. Der neue Strukturfaktor führt zu einer stärkeren Anregungseffizienz der Moden und damit zu einem stärkeren Aufspalten der Bänder in der Dispersionsrelation. Es fällt auf, dass die berechneten Werte für die Aufspaltung systematisch größer als die gemessenen Werte sind. Diese Abweichung kann z.B. auf die Herstellungstoleranzen des realen Gitters (kleine Abweichungen bei der Periode und Oberflächenrauigkeiten) und die begrenzte Anzahl der beleuchteten Superzellen (≈ 20) im Experiment zurückgeführt werden. Alle diese Effekte werden zu einer reduzierten Anregungseffizienz der Moden führen, d.h., der Strukturfaktor wird sich gegenüber dem perfekten Gitter ändern (siehe auch Abschnitt über nichtperiodische Superzellen).

In Abb. 4.12 sind zusätzlich die berechneten Aufspaltungen des TE Bandes für $\vartheta = 0.1^\circ$ dargestellt. Dieser um einen Faktor 5 kleinere Winkel gibt eine gute Näherung für das auftretende PBG in diesen Strukturen. Man erkennt, dass sich die Aufspaltung nahezu linear mit der Anzahl der Golddrähte in der Superzelle skaliert. Verglichen mit

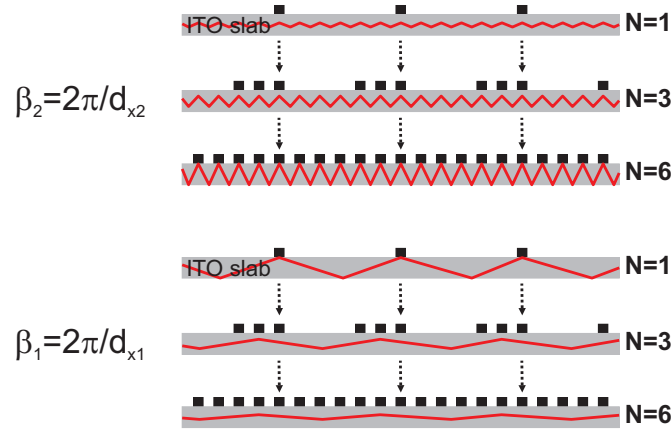


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Kopplung zwischen der Wellenleitermode mit $\beta = 2\pi/d_{x1}$ und $\beta = 2\pi/d_{x2}$ sowie den lokalisierten Plasmonen in den Nanodrähten.

der Struktur für $N = 1$ ist die Bandlücke für die Struktur mit $N = 6$ fast um den Faktor 5 vergrößert. Eine weitere Möglichkeit die Aufspaltung der Moden genauer zu bestimmen, wäre die Einfallswinkel in Komponenten k_x des Wellenvektors des einfallenden Lichts umzurechnen. Da die Dispersionsrelation der Wellenleitermoden nahezu linear verläuft, könnte die Bandaufspaltung für $\vartheta = 0^\circ$ durch lineare Interpolation der größeren Winkel erreicht werden.

Eine anschauliche Erklärung für die veränderte Aufspaltung der Polariton-Moden kann in einem einfachen geometrischen Bild für den Überlapp der Wellenfunktionen zwischen Plasmonen und Wellenleitermode gefunden werden. Abb. 4.13 zeigt eine schematische Darstellung der angeregten Wellenleitermode für die beiden Propagationskonstanten β_1 und β_2 und die Strukturen mit $N = 1, 3$ und 6 Nanodrähten in der Einheitszelle. Durch hinzufügen von einzelnen Drähten in der Einheitszelle wird die Mode mit $\beta_2 = 2\pi/d_{x2}$ immer besser angeregt. Gleichzeitig kann die Mode aber auch mit immer mehr Plasmonen wechselwirken, der Überlapp der beiden Wellenfunktionen wird dabei immer größer und erreicht sein Maximum für $N = 6$. Ganz anders sieht es bei den höheren Bragg-Ordnungen für die Gitterperiode d_{x1} aus. Durch die Strukturierung der Einheitszelle werden alle höheren Ordnungen, außer denen die mit der Gitterperiode d_{x2} zusammenfallen, immer schwächer angeregt. Zudem ändert sich die Phasenbeziehung zwischen der Mode und den einzelnen Plasmonen, wenn mehrere Nanodrähte mit der Wellenleitermode wechselwirken sollen. In diesem Fall ist die Kopplung geringer und führt damit zu einer kleineren Aufspaltung des Polaritons. Der Überlapp der Wellenfunktionen $|\langle \Psi_{pl} | \Psi_{wg} \rangle|^2$ zwischen Plasmonen und Wellenleitermode bestimmt somit die Aufspaltung der Polariton-Moden.

4.3.2 Superzellen mit periodischen Defekten

Damit ausgeschlossen werden kann, dass eine Veränderung des effektiven Brechungsindex für die Änderung des PBG verantwortlich ist, wurde eine systematische Simulation verschiedener Gittergeometrien durchgeführt. Für diese Simulationen wurde das Supergitter mit $N = 4$ Golddrähten pro Superzelle angenommen und periodische Defekte (zufällige Verrückungen) in den Drahtpositionen eingeführt. Dazu wurde ein Satz von 4 zufälligen Verrückungen Δr_i ($i = 1, 2, \dots, 4$) mit Hilfe von

$$\Delta r_i = \frac{d_{x2}}{2} \cdot R_i - 100 \text{ nm} \quad (4.3)$$

berechnet. R_i ist wiederum eine Zufallszahl aus einer Gleichverteilung von -1 bis 1. Die maximale Verrückung der einzelnen Drähte wurde auf die Hälfte der Subzellenperiode d_{x2} abzüglich der Drahtbreite limitiert, damit eine Überschneidung der Drähte vermieden wird. Um eine Berechnung mit Hilfe der Streumatrix-Methode durchführen zu können, wurde der gleich Satz von Zahlen Δr_i für jede Superzelle verwendet. Damit haben alle Superzellen die gleiche Geometrie und die Superperiode d_{x1} ist von den Verrückungen nicht betroffen.

Zuerst wurde der Bandabstand der TE Bänder für eine Subzellenperiode von $d_{x2} = 445$ nm bestimmt. Damit ist die Superperiode d_{x1} ein exaktes Vielfaches der Subzellenperiode. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 4.1 angegeben. Die Aufspaltung der Bänder verringert sich um einen Faktor 2, wenn in die Positionen der Drähte eine zufällige Verrückung eingeführt wird. Da hierbei aber die Anzahl der Drähte und damit der effektive Brechungsindex konstant bleiben, kann dieser Effekt nur mit dem geänderten Strukturfaktor zusammenhängen. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde in einer weiteren Simulation eine leicht veränderte Subzellenperiode von $d_{x2} = 475$ nm angenommen. Die Anzahl der Golddrähte $N = 4$ und die Superperiode $d_{x1} = 2670$ nm blieben unverändert. Damit ist die Superperiode kein exaktes Vielfaches von d_{x2} mehr. Die berechneten Spektren zeigen für diese Struktur ein um ≈ 30 %

Subzellenperiode d_{x2}	d_{x1} ist exaktes Vielfaches von d_{x2}	Defekte in den Positionen	Bandaufspaltung TE
445 nm	ja	nein	17.50 meV
445 nm	ja	ja	8.09 meV
475 nm	nein	nein	11.75 meV
475 nm	nein	ja	9.03 meV

Tabelle 4.1: Berechnete Aufspaltung des niedrigsten TE Bandes für eine Superperiode von $d_{x1} = 2670$ nm, $\vartheta = 0.1^\circ$ und $N = 4$.

Defekte in den Positionen	TE Bandaufspaltung	
	gemessen	berechnet
nein	21.9 meV	24.1 meV
ja	15.3 meV	19.1 meV

Tabelle 4.2: Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Aufspalten des niedrigsten TE Bandes für $\vartheta = 0.5^\circ$ für eine Struktur mit und ohne periodische Defekte in den Drahtpositionen.

geringeres Aufspalten der TE Bänder gegenüber der Struktur mit $d_{x2} = 445$ nm. Zum Vergleich mit der Subzellenperiode von $d_{x2} = 445$ nm wurden in einer zweiten Struktur die gleichen periodischen Defekte in den Positionen der Golddrähte bei einer Periode von $d_{x2} = 475$ nm eingeführt. Wiederum reduziert sich die Bandaufspaltung der Moden im Spektrum (ca. 20 %). Die berechneten Werte sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

Durch die gleiche Anzahl von Golddrähten und die identische Superperiode ist der effektive Brechungsindex des Wellenleiters nahezu konstant für alle 4 Strukturen. Damit muss die Veränderung in der Aufspaltung der photonischen Bänder mit dem geänderten Strukturfaktor der Superzellen zusammenhängen. Um die berechneten Ergebnisse zu überprüfen, wurden zwei weitere Supergitterstrukturen hergestellt, bei denen die Superperiode ein exaktes Vielfaches der Subzellenperiode ist ($d_{x1} = 2760$ nm, $d_{x2} = 460$ nm). Die erste Probe wurde mit einer perfekten Periodizität in der Subzelle hergestellt, wobei bei der zweiten Probe die gleichen Verückungen in den Drahtpositionen wie in den Berechnungen eingeführt wurden. Die Ergebnisse der gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Man beachte, dass die Werte für einen Einfallswinkel von $\vartheta = 0.5^\circ$ bestimmt wurden und damit größer sind als in Tabelle 4.1. Die Messungen bestätigen die verringerte Aufspaltung der Bänder, wenn der Strukturfaktor verändert wird. Die Aufspaltung ist also am größten, wenn die Superzelle periodisch strukturiert ist und die Bragg-Resonanz der Subzelle mit der Bragg-Resonanz der Superperiode zusammenfällt.

4.3.3 Aufspaltung in TM Polarisation

Die Diskussion der Bandaufspaltung in TE Polarisation lässt sich direkt auf den gekoppelten Fall des WPPs übertragen. Die Kopplung der quasigeführten Wellenleitermoden an die lokalisierten Plasmon-Resonanzen in den Golddrähten führt zu einem entarteten Tripel von Eigenzuständen im Zentrum der Brillouin-Zone, so dass nur 2 Dispersionszweige des Polaritons für senkrechten Lichteinfall durch Peaks im Extinktionsspektrum sichtbar werden. Für eine detaillierte Beschreibung sei an dieser Stelle auf Ref. [24]

verwiesen.

Alle Messungen wurden wiederum für Einfallswinkel zwischen 0° und 4° mit einer Auflösung von 0.5° durchgeführt. Als Beispiel sind die Extinktionsspektren für die Struktur mit $N = 4$ in Abb. 4.10(c,d) dargestellt. Da die Anregung und Aufspaltung der TM Moden analog zum TE Fall ist, soll die Diskussion sich auf die Kopplungseffizienz zwischen den Resonanzen und damit die Aufspaltung der Polaritonszweige im Spektrum beschränken. Wie von Christ *et al.* gezeigt wurde, kann ein vollständiges PBG in einem solchen 1D Photonischen Kristall durch geeignete Wahl der Gitterperiode bzw. der Plasmon-Resonanz erzielt werden. Der wichtige Punkt hierbei ist die extrem große Aufspaltung der Polaritonszweige (Rabi-Splitting), welche mit dem PBG in TE Polarisation in Überlapp gebracht werden kann [24]. Die Aufspaltung des Polaritons hängt dabei von der Kopplungsstärke der quasigeführten Moden mit der Plasmon-Resonanz zusammen. Die Kopplung zwischen den Resonanzen kann beeinflusst werden, indem die Anregungseffizienz der Moden verändert wird. Dies kann leicht durch eine Veränderung des Strukturfaktors des Gitters erreicht werden [114].

Für die experimentelle Untersuchung wurde wieder die Supergitterstruktur aus Abb. 4.9 verwendet. Die Extinktionsspektren wurden für TM Polarisation und einen Einfallswinkel von $\vartheta = 0^\circ$ gemessen. Es soll nur der Fall des senkrechten Einfalls betrachtet werden, da sich hier die Eigenschaften der Kopplung besonders gut beobachten lassen. Es wird im Folgenden also nur die Kopplung des symmetrischen Wellenleitermoden mit dem Plasmon eine Rolle spielen. Für einen Einfallswinkel $\vartheta \neq 0^\circ$ wäre die Betrachtung ungleich schwieriger, da die TM Moden des Wellenleiters, analog zum TE Fall, ebenfalls ihren Abstand verändern würden.

Abbildung 4.14 zeigt die Werte für die erhaltene Aufspaltung zwischen den Polariton-Moden für senkrechten Einfall. Im Gegensatz zur Diskussion der TE Moden zeigen die Polariton-Moden durch die deutlich größere spektrale Breite der Plasmon-Resonanz keine scharfen Peaks im Spektrum mehr. Gerade bei geringen Extinktionswerten kann dies zu deutlichen Fehlern bei der Bestimmung der Peakposition führen. Jedoch ist die Tendenz einer zunehmenden Aufspaltung mit der Anzahl der Golddrähte pro Superzelle deutlich zu erkennen. Bei den gemessenen Werten kommt es zu mehr als einer Verdopplung des Modenabstandes. Die Aufspaltung der Polariton-Moden steht jedoch in direktem Zusammenhang mit der Kopplungsstärke der einzelnen Resonanzen.

Die geänderte Struktur der Superzelle sollte die Plasmon-Resonanzen in den einzelnen Golddrähten nicht beeinflussen. Die Anregungseffizienz der quasigeführten Moden ändert sich jedoch deutlich. Eine stärkere Anregung der Wellenleitermoden führt also zu einer stärkeren Kopplung mit den Plasmonen und damit verbunden zu einer größeren Aufspaltung des Polaritons.

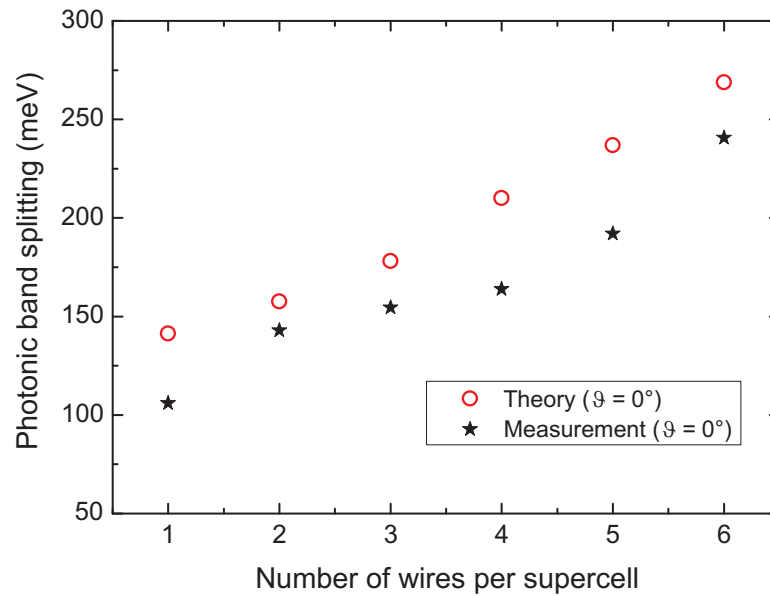


Abbildung 4.14: Gemessener (Sterne) und berechneter (Kreise) spektraler Abstand der Polariton-Moden für einen Einfallswinkel von 0° .

Ein Vergleich mit den berechneten Werten für die Aufspaltung in Abb. 4.14 zeigt, dass die gemessenen Werte alle kleiner sind. Durch Störungen in der Oberfläche der Wellenleiterschicht (Rauhigkeiten) und leichte Variationen in der Gitterperiode bei der Herstellung, ist die Anregungseffizienz der Wellenleitermoden im Experiment immer etwas geringer. Damit verringert sich erwartungsgemäß auch die Aufspaltung der Polariton-Moden.

Kapitel 5

Ultrakurzzeitspektroskopie an Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen

Die linearen optischen Eigenschaften von Partikel-Plasmonen standen in den letzten Jahren im Mittelpunkt intensiver Forschung. Vor allem der Einsatz von metallischen Nanopartikeln in so genannten *Metallischen Photonischen Kristallschichten* (MPCS, engl. Metallic Photonic Crystal Slabs) weckte dabei besonderes Interesse [23, 73, 116]. Schon lange ist bekannt, dass in Photonischen Kristallen die optische Zustandsdichte beeinflusst werden kann. Yablonovitch schlug in einer der ersten Publikationen zu diesem Thema vor, dass die spontane Emission eines Zweizustandssystems in einem 3D Photonischen Kristall reduziert werden kann [11]. Zur Überprüfung dieses Konzeptes der Änderung der optischen Zustandsdichte sollten sich Partikel-Plasmonen besonders gut eignen, da sie im Gegensatz zu Halbleiter- oder Molekularen Anregungen [78] extrem gut an die Lichtmoden des Vakuums ankoppeln und der strahlende Zerfall der dominante Zerfallsprozess der Plasmon-Oszillationen ist [28]. Aus diesem Grund würde ein Photonischer Kristall aus Gold-Nanostrukturen ein geeignetes Modellsystem abgeben, den ursprünglichen Vorschlag von Yablonovitch zu studieren, da sich eine reduzierte Modendichte direkt in einer Änderung des strahlenden Zerfalls zeigen müsste.

Die im ersten Teil der Arbeit vorgestellten MPCS sollten die Möglichkeit bieten, die zeitliche Dynamik der Plasmonen in einer einfachen Geometrie zu untersuchen. Die Anforderungen, die dazu an die Strukturen gestellt werden, sollen im ersten Teil dieses Kapitels kurz erläutert werden.

Möchte man die Zerfallszeit der Plasmon-Resonanzen direkt in der Zeitdomäne beobachten, ist durch die extrem kurze Zerfallszeit von wenigen Femtosekunden ein entsprechendes Messverfahren erforderlich. Dazu soll ein kurzer Überblick über mögliche

Verfahren gegeben und das in dieser Arbeit verwendete vorgestellt werden.

Für die experimentellen Untersuchungen wird eine Lichtquelle benötigt, die eine zeitliche Auflösung im Bereich einiger Femtosekunden ermöglicht. Die Dauer des anregenden Feldes sollte dabei in der selben Größenordnung wie die Zerfallszeit der Plasmonen sein. Aus diesem Grund wurde ein fs-Titan-Saphir Laser aufgebaut, der im letzten Teil des Kapitels kurz beschrieben werden soll.

5.1 Kohärente Dynamik von Partikel-Plasmonen

Die Anregung und Relaxation von Elektronen in metallischen Nanopartikeln spielt für viele lineare und nichtlineare optische Phänomene in der Optik eine wichtige Rolle und wurde deshalb schon seit langer Zeit für verschiedene Metallsysteme untersucht [117–119]. Vor allem die Relaxationszeit der elektronischen Plasmonanregung könnte für zukünftige Applikationen im Bereich der Nanooptik aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften von großem Interesse sein. Aus diesem Grund wurden schon relativ frühzeitig viele Untersuchungen vor allem an Gold-Nanopartikeln mit dem Ziel durchgeführt, die Dämpfungsmechanismen besser zu verstehen [28, 61, 68, 120–123].

Ein Überblick über die verschiedenen Zerfallskanäle der Plasmonen wurde bereits in Kapitel 2 gegeben, so dass an dieser Stelle nicht nochmals darauf eingegangen werden soll. Durch ein von außen angelegtes zeitlich periodisch oszillierendes elektrisches Feld können die Leitungsbandelektronen in den Metallpartikeln in eine kohärente Oszillation versetzt werden, so dass die Elektronen in einer festen Phasenbeziehung zueinander schwingen. Die unterschiedlichen Streu- und Anregungsprozesse führen zu einer Zerstörung dieser festen Phasenbeziehung bzw. einem Verlust der Energie der kollektiven Bewegung. Nur innerhalb einer kurzen Zeit, der Dephasierungs- bzw. Phasenverlustzeit, ist somit eine kohärente Licht-Materie-Wechselwirkung mit den Plasmonen möglich [60]. Im folgenden soll geklärt werden, wie sich diese kohärente Lebenszeit der Plasmonen in einer photonischen Kristallstruktur bei Kopplung mit einer Wellenleitermode verändert.

5.1.1 Methoden zur Bestimmung der Relaxationszeit

Die natürliche bzw. homogene Linienbreite und damit verbunden die Dephasierungszeit T_2 von kollektiven optischen Anregungen in Festkörpern ist mit normalen, spektroskopischen Techniken aufgrund der möglichen inhomogenen Verbreiterung der Linien nur schwer zugänglich. Da die homogene Linienbreite durch die auftretenden Phasenverlustprozesse bestimmt wird, müssen bestimmte Kohärenzphänomene (wie z.B. Photonen-

echo, optische Nutation usw.) zur Messung eingesetzt werden. Inzwischen wurden viele Verfahren entwickelt, kohärente Anregungen zeitaufgelöst zu detektieren. Ein wesentlicher Vorteil der kohärenten optischen Spektroskopie besteht darin, dass die makroskopische Materialpolarisation ein Abbild der mikroskopischen Prozesse liefert. Prinzipiell wird dabei ausgenutzt, dass eine kohärente Materialpolarisation durch einen kohärenten Laserpuls erzeugt wird und mit einem zweiten zeitverzögerten Puls abgefragt werden kann. Das dabei entstehende neue Signal (z.B. durch nichtlineare Frequenzkonversion) bzw. die Veränderung des zweiten Pulses, enthält dann die Informationen über die mikroskopischen Prozesse im Festkörper.

Zur Bestimmung der zeitlichen Dynamik von optisch angeregten Systemen haben sich über die letzten Jahrzehnte einige Standardverfahren herausgebildet. Grundsätzlich unterscheiden sich die Methoden dadurch, dass einige für die Detektion von kohärenten und andere von inkohärenten Anregungen eingesetzt werden. Im Falle von inkohärenten Anregungen wurden dabei hauptsächlich die zeitaufgelöste Photolumineszenz [124–126] und sowie sogenannte „Anrege-Abfrage-Experimente“¹ verwendet [117, 120, 127]. Da es sich bei der Anregung von Partikel-Plasmonen mit einem Laser um einen kohärenten Prozess bei der Elektronenanregung handelt, sollen im folgenden kurz einige Verfahren vorgestellt werden, mit denen die Phasenrelaxationszeit bestimmt werden könnte.

Ein sehr häufig eingesetztes Verfahren in der optischen Spektroskopie ist die Pump-Probe Technik. Bei dieser Technik wird ein kurzer, intensiver Laserpuls (Pump-Puls) zur Anregung, z.B. von Elektronen, Exzitonen, Elektron-Loch-Paaren oder einer Materialpolarisation verwendet. Dieser Pump-Puls sollte gegenüber der zeitlichen Änderung des Systems möglichst kurz sein, um die entsprechende Zeitauflösung zu realisieren. Bei sehr starker Anregung lassen sich auf diese Weise z.B. heiße Elektronen in einem Metall erzeugen, welche zu einer veränderten Fermi-Dirac Verteilung der Elektronen führen und somit die dielektrische Funktion des Metalls ändern. Die Änderung der dielektrischen Funktion ihrerseits führt zu einer veränderten linearen Reflexion oder Transmission von Licht durch die Struktur. Bei sehr starken Änderungen können sogar die nichtlinearen optischen Eigenschaften geändert werden. Die interne Thermalisierung (Elektron-Phonon-Kopplung) dieser heißen Elektronen und damit verbunden die Änderung der optischen Eigenschaften kann durch einen weiteren Laserpuls (Probe-Puls) mit geringerer Intensität zeitverzögert gemessen werden. Die erreichbare Zeitauflösung wird bei dieser Technik durch die Länge der Laserpulse und die Dynamik des zu untersuchenden Systems bestimmt und liegt bei vielen Anwendungen typischerweise unter 100 fs. Dieses Verfahren eignet sich vor allem sehr gut für Laser mit hoher Pulsener-

¹Im Sprachgebrauch hat sich der englische Begriff ‘pump-probe Experiment’ eingebürgert, so dass im Folgenden auch gleichberechtigt dieser Begriff verwendet wird.

gie, da durch die Anregung mit einem starken ersten Puls die Fermi-Dirac Verteilung der Elektronen deutlich verändert werden kann, während ein schwächerer zweiter Puls (unter einem anderen Winkel) die optischen Eigenschaften (Transmission) detektiert. Die Pump-Probe Technik kann aber auch zur Detektion kohärenter Anregungen verwendet werden. Bei einer kohärenter Anregung wird dabei ausgenutzt, dass durch eine Frequenzkonversion des zweiten Pulses die optischen Eigenschaften einer kohärenten Materialpolarisation zeitaufgelöst detektiert werden können. Diese Technik eignet sich jedoch nur sehr begrenzt zur Bestimmung der Phasenverlustzeit der Plasmonen, da einerseits die Anregung der Plasmonen selber zu keiner nennenswerten Veränderung der optischen Eigenschaften der Metallstrukturen führen und andererseits durch die hohen Pulsenergien mit einer direkten Elektron-Loch-Paar Anregung gerechnet werden muss. Bei einer Abwandlung dieser Technik mit gleich starken Pump- und Probe-Pulsen kann jedoch auf die Phasenrelaxationszeit geschlossen werden (siehe letzter Abschnitt).

Die optische Vier-Wellen Mischung (VWM) als eine spezielle Form eines Anrege-Abfrage-Experimentes hat sich als besonders geeignet für die Untersuchung kohärenter Prozesse herausgestellt. Der Oberbegriff der VWM umfasst eine Reihe von unterschiedlichen experimentellen Realisierungen, die sich durch die Anzahl, Wellenlänge und Richtung der verwendeten Laserpulse unterscheiden und verschiedene Informationen über die einzelnen Zeitkonstanten liefern. Die einfachste Konfiguration stellt die Selbstbeugungs- oder Zweistrahlordnung dar. Dabei treffen zwei kohärente Laserpulse mit der Frequenzen ω_1 und ω_2 mit den Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 zeitverzögert auf die Probe. Der erste Laserpuls generiert eine kohärente makroskopische Polarisation, welche mit der Phasenkohärenzzeit T_2 abklingt. Das elektrische Feld des zweiten zeitverzögerten Pulses kann mit der erzeugten Polarisation interferieren und eine reale Anregung (z.B. von Elektron-Loch-Paaren) erzeugen. Der zweite zeitverzögerte Puls kann aber auch durch eine nichtlinear-optische Wechselwirkung eine Polarisation dritter Ordnung hervorrufen, die in die phasenangepasste Richtung $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ als Quelle für das VWM-Signal dient. Prinzipiell ist die VWM ein sehr elegantes Verfahren, um Zerfallsprozesse bei kohärenter Anregung zu untersuchen. Durch die unterschiedlichen Wellenvektoren der anregenden Strahlen entsteht jedoch für sehr kurze Laserpulse ein entscheidender Nachteil, da ein entsprechender Überlapp der Strahlen räumlich zu verschiedenen Zeiten stattfindet. Gerade bei räumlich strukturierten Proben, wie den metallischen Nanopartikeln, führt dies zu Problemen. Da sich, z.B. bei der Verwendung der photonischen Kristallstruktur, gebeugtes Licht innerhalb der Struktur ausbreitet, kann es zu verschiedenen Zeiten an unterschiedlichen Orten mit dem gleichen Laserpuls wechselwirken und damit das VWM-Signal in unvorhergesehener Weise beeinflussen. Zudem kann die Strukturierung der Probe und der damit verbundenen möglichen starken Streuung zu einem Problem bei der Streulichtunterdrückung am Detektor führen.

Eine untergrundfreie Messung wäre dann nicht mehr möglich.

Ein weiteres Standardverfahren der Ultrakurzzeitspektroskopie ist die zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission. Bei dieser Technik regt ein kurzer Pump-Puls die Elektronen im Metall in einen energetisch höheren Zwischenzustand an und ein nachfolgender zeitverzögerter Probe-Puls ermöglicht die Emission des Elektrons ins Vakuum. Normalerweise wird diese Technik häufig bei Untersuchung inkohärenter Anregungen eingesetzt. Wird jedoch die kinetische Energie und der zugehörige Emissionswinkel der Elektronen genau gemessen, so lassen sich daraus Informationen über die Kohärenz des angeregten Zwischenzustandes erhalten. Dieses Verfahren wurde erfolgreich zur Untersuchung der Elektronendynamik an Metalloberflächen eingesetzt [59, 128]. Inzwischen konnte sogar die Dephasierungszeit von Plasmonen in elliptisch geformten Silberpartikeln damit abgeschätzt werden [123, 129]. Petek *et al.* erweiterten das Verfahren und verwendeten eine interferometrische Zwei-Puls-Korrelation zur Erzeugung des Photoemissionssignals. Auf diese Weise gelang es ihnen, den Phasenverlust von heißen Elektronen an einer Cu-Oberfläche im Bereich von 10 fs zu messen [122]. Zwischenzeitlich wurde sogar eine kohärente Kontrolle der Plasmon-Resonanzen in kleinen Silberpartikeln demonstriert [130].

Ein drittes Verfahren basiert auf einer Methode (analog zur Pump-Probe Technik), die eine nichtlineare Autokorrelation von kurzen Laserpulsen verwendet [131]. Zur Erzeugung des nichtlinearen Autokorrelationssignals wird die hohe Nichtlinearität der Metalle ausgenutzt und nicht wie sonst bei der Laserpuls-Charakterisierung üblich ein optischer Kristall (z.B. KTP oder BBO) eingesetzt. Das Licht der zweiten (SHG) bzw. dritten (THG) Harmonischen, das an den Oberflächen der Metallpartikel durch die starke Materialpolarisation erzeugt wird, dient dabei als direktes Maß für die kohärente Licht-Materie-Wechselwirkung. Auf diese Weise konnte die Zerfallszeit von Partikel-Plasmonen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden [72, 132, 133]. Da dieses Verfahren zur Bestimmung der Zerfallszeit des WPP in dieser Arbeit eingesetzt wurde, soll eine ausführlichere Erläuterung im Abschnitt 6.2 erfolgen. Neben den vorgestellten Verfahren gibt es noch weitere Möglichkeiten, die Phasenrelaxationszeit von Plasmonen zu bestimmen [28, 70, 74]. Alle Verfahren besitzen bestimmte Vor- und Nachteile und eignen sich deshalb für spezielle Untersuchungen besonders gut.

5.1.2 2D metallische Photonische Kristalle

Im Kapitel 4 wurden 1D MPCs-Strukturen verwendet. Die Plasmon-Resonanzen in diesen Strukturen wurden durch die Golddrähte auf dem dielektrischen Wellenleiter hervorgerufen. Die Gitterstruktur stellte eine Vereinfachung der Geometrie im Gegen-

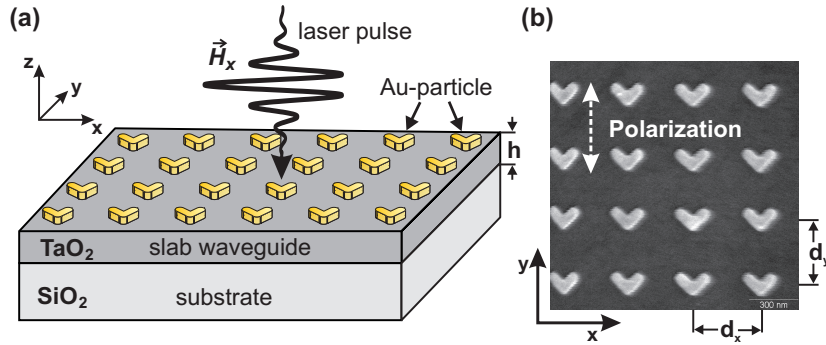


Abbildung 5.1: (a) Schematische Darstellung der Probengeometrie des 2D metallischen Photonischen Kristalls zur Bestimmung der Dynamik des WPP. (b) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Probenoberfläche mit den Gold-Partikeln.

satz zu 2D MPCS-Strukturen dar, bei denen einzelne Metallpartikel in einem 2D-Array auf der Oberfläche des Wellenleiters angeordnet werden [23]. Möchte man die metallischen Partikel in einem interferometrischen Autokorrelationsexperiment dazu verwenden, möglichst effizient einen SHG Prozess durchzuführen, müssen die Partikel bestimmte Voraussetzungen in ihrer Form erfüllen. Aus dem Gebiet der nichtlinearen Optik ist bekannt, dass eine notwendige Bedingung für die Erzeugung einer nichtlinearen Polarisation gerader Ordnung, d.h., der Erzeugung der zweiten, vierten, sechsten Harmonischen usw., der Bruch der Inversionssymmetrie des nichtlinearen Mediums ist. In einem inversionssymmetrischen Medium sind die geraden Ordnungen aufgrund der Erhaltung der Parität nicht erlaubt. Dies wird sofort ersichtlich, wenn man die induzierte Polarisation P in einem homogenen isotropen Medium als eine Reihenentwicklung des elektrischen Feldes E schreibt [85]:

$$P = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right). \quad (5.1)$$

Hierbei beschreibt $\chi^{(i)}$ mit $i = 1, 2, \dots$ die Suszeptibilität des Mediums für die entsprechende Ordnung der Reihenentwicklung. Für eine Änderung des Vorzeichens des elektrischen Feldes kann sich das Vorzeichen der Polarisation für gerade Ordnungen jedoch nicht ändern, so dass Gleichung 5.1 nur erfüllt werden kann, wenn $\chi^{(i)}$ für alle geraden i den Wert null annimmt.

Damit eine nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung möglich ist und damit verbunden eine SHG stattfinden kann, darf die Form der Metallpartikel nicht inversionssymmetrisch sein. Aus diesem Grund wurden speziell geformte Goldpartikel verwendet. Eine einfache Struktur, die diesen Symmetriebruch aufweist, hat die Form eines kleinen Herzens oder Bumerangs (siehe Abb. 5.1). Tuovinen *et al.* konnten zeigen, dass bei einer Polarisation des elektrischen Feldes in y -Richtung (Abb. 5.1) das stärkste Signal

bei der SHG auftrat [52]. Unter Verwendung dieser Partikelform konnten erfolgreiche Experimente zur Bestimmung der Phasenrelaxationszeit von Plasmonen in Nanopartikelarrays durchgeführt werden [134].

Der große Vorteil dieser Partikelform sind die linear-optischen Eigenschaften. Abbildung 5.2 zeigt das Extinktionsspektrum der 2D MPCs Struktur mit den nicht-inversionssymmetrischen Goldpartikeln für zwei unterschiedliche Perioden in x-Richtung. Bei einer Periode von $d_x = 400$ nm kann in Analogie zur 1D Gitterstruktur nur eine einzelne Resonanz im betrachteten Spektralbereich beobachtet werden. Diese Resonanz bei 1.48 eV wird durch die Partikel-Plasmonen in den einzelnen Goldnanopartikeln hervorgerufen und unterscheidet sich kaum von der Resonanz eines runden Partikels [23]. Für die Periode $d_x = 520$ nm treten zwei starke Peaks in der Extinktion bei 1.4 eV und 1.6 eV auf. Diese charakterisieren wiederum die Kopplung der Plasmon-Resonanzen an die Wellenleitermode, so dass es hier wie bei runden Partikeln zur Ausbildung eines WPP kommt.

Zusätzlich tritt noch ein dritter Peak bei 1.52 eV im Spektrum auf. Die Ursache dieses Peaks in der Extinktion kann auf die fehlende Blende zur Einschränkung der numerischen Apertur bei der Messung zurückgeführt werden. Da bei den nichtlinearen Messungen die vollständige Intensität des Lasers benötigt wird, um ein ausreichend starkes Signal für die SHG zu erhalten, muss auf eine Einschränkung der Raumfrequenzen mittels einer Blende (siehe Abb. 3.7) verzichtet werden. Damit wird jedoch gleichzeitig die Entartung der symmetrischen und antisymmetrischen Moden aufgehoben und beide Moden erscheinen im Spektrum. Damit ein sinnvoller Vergleich zwischen den linearen und den nichtlinearen Messungen möglich ist, wurde deshalb bei den linearen Transmissionsmessungen ebenfalls auf die Blende verzichtet.

Trotz der komplizierteren Struktur der Partikel ist die Plasmon-Resonanz im Vergleich zum Gitter kaum verändert. Auch das Kopplungsverhalten zur Wellenleitermode wird beibehalten, so dass dieses System für eine nichtlineare Messung mittels SHG geeignet ist. Ein weiterer Punkt, der jedoch beachtet werden muss, ist der Einfluss des Wellenleitermaterials auf den SHG Prozess. Alle bisher hergestellten Supergitterstrukturen verwendeten ITO als Wellenleitermaterial. Im Bereich zwischen 500 nm und 900 nm besitzt ITO eine geringe Dämpfung und ist somit transparent. Bei kürzeren Wellenlängen steigt jedoch die Absorption des Materials deutlich an. Dies hat zwei entscheidende Nachteile zur Folge: Erstens wird das von den Goldpartikeln erzeugte SHG Licht beim Durchgang durch die Probe stark gedämpft² und zweitens kann es

²Da mit kurzen Laserpulsen gearbeitet wird und das SHG Signal in Transmission gemessen wird, muss die Probe von der Oberfläche mit den Goldpartikeln beleuchtet werden, um die Dispersion des Substrates zu vermeiden.

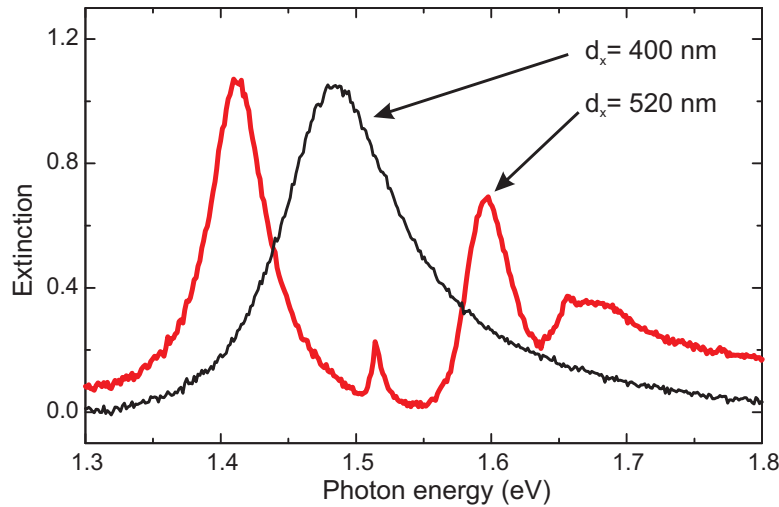


Abbildung 5.2: Extinktionsspektren des 2D MPCS für zwei unterschiedliche Perioden d_x der Gold-Partikel und einer 100 nm dicken TaO₂-Schicht.

durch Zwei-Photonen Absorption in der ITO Schicht zu einem unerwünschten SHG Signal kommen. Aus diesem Grund wurde für den Wellenleiter das Material TaO₂ ausgewählt. Es besitzt eine größere Bandlücke als ITO und liefert damit ein deutlich geringeren Beitrag bei der SHG Erzeugung. Da der Brechungsindex von TaO₂ ($n = 2.15$) größer als von ITO ($n = 1.95$) ist, wurde die Schichtdicke auf 100 nm reduziert, so dass bei vergleichbarer Periode die energetische Position des Wellenleitersmodes im selben Spektralbereich liegt.

5.2 Femtosekunden-Lasersystem

Zur Untersuchung der Dynamik von Partikel-Plasmonen mit einer zeitlichen Auflösung im fs-Bereich ist eine geeignete Lichtquelle erforderlich. Da die Zerfallszeiten von Partikel-Plasmonen typischerweise im Bereich von wenigen fs liegen, muss die Lichtquelle Pulse in einer vergleichbaren zeitlichen Größenordnung zur Verfügung stellen. Aus diesem Grund soll das verwendete Lasersystem kurz vorgestellt werden.

Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Aufbau des Lasers. Bei diesem System handelt es sich um einen selbstgebauten passiv modengekoppelten Titan-Saphir Laser. Für die prinzipielle Arbeitsweise eines modengekoppelten Ti:Saphir Lasers sei auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen [135–137]. Als Pump-Quelle für den Ti:Saphir Kristall wurde ein Spectra Physics ‘Millenia’ Festkörperlaser mit einer Ausgangsleistung von 5 W verwendet. Zur Fokussierung in den Kristall kam eine Linse mit einer Brennweite von 100 mm zum Einsatz. Die Einkopplung in den Resonator

erfolgte durch den gekrümmten Spiegel M2, der für die Wellenlänge von 532 nm transparent ist.

Um die extrem kurzen Pulse zu erreichen, werden sehr große Bandbreiten im Spektrum benötigt. Für einen Fourierbegrenzten 10 fs Puls ist schon eine spektrale Breite (FWHM) von ca. 75 nm erforderlich. Damit diese großen Bandbreiten mit dem Ti:Saphir Kristall erreicht werden können, muss die Gruppengeschwindigkeits-Dispersion exakt berücksichtigt werden. Um möglichst wenig Dispersion im Resonator kompensieren zu müssen, wurde ein sehr dünner Ti:Saphir Kristall mit nur 2 mm Dicke eingesetzt. Die Dispersion des Kristalls und der Luft wurde durch einen entsprechend „gechirpten“ Spiegel M1 mit negativer Dispersion und zwei CaF_2 Prismen realisiert. Die Prismen bieten den Vorteil, dass durch eine Veränderung der Position (mehr oder weniger Material mit positiver Dispersion im Strahlengang) und der Weglängendifferenz für die verschiedenen Wellenlängen im zweiten Prisma eine abstimmbare negative Dispersion erreicht werden kann [138].

Der Auskoppelspiegel besitzt eine Reflektivität von 95 %, so dass pro Umlauf 5 % der Leistung den Resonator verlassen können. Damit ergibt sich für das System eine Ausgangsleistung von ca. 100 mW bei einer Wiederholrate von 80 MHz. Die durchschnittliche Pulslänge liegt zwischen 11 fs und 15 fs bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm.

5.3 Autokorrelationsaufbau

Zur Charakterisierung der Laserpulse, aber auch zur Bestimmung der zeitlichen Dynamik des gekoppelten WPP Systems, ist ein zeitlich hochauflösendes Interferometer erforderlich. Da bei kurzen Laserpulsen die Dispersion eine wichtige Rolle spielt, ist es wichtig, dass bei einer räumlichen und zeitlichen Separation zweier Pulse die Dispersion

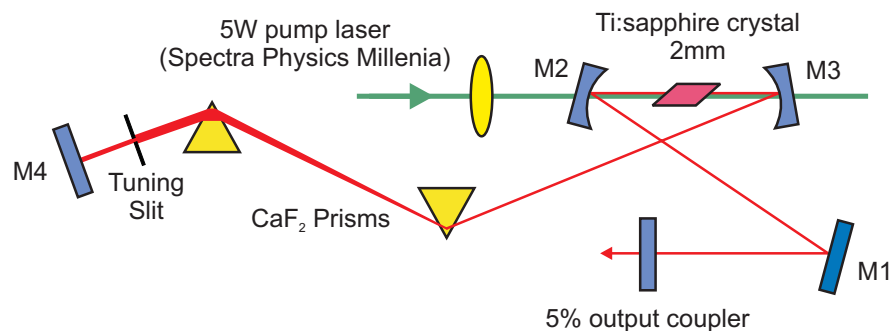


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau des verwendeten Ti:Sa-Lasersystems.

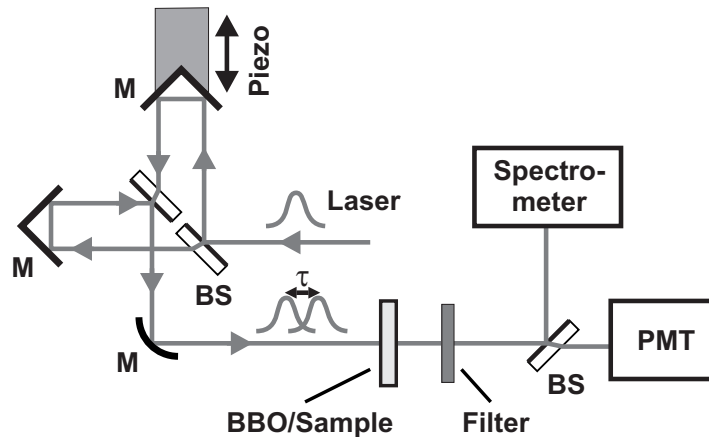


Abbildung 5.4: Autokorrelationsaufbau mit stabilisiertem Michelson Interferometer zur Bestimmung der interferometrischen Autokorrelationsfunktion der Laserpulse.

identisch ist. Andernfalls kann es zu unerwünschten Nebeneffekten (z.B. Asymmetrien in der Korrelationsfunktion) kommen, die zu einer falschen Interpretation der Messergebnisse führen. Zudem sollte das Interferometer möglichst kompakt sein, um lange Luftwege zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde ein aktiv stabilisiertes Michelson-Interferometer eingesetzt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 5.4 gezeigt.

Der Laserstrahl wird mit einem speziellen Strahlteiler mit geringer Dispersion aufgespalten und durchläuft die beiden Arme des Interferometers. An den Enden befindet sich jeweils ein Winkelspiegel aus Gold, so dass ein Strahlversatz erreicht wird. An einem zweiten Strahlteiler, der um 180° gedreht ist, werden die beiden Strahlen wieder kollinear überlagert. Durch den um 180° gedrehten zweiten Strahlteiler ist der Strahlweg und damit die Dispersion für beide Strahlen im Interferometer identisch. Einer der beiden Winkelspiegel ist mit einem Piezoversteller verbunden und kann über eine Steuerspannung in seiner Position verändert werden. Damit kann eine beliebige Zeitverzögerung τ von ca. -100 fs bis 100 fs zwischen den beiden Pulsen erreicht werden. Die Auflösung $\Delta\tau$ beträgt ≈ 10 as.

Nach dem Durchgang durch das Interferometer werden die Pulse mit Hilfe eines parabolischen Goldspiegels ($f = 25$ mm) auf die Probe fokussiert. Das dabei entstehende Licht der 2. Harmonischen (SHG) wird in Transmission von einem Objektiv (10x/0.4) aufgesammelt und rekollimiert. Mit Hilfe von Absorptionsfarbfiltern (BG40, Gesamtdicke 6 mm) wird das fundamentale Licht herausgefiltert und der SHG Anteil mit einem Spektrometer bzw. einem Photomultiplier (PMT) detektiert.

Da bei der Detektion des SHG Signals nur sehr geringe Signalstärken auftreten und damit lange Messzeiten nötig sind, ist es wichtig, die Zeitverzögerung zwischen den

beiden Pulsen über einen längeren Zeitraum möglichst konstant zu halten. Dies kann dadurch erreicht werden, dass das Interferometer aktiv stabilisiert wird. Dazu wurde eine Technik verwendet, die von Wehner *et al.* vorgeschlagen wurde [139]. Bei dieser Technik wird dem Strahl des Ti:Saphir Lasers räumlich leicht versetzt und kollinear der Strahl eines Helium-Neon Lasers hinzugefügt. Durch Veränderung der Polarisationsrichtung des HeNe Lasers um 90° in einem Arm des Interferometers und anschließender Umwandlung in zirkular polarisiertes Licht lässt sich nach Durchgang durch einen Analysator (Linearpolarisator) die resultierende Intensität an einer Photodiode messen. Die detektierte Intensität I ist dabei eine oszillierende Funktion der relativen Phase δ zwischen den beiden Strahlen und der Winkelorientierung ϕ des Analysators:

$$I = 2I_0 \cos^2(\delta/2 - \phi + \pi/4), \quad (5.2)$$

wobei I_0 die Intensität vor dem Analysator ist. Nach Auswertung des Signals kann die Position des Piezoverstellers über einen Regelkreis (PID Regler) durch Veränderung der angelegten Spannung am Piezo verändert werden. Der große Vorteil dieser Technik ist, dass die stabilisierte Phase auch eine Funktion der Analysatorstellung ϕ ist. Durch gezielte Veränderung von ϕ kann die Phase zwischen den beiden Strahlen kontinuierlich verändert werden, da der Regelkreis die Intensitätsänderung am Detektor durch eine Veränderung von δ über den Piezo ausgleichen kann. Für eine ausführliche Beschreibung dieser nach dem indischen Physiker Pancharatnam benannten Technik sei auf die Originalpublikation verwiesen [139, 140].

5.4 Laserpuls-Charakterisierung

Zur Bestimmung der Lebenszeiten mit Hilfe der interferometrischen Autokorrelationstechnik ist die Kenntnis über das exakte zeitveränderliche elektrische Feld der eingesetzten Laserpulse sehr wichtig (siehe dazu Kapitel 6). Aus diesem Grund soll die Technik der Laserpuls-Charakterisierung im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Bei den extrem kurzen Pulsen, die in dieser Arbeit Anwendung finden, können elektronische Methoden wie der Einsatz von Photodioden nicht mehr eingesetzt werden. Man ist also auf rein optische Methoden zur Bestimmung der Pulsdauer angewiesen. Ein sehr häufig eingesetztes Verfahren zur Bestimmung der zeitlichen Dauer eines kurzen Laserpulses ist die interferometrische Autokorrelation des Pulses mit sich selbst. Für eine solche interferometrische Autokorrelation kann der Aufbau aus Abb. 5.4 eingesetzt werden. Der Laserpuls wird in zwei identische Anteile zerlegt und anschließend kollinear wieder überlagert. Damit ergibt sich das resultierende elektrische Feld am Ausgang des Interferometers zu

$$E_{ges}(t, \tau) = E(t) + E(t + \tau). \quad (5.3)$$

Durch die interferometrische Überlagerung kommt es in Abhängigkeit der Zeitverzögerung τ zu einem Auslöschung oder Verstärken des Feldes an einem Detektor. Da die Antwortzeit von allen bekannten Detektoren langsamer als die Oszillation des elektrischen Feldes ist, wird am Detektor nur ein zeitlicher gemittelter Wert gemessen. Damit ergibt sich für die Intensität an einem Detektor in Abhängigkeit von τ folgende Funktion:

$$I_{AC1}(\tau) \propto \int^{T_R} [E(t) + E(t + \tau)]^2 dt. \quad (5.4)$$

T_R bezeichnet die Detektor-Antwortzeit, über die integriert wird und die im Normalfall mindestens einige ps beträgt. Die erhaltene Funktion I_{AC1} wird als interferometrische Autokorrelation erster Ordnung bezeichnet. Da alle Phaseninformationen verloren gehen, liefert sie nicht mehr Informationen als ein Spektrometer.

Verwendet man am Ausgang des Interferometers zusätzlich noch einen nichtlinearen Prozess, z.B. die SHG Erzeugung in einem nichtlinearen Kristall wie BBO, so kann man auch die neu erzeugten Frequenzen in Abhängigkeit der Verzögerung τ messen. Da es sich bei der SHG um einen Prozess zweiter Ordnung handelt, ist die Intensität der zweiten Harmonischen proportional zum Quadrat der Intensität des einfallenden Lichtes. Damit erhält man sofort die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung

$$I_{AC2}(\tau) \propto \int^{T_R} [|E(t) + E(t + \tau)|^2]^2 dt. \quad (5.5)$$

Der Nachteil der Autokorrelationsfunktionen ist offensichtlich. Erstens sind die Funktionen mit der Verzögerungszeit immer symmetrisch und erlauben so keine Aussage über die wahre zeitliche Pulsform. Zweitens besitzen auch die höheren Ordnungen der Autokorrelationsfunktion nur qualitative Informationen über die Phase. Eine mögliche Dispersion (Chirp) des Pulses kann nur bei einer linearen Phasenänderung gewonnen werden. Bei Kenntnis aller höheren Ordnungen der Autokorrelationsfunktion ist der Puls vollständig charakterisiert. Dies ist praktisch jedoch nicht realisierbar. Trotz dieser Unzulänglichkeiten spielt die interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung bei der Bestimmung der Pulsdauer eine große Rolle. Aus ihr lässt sich unter Annahme einer Pulsform eine Pulslänge ableiten [135].

Abbildung 5.5 zeigt eine gemessene Autokorrelation zweiter Ordnung (AC2) mit dem zugehörigen Spektrum. Ein typisches Merkmal der AC2 ist das Verhältnis 8:1 der maximalen Intensität für $\tau = 0$ zur Intensität für $\tau \gg \tau_{laser}$. Um die Pulslänge für die verwendeten Laserpulse zu bestimmen, wurde für die Einhüllende des elektrischen Feldes (Pulsform) ein Sekanshyperbolikus-Profil angenommen. Diese Annahme ist im Bereich der Laserphysik anerkannt und kommt der realen Pulsform bei kurzen Pulsen am nächsten [141]. Mit dieser Pulsform lässt sich ein analytischer Ausdruck für die

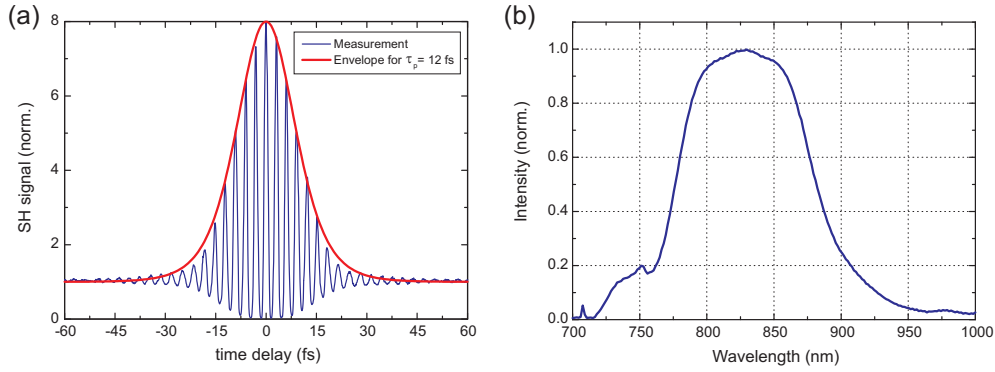


Abbildung 5.5: (a) Gemessene interferometrische Autokorrelationsfunktion der Laserpulse mit der berechneten Einhüllenden für eine Pulslänge von $\tau_{laser} = 12$ fs. (b) Gemessenes Spektrum der Pulse.

Einhüllende der AC2 herleiten [131]

$$g_2(\tau, \tau_s) = 1 + \frac{9 \left(\frac{\tau \cosh(\frac{\tau}{\tau_s})}{\tau_s} - \sinh(\frac{\tau}{\tau_s}) \right)}{\sinh(\frac{\tau}{\tau_s})^3} \pm \frac{3 \left(\sinh(\frac{2\tau}{\tau_s}) - \frac{2\tau}{\tau_s} \right)}{\sinh(\frac{\tau}{\tau_s})^3}. \quad (5.6)$$

In Gl. 5.6 beschreibt τ die Verzögerungszeit zwischen den Pulsen und τ_s die Breite der AC2, wobei τ_s über $\tau_s = \frac{4}{7}\tau_{laser}$ mit der zeitlichen Länge τ_{laser} des Laserpulses verknüpft ist.

Mit dieser Gleichung wurde die Einhüllende der AC2 in Abb. 5.5(a) angefitet und die beste Übereinstimmung für eine Pulslänge von $\tau_{laser} = 12$ fs erhalten. Dies ist ein typisches Beispiel für die mit diesem Laser erhaltenen Pulslängen. In einer erweiterten Ausbaustufe des Lasersystems konnten durch Einsatz spezieller geschirpter Spiegel sogar Pulslängen von bis zu 8 fs erhalten werden. Ein Beispiel für die AC2 dieser Pulse ist in Abb. 5.6 dargestellt. Für alle Experimente in dieser Arbeit wurden die etwas längeren 12 fs Pulse eingesetzt.

Zur Messung der Pulsdauer mittels der AC2 wurde ein $20 \mu\text{m}$ dicker BBO Kristall verwendet. Bei diesem extrem dünnen Kristall kann eine Phasen Anpassung für einzelne Frequenzen ausgeschlossen werden, so dass die Konversionseffizienz über einen breiten spektralen Bereich nahezu konstant ist. Bei späteren Messungen an den MPCS wird als Referenzmessung immer eine AC2 der Laserpulse an diesem Kristall durchgeführt.

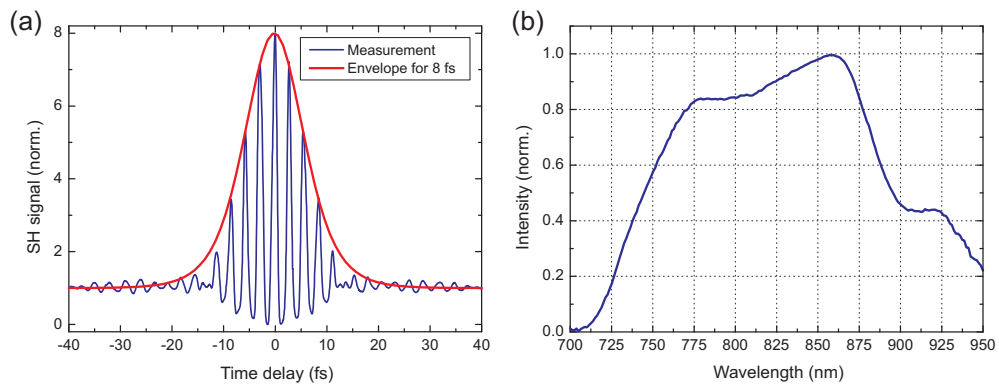


Abbildung 5.6: (a) Gemessene interferometrische Autokorrelationsfunktion für die kürzesten erreichten Laserpulse mit der berechneten Einhüllenden für eine Pulslänge von $\tau_{laser} = 8$ fs. (b) Zugehöriges gemessenes Spektrum der Pulse.

Kapitel 6

Simulation der nichtlinearen optischen Effekte

In Kapitel 5.4 wurde gezeigt, wie mittels der interferometrischen Autokorrelation Informationen über die Pulslänge der Laserpulse gewonnen werden kann. Als Konversionsmedium für den nichtlinearen Prozess wurde dabei ein BBO Kristall verwendet. Bei diesen dielektrischen Medien kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die Antwortzeit der Materialpolarisation instantan erfolgt. Dies wird auch dadurch unterstützt, dass solche Materialien keine Resonanzen in einem breiten spektralen Bereich aufweisen. Die entstehende Autokorrelationsfunktion wird dementsprechend nicht durch die zeitliche Dynamik der Materialpolarisation im BBO Kristall beeinflusst.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass diese Annahme für Systeme mit Materialresonanzen (z.B. Partikel-Plasmonen) nicht mehr zutrifft und eine Veränderung der Autokorrelationsfunktion (ACF) zu erwarten ist. Ziel ist es, aus diesen Veränderungen auf die zeitliche Dynamik der Plasmon-Oszillationen im MPCPS zu schließen. Bei diesen nicht-instantanen Materialien wird die ACF sowohl durch die zeitliche Länge des Laserpulses, als auch durch die Kohärenzzeit der Plasmonen bestimmt sein.

Im ersten Teil des Kapitels wird das Modell des harmonischen Oszillators für die Partikel-Plasmonen eingeführt und daraus ein Ausdruck für die Polarisation abgeleitet. Im zweiten Teil wird durch Einführung zusätzlicher Oszillatoren das Modell schließlich für das Wellenleiter-Plasmon-Polariton erweitert und der Einfluss auf die ACF zweiter Ordnung untersucht.

Im letzten Abschnitt soll kurz auf die Grenzen dieses einfachen Modells eingegangen sowie der Einfluss der inhomogenen Linienverbreiterung auf die ACF untersucht werden.

6.1 Partikel-Plasmonen als harmonischer Oszillator

Der Ursprung der Partikel-Plasmon Resonanz im Spektrum ist die Anregung einer kohärenten Schwingung der Leitungsbandelektronen in kleinen Metallpartikeln durch ein äußeres Lichtfeld. Die Einschränkung der quasifreien Leitungsbandelektronen des Partikels auf einen kleinen räumlichen Bereich führt zu einer effektiven Polarisierung, wenn das Elektronengas gegenüber dem positiven Hintergrund verschoben wird. Die dabei auftretenden Rückstellkräften für die Elektronen führen zu einer dipolartigen Plasmaoszillation innerhalb des Partikels. Es liegt also nahe, die Bewegung der Elektronen durch eine gedämpfte harmonische Schwingung zu beschreiben. Durch Einführung einer phänomenologischen Dämpfungskonstanten werden alle Dämpfungsmechanismen des Plasmons berücksichtigt. Dieser Ansatz konnte erfolgreich bei periodisch angeordneten Nanopartikeln eingesetzt werden, um die Dephasierungszeit der kollektiven Bewegung der Elektronen durch eine kohärente Wechselwirkung mit dem äußeren Lichtfeld zu bestimmen [133].

6.1.1 Beschreibung der Polarisierung in metallischen Nanopartikeln

Zur Beschreibung der Polarisierung in den Nanopartikeln soll davon ausgegangen werden, dass es sich bei den quasifreien Elektronen in den Metallpartikeln um ein Ensemble von gleichartigen Oszillatoren handelt, die durch ein elektrisches Wechselfeld in eine erzwungene Schwingung versetzt werden können [30]. Dieser Ansatz 1900 von Paul Drude aufgestellt, führt unter anderem auf den Begriff der komplexen Polarisierbarkeit und dem bekannten Drude-Modell für den Frequenzverlauf der Dielektrizitätskonstanten. Bei diesem Modell wird nun davon ausgegangen, dass das elektrische Feld $E = E_0 e^{i\omega t}$ die Elektronen um eine Strecke x aus der Gleichgewichtslage verschiebt. Der Einfachheit wegen soll hier nur der eindimensionale Fall betrachtet werden.

Im elektrischen Feld E unterliegen die Elektronen der Kraft

$$F_{elek} = -eE. \quad (6.1)$$

Durch die begrenzte räumliche Ausdehnung der Metallpartikel sind die Elektronen quasielastisch und gedämpft an diese Position gebunden, so dass auf die Elektronen eine zusätzliche Rückstellkraft

$$F_{rueck} = -D_e x - \gamma_e^* \frac{dx}{dt} \quad (6.2)$$

wirkt. D_e ist die Kraftkonstante und γ_e^* beschreibt die Dämpfung der Bewegung. Damit

erhält man für die Gesamtkraft

$$\begin{aligned} F &= F_{elek} + F_{rueck} \\ &= -eE - D_e x - \gamma_e^* \frac{dx}{dt}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Mit dem zweiten Newtonschen Axiom erhält man

$$-eE = m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma_e^* \frac{dx}{dt} + D_e x \quad (6.4)$$

mit der Elektronenmasse m_e . Für den Fall der Anregung der Plasmonen mit einem kurzen Laserpuls wird das elektrische Feld E im Allgemeinen eine komplizierte Zeitabhängigkeit $E(t)$ besitzen. Auf eine Herleitung der Lösung dieser inhomogenen Differentialgleichung soll an dieser Stelle verzichtet werden. Man findet sie in vielen Lehrbüchern der Theoretischen Physik als ausführliche Lösung (z.B. in [142]). Aus diesem Grund wird hier nur die Lösung für eine beliebige zeitabhängige Feldstärke angegeben:

$$x(t) = \frac{1}{m_e \omega'_0} \int_{-\infty}^t E(t') e^{-\gamma(t-t')} \sin(\omega'_0(t-t')) dt'. \quad (6.5)$$

Hierbei gilt:

$$\gamma = \frac{\gamma_e^*}{2m_e} \quad \text{und} \quad \omega'_0 = \sqrt{\frac{D_e}{m_e} - \frac{(\gamma_e^*)^2}{4m_e^2}}. \quad (6.6)$$

Die kinetische Energie eines gedämpften harmonischen Oszillators nimmt exponentiell mit $W_{kin}(t) \propto e^{-2\gamma t}$ ab. Damit ist die Zeit τ_p für einen Abfall der Energie auf den Wert von $1/e$ des Anfangszustandes gegeben durch $\tau_p = 1/(2\gamma)$ [69]. Die Zeit τ_p wird auch als Plasmonzerfallszeit bezeichnet [72] und steht in direktem Zusammenhang mit der kohärenten Lebenszeit bzw. Kohärenzverlustzeit T_2 über $T_2 = 2\tau_p$ [134].

Unter der Annahme, dass alle Elektronen die gleiche Schwingung vollführen, lässt sich die Polarisation $P(t)$ des Partikels näherungsweise durch die einzelnen Dipolmomente $d_m = e \cdot x(t)$ der Elektronen ausdrücken und man erhält $P(t) = -N \cdot e \cdot x(t)$, wobei N die Elektronendichte darstellt. Andererseits ergibt sich die Polarisation aber auch aus der lokalen elektrischen Feldstärke durch die Ladungsverschiebung der Elektronen (Plasmonfeld E_{pl}) und der Polarisierbarkeit α des Materials, so dass gilt

$$P(t) = -N \cdot e \cdot x(t) = N \cdot \alpha \cdot E_{pl}(t). \quad (6.7)$$

Die Auslenkung der quasifreien Elektronen im Metallpartikel kann in dieser Näherung also als proportional zum durch die Plasmonen erzeugten Feld nahe der Partikeloberfläche angesehen werden. Damit erhält man unter Verwendung von Gl. 6.5

$$E_{pl}(t, \tau) \propto \int_{-\infty}^t E(t', \tau) e^{-\gamma(t-t')} \sin(\omega'_0(t-t')) dt'. \quad (6.8)$$

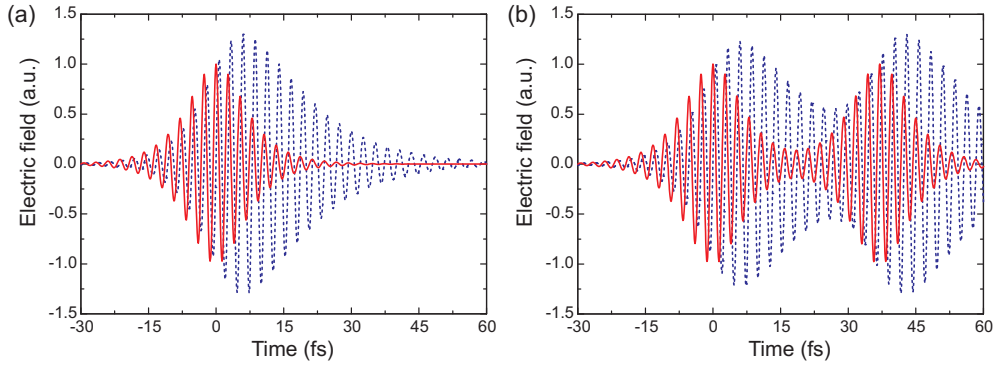


Abbildung 6.1: (a) Berechnete Feldstärke eines 10 fs Laserpulses (durchgezogene Linie) und der Antwort eines gedämpften harmonischen Oszillators für eine Zerfallszeit von $\tau_p = 6$ fs. (b) Feldstärkeverlauf bei Anregung mit zwei zeitlich getrennten Laserpulsen ($\Delta\tau = 37$ fs).

Das antreibende äußere elektrische Feld wird durch die Form der Laserpulse vorgegeben. Da bei den folgenden Experimenten zwei identisch zeitlich verzögerte Pulse auftreten, hat das elektrische Feld die Form

$$E(t, \tau) = E_{Laser}(t) + E_{Laser}(t + \tau), \quad (6.9)$$

wobei τ die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen beschreibt.

Mit Gl. 6.8 kann qualitativ die durch die Plasmonschwingungen verursachte Feldstärke für einen beliebigen anregenden Laserpuls beschrieben werden. In Abb. 6.1(a) ist die Schwingung eines Plasmons für die Anregung mit einem 10 fs Laserpuls dargestellt. Die im Gegensatz zum elektrischen Feld des Laserpulses länger andauernde Schwingung des Plasmons, wird durch dessen Lebenszeit τ_p bestimmt. Deutlich zu erkennen ist auch die Phasenverschiebung der Plasmonoszillation um $\pi/2$ gegenüber dem antreibenden Feld. Dieses Verhalten ist für eine resonant angeregte harmonische Schwingung typisch.

Im Fall der interferometrischen Autokorrelation regen zwei Pulse in kurzem zeitlichen Abstand die Plasmonschwingung an. In Abhängigkeit von der Phasenbeziehung der beiden Pulse untereinander kann es zum Verstärken oder aber auch Abschwächen der Plasmonschwingung kommen. Abb. 6.1(b) zeigt den Verlauf für einen zeitlichen Abstand von $\Delta\tau = 37$ fs, bei dem es in diesem Fall zu einer Verstärkung kommt. Trotz des zeitlichen Abstandes der Pulse, findet der zweite, zeitlich versetzte Puls noch ein deutliches elektrisches Feld des Plasmons vor. Dieser Effekt wird bei der Bestimmung der Zerfallszeit eine entscheidende Rolle spielen.

6.1.2 Nichtlineare Effekte und Erzeugung höherer Harmonischer

Für die Wechselwirkung von Licht mit Materie spielt die Materialpolarisation eine wichtige Rolle. Für geringe Feldstärken hat sich ein linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} und der Polarisation \mathbf{P} als zweckmässig und sinnvoll erwiesen. Die Materialeigenschaften werden dabei im allgemeinsten Fall von einem linearen komplexen Tensor $\chi^{(1)}$ zweiter Stufe beschrieben, der sowohl vom Ort als auch von der Zeit abhängen kann.

Der lineare Zusammenhang gilt jedoch nicht mehr, wenn der Suszeptibilitätstensor $\chi^{(1)}$ von der Feldstärke der Wellenfelder abhängt. Als Ergebnis wird die vorher lineare Wellengleichung nun nichtlinear und neue optische Erscheinungen werden möglich. Für kleine Nichtlinearitäten beschränkt man sich in der Praxis sinnvollerweise auf eine Taylor-Entwicklung in \mathbf{E} und erhält den allgemeineren Zusammenhang

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots, \quad (6.10)$$

wobei $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ die nichtlineare Suszeptibilitäten 2. bzw. 3. Ordnung bezeichnen.

Separiert man die Polarisation in einen linearen und einen nichtlinearen Anteil

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}^{(L)} + \mathbf{P}^{(NL)} \\ &= \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(NL)} \end{aligned} \quad (6.11)$$

und verwendet die Beziehung für die dielektrische Verschiebung \mathbf{D}

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(NL)}, \quad (6.12)$$

so lässt sich mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen eine nichtlineare Wellengleichung ableiten:¹

$$\Delta \mathbf{E} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \frac{1 + \chi^{(1)}}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{(NL)}. \quad (6.13)$$

In dieser Wellengleichung tritt die nichtlineare Polarisation als ein zusätzlicher Quellterm für das elektrische Feld auf. Dieser Quellterm wird unter anderem dazu führen, dass neue Frequenzkomponenten erzeugt werden können. Das Superpositionsprinzip für die Lösung der ebenen Wellen gilt also nicht mehr in dieser Wellengleichung.

Die Erzeugung neuer Frequenzen soll kurz am Beispiel der zweiten Harmonischen (SHG) bei einer ebenen Welle demonstriert werden. Ausgangspunkt ist die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung (zweiter Term auf der rechten Seite in Gl. 6.10) in Komponentenschreibweise

$$P_\alpha^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{\beta, \gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta E_\gamma. \quad (6.14)$$

¹Bei der Herleitung dieser Gleichung wurde ein homogenes isotropes und dispersionsfreies Medium angenommen.

Das elektrische Feld soll in x-Richtung polarisiert sein, so dass gilt

$$\mathbf{E} = (E_x e^{-i\omega t} + c.c., 0, 0) \quad (6.15)$$

wobei *c.c.* den konjugiert komplexen Anteil des Feldes beschreibt. Damit folgt für die Komponente der Polarisation aus Gl. 6.14

$$\begin{aligned} P_x^{(2)} &= \epsilon_0 \left[\chi_{xxx}^{(2)}(2\omega) E_x^2 e^{-i2\omega t} + \chi_{xxx}^{(2)}(0) |E_x|^2 + c.c. \right] \\ P_y^{(2)} &= \epsilon_0 \left[\chi_{yxx}^{(2)}(2\omega) E_x^2 e^{-i2\omega t} + \chi_{yxx}^{(2)}(0) |E_x|^2 + c.c. \right] \\ P_z^{(2)} &= \epsilon_0 \left[\chi_{zxx}^{(2)}(2\omega) E_x^2 e^{-i2\omega t} + \chi_{zxx}^{(2)}(0) |E_x|^2 + c.c. \right] \end{aligned} \quad (6.16)$$

Aus den Gleichungen 6.16 erkennt man sofort, dass die Polarisation einen Term enthält, der mit der doppelten Frequenz 2ω des einfallenden Lichts oszilliert. Diese Polarisation wird in der Wellengleichung zu elektrischen Feldern führen, die ebenfalls mit dieser Frequenz schwingen. Die Frequenzkonversion von der fundamentalen Frequenz wird in diesem Fall als die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) bezeichnet.

$\mathbf{P}^{(2)}$ enthält auch noch einen zeitunabhängigen Ausdruck. Dieser zweite Term entspricht einem elektrischen Gleichfeld und wird deshalb auch als optische Gleichrichtung bezeichnet [85]. Beide Terme werden bei der Autokorrelationsfunktion an metallischen Nanopartikeln eine wichtige Rolle spielen. Sie werden das Messsignal liefern, das die Information über die Dephasierungszeit der Plasmonen enthält.

6.2 Autokorrelationsfunktion an metallischen Nanopartikeln

Mit Gleichung 5.5 wurde ein Ausdruck für die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung (AC2) für einen Laserpuls gegeben. Diese Gleichung beinhaltet implizit die Annahme einer instantanen Antwort des zugrunde liegenden nichtlinearen Mediums bei der SHG. Das ist auch der Grund, warum mit diesem Verfahren die zeitliche Länge eines Laserpulses bestimmt werden kann.

Bei den metallischen Nanopartikeln wurden die Plasmonen über das einfache Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben, der eine endliche Zerfallszeit besitzt. Im vorangegangenen Abschnitt wurde zudem gezeigt, dass die nichtlineare Polarisation des Materials für die Erzeugung der neuen Frequenzen, wie z.B. der SHG, verantwortlich ist. Wird ein solches metallisches System als nichtlineares Medium für die AC2 verwendet, sollte sich die Lebenszeit des Systems auf die AC2 auswirken.

Gl. 6.16 zeigt, dass die nichtlineare Polarisation zur Erzeugung der zweiten Harmonischen proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes ist. Da bei resonanter

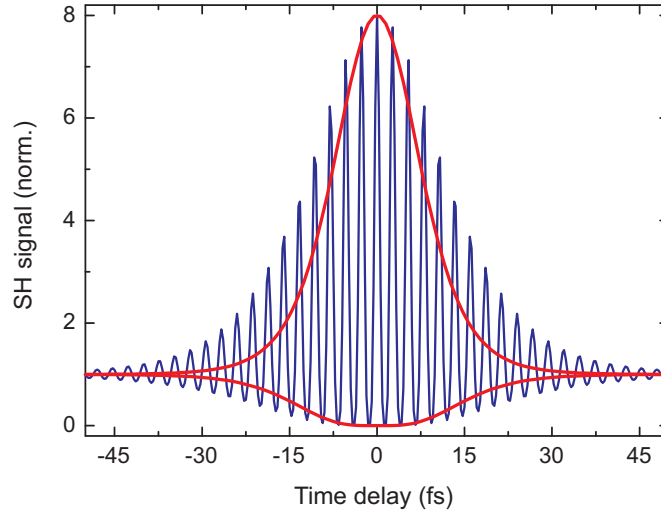


Abbildung 6.2: Berechnete Autokorrelationsfunktion (blau) für ein resonant mit 10 fs Laserpulsen angeregtes Partikel-Plasmon-System mit einer Zerfallszeit von $\tau_p = 6$ fs. Die durchgezogene Linie (rot) beschreibt die Einhüllende der AC2 für einen 10 fs Laserpuls in einem Medium mit instantaner Antwort (z.B. BBO).

Anregung des Partikel-Plasmons das elektrische Feld an der Partikeloberfläche teilweise um Größenordnungen gegenüber dem einfallenden Feld verstärkt sein kann, wird das lokale elektrische Feld des Plasmons den Prozess der SHG bestimmen. Unter dieser Annahme ist die Intensität der erzeugten zweiten Harmonischen I_{SH} proportional zur vierten Potenz des Feldes E_{pl} :

$$I_{SH}(t, \tau) \propto [E_{pl}(t, \tau)]^4. \quad (6.17)$$

Damit ergibt sich unter Verwendung von Gl. 5.5 und Gl. 6.8 für die AC2 folgender Ausdruck

$$I_{AC2}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{T_R} \left[\int_{-\infty}^t E(t', \tau) e^{-\gamma(t-t')} \sin(\omega'_0(t-t')) dt' \right]^4 dt. \quad (6.18)$$

Abbildung 6.2 zeigt die berechnete AC2 für eine resonant bei 800 nm angeregte Plasmonschwingung mit einer Zerfallszeit $\tau_p = 6$ fs. Zur Anregung wurde ein 10 fs Laserpuls mit einer sech-Feldverteilung angenommen. Zum Vergleich wurde die Einhüllende der AC2 für den gleichen Laserpuls an einem instantanen Medium eingezeichnet. Man erkennt, dass die AC2 bei Verwendung der Partikel-Plasmonen als nichtlineares Medium deutlich verbreitert ist. Experimentell lässt sich so die Zerfallszeit der Plasmonen bestimmen, indem Gl. 6.18 an die gemessene AC2 mit Hilfe der Dämpfung γ angefitet wird.

6.3 Erweiterungen des Modells für das Wellenleiter-Plasmon-Polariton

Die Berechnung der Autokorrelationsfunktion für kurze Laserpulse unter Verwendung von metallischen Nanopartikeln konnte erfolgreich eingesetzt werden, um die erhaltenen experimentellen Ergebnisse zu reproduzieren [72, 133]. Im Falle der Kopplung der Plasmonen an die optischen Wellenleitermoden im metallischen Photonischen Kristall ist das Problem jedoch komplizierter. Hier lässt sich das Gesamtsystem nicht mit einem einzelnen harmonischen Oszillator beschreiben. Allein schon die Dämpfungskonstanten der Plasmonen und der quasigeführten Moden sind unterschiedlich.

Es ist daher nötig, dieses einfache Modell des einzelnen harmonischen Oszillators zu erweitern, um das komplexere WPP beschreiben zu können. In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass durch die Kopplung des Plasmons mit der symmetrischen und der antisymmetrischen Mode des Wellenleiters drei Polariton-Moden entstehen, wobei bei senkrechtem Einfall des Lichts nur zwei Moden angeregt werden können. Im vorangegangenen Abschnitt wurde zudem gezeigt, dass die Plasmon-Resonanz durch einen gedämpften harmonischen Oszillator beschrieben werden kann. Die optische Wellenleitermode stellt aber in gewisser Hinsicht auch eine Materialresonanz dar. In einem einfachen Ansatz sollte also auch die Wellenleitermode durch einen harmonischen Oszillator beschrieben werden können. Dass diese Annahme nicht vollständig die Realität widerspiegelt zeigt sich aber schon daran, dass die Linienform der quasigeführten Moden in einer photonischen Kristallschicht von der Lorentzform abweicht [143]. Durch die Interferenz des einfallenden Lichtkontinuums mit den diskreten Eigenzuständen (Moden) des Wellenleiters kommt es zur Ausbildung asymmetrischer Linienformen. Diese Arten von Interferenzeffekten werden allgemein als Fanoresonanzen bezeichnet [144]. Im Fall der photonischen Kristallschicht kann diese asymmetrische Linienform durch die Interferenz des direkten und indirekten, durch die Wellenleitermode transmittierten Lichtes zustande kommen.

Trotz dieser Abweichung von der Linienform sollen im Folgenden die Wellenleitermoden ebenfalls als gedämpfte harmonische Oszillatoren betrachtet werden. Es wird sich zeigen, dass diese Näherung bereits zu sehr guten Ergebnissen führt und für die Erklärung der Effekte ausreichend ist.

Die Kopplung der Plasmon-Resonanzen mit den Wellenleitermoden führt zu einem neuem System mit neuen Eigenmoden. Die Resonanzpositionen der neuen Eigenmoden im Spektrum werden sich in Abhängigkeit von der Stärke der Kopplung deutlich von den ursprünglich ungestörten Resonanzen unterscheiden können. Im Folgenden werden deshalb die Eigenmoden des Polaritons mit harmonischen Oszillatoren modelliert wer-

den. Man umgeht damit das Problem der Lösung einer Eigenwertgleichung mit den Resonanzpositionen der ungekoppelten Moden. Das heißt aber auch, dass jeder Oszillator nun einen plasmonischen und einen wellenleiterartigen Anteil besitzt. Da es drei Eigenmoden des Polaritons gibt, werden drei unabhängige Oszillatoren eingeführt. Die Überlagerung dieser Oszillatoren beschreibt dann das Verhalten des WPP. Für das effektive Plasmonfeld wird somit unter Verwendung von Gl. 6.8 folgender Ausdruck angesetzt:

$$\tilde{E}_{pl}(t, \tau) \propto \int_{-\infty}^t \sum_j A_j E(t', \tau) e^{-\gamma_j(t-t')} \sin(\omega_j(t-t')) dt'. \quad (6.19)$$

In diesem Modell besitzt jede Eigenmode j eine spezielle Dämpfung γ_j und eine Oszillatorstärke A_j . Die Resonanzposition wird durch die Frequenz ω_j vorgegeben. Dieser sehr einfache Ansatz schließt nur ansatzweise die Kopplung zwischen den Resonanzen über die Modenposition mit ein. Außerdem wird die Kopplung an das Kontinuum der Vakuumlichtmoden vollständig vernachlässigt. Klein *et al.* erweiterten dieses Modell inzwischen, so dass die Kopplung zwischen den Resonanzen besser beschrieben werden kann [73]. Sie fanden, dass durch die Annahme einer spektral breiten Plasmon-Resonanz das Plasmon selber als eine Art Kontinuum im Vergleich zur spektral schmalen Wellenleiter-Resonanz wirkt. Das Ergebnis beschreibt daher die reale Linienform im Falle der Kopplung besser. Zudem sind die exakten Positionen der auftretenden Polariton-Moden bekannt.

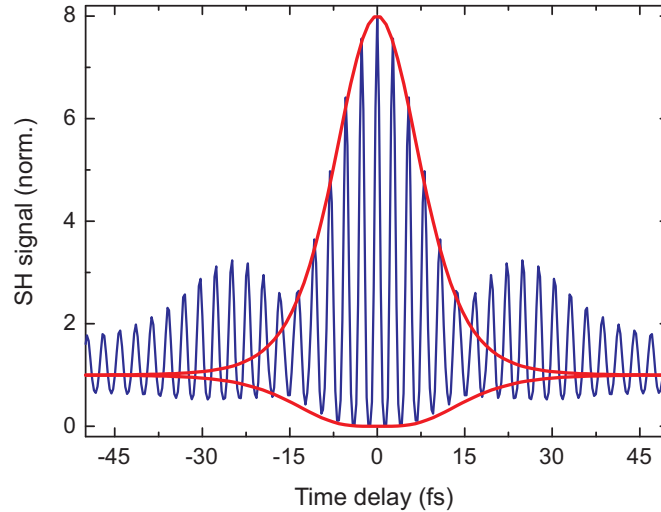


Abbildung 6.3: Berechnete Autokorrelationsfunktion (blau) für ein aus zwei Resonanzen bestehendes WPP und für zwei unterschiedliche Zerfallszeiten von $\tau_1 = 6$ fs und $\tau_2 = 20$ fs. Die durchgezogene Linie (rot) beschreibt die Einhüllende der AC2 für einen 10 fs Laserpuls in einem Medium mit instantaner Antwort (z.B. BBO).

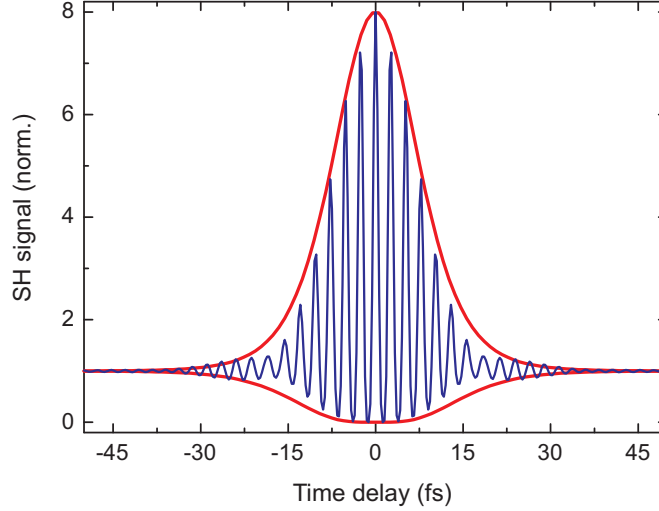


Abbildung 6.4: Berechnete Autokorrelationsfunktion (blau) für nicht-resonante Anregung der Plasmon-Resonanz. Die Zerfallszeit wurde wieder mit 6 fs angenommen. Der Unterschied zwischen Anrege- und Plasmonwellenlänge lag bei 100 nm. Die durchgezogene Linie (rot) beschreibt die Einhüllende der AC2 für einen 10 fs Laserpuls in einem Medium mit instantaner Antwort (z.B. BBO).

Die AC2 kann analog zum einzelnen Partikel-Plasmon durch Verwendung von Gl. 5.5 und Gl. 6.19 bestimmt werden. Für das WPP ergibt sich somit

$$\tilde{I}_{AC2}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{T_R} \left[\int_{-\infty}^t \sum_j A_j E(t', \tau) e^{-\gamma_j(t-t')} \sin(\omega'_j(t-t')) dt' \right]^4 dt. \quad (6.20)$$

Für die Bestimmung der Zerfallszeit der einzelnen Polariton-Moden kann die Resonanzfrequenz ω_j aus dem Extinktionsspektrum entnommen werden. A_j und γ_j werden als Parameter benutzt, um die berechnete Kurve an die gemessenen Werte anzufitten.

Abbildung 6.3 zeigt die berechnete AC2 für zwei Resonanzen. Als Parameter wurden gewählt: $\hbar\omega_1 = 1.5$ eV, $\hbar\omega_2 = 1.65$ eV, $\gamma_1 = 8.3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_2 = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und $A_1 = 2A_2$. Für die Anregung wurde wie in Abb. 6.2 ein Laserpuls mit einer Pulsdauer von 10 fs verwendet.

Man erkennt sofort, dass sich die AC2 für zwei Resonanzen deutlich zur AC2 eines Partikel-Plasmons unterscheidet. Durch die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen kommt es zu einer zusätzlichen Modulation in den Seiten der Autokorrelationsfunktion. Diese Modulation hängt sehr sensitiv von der Stärke der Anregung der einzelnen Eigenmoden des Polaritons durch den Laserpuls und die Stärke der Dämpfung ab. Eine Modulation der Autokorrelationsfunktion wurde auch schon von Lamprecht *et al.* beobachtet [133]. Die Ursache war eine nicht-resonante Anregung der Plasmonen mit

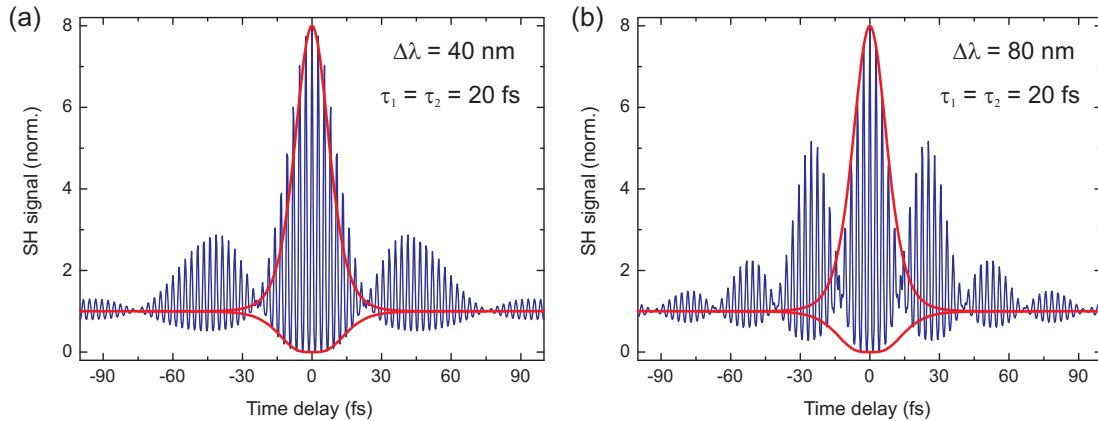


Abbildung 6.5: Berechnete Autokorrelationsfunktion (blau) für WPP bei einem Modenabstand von 40 nm (a) und für 80 nm (b). Die Zerfallszeit beider Polariton-Moden wurde mit 20 fs angenommen. Die durchgezogene Linie (rot) beschreibt die Einhüllende der AC2 für einen 10 fs Laserpuls in einem Medium mit instantaner Antwort (z.B. BBO).

dem Laser. Die auftretende Modulation war aber äußerst gering.

In Abb. 6.4 ist die berechnete AC2 für eine nicht-resonante Anregung dargestellt. Die Resonanzwellenlänge für das Plasmon betrug dabei 700 nm und die des Lasers 800 nm. Trotz dieser sehr starken nicht-resonanten Anregung ist die Modulation in den Seiten der Autokorrelation äußerst gering. Es kann damit ausgeschlossen werden, dass die starken Modulationen in Abb. 6.3 durch die zwangsweise nicht-resonante Anregung von mindestens einer Polariton-Mode verursacht wird. Vielmehr ist diese Modulation auf eine Schwebung zwischen den einzelnen Moden des Polaritons zurückzuführen. Das zeigt sich auch daran, dass die Periode der Modulation vom spektralen Abstand der Moden abhängt (siehe Abb. 6.5). Wird in der Simulation der spektrale Abstand der beiden Polariton-Moden verdoppelt, halbiert sich die Modulationsperiode von 50 fs auf 25 fs. Zudem ist die Stärke der Modulation gegenüber der nicht-resonanten Anregung deutlich erhöht. In der Simulation wurden beide Polariton-Moden gleichstark angeregt. Dadurch entstehen bei der Schwebung deutlich ausgeprägte Knoten. Bei ungleichmäßiger Anregung würden diese Knoten weniger stark ausgeprägt sein.

6.4 Einfluss der inhomogenen Linienbreite

Alle bisher gemachten Aussagen waren sowohl für einzelne Metallpartikel, als auch für ganze Ensemble von Partikeln gültig. Letzterer Fall ist vor allem für das gekoppelte System wichtig. Dabei wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass alle Partikel die

gleich Form und Größe besitzen. Damit ergäbe sich für alle Metallpartikel die identische Plasmon-Resonanz.

In der Realität werden die Partikel jedoch eine Abweichung von der idealen Form und Größe aufweisen und somit geringfügig unterschiedliche Resonanzfrequenzen besitzen. Da bei der vorgestellten experimentellen Technik der interferometrischen Autokorrelation immer an einem Ensemble von Partikeln gemessen wird, kann es zu einer inhomogen verbreiterten Linienform der Plasmon-Resonanz kommen.

Als Ergebnis dieser inhomogen verbreiterten Linie kann durch eine spektroskopische Messung der Linienbreite nicht mehr auf die kohärente Lebenszeit des Systems geschlossen werden. Lamprecht *et al.* untersuchten als erste die Auswirkung eines Partikel-Ensembles auf die Breite der Autokorrelationsfunktion [134]. In den Berechnungen nahmen sie eine Verteilung von harmonischen Oszillatoren an und bestimmten daraus wiederum die AC2. Als Ergebnis fanden sie, dass die Verbreiterung der AC2 durch die endliche Lebenszeit der Plasmonen teilweise durch eine Verteilung der Resonanzfrequenzen (inhomogene Verbreiterung) kompensiert wird. Sie argumentierten, dass die resonanter angeregten Partikel-Plasmonen beim nichtlinearen Prozess ein deutlich höheres Signal bei der SHG liefern und dadurch der Einfluss der Verteilung verringert wird. Durch Messung der spektralen Breite der Resonanz und der AC2, konnten sie auf die Zerfallszeit der Plasmonen schließen. Mit dieser Aussage legten sie die Basis für einen Großteil der Arbeiten, die auf diesem Gebiet folgten [70, 145–147].

Einige Jahre später fanden Klein *et al.*, dass in den Arbeiten von Lamprecht ein einfacher technischer Fehler steckte und die inhomogene Linienverbreiterung mit einem interferometrischen Autokorrelationsverfahren zur SHG nicht eliminiert werden kann [73]. Die Ursache liegt in Gl. 6.17 verborgen. Bei der Herleitung der nichtlinearen Polarisation ergab sich Gl. 6.16. In dieser Gleichung taucht jedoch neben dem Term für die SHG noch ein zweiter Term für die optische Gleichrichtung (OR) auf. In Gl. 6.17 werden somit durch die vierte Potenz des Plasmonfeldes alle möglichen nichtlinearen Prozesse zweiter Ordnung beschrieben, also auch die OR. Die berechnete AC2 besitzt somit nicht nur die Anteile der SHG, sondern auch die Anteile der OR. Im Experiment wird man jedoch nur den Anteil der SHG detektieren. Die OR wird der Detektor aufgrund des völlig verschiedenen Frequenzbereiches im fernen IR nicht wahrnehmen. Klein *et al.* konnten nun zeigen, dass bei einer homogenen Linienbreite dieser Fehler in der Berechnung keinen Einfluss hat, da die zeitliche Entwicklung der beiden Anteile mit der Verzögerungszeit τ das gleiche Verhalten aufweist.

Bei einer inhomogen verbreiterten Linie unterscheiden sich die beiden Anteile jedoch deutlich. Interessanterweise stellte sich heraus, dass die OR nur die homogene Linienbreite detektiert, während die SHG die inhomogen verbreiterte Linie wahrnimmt.

Werden beide Anteile in der Berechnung gemischt, so lassen sich zusammen mit dem linearen Spektrum Aussagen über die homogene Linienbreite ableiten. Im Experiment wird jedoch nur der SHG Anteil detektiert, so dass diese Unterscheidung nicht mehr möglich ist.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt im Typ des nichtlinearen Signals. Alle Prozesse der Form $\omega + \omega$ (SHG), $\omega + \omega + \omega$ (THG) usw. lassen keine Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Linienformen zu. Hingegen ist mit Prozessen des Types $\omega - \omega$ (OR) oder $\omega + \omega - \omega$ (SPM² oder DFWM³) eine Unterscheidung möglich. Das Minuszeichen in diesen Prozessen führt effektiv zu einer Zeitumkehr, analog zur Phasenkonjugation oder dem Photonenecho. Dadurch kann ein Zerfall der Polarisation eines Ensembles mit inhomogener Verbreiterung umgekehrt werden (einfache Interferenz), wohingegen die Dämpfung durch die homogene Linienbreite nicht umgekehrt werden kann (Dissipativer Prozess).

Die in dieser Arbeit verwendeten Gold-Nanopartikel Proben können prinzipiell ebenfalls zu einer inhomogen verbreiterten Linie führen. Da nur der SHG Prozess zur Bestimmung der Lebenszeit verwendet wird, kann der Einfluss auf die AC2 nicht vernachlässigt werden und eine exakte Bestimmung der Zerfallszeiten ohne Kenntnis der inhomogenen Verbreiterung ist nicht möglich. Es lässt sich somit nur eine untere Grenze der Zerfallszeiten angeben. Um aber verschiedene Proben miteinander zu vergleichen, kann das Verfahren trotzdem eingesetzt werden, da man davon ausgehen kann, dass die inhomogene Verbreiterung von Probe zu Probe nur sehr schwach variiert.

²SPM: Self Phase Modulation

³DFWM: Degenerate Four-Wave Mixing

Kapitel 7

Kohärente zeitliche Dynamik: Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Ergebnisse der nichtlinearen Autokorrelationsmessung vorgestellt werden. Da für einen nichtlinear optischen Prozess zweiter Ordnung ein Bruch in der Inversionssymmetrie des Materials erforderlich ist, werden alle Untersuchungen an Proben durchgeführt, bei denen die Metallpartikel eine optimierte nicht-zentrosymmetrische Form besitzen (siehe Kapitel 5.1.2). Im ersten Teil des Kapitels soll deshalb die genaue Probengeometrie nochmals kurz erläutert und die zugehörigen Extinktionsspektren vorgestellt werden.

Im zweiten Teil des Kapitels wird der Schwerpunkt auf die gemessenen Autokorrelationen gelegt. Hier wird vor allem der Einfluss der Kopplung zwischen Partikel-Plasmonen und Wellenleitermoden im Mittelpunkt stehen. Zusätzlich zu den Experimenten in der Zeitdomäne werden die erzeugten Spektren der zweiten Harmonischen untersucht.

Der dritte Teil des Kapitels wird sich mit einer Erweiterung der Autokorrelationsmessung beschäftigen. Hierzu wird die Autokorrelationsfunktion spektral aufgelöst gemessen, um einen tieferen Einblick in die zugrundeliegenden Prozesse der Kopplung zu gewinnen.

Der letzte Abschnitt wird sich mit der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse beschäftigen. Durch Vergleich mit Simulationen an metallischen Nanogitterstrukturen wird sich zeigen, dass die photonische Zustandsdichte durch die Kopplung stark verändert wird. Die Ergebnisse bestätigen damit, dass die Ankopplung des Lichtfeldes an die Partikel-Plasmonen gezielt beeinflusst werden kann und der dominierende Zerfallsprozess für die Plasmonen in Partikeln dieser Größe der strahlende Zerfall ist.

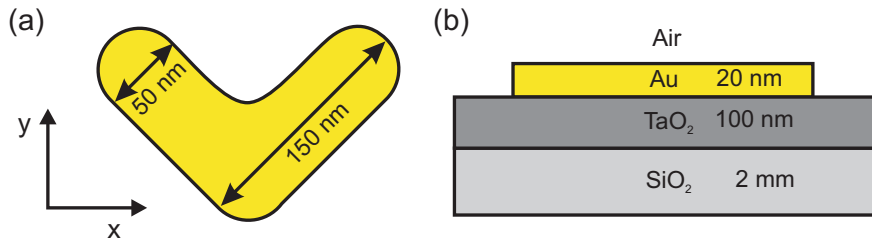


Abbildung 7.1: (a) Verwendete Geometrie der einzelnen Nanopartikel. Die Länge der Schenkel betrug ca. 150 nm. Durch Veränderung der Breite (ca. 50 nm) konnte die Plasmon-Resonanz fein abgestimmt werden. (b) Schichtenabfolge der Proben. Als Wellenleiter wurde eine 100 nm dicke Schicht aus TaO₂ verwendet. Die Goldpartikel hatten eine Höhe von 20 nm.

7.1 SHG-optimierte Gold-Nanopartikel Proben

In Kapitel 5.1.2 wurde bereits beschrieben, warum eine optimierte Form für die einzelnen Partikel erforderlich ist. Lamprecht *et al.* verwendeten als erste die in Abb. 7.1(a) gezeigte Geometrie für die Goldpartikel [72]. Prinzipiell sollten die verwendeten Partikel zwei Konditionen erfüllen:

1. Die Partikelform soll zu einem Bruch der Inversionssymmetrie, einem nicht-verschwindenden $\chi^{(2)}$ -Tensor und damit zu einer optimierten SHG führen.
2. Die Eigenschaften der Plasmon-Resonanz der Partikel soll nur wenig von den Eigenschaften sphärischer Partikel abweichen. Zudem soll die Resonanzfrequenz des Plasmons mit der verwendeten Zentralwellenlänge des Lasers zusammenfallen.

Beide Bedingungen können bei der verwendeten Partikelform gut erfüllt werden, wenn das elektrische Feld in y-Richtung polarisiert ist. Abb. 7.2 zeigt, dass für diese Polarisationsrichtung zudem starke Feldüberhöhungen innerhalb des Partikels auftreten, die für ein deutliches nichtlineares Signal benötigt werden.

In Abb. 7.1(b) ist die Abfolge der einzelnen Schichten dargestellt, wie sie bei den Proben verwendet wurde. Alle Goldstrukturen besitzen eine Höhe von 20 nm, die Dicke des Wellenleiters betrug 100 nm TaO₂. Die Partikel sind periodisch auf der Oberfläche in einem 2D Feld angeordnet. Für die Veränderung der spektralen Position der Wellenleitermode wurde die Periode d_x in x-Richtung geändert. Damit wird die TE Mode der TaO₂ Schicht in spektralen Überlapp mit dem Plasmon gebracht.¹ Die zweite Pe-

¹Dies ist im Gegensatz zu den in Kapitel 4 beschriebenen Gittern möglich, da bei den 2D Partikelfeldern eine Partikel-Plasmon-Resonanz auch in der 90° gedrehten Polarisationsrichtung möglich ist.

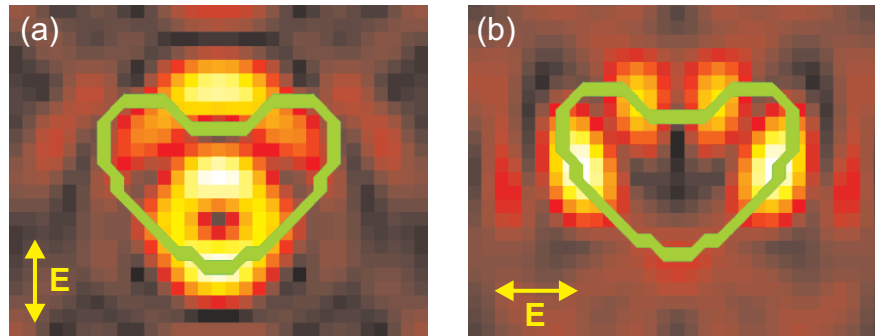


Abbildung 7.2: Berechnete Feldamplitude des elektrischen Feldes für die zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Für die effiziente SHG Erzeugung in den Partikeln wurde die Anregungsgeometrie in (a) verwendet.

riode wird mit einem Wert von $d_y = 400$ nm unverändert gelassen. Bei dieser relativ kleinen Periode befindet sich die TM Mode des Wellenleiters (2.11 eV) im Spektrum energetisch weit oberhalb der Plasmon-Resonanz (1.5 eV) und eine Kopplung zwischen beiden Resonanzen kann vernachlässigt werden.

Abb. 7.3 zeigt die gemessene Extinktion einer typischen Probe. Die Periode d_x wurde von 400 nm bis 520 nm variiert, so dass man deutlich die Ausbildung des Polaritons beobachten kann. Im Falle von $d_x = 520$ nm findet bei diesem Probesatz die stärkste Kopplung statt.

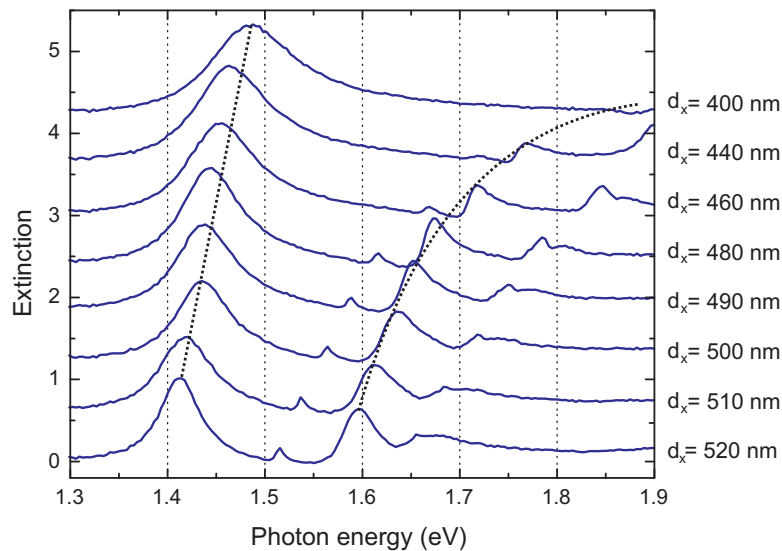


Abbildung 7.3: Gemessener Extinktionsverlauf einer typischen Probenreihe mit einem 2D Feld von nicht-inversionssymmetrischen Goldpartikeln bei Veränderung der Periode d_x der Partikel. Das Laserspektrum ist um $E = 1.53$ eV zentriert.

Aufgrund der 2D Geometrie der Oberfläche ist es mit dem verwendeten Programmcode der Steumatrix-Methode nicht mehr möglich, die komplexen Pole und damit die Resonanzen zu berechnen. Die Konvergenz im Fall von Metallstrukturen ist das Hauptproblem bei der numerischen Berechnung der Streumatrix. Damit die Fehler bei der Berechnung klein bleiben, ist eine hohe Anzahl N von Harmonischen nötig [38]. Da die Rechenzeit auf einem normalen Computer jedoch mit N^3 skaliert, wird diese Methode für 2D Strukturen schnell nicht mehr anwendbar. Im Moment ist die verfügbare Rechenleistung von handelsüblichen PCs noch unzureichend, dieses Problem in einer angemessenen Zeit zu lösen. Aus diesem Grund muss auf eine Berechnung der Extinktionsspektren verzichtet werden. Es wird im Folgenden deshalb hauptsächlich eine Auswertung der Autokorrelationsfunktion stattfinden.

7.2 Autokorrelationsmessungen

Für die Autokorrelationsmessungen an den Nanopartikelfeldern wurde das in Kapitel 5 vorgestellte Lasersystem verwendet. Typischerweise lieferte dieses Ti:Saphir Lasersystem Pulse mit einer Länge von 13 fs bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm (1.53 eV). In einem ersten Schritt wurde die zeitliche Form der verwendeten Pulse bestimmt. Dazu wurde die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung der Laserpulse in einem 20 μm dicken β -Bariumborat (BBO) Kristall gemessen. Bei diesem Kristall kann von einer instantanen Antwort des nichtlinearen SHG Signals ausgegangen werden.

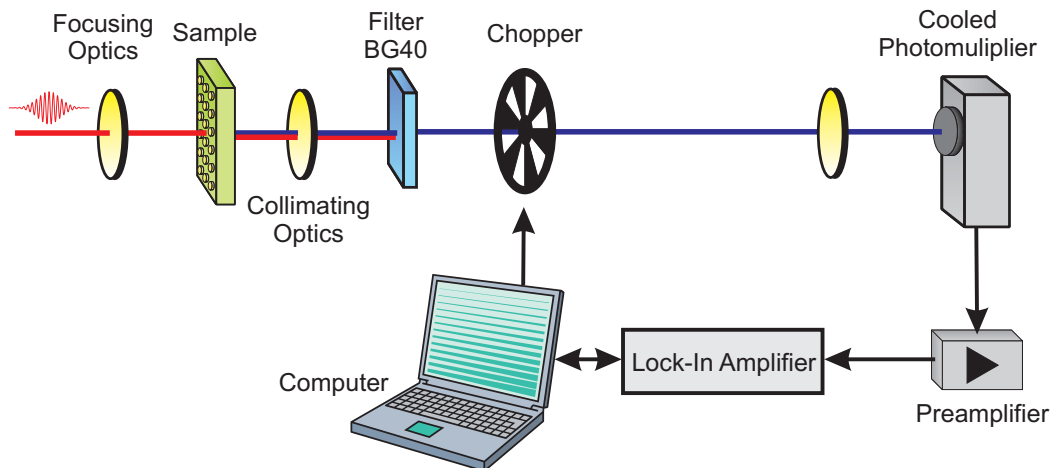


Abbildung 7.4: Experimenteller Aufbau zur Messung der Autokorrelationsfunktion an den Proben mittels Lock-In Technik und Photomultiplier. Das fundamentale Signal des Lasers wird mittels Farbglasfilter vom Typ BG40 geblockt.

In einem zweiten Schritt wurde der BBO Kristall im Experiment gegen die Probe mit den metallischen Photonischen Kristallen ausgetauscht (siehe Abb. 7.4). Damit das schwache SHG Signal möglichst rauscharm detektiert werden konnte, wurde ein Lock-In Verstärker zusammen mit einem gekühlten Photomultiplier eingesetzt.

Die verwendete Leistung des Lasers betrug in den beiden Armen des Interferometers jeweils 15 mW. Bei einer Pulswiederholfrequenz von ca. 80 MHz entspricht dies einer Pulsenergie von 0.188 nJ. Fokussiert wurde mit einem Gold-Paraboloid mit 25 mm Brennweite. Mit einem Strahldurchmesser von ≈ 3 mm ergibt sich damit eine numerische Apertur von $NA \approx 0.06$. Bei dieser Fokussierung erhält man einen Fokusbereich von ca. 10 μm und eine Spitzenleistung von 18 GW/cm².

Abbildung 7.5(a) zeigt die erhaltenen Autokorrelationsfunktionen für drei ausgewählte Perioden d_x . Für die Periode $d_x = 400$ nm befindet sich die Resonanzenergie der TE Mode (1.91 eV) weit entfernt von der Partikel-Plasmon-Resonanz (1.48 eV), so dass ein nahezu ungestörtes Plasmon beobachtet werden kann (siehe Abb. 7.3 oberste Kurve). In diesem Fall wird nur das Partikel-Plasmon durch die Laserpulse angeregt und man sollte ähnliche Ergebnisse wie in Ref. [134] erhalten. Durch die endliche kohärente Lebenszeit der Plasmonen kann man eine Verbreiterung der AC2 im Vergleich zur AC2 an einem BBO Kristall (schwarze Kurve) beobachten. Durch Fitten des Modells für die AC2 (Gl. 6.20) lässt sich die beste Übereinstimmung erreichen, wenn ein einzelner Oszillator mit einer Zerfallszeit von $\tau_p = 6$ fs angenommen wird. Für das elektrische Feld des Laserpulses wurde eine sekanshyperbolische Einhüllende angenommen. Für die Pulslänge wurde der am BBO Kristall ermittelte Wert von $\tau_{laser} = 13$ fs angenommen.

Mit der Beziehung $T_2 = 2\tau_p$ ergibt sich eine Dephasierungszeit für die kollektive Elektronenoszillation von $T_2 = 12$ fs. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Dephasierungszeit von Gold-Nanopartikeln durch Lamprecht *et al.* [134].

Mit der Änderung der Periode d_x zu größeren Werten verringert sich die Resonanzenergie der TE Mode, so dass sie spektral dichter an die Plasmon-Resonanz schiebt. Damit wird die Kopplung zwischen den beiden Resonanzen verstärkt, und es kommt zu Ausbildung des Polaritons. Durch die große numerische Apertur des Laserstrahls auf der Probe erscheinen im Spektrum sowohl die symmetrische als auch schwach die antisymmetrische Mode (siehe Abb. 7.3). Es kommt somit zur Ausbildung von drei Polariton-Moden. Um besser entscheiden zu können, welche Polariton-Moden durch den Laserpuls (Laserspektrum) angeregt werden können, wurde die Extinktion der Strukturen nochmals mit dem Laserspektrum gemessen. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 7.6(a-c) dargestellt. Das Rauschen des Spektrums an den Rändern des dargestellten Bereichs verdeutlicht, dass dort kaum noch messbare Intensität des Lasers zur

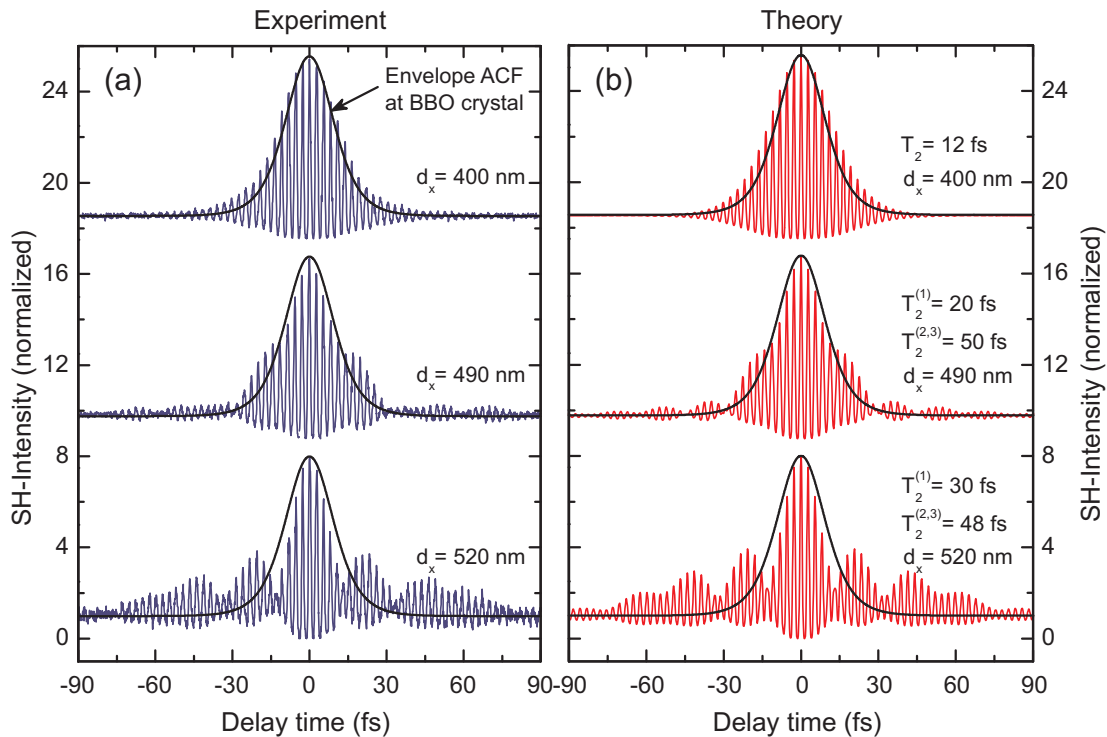


Abbildung 7.5: (a) Gemessene Autokorrelationsfunktion (ACF) zweiter Ordnung (blau) für einen 13 fs Laserpuls und verschiedenen Perioden d_x der Nanopartikelfelder. (b) Ge-fittete ACF mit der verwendeten Dephasierungszeit T_2 für die verschiedenen Polariton Moden (1 - energetisch niedrigste, 3 - energetisch höchste Mode). Zum Vergleich wurde die obere Einhüllende der gemessenen ACF der Laserpulse bei Verwendung eines BBO Kristalls eingezeichnet (schwarz).

Verfügung stand. Zusätzlich sind in Abb. 7.6 die Spektren der SHG dargestellt. Für die ursprüngliche Plasmon-Resonanz erkennt man einen einzelnen deutlichen Peak im Spektrum, der bei der doppelten Photonenenergie des Extinktionspeaks auftritt. Damit ist sichergestellt, dass die gemessene AC2 auch von den Plasmonen hervorgerufen wird.

Für eine Periode von $d_x = 490$ nm werden die zwei energetisch höheren Polariton-Moden im Extinktionsspektrum des Lasers bei 1.58 eV und 1.65 eV sichtbar [Abb. 7.6(b)]. Die für diese Periode noch deutlich plasmonartigere Mode ist leicht zu niedrigeren Energien bei 1.41 eV verschoben, und die spektrale Linienbreite hat leicht durch die Kopplung zu den Wellenleitermoden abgenommen. Die Zerfallszeit sollte sich damit ebenso reduziert haben (siehe weiter unten). Die gemessene AC2 an dieser Probe zeigt eine deutliche Modulation, welche durch die Interferenz der Polariton-Moden verursacht wird. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Polariton-Schwebung, analog zu einer Quantenschwebung bei überlagerten Teilchenzuständen. Diese Schwebung führt

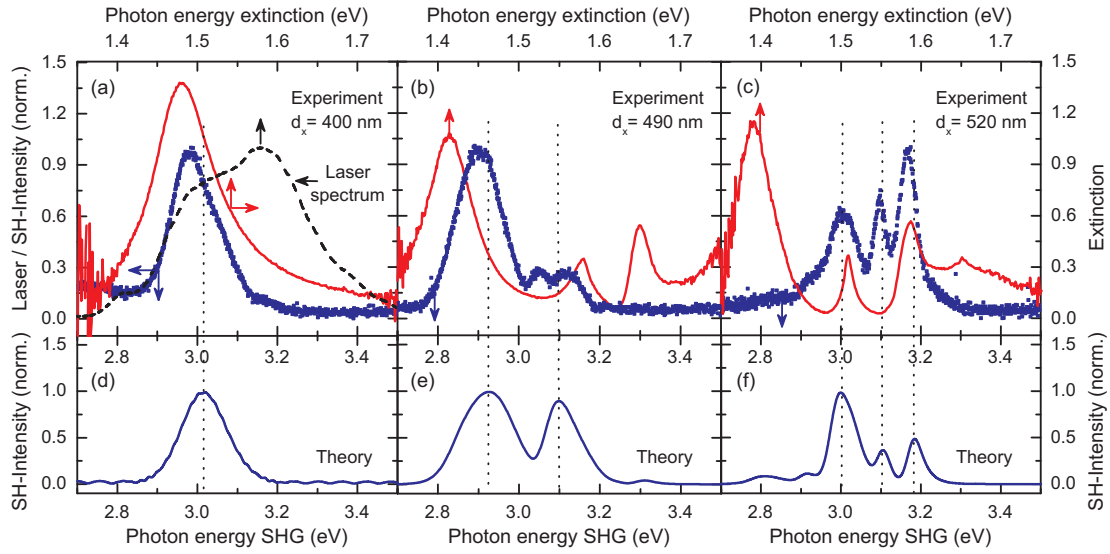


Abbildung 7.6: (a)-(c) Gemessene Extinktionsspektren (rot) und entsprechende SHG Spektren (blau) des Laserpulses auf verschiedenen Nanopartikelfeldern. (d)-(f) Berechnete SHG Spektren mit Hilfe der Fourier-Transformation der gefitteten AC2. Die vertikalen gepunkteten Linien markieren die Position der Maxima im berechneten SHG Spektrum. In (a) wurde das Spektrum des verwendeten Laserpulses mit eingezeichnet. Die Pfeile kennzeichnen die zugehörigen Achsen.

auch zu einer Veränderung des SHG Spektrums durch Entstehen neuer Frequenzpeaks.

Für die AC2 an der Probe mit $d_x = 490$ nm konnte der beste Fit für eine Dephasierungszeit von $T_2^{(1)} = 20 \pm 2$ fs für die energetisch niedrigste Polariton-Mode und für $T_2^{(2,3)} = 50 \pm 2$ fs für die mittlere und energetisch höchste Mode erhalten werden. Simulationen der räumlichen Feldverteilung an Metallgitterstrukturen zeigen, dass zwischen den Polariton-Moden das elektrische Feld die Nanostrukturen meidet, was zu einer reduzierten photonischen Zustandsdichte in dieser Energieregion führt (siehe dazu Abschnitt 7.4). Die sogar längeren Dephasierungszeiten der mittleren und höchsten Polariton-Mode werden durch den noch starken photonischen Anteil der Wellenleitermode verursacht. Das ist auch der Grund für die nur geringe Intensität des SHG Signals in diesem Bereich. Um einen Anhaltspunkt für das zu erwartende SHG Spektrum zu bekommen, wurde das Spektrum mittels Fourier-Transformation aus der simulierten AC2 berechnet [148]. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.6(d-f) dargestellt. Man erkennt, dass sowohl die Peakpositionen als auch die Linienbreiten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefern. Dass der energetisch niedrigste Peak im SHG Signal nicht mit der doppelten Frequenz des Extinktionsmaximums der nied-

rigsten Polariton-Mode zusammenfällt, kann mit der stark nicht-resonanten Anregung dieser Mode erklärt werden. Die Faltung zwischen Laserspektrum und Extinktion führt dann zu einer Verschiebung des SHG Peaks.

Eine weitere Vergrößerung der Periode des Photonischen Kristalls auf $d_x = 520$ nm führt zu einer starken Kopplung zwischen den Plasmonen und den Wellenleitermoden. Die Aufspaltung des Polaritons zwischen der untersten und obersten Mode erreicht nahezu 200 meV. Mit dieser Aufspaltung der Polariton-Moden sollte man eine Schwebungsfrequenz in der AC2 von 21 fs erwarten können. Abb. 7.5(a) (unten) zeigt wiederum die gemessene AC2 für diese Periode. Die AC2 ist nun deutlich verbreitert und zeigt eine starke Modulation in den Seiten. Die beste Übereinstimmung mit der berechneten AC2 lässt sich für eine Dephasierungszeit von $T_2^{(1)} = 30 \pm 2$ fs für die energetisch niedrigste und $T_2^{(2,3)} = 48 \pm 2$ fs für die energetisch mittlere und höchste Polariton-Mode erreichen. Für die energetisch niedrigste Mode ist die Dephasierungszeit damit fast um einen Faktor von 3 gegenüber der ungestörten Plasmon-Dephasierung erhöht, was eine direkte Konsequenz der modifizierten photonischen Zustandsdichte ist. Die Interferenz zwischen den Polariton-Moden führt zu einer nahezu voll modulierten Schwebung mit einer Schwebungsfrequenz von ≈ 22 fs. Diese Schwebung sollte ebenso als starke Modulation im SHG Spektrum in der Frequenzdomäne sichtbar sein. Das gemessene SHG Spektrum für diese Periode ist in Abb. 7.6(c) dargestellt. Zwei Peaks im Spektrum erscheinen bei 3.01 und 3.17 eV bei der doppelten Energie der mittleren und höchsten Mode und scheinen somit durch den direkten SHG Prozess zustande zu kommen. Der mittlere Peak bei 3.1 eV kann durch die Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) zwischen der mittleren und höchsten Polariton-Mode entstehen. Der Grund, warum keine bzw. nur sehr schwache SHG Komponenten bei der doppelten Energie der niedrigsten Polariton-Mode bei 1.4 eV entstehen, kann auf die geringe Laserleistung in diesem Spektralbereich zurückgeführt werden. Die Fourier-Transformierte der berechneten AC2 [Abb. 7.6(f)] zeigt ebenso drei Peaks im Spektrum. Die Positionen und die Breiten stimmen gut mit den gemessenen Werten überein.

Das Auftreten des WPP führt zu einer drastisch verlängerten Dephasierungszeit, verglichen mit der ungestörten Plasmon-Dephasierung von $T_2 = 12$ fs. Durch Veränderung der spektralen Lage der Wellenleitermoden über die Periode der Nanopartikel ist es möglich, die Wechselwirkung zwischen Plasmon und dem Lichtfeld zu ändern. Die Kopplung zwischen den Resonanzen führt zu einer veränderten Zustandsdichte für das WPP. Im Falle einer starken Kopplung führt die neue Zustandsdichte des polaritonischen Systems damit zu einer geänderten Zerfallsrate. Da bei Änderung der Periode der Partikel jedoch keine Materialeigenschaften des Goldes sowie die geometrische Struktur verändert wurden, kann die verlängerte Dephasierung nur auf eine Änderung im strah-

lenden Zerfall des WPPs zurückgeführt werden. Im letzten Abschnitt des Kapitels soll darauf noch einmal eingegangen werden.

In einem metallischen Photonischen Kristall ist es also möglich, die Zerfallszeit für den strahlenden Zerfall des WPPs und damit verbunden die kohärente Lebenszeit gezielt zu beeinflussen.

7.3 Spektral aufgelöste Autokorrelationsfunktion

Aus der im letzten Abschnitt beschriebenen Messung der Autokorrelationsfunktion konnte mit Hilfe des einfachen Oszillatormodells eine Aussage über eine veränderte Dephasierungszeit der Partikel-Plasmonen abgeleitet werden. Wie sich die einzelnen spektralen Komponenten des erzeugten SHG Signals jedoch zeitlich verhalten, kann nur sehr begrenzt aus einer spektral integrierten Messung abgeleitet werden.

An dieser Stelle ist es hilfreich, die Autokorrelationsfunktion spektral aufgelöst aufzunehmen und den zeitlichen Verlauf jeder einzelnen Komponente im Spektrum zu verfolgen. Leider ist dies durch die extrem niedrigen Intensitäten bei der SHG an den Partikelfeldern nicht möglich. Pro Spektrum wäre für ein vernünftiges Signal zu Rauschverhältnis eine Integrationszeit am Detektor von bis zu 10 Minuten erforderlich. Bei nur 500 Messpunkten für die zeitliche Verzögerung τ würde eine Messung folglich schon über 80 Stunden dauern. Allein die Stabilität des Lasersystems würde diesen Anforderungen nicht gerecht.

Bei der Untersuchung des nächsthöheren nichtlinearen Prozesses, der Erzeugung der dritten Harmonischen (THG), stellte sich jedoch heraus, dass die Intensität dieses Signals um mehr als eine Größenordnung stärker war als der SHG Anteil. Dies verdeutlicht, wie sensitiv der SHG Prozess vom einem Bruch der Inversionssymmetrie abhängt. Durch das stärkere Signal bei der THG war es nun möglich, die Autokorrelationsfunktion spektral aufgelöst zu messen. Da jedoch ein nichtlinearer Prozess dritter Ordnung verwendet wird, erhält man folglich die Autokorrelationsfunktion dritter Ordnung (AC3). In Abb. 7.7 sind für zwei dieser Partikelfelder die gemessenen Werte dargestellt. Bei den Messungen hat sich herausgestellt, dass allein das Substrat mit dem TaO₂ Wellenleiter schon ein deutliches THG Signal liefert. Da es sich bei den Substraten um UV-Quarzglas handelt, sollte darin der Prozess der THG sehr gering sein. Der Hauptbeitrag scheint deshalb vom Wellenleitermaterial selbst zu kommen. Die Signalstärke mit den Partikelfeldern lag nur um einen Faktor 2-3 über diesem Untergrundsignal. Trotz dieser Schwierigkeiten sollen die Ergebnisse hier vorgestellt werden, wenn auch keine Auswertung der Zerfallszeiten daran erfolgen kann. Die grundsätzliche Tendenz ist trotz des Substrateinflusses zu erkennen. Inzwischen konnte erfolgreich die

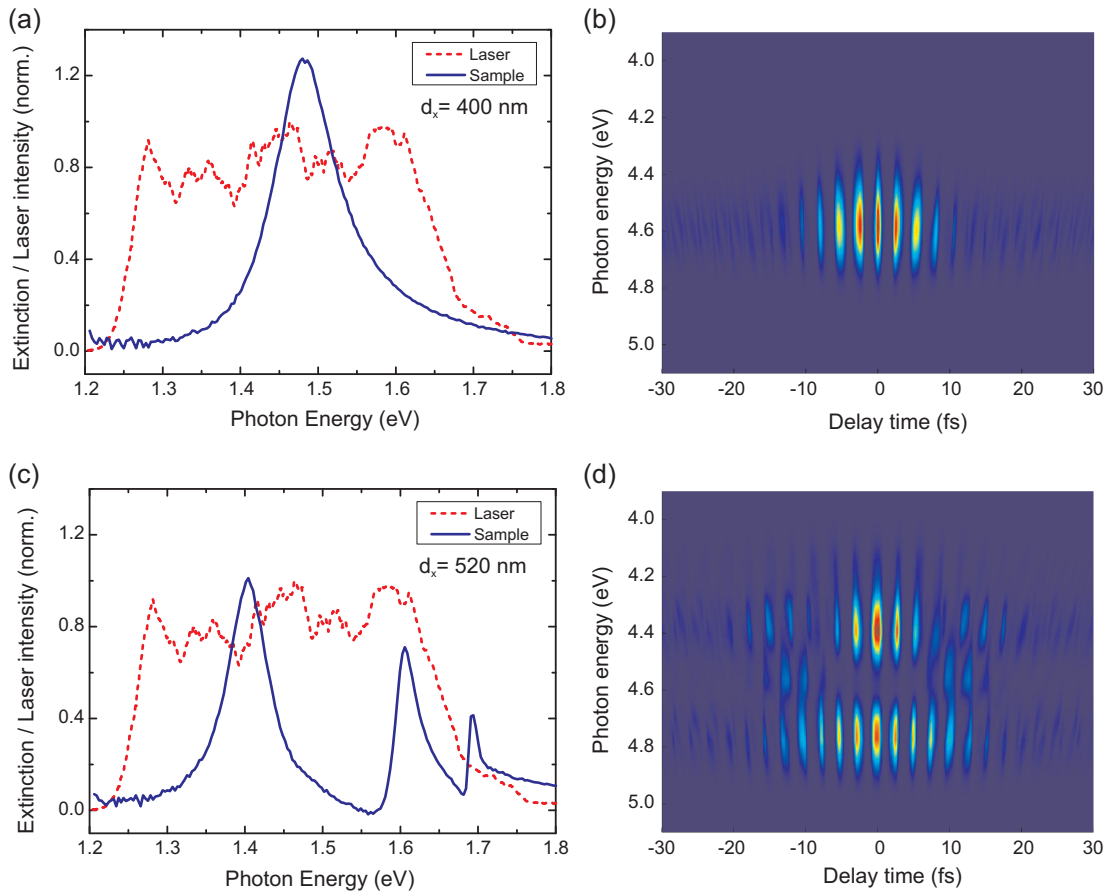


Abbildung 7.7: (a,c) Extinktionsspektren für Gitterperiode von $d_x = 400$ nm und $d_x = 520$ nm (blau) und das Laserspektrum zur Anregung (rot). (b,d) Zugehörige spektral aufgelöste Autokorrelationsfunktion dritter Ordnung mittels THG.

AC3 spektral aufgelöst an metallischen Nanogitterstrukturen von Klein *et al.* gemessen werden [73]. Als Wellenleitermaterial kam dabei HfO_2 zum Einsatz, das einen deutlich geringeren Beitrag zum THG Signal lieferte.

In Abb. 7.7(a) und (b) erkennt man, dass bei Anregung der reinen Plasmon-Resonanz im Spektrum analog zur SHG nur ein Maximum im Spektrum bei 4.6 eV auftritt. Es handelt sich hierbei um die dritte Harmonische der Plasmonschwingung. Durch Integration der spektralen Achse in (b), würde man die AC3 analog zur Messung mit einem Photomultiplier erhalten. Ändert sich die Periode der Partikel und setzt die Kopplung zwischen den Plasmonen und den Wellenleitermoden ein, sollte es wieder zu einer deutlich veränderten AC3 kommen. Die Ergebnisse für die Periode von 520 nm sind in Abb. 7.7(c) und (d) dargestellt. Wie erwartet hat sich das Spektrum der THG deutlich verändert und zeigt analog zum SHG Spektrum verschiedene Frequenzkomponenten.

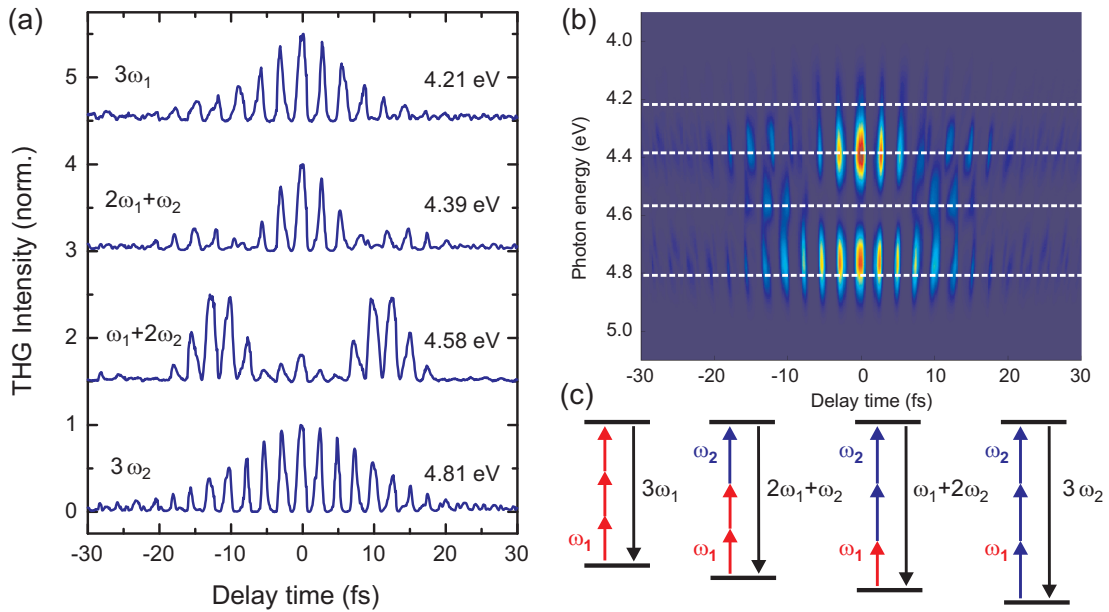


Abbildung 7.8: (a) Spektrale Schnitte durch die Autokorrelationsfunktion dritter Ordnung (AC3) für die Partikelprobe mit $d_x = 520$ nm. (b) Vollständige spektral aufgelöste AC3. Die horizontalen gestrichelten Linien beziehen sich auf die spektralen Schnitte aus (a). (c) Schema der möglichen nichtlinearen Prozesse zur Erzeugung von Frequenzen in diesem Spektralbereich.

Zwei besonders starke Anteile sind bei 4.4 eV und bei 4.8 eV zu erkennen.

In Abb. 7.8 wurden vier spektrale Schnitte durch diese Autokorrelationsfunktion gelegt, um die zeitliche Entwicklung besser hervorzuheben. Für die Position der Schnitte wurden die fundamentalen Frequenzen der beiden Polariton-Moden bei 1.403 eV und bei 1.603 eV im Extinktionsspektrum ausgewählt und daraus jeweils die möglichen Kombinationen für einen nichtlinearen Prozess im gezeigten Frequenzbereich bestimmt. Da nur direkte THG als auch SFG Prozesse beitragen können, ergeben sich 4 mögliche Frequenzen, die in (c) dargestellt sind.

Die spektralen Schnitte an diesen Positionen zeigen ein deutlich unterschiedliches zeitliches Verhalten. Nur die Frequenzkomponenten bei der Summenfrequenzbildung zeigen das typischen Schwebungsverhalten, wie es in der AC2 sichtbar war. In den Komponenten der direkten Frequenzverdreifung hingegen kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Dies ist verständlich, da ein Polariton-Mode nicht mit sich selbst interferieren kann. Die Interferenz tritt nur auf, wenn spektrale Anteile verschiedener Moden miteinander mischen. Eine deutliche Schwebung kann deshalb in der spektral integrierten Messung nur dann auftreten, wenn die erzeugten neuen Frequenzkomponenten miteinander interferieren oder das Spektrum durch die Mischterme dominiert

wird.

Aufgrund des sehr starken Untergrundsignals des Wellenleitermaterials bei der THG wird auf eine genaue Analyse der Zerfallsszeiten bei diesen Messungen verzichtet. Prinzipiell wäre jedoch Gl. 6.20 wieder anwendbar, nur das sich die Potenz im Ausdruck von 4 auf 6 ändern würde. Da die AC3 jedoch bei größeren Verzögerungszeiten τ schneller abfällt als die AC2, können beim Fitten der berechneten Funktion größere Fehler in der Bestimmung der Dephasierungszeit auftreten.

7.4 Einfluss der Kopplung auf die photonische Zustandsdichte

Im vorangegangenen Abschnitt wurde anhand der Messung der Autokorrelationsfunktion gezeigt, dass sich die Dephasierungszeit der Partikel-Plasmonen durch Kopplung an eine Wellenleitermode deutlich verlängern lassen kann. Als Grund wurde die veränderte photonische Zustandsdichte für das Partikel-Plasmon angeführt. Bereits Yablonovitch sagte voraus, dass in einer periodischen Struktur die spontane Emission von Atomen unterdrückt werden kann [11]. Er begründete dies mit einer veränderten photonischen Bandstruktur und damit verbunden, einer geänderten Zustandsdichte für die Photonen.

Im vorliegenden Fall der metallischen Photonischen Kristalle ist die Situation ähnlich. Durch die periodische Strukturierung der Oberfläche mit den Gold-Nanostrukturen (Gitter oder Partikel) lässt sich die Bandstruktur für die möglichen Energiezustände der Wellenleitermoden innerhalb des Wellenleiters ändern. Ist in den Metallstrukturen zusätzlich noch eine plasmonische Resonanz möglich, kann diese die photonische Zustandsdichte ebenfalls beeinflussen.

Eine einzelne Partikel-Plasmon-Resonanz kann sehr gut an das Kontinuum der Vakuumlichtmoden ankoppeln. Der strahlende Zerfall der kohärenten Elektronenoszillation ist damit einer der Hauptzerfallskanäle bei der Relaxation in den Grundzustand. Wird das Plasmon an die Wellenleitermoden eines Schichtwellenleiter gekoppelt, kann sich die Ankopplung an das Lichtkontinuum ändern. Ist es für einzelne Moden nicht mehr möglich, an die Plasmon-Resonanz anzukoppeln, kann auch das Plasmon bei diesen Frequenzen kein Licht mehr durch strahlenden Zerfall aussenden. Folglich erhöht sich die Lebenszeit. Bei der Messung der Autokorrelationsfunktion konnte dies eindrucksvoll demonstriert werden. Die Dephasierungszeit der kohärenten Elektronenoszillation zeigte bei Wahl einer geeigneten Periode eine Verlängerung um fast einen Faktor 3.

Durch eine Simulation der Feldverteilung in solchen Strukturen soll eine weitere Bestätigung dieses Sachverhaltes gefunden werden. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe

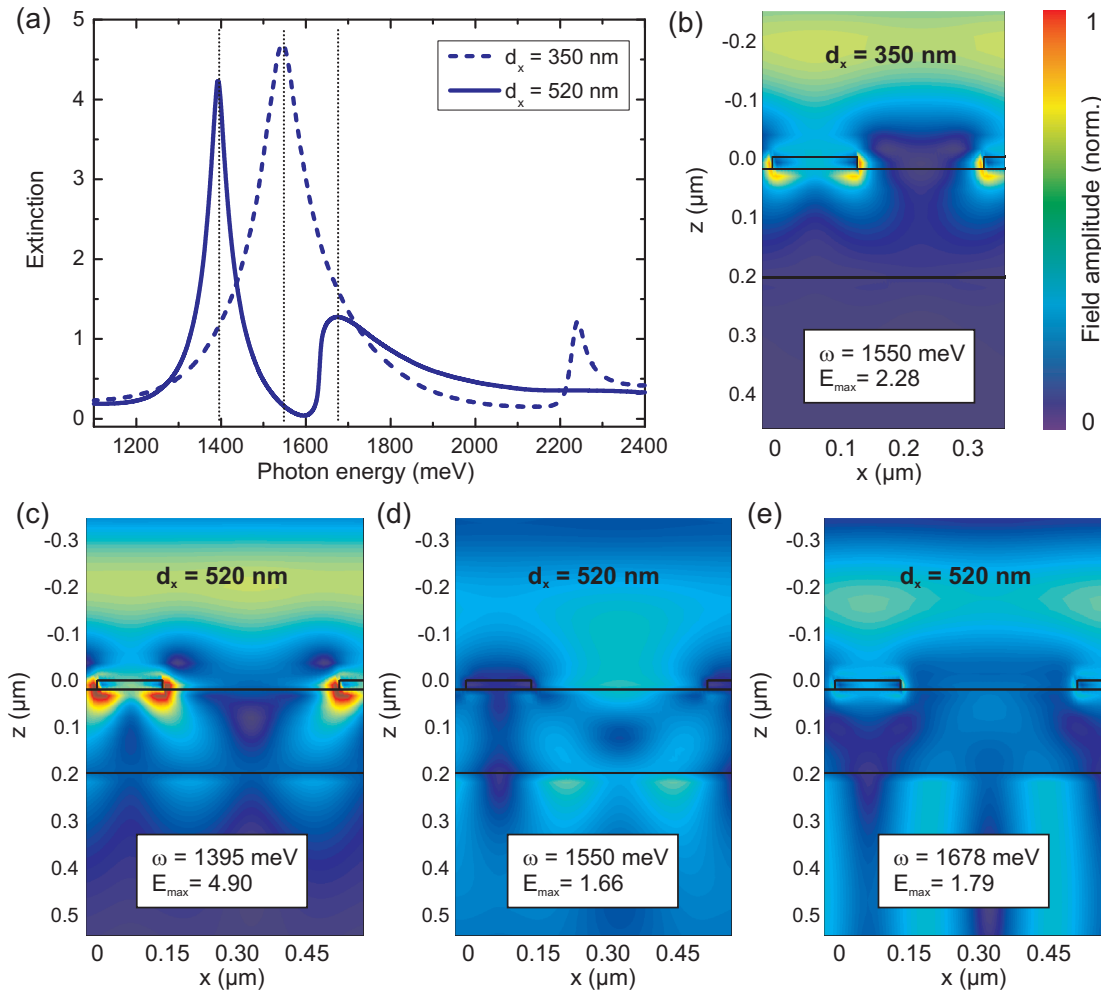


Abbildung 7.9: (a) Berechnete Extinktionsspektren für Goldgitterstrukturen mit den Perioden $d_x = 350$ nm und $d_x = 520$ nm auf einem 180 nm dicken HfO_2 Wellenleiter. (b) Amplitude des elektrischen Feldes für die Plasmon-Resonanzfrequenz bei 1.55 eV und $d_x = 350$ nm. (c-e) Feldverteilung des elektrischen Feldes für die Gitterstruktur mit der Periode $d_x = 520$ nm.

der Streumatrix-Methode die Feldverteilung des elektrischen Feldes für zwei verschiedene Perioden eines 1D Goldgitters auf der Oberfläche eines Wellenleiters berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.9 dargestellt.

Bei der Simulation wurde auf die einfacheren 1D Strukturen zurückgegriffen, da sonst eine Berechnung mit Hilfe der Streumatrix-Methode nicht möglich wäre. Die grundlegenden Eigenschaften der 1D und der 2D Strukturen sind jedoch prinzipiell identisch, so dass für die Betrachtung die einfacheren Gitterstrukturen gewählt werden können. Abb. 7.9(a) zeigt die berechneten Extinktionsspektren in TM Polarisation für die bei-

den Perioden $d_x = 350$ nm und $d_x = 520$ nm. Für die kleinere Periode ist die TM Wellenleitermode zu Energien oberhalb von 2.1 eV verschoben und damit nicht mehr im gezeigten Spektrum sichtbar. Eine Kopplung zwischen der Plasmon-Resonanz bei 1.55 eV und der Wellenleitermode kann somit vernachlässigt werden. Die Feldverteilung (Amplitude) in der Struktur bei der Resonanzfrequenz des Plasmons ist in (b) dargestellt. An den Kanten des Golddrahtes (schwarzes Rechteck bei $z = 0$ μm) ist das elektrische Feld deutlich verstärkt. Gegenüber dem einfallenden Feld treten lokale Feldstärken auf, die mehr als doppelt so groß sind. Da die einzelnen Feldverteilungen mit einer normierten Amplitude dargestellt sind, ist der Maximalwert in jeder Darstellung als Verhältnis $E_{max} = E_{loc}/E_{inc}$ (E_{loc} - max. lokales Feld; E_{inc} - einfallendes Feld) angegeben. Die starken Felder in der direkten Umgebung der metallischen Strukturen unterstützen eine Ankopplung des externen Lichtfeldes an die Plasmon-Resonanzen. Das Plasmon kann auf diesem Weg durch strahlenden Zerfall auch wieder einfach seine gespeicherte Energie an die Umgebung abgeben.

Dies ändert sich jedoch deutlich, wenn die Periode des Gitters auf $d_x = 520$ nm geändert wird. Nun treten die Plasmon-Resonanz und die Wellenleitermode spektral an der selben Stelle auf. Die Kopplung zwischen beiden führt zur Ausbildung des WPP mit dem typischen Aufspalten des Spektrums [durchgezogene Linie in Abb. 7.9(a)]. Für die ursprüngliche spektrale Position bei 1.55 eV hat sich die Feldverteilung (d) vollständig verändert. Das Maximum der elektrischen Feldstärke tritt nun zwischen den Golddrähten auf und ist zudem noch geringer in der Intensität. In der direkten Umgebung der Metalle ist das Feld deutlich abgeschwächt. Das einfallende Licht kann bei dieser Frequenz nicht mehr mit dem Partikel-Plasmon wechselwirken, eine Ankopplung der Plasmon-Resonanz an die Lichtmoden des umgebenden Feldes ist somit nicht mehr möglich.

Die spektralen Positionen bei 1.395 und 1.678 eV, an denen sich jetzt im Extinktionsspektrum die Maxima befinden, zeigen ein ähnliches Verhalten in der Feldverteilung, wie das ungestörte Plasmon [Abb. 7.9(c) und (e)]. Die beiden Polariton-Moden verhalten sich somit wie eine Plasmon-Resonanz. Auch hier ist das Feld um die Metallstrukturen lokalisiert und ermöglicht so eine Ankopplung des Lichtfeldes. Die bei den Messungen mit der Autokorrelationsfunktion gefundene verlängerte Dephasierungszeit der Polariton-Moden spiegelt sich auch in der maximalen Feldstärke wieder. Da die Dephasierungszeit proportional zur lokalen Feldverstärkung der Resonanz ist [29], sollten im gekoppelten Fall höhere Feldstärken auftreten. Die maximale Feldstärke von $E_{max} = 4.9$ in (c) bestätigt dies. Die Feldstärke ist gegenüber der normalen Plasmon-Resonanz mehr als verdoppelt.

Die Kopplung der Plasmon-Resonanz mit einer Wellenleitermode in einem metalli-

schon Photonischen Kristall, führt zu einer Veränderung der photonischen Zustandsdichte des Gesamtsystems. Für den strahlenden Zerfall des Partikel-Plasmon stehen somit nicht mehr alle Lichtmoden des umgebenden Mediums zur Verfügung und die Dephasierungszeit der kohärenten Elektronenschwingung in den einzelnen Metallpartikeln kann verlängert werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Metallische Nanopartikel und Nanodrähte, deren Größe kleiner als die Lichtwellenlänge ist, können im sichtbaren Spektralbereich eine deutliche Resonanz in der kollektiven Bewegung der Leitungsbandelektronen zeigen. Diese sogenannten Partikel-Plasmonen haben ihren Ursprung in der Begrenzung des Elektronengases auf einen kleinen Raumbereich. Die genaue Resonanzfrequenz wird dabei unter anderem durch die exakte Geometrie und die dielektrischen Funktionen des Metalls und der Umgebung bestimmt. Plasmon-Resonanzen führen im Spektrum zu einem ausgeprägten Absorptionsband, das mit einer deutlichen Verstärkung des Lichtfeldes an der Oberfläche der Metallstrukturen einhergeht. Die Breite des Absorptionsbandes ist durch die Dephasierungszeit des Plasmons gegeben, innerhalb derer eine kohärente Licht-Materie-Wechselwirkung möglich ist. Verschiedene Dämpfungsmechanismen führen zur Störung und damit zum Zerfall der kollektiven Elektronenbewegung. Neben elastischen Streuprozessen spielt vor allem bei größeren Partikeln die strahlende Dämpfung durch Dipolstrahlung eine entscheidende Rolle.

Aufgrund der guten Ankopplung des Lichtfeldes an die Plasmon-Resonanzen von Gold-Nanopartikeln eignen sich solche Strukturen besonders gut für optische Experimente. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb die optischen Eigenschaften von gekoppelten Gold-Nanostrukturen mittels linearer und nichtlinearer spektroskopischer Methoden genauer untersucht. Durch eine periodische Anordnung von Gold-Nanodrähten auf einem dielektrischen Schichtwellenleiter lassen sich elektronische Resonanzen in Form von Partikel-Plasmonen und photonische Resonanzen in Form von Wellenleitermoden in ein und der selben Struktur realisieren. Diese Art der Struktur wird auch als aktiver bzw. metallischer Photonischer Kristall bezeichnet.

Die Lage der Resonanzen lässt sich über die genaue Geometrie der Golddrähte, sowie ihrer Periode einstellen. Durch Wechselwirkung der verschiedenen Resonanzen

miteinander, kommt es schließlich zur Ausbildung eines stark gekoppelten Systems (Wellenleiter-Partikel-Plasmon-Polariton). Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss einer Supergitterstruktur auf die Kopplung der Resonanzen in einer solchen metallischen photonischen Kristallschicht geklärt. Zur Untersuchung der Kopplungseigenschaften wurden dazu verschiedene Supergitterstrukturen hergestellt und die optischen Eigenschaften vermessen. Um eine kontrollierte Anordnung der einzelnen Golddrähte zu erreichen, wurde eine Maske aus Fotolack auf dem Wellenleiter mittels Elektronenstrahl-Lithographie gezielt strukturiert. Durch eine anschließende Metallisierung und Entfernen der Lackmaske konnten auf diese Weise beliebige Gitterstrukturen mit komplizierten Einheitszellen des Gitters erreicht werden.

Mit der Einführung einer Superperiode mit einer periodisch strukturierten Einheitszelle konnte gezeigt werden, dass die spezifische Struktur der Superzelle die Anregungseffizienzen der verschiedenen quasigeführten Wellenleitermoden bestimmt. Die genaue Geometrie der Superzelle stellt somit eine Art Strukturfaktor für die Anregungsstärke der einzelnen Moden dar. Dieses Verhalten ist analog zur Röntgenbeugung an Festkörperkristallen, wo die Intensitäten der Beugungsreflexe durch den Strukturfaktor des Gitters vorgegeben werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Amplituden der Raumfrequenzen nach Fouriertransformation der Gitterstruktur die Anregungseffizienzen der einzelnen Moden im Wellenleiter wiedergeben. Gleichzeitig konnten mit Hilfe des einfachen Modells der „Leere-Gitter-Näherung“ die Positionen der auftretenden Moden eindeutig mit der Superperiode in Verbindung gebracht werden. Die Subzellenperiode hingegen bestimmt die Anregungseffizienzen dieser Moden. Damit ergibt sich gegenüber einer Gitterstruktur mit einfacher Einheitszelle die Möglichkeit, die spektrale Position und die Anregungseffizienz einer Mode unabhängig voneinander einzustellen. Die höchste Anregungseffizienz kann dabei erreicht werden, wenn die Superperiode ein exaktes vielfaches der Subzellenperiode ist.

Durch Einbringen von periodischen Defekten (Unordnung) in den Positionen der einzelnen Golddrähte wurde die periodische Struktur innerhalb der Superzelle zerstört. Der Strukturfaktor durch die Superzelle ging dabei verloren und alle höheren Bragg-Ordnungen, die durch die Superperiode vorgegeben wurden, konnten gleichmäßig angeregt werden. Trotz dieser künstlichen Unordnung in der Struktur beschrieb die Fouriertransformation des Gitters die Anregungseffizienzen der verschiedenen Moden korrekt. Der Vergleich mit rigorosen Simulationen zeigte, dass bereits diese einfachen Modelle der „Leere-Gitter-Näherung“ und der Fouriertransformation gute Voraussagen für die Position und Stärke der angeregten Moden in einem solchen System liefern können.

Durch Untersuchung der photonischen Bandstruktur im Falle der Supergittergeometrie konnte zudem nachgewiesen werden, dass sich die Aufspaltung der symmetrischen

und der antisymmetrischen Wellenleitermode durch die Struktur der Einheitszelle des Gitters verändern lässt. Es zeigte sich, dass eine geeignet periodisch strukturierte Einheitszelle der Supergitter die photonische Bandlücke in TE Polarisation vergrößern kann. Für TM Polarisation konnten alle höheren Bragg-Ordnungen an die Plasmon-Resonanz der Golddrähte ankoppeln. Die Kopplungsstärke wurde dabei von den Anregungseffizienzen der einzelnen TM Wellenleitermoden bestimmt. Die Stärke der Kopplung beeinflusst jedoch direkt die Aufspaltung der Polariton-Moden und damit die Größe einer möglichen photonischen Bandlücke in TM Polarisation. Der Einsatz von Supergittern mit einer periodisch strukturierten Einheitszelle kann somit einen weiteren Freiheitsgrad bei der gezielten Beeinflussung von photonischen Bändern liefern. Die dabei Auftretenden schmalen Resonanzen in Kombination mit den Plasmonen könnte dabei vor allem für die Realisierung von Filtern und Sensoren wichtig sein.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die zeitliche Dynamik der kohärenten Elektronenoszillation der Plasmonen bei einer Kopplung mit der Wellenleitermode untersucht. Bereits 1987 sagte Eli Yablonovitch eine Veränderung des strahlenden Zerfalls von angeregten zwei-Niveausystemen in Gegenwart einer photonischen Bandlücke voraus. Plasmon-Resonanzen in metallischen Nanopartikeln sollten sich zur Untersuchung dieses Phänomens besonders eignen, da sie extrem gut mit den Lichtmoden des Vakuums wechselwirken und einer der Hauptzerfallskanäle der strahlende Zerfall ist.

Zur theoretischen Modellierung des Problems der kohärenten Elektronenbewegung wurde das Plasmon als eine harmonische Schwingung der Leitungsbandelektronen beschrieben. Durch Erweiterung dieses einfachen Oszillatormodells auf das Polariton konnte ein Ausdruck für die lokale elektrische Feldstärke an der Oberfläche der Metallstrukturen abgeleitet werden. Die an den Oberflächen auftretenden Überhöhungen in der elektrischen Feldstärke stehen dabei direkt mit der Dephasierungszeit (Phasenrelaxationszeit) der kohärenten Elektronenbewegung in Zusammenhang. Durch Ausnutzung der starken lokalen Felder zur Erzeugung der zweiten Harmonischen des Lichtfeldes, konnte so die Dephasierungszeit der Plasmonen direkt in der Zeitdomäne gemessen werden. Zur Erhöhung der Konversionseffizienz für die zweite Harmonische wurden speziell strukturierte Nanopartikel in Form von kleinen L 's verwendet, die mit Hilfe eines Elektronenstrahl-Lithographie-Prozesses hergestellt wurden. Da die kohärente Lebenszeit der Plasmonen im Bereich von wenigen Femtosekunden liegt, wurde ein nichtlineares Autokorrelationsverfahren mit einer sehr hohen Zeitauflösung eingesetzt. Dieses Verfahren ist analog zur Bestimmung der Pulslänge von kurzen Laserpulsen mittels eines nichtlinearen Kristalls.

Durch einen Vergleich der gemessenen Autokorrelationsfunktion des Laserpulses an den Strukturen mit einer berechneten Funktion aus dem Oszillatormodell, konnte

schließlich die zeitliche Dynamik für die Plasmonoszillation abgeleitet werden. Für ungestörte Plasmon-Resonanzen wurden auf diese Weise Dephasierungszeiten für die kohärente Oszillation der Elektronen von $T_2 = 12$ fs ermittelt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten anderer Gruppen [74, 133, 134]. Durch Veränderung der Periode der Partikel konnte die Kopplung der Wellenleitermoden mit den Plasmon-Resonanzen gezielt verändert werden. Im Fall der starken Kopplung kam es so zur Ausbildung der Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen. Die experimentellen Ergebnisse zeigten eine drastische Verlängerung der Dephasierungszeit um fast einen Faktor von drei gegenüber dem ungestörten (ungekoppelten) Plasmonen. Da die grundlegenden Materialeigenschaften des verwendeten Goldes (elastische Streuraten oder Interbandabsorption) jedoch nicht mit der Periode verändert wurden und auch der Einfluss der inhomogenen Verbreiterung ausgeschlossen werden kann, muss sich der strahlende Zerfall der Plasmonen geändert haben. Eine genauere Untersuchung der Feldverteilung für eine Nanogitterstruktur bestätigt die zeitaufgelösten Experimente. Durch die Kopplung kommt es zu einer veränderten photonischen Zustandsdichte der Vakuumlichtmoden in der direkten räumlichen Umgebung der Metallpartikel. Eine Ankopplung an das externe Lichtfeld ist für einen ausgewählten Frequenzbereich nicht mehr möglich und verringert so die strahlende Zerfallsrate der Elektronenschwingung. In einem metallischen Photonischen Kristall kann somit die Dephasierungszeit der kohärenten Elektronenbewegung der Plasmonen gezielt durch Wahl einer geeigneten Periode beeinflusst werden.

Zusätzlich zur Bestimmung der kohärenten Lebenszeit der Plasmonen konnten im Experiment Schwebungen in der gemessenen Autokorrelationsfunktion beobachtet werden. Diese Schwebungen entstehen durch Interferenz der unterschiedlichen Polariton-Moden. Durch die extrem große Aufspaltung der Moden von bis zu 200 meV ist die Schwebungsfrequenz extrem niedrig. Als Schwebungsperiode wurde ein Wert von ca. 22 fs bestimmt. Eine genauere Untersuchung dieses Schwebungsphänomens wurde durch spektral aufgelöste Autokorrelationsmessungen dritter Ordnung durchgeführt. Es konnte im Fall der Kopplung zwischen Plasmon und Wellenleitermode eine Unterscheidung der spektralen Komponenten im Bereich der dritten Harmonischen vorgenommen werden. Dabei zeigte sich, dass die zeitliche Änderung der Summenfrequenzterme deutlich von denen der direkten dritten Harmonischen abweicht. Nur die Summenfrequenzterme zeigten das typische Schwebungsverhalten in der Autokorrelationsfunktion. In den spektralen Komponenten der direkten dritten Harmonischen ($3\omega_1$ und $3\omega_2$) konnte dieses Verhalten nicht gefunden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu optischen Eigenschaften an metallischen Photonischen Kristallen vorgestellt. Sowohl lineare als auch nichtlineare

optische Methoden bieten die Möglichkeit, die Kopplungseigenschaften von Partikel-Plasmonen zu untersuchen. Die Verwendung von Supergitterstrukturen mit periodische strukturierten Einheitszellen kann dabei helfen, die Kopplung zwischen lokalisierten Plasmonen gezielt zu beeinflussen. Weiterführende Experimente könnten sich der Fragestellung widmen, welchen Einfluss kompliziertere Geometrien, wie gechirpte oder quasi-periodische Gitter, auf die optischen Eigenschaften haben. Nichtlineare Experimente, wie z.B. die Erzeugung der dritten Harmonischen, könnten in solchen komplizierten Supergittergeometrien grundlegende fundamentale Eigenschaften der auftretenden Polaritonen klären. So lässt sich z.B. aus der Stärke des auftretenden nichtlinearen Signals entscheiden, ob die auftretende Resonanz im Spektrum einen plasmonischen Anteil besitzt oder ob es sich nur um eine ungekoppelte Wellenleitermode handelt. Zudem ist unklar, welcher Prozess die Signalstärke der einzelnen spektralen Komponenten bei der THG bestimmt. Vielleicht ist es sogar möglich, die Phasenrelaxationszeit der Plasmonen in Supergittern weiter zu erhöhen. Zur experimentellen Überprüfung könnte hier die vorgestellte Autokorrelationsmethode zum Einsatz kommen.

Durch die verlängerte Dephasierungszeit der WPPs in metallischen Photonischen Kristallen stellt sich die Frage, ob eine kohärente Kontrolle der kollektiven Bewegung der Elektronen möglich ist. Mit den immer kürzeren Pulsen von Lasersystemen könnte in weiteren Experimenten dieser Fragestellung nachgegangen werden. Durch die Verlängerung der Dephasierungszeit lassen sich zudem auch größere lokale Feldstärken in der Umgebung der Partikel erzeugen. Diese Eigenschaft könnte besonders für die Materialuntersuchung mittels oberflächenverstärkter Raman Streuung (SERS) interessant sein. Da das Raman Signal mit der vierten Potenz der Feldstärke zunimmt, sollten deutlich stärkere Signal möglich sein. Eine experimentelle Überprüfung dieses Sachverhaltes könnte zu höheren Nachweisempfindlichkeiten und günstigeren Signal zu Rausch Verhältnissen bei der SERS führen.

Ein besseres Verständnis der Eigenschaften von gekoppelten Plasmonen könnte zudem für den neu entstandenen Bereich der Metamaterialien sehr wichtig werden. Inzwischen werden große Hoffnungen damit verknüpft, zukünftig sogenannte linkshändige Materialien herstellen zu können. Metallische Nanostrukturen spielen hierbei eine wichtige Rolle, da sie die Möglichkeit bieten nicht nur das elektrische, sondern auch das magnetische Feld zu verändern. Inzwischen konnten sogar schon erste magnetische Resonanzen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich demonstriert werden [149, 150]. Der Ursprung solcher Resonanzen kann auf plasmonische Kreisströme zurückgeführt werden. Da die erforderlichen Nanostrukturen meist periodisch dicht angeordnet sind, könnte die Beeinflussung der Kopplung zwischen den einzelnen plasmonischen Resonanzen zu weniger Verlusten und effizienteren Strukturen führen. Ein Grundlegendes

Verständnis der optischen Eigenschaften von periodisch angeordneten metallischen Nanostrukturen kann beim Design dieser künstlichen Materialien sehr hilfreich sein. Erste Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits bekommen [151, 152].

Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Weyl. *Coloured Glasses*. Dawson's of Pall Mall, London, 1959.
- [2] F. Kirchner and R. Zsigmondy. Über die Ursachen der Farbänderung von Gold-Gelantinepräparaten. *Ann. Phys.*, 15:573, 1904.
- [3] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. d. Phys.*, 25:377, 1908.
- [4] R. Gans and H. Happel. Zur Optik kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 29:277, 1909.
- [5] S. Nie and S. R. Emory. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, 275:1102, 1997.
- [6] R. K. Hickernell and D. Sarid. Optical bistability using prism-coupled, long-range surface plasmons. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3:1059, 1986.
- [7] I. I. Smolyaninov. Quantum Fluctuations of the Refractive Index near the Interface between a Metal and a Nonlinear Dielectric. *Phys. Rev. Lett.*, 94:057403, 2005.
- [8] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature (London)*, 424:824, 2003.
- [9] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl. Resonant Optical Antennas. *Science*, 308:1607, 2005.
- [10] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Metal Nanoparticle Gratings: Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4721, 2000.
- [11] E. Yablonovitch. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2059, 1987.

- [12] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2486, 1987.
- [13] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan. Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature (London)*, 386:143, 1997.
- [14] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Ruper, C. Ell, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe. Vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity. *Nature (London)*, 432:200, 2005.
- [15] B. S. Song, S. Noda, T. Asano, and Y. Akahane. Ultra-high-Q photonic double-heterostructure nanocavity. *Nature Materials*, 4:207, 2005.
- [16] V. Jayaraman, A. Mathur, L. A. Coldren, and P. D. Dapkus. Extended Tuning Range in Sampled Grating DBR Lasers. *IEEE J. Photon. Technol. Lett.*, 5:489, 1993.
- [17] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. Quantum Cascade Laser. *Science*, 264:553, 1994.
- [18] J. Schmitt, G. Decher, W. J. Dressick, S. L. Brandow, R. E. Geer, R. Shashidhar, and J. M. Calvert. Metal nanoparticle/polymer superlattice films: Fabrication and control of layer structure. *Advanced Materials*, 9:61, 1997.
- [19] R. Sapienza, P. Costantino, and D. Wiersma. Optical Analogue of Electronic Bloch Oscillations. *Phys. Rev. Lett.*, 91:263902, 2003.
- [20] M. A. Porter, P. G. Kevrekidis, R. Carretero-Gonzalez, and D. J. Frantzeskakis. Dynamics and manipulation of matter-wave solitons in optical superlattices. *Phys. Lett. A*, 352:210, 2006.
- [21] A. Yariv, Y. Xu, R. K. Lee, and A. Scherer. Coupled-resonator optical waveguide: a proposal and analysis. *Opt. Lett.*, 24:711, 1999.
- [22] M. F. Yanik and S. Fan. Time Reversal of Light with Linear Optics and Modulators. *Phys. Rev. Lett.*, 93:173903, 2004.
- [23] S. Linden, J. Kuhl, and H. Giessen. Controlling the Interaction between Light and Gold Nanoparticles: Selective Suppression of Extinction. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4688, 2001.
- [24] A. Christ, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, J. Kuhl, and H. Giessen. Waveguide-Plasmon Polaritons: Strong Coupling of Photonic and Electronic Resonances in a Metallic Photonic Crystal Slab. *Phys. Rev. Lett.*, 91:183901, 2003.

- [25] D. Nau, R. P. Bertram, K. Buse, T. Zentgraf, J. Kuhl, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, and H. Giessen. Optical switching in metallic photonic crystal slabs with photoaddressable polymers. *Appl. Phys. B*, 82:543, 2006.
- [26] A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, and H. Giessen. Optical properties of planar metallic photonic crystal structures: Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 70:125113, 2004.
- [27] H. P. Gauggel, H. Artmann, C. Geng, F. Scholz, and H. Schweizer. *IEEE Photon. Techn. Lett.*, 9:1041, 1997.
- [28] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88:077402, 2002.
- [29] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Verlag, 1995.
- [30] H. Hänsel and W. Neumann. *Physik: Moleküle und Festkörper*. Spektrum Akademischer Verlag, 1996.
- [31] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370, 1972.
- [32] F. Abelès. *Optical Properties of Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [33] W. Greiner. *Klassische Elektrodynamik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 1991.
- [34] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, 1981.
- [35] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [36] C. D. Ager and H. P. Hughes. Optical properties of stratified systems including lamellar gratings. *Phys. Rev. B*, 44:13453, 1991.
- [37] D. M. Whittaker and I. S. Culshaw. Scattering-matrix treatment of patterned multilayer photonic structures. *Phys. Rev. B*, 60:2610, 1999.
- [38] S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius, and T. Ishihara. Quasi-guided modes and optical properties of photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B*, 66:045102, 2002.

- [39] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, Berlin, 1983.
- [40] B. J. Messinger, K. U. von Raben, and R. K. Chang. Local fields at the surface of noble-metal microspheres. *Phys. Rev. B*, 24:649, 1981.
- [41] G. T. Boyd, T. Rasing, J. R. R. Leite, and Y. R. Shen. Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical 2nd-harmonic generation. *Phys. Rev. B*, 30:519, 1984.
- [42] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann. Surface-enhanced Raman scattering. *J. Cond. M.*, 4:1143, 1992.
- [43] R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, and M. J. Natan. Self-assembled metal colloid monolayers: An approach to SERS substrates. *Science*, 267:1629, 1995.
- [44] K. Kneipp, Y. Wang, 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.*, 78:1667, 1997.
- [45] J. Stehr, J. Crewett, F. Schindler, R. Sperling, G. von Plessen, U. Lemmer, J. M. Lupton, T. A. Klar, J. Feldmann, A. W. Holleitner, M. Forster, and U. Scherf. A low threshold polymer laser based on metallic nanoparticle gratings. *Adv. Mat.*, 15:1726, 2003.
- [46] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, J. Turunen, and M. Kauranen. Linear and nonlinear optical responses influenced by broken symmetry in an array of gold nanoparticles. *Opt. Express*, 12:5418, 2004.
- [47] T. Götz, M. Bruck, C. Dressler, F. Eisert, and F. Träger. Optical second harmonic generation by supported metal clusters: Size and shape effects. *Appl. Phys. A*, 60:607, 1995.
- [48] D. Carroll and X. H. Zheng. Spatial and angular distributions of third harmonic generation from metal surfaces. *Euro. Phys. J. D*, 5:135, 1999.
- [49] B. Liu and L. Gao. Second and third harmonic generations in random composites of spheroidal particles. *phys. stat. sol. (b)*, 242:1307, 2005.
- [50] A. Wokaun, J. G. Bergman, J. O. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson. Surface second-harmonic generation from metal island films and micro lithographic structures. *Phys. Rev. B*, 24:849, 1981.

- [51] F. R. Aussenegg, A. Leitner, and H. Gold. Optical second-harmonic generation of metal-island films. *Appl. Phys. A*, 60:97, 1995.
- [52] H. Tuovinen, M. Kauranen, K. Jefimovs, P. Vahimaa, T. Vallius, and J. Turunen. Linear and second-order nonlinear optical properties of arrays of noncentrosymmetric gold nanoparticles. *J. Nonlin. Opt. Phys. & Mat.*, 11:421, 2002.
- [53] M. I. Stockman, S. V. Faleev, and D. J. Bergman. Coherent Control of Femtosecond Energy Localization in Nanosystems. *Phys. Rev. Lett.*, 88:067402, 2002.
- [54] L. Gao, K. W. Yu, Z. Y. Li, and B. B. Hu. Effective nonlinear optical properties of metal-dielectric composite media with shape distribution. *Phys. Rev. E*, 64:036615, 2001.
- [55] Y. Hamanaka, A. Nakamura, N. Hayashi, and S. Omi. Dispersion curves of complex third-order optical susceptibilities around the surface plasmon resonance in Ag nanocrystal-glass composites. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20:1227, 2003.
- [56] E. J. Heilweil and R. M. Hochstrasser. Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. *J. Chem. Phys.*, 82:4762, 1985.
- [57] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Phys. Rev. B*, 48:18178, 1993.
- [58] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Brooks/Cole Thomson Learning Singapore, 2003.
- [59] T. Hertel, E. Knösel, E. Hasselbrink, M. Wolf, and G. Ertl. Unoccupied adsorbate states of Co/Cu(111) analyzed with 2-photon photoemission. *Surf. Sci.*, 317:L1147, 1994.
- [60] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek, and A. P. Heberle. Optical dephasing in Cu(111) measured by interferometric two-photon time-resolved photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1339, 1997.
- [61] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Menig, M. Schmitt, and H. Schmidt. Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2192, 1997.
- [62] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles - surface-mediated resonance and quantum size effects. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3:1647, 1986.

- [63] B. Jackson and M. Persson. A Quantum Mechanical Study of Recombinative Desorption of Atomic Hydrogen on a Metal Surface. *J. Chem. Phys.*, 96:2378, 1992.
- [64] H. Kurasawa, K. Yabana, and T. Suzuki. Damping Width of the Mie Plasmon. *Phys. Rev. B*, 56:R10063, 1997.
- [65] M. Meier and A. Wokaun. Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization. *Opt. Lett.*, 8:581, 1983.
- [66] J. Crowell and R. H. Ritchie. Radiative Decay of Coulomb-Stimulated Plasmons in Spheres. *Phys. Rev.*, 172:436, 1968.
- [67] A. Wokaun, J. P. Gordon, and P. F. Liao. Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman-Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 48:957, 1982.
- [68] S. Y. Wang and L. C. Chu. Radiation Damping in the Scattering of Light by a Metal Sphere. *Phys. Lett. A*, 115:297, 1986.
- [69] L. Allen and J. H. Eberly. *Optical resonance and two-level atoms*. Dover Publications, Mineola, 1987.
- [70] F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann, and F. Träger. Decay Times of Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles by Persistent Spectral Hole Burning. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5644, 2000.
- [71] D. Steinmüller-Nethl, R. A. Höpfel, E. Gornik, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Femtosecond relaxation of localized plasma excitations in Ag islands. *Phys. Rev. Lett.*, 68:389, 1992.
- [72] B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Femtosecond decay-time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles. *Appl. Phys. B*, 64:269, 1997.
- [73] M. W. Klein, T. Tritschler, M. Wegener, and S. Linden. Lineshape of harmonic generation by metallic nanoparticles and metallic photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B*, 72:115113, 2005.
- [74] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann. Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4249, 1998.
- [75] W. S. Fann, R. Storz, and H. W. K. Tom. Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, 46:13592, 1992.

- [76] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, and G. L. Eesley. Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Processes in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1680, 1987.
- [77] T. W. Roberti, B. A. Smith, and J. Z. Chang. Ultrafast electron dynamics at the liquid-metal interface: Femtosecond studies using surface plasmons in aqueous silver colloid. *J. Chem. Phys.*, 102:3860, 1995.
- [78] K. J. Vahala. Optical microcavities. *Nature (London)*, 424:839, 2003.
- [79] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 1995.
- [80] K. Sakoda. *Optical Properties of Photonic Crystals*. Springer-Verlag Berlin, 2001.
- [81] K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, and H. Föll, editors. *Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization*. Wiley, 2004.
- [82] P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. L. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature (London)*, 430:654, 2004.
- [83] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami. Superprism phenomena in photonic crystals. *Phys. Rev. B*, 58:10096, 1998.
- [84] B. Gralak, S. Enoch, and G. Tayeb. Anomalous refractive properties of photonic crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17:1012, 2000.
- [85] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [86] K. Kawano and T. Kitoh. *Introduction to Optical Waveguide Analysis*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [87] A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, T. Fujita, and T. Ishihara. Polariton effect in distributed feedback microcavities. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 70:1137, 2001.
- [88] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, 69:3314, 1992.
- [89] H. G. Craighead and G. A. Niklasson. Characterization and optical properties of arrays of small gold particles. *Appl. Phys. Lett.*, 44:1134, 1984.

- [90] W. Riggers. private communication.
- [91] M. Kohmoto, B. Sutherland, and K. Iguchi. Localization in optics, Quasiperiodic media. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2436, 1987.
- [92] P. L. Gourley, C. P. Tigges, R. P. Schneider, Jr., T. M. Brennan, B. E. Hammons, and A. E. McDonald. Optical properties of fractal quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 62:1736, 1993.
- [93] S. D. Gupta and D. S. Ray. Localization problem in optics: Nonlinear quasiperiodic media. *Phys. Rev. B*, 41:8047, 1990.
- [94] S. T. Peng. Rigorous analysis of guided waves in doubly periodic structures. *J. Opt. Soc. Am. A*, 7:1448, 1990.
- [95] F. Lemarchand, A. Sentenac, and H. Giovannini. Increasing the angular tolerance of resonant grating filters with doubly periodic structures. *Opt. Lett.*, 23:1149, 1998.
- [96] S. Ivanov, A. Toropov, S. Sorokin, T. Shubina, A. Lebedev, P. Kop'ev, Zh. Alferov, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, F. Fischer, A. Waag, and G. Landwehr. ZnSe-based blue-green lasers with a short-period superlattice waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2104, 1998.
- [97] W. Park and C. J. Summers. Optical properties of superlattice photonic crystal waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2013, 2004.
- [98] Y. Sheng, Y. Qui, and J. Wang. Diffraction of phase mask with stitching errors in fabrication of fiber Bragg gratings. *Opt. Eng.*, 43:2570, 2004.
- [99] T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, and H. Giessen. Tailoring Ultrafast Dephasing of Quasiparticles in Metallic Photonic Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 93:243901, 2004.
- [100] T. Fujita, T. Kitabayashi, A. Seki, M. Hirasawa, and T. Ishihara. Optical properties of asymmetric photonic crystals. *Physica E*, 7:681, 2000.
- [101] N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, and T. Ishihara. Optical properties of photonic crystal slabs with asymmetric unit cell. *Phys. Rev. B*, 72:045138, 2005.
- [102] D. Nau, A. Christ, S. Linden, J. Kuhl, and H. Giessen. The influence of disorder in metallic photonic crystal slabs. *CLEO/IQEC and PhAST Technical Digest on CDROM (OSA, Washington, DC)*, page IThB6, 2004.
- [103] A. Yariv and M. Nakamura. Periodic structures for integrated optics. *IEEE Journal of Quantum Electronics QE*, 13:233, 1977.

- [104] W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue. Interferenzererscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann. Physik*, 41:971, 1913.
- [105] I. Waller and R. W. James. On the Temperature Factors of X-Ray Reflexion for Sodium and Chlorine in the Rock-Salt Crystal. *Proc. R. Soc. London, Series. A*, 117:214, 1928.
- [106] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 8th edition, 2005.
- [107] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, and K. M. Leung. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2295, 1991.
- [108] V. Agrawal and J. A. del Rio. Tailoring the photonic band gap of a porous silicon mirror. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1512, 2003.
- [109] I. V. Konoplev, P. McGrane, A. D. R. Phelps, A. W. Cross, and K. Ronald. Observation of photonic band-gap control in one-dimensional Bragg structures. *Appl. Phys. Lett.*, 87:121104, 2005.
- [110] V. A. Tolmachev, T. S. Perova, and R. A. Moore. Method of construction of composite one-dimensional photonic crystal with extended photonic band gaps. *Opt. Exp.*, 13:8433, 2005.
- [111] H. Li, H. Chen, and X. Qiu. Band-gap extension of disordered 1D binary photonic crystals. *Physica B*, 279:164, 2000.
- [112] X. Wang, X. Hu, Y. Li, W. Jia, C. Xu, X. Liu, and J. Zia. Enlargement of omnidirectional total reflection frequency range in one-dimensional photonic crystals by using photonic heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 80:4291, 2002.
- [113] L. F. Marsal, T. Trifonov, A. Rodriguez, J. Pallares, and R. Alcobilla. Larger absolute photonic band gap in two-dimensional air-silicon structures. *Physica E*, 16:580, 2003.
- [114] T. Zentgraf, A. Christ, J. Kuhl, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, D. Nau, and H. Giessen. Metallodielectric photonic crystal superlattices: Influence of periodic defects on transmission properties. *Phys. Rev. B*, 93:115103, 2006.
- [115] N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, A. Christ, J. Kuhl, and H. Giessen. Waveguide plasmon polaritons in metal-dielectric photonic crystal slabs. *Phys. Sol. Stat.*, 47:145, 2005.

- [116] V. Yannopoulos, A. Modinos, and N. Stefanou. Scattering and absorption of light by periodic and nearly periodic metallodielectric structures. *Opt. Quant. Electr.*, 34:227, 2002.
- [117] 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.*, 75:4702, 1995.
- [118] M. J. Feldstein, C. D. Keating, Y. H. Liau, M. J. Natan, and N. F. Scherer. Electronic relaxation dynamics in coupled metal nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:6638, 1997.
- [119] M. Nisoli, S. Stagira, S. D. Silvestri, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac, and R. Kofman. Ultrafast Electronic Dynamics in Solid and Liquid Gallium Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3575, 1997.
- [120] A. Stella, M. Nisoli, S. D. Silvestri, O. Svelto, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman. Size effects in the ultrafast electronic dynamics of metallic tin particles. *Phys. Rev. B*, 53:15497, 1996.
- [121] B. A. Smith, J. Z. Zhang, U. Giebel, and G. Schmid. Direct probe of size-dependent electronic relaxation in single-sized Au and nearly monodisperse Pt colloidal nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 270:139, 1997.
- [122] H. Petek and S. Ogawa. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Prog. Surf. Sci.*, 56:239, 1997.
- [123] M. Fierz, K. Siegmann, M. Scharte, and M. Aeschlimann. Time-resolved 2-photon photoionisation on metallic nanoparticles. *Appl. Phys. B*, 68:415, 1999.
- [124] J. F. Ryan, R. A. Taylor, A. J. Turberfield, Angela Maciel, J. M. Worlock, A. C. Gossard, and W. Wiegmann. Time-Resolved Photoluminescence of Two-Dimensional Hot Carriers in GaAs-AlGaAs Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1841, 1984.
- [125] T. Benyattou, D. Seghier, G. Guillot, R. Moncorge, P. Galtier, and M. N. Charasse. Time-resolved photoluminescence spectroscopy from erbium-doped $\text{Ga}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{As}$. *Appl. Phys. Lett.*, 58:2132, 1991.
- [126] R. Eccleston, B. F. Feuerbacher, J. Kuhl, W. W. Rühle, and K. Ploog. Density-dependent exciton radiative lifetimes in GaAs quantum wells. *Phys. Rev. B*, 45:11403, 1992.

- [127] N. D. Fatti, C. Flytzanis, and F. Vallee. Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system. *Appl. Phys. B*, 68:433, 1999.
- [128] M. Wolf. Femtosecond dynamics of electronic excitations at metal surfaces. *Surf. Sci.*, 343:377, 1997.
- [129] M. Scharte, R. Porath, T. Ohms, M. Aeschlimann, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, and F. R. Aussenegg. Lifetime and dephasing of plasmons in ag-nanoparticles. *Proc. SPIE*, 4456:14, 2001.
- [130] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. J. Sun, Y. S. Jung, and H. K. Kim. Femtosecond imaging of surface plasmon dynamics in a nanostructured silver film. *Nano Lett.*, 5:1123, 2005.
- [131] J.-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, and F. Simoni. Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy. *Appl. Opt.*, 24:1270, 1985.
- [132] M. Simon, F. Träger, A. Assion, B. Lang, S. Voll, and G. Gerber. Femtosecond time-resolved second-harmonic generation at the surface of alkali metal clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 296:579, 1998.
- [133] B. Lamprecht, J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Resonant and off-resonant light-driven plasmons in metal nanoparticles studied by femtosecond-resolution third-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4421, 1999.
- [134] B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. SHG studies of plasmon dephasing in nanoparticles. *Appl. Phys. B*, 68:419, 1999.
- [135] Jean-Claude Diels and Wolfgang Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: fundamentals, techniques and applications on a femtosecond time scale*. Academic Pr., San Diego, 1996.
- [136] Jürgen Eichler and Hans Joachim Eichler. *Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Springer, Heidelberg, 1998.
- [137] Klemens Jesse. *Femtosekundenlaser Einführung in die Technologie der ultrakurzen Lichtimpulse*. Springer, Berlin, 2005.
- [138] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon. Negative dispersion using pairs of prisms. *Opt. Lett.*, 9:150, 1984.
- [139] M. U. Wehner, M. H. Ulm, and M. Wegener. Scanning interferometer stabilized by use of Pancharatnam's phase. *Opt. Lett.*, 22:1455, 1997.

- [140] S. Pancharatnam. Generalized theory of interference and its applications. *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, 44:247, 1956.
- [141] Claude Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses Principles and Experiments*. Springer-Verlag New York Inc, 2004.
- [142] Helmut Volz. *Einführung in die Theoretische Mechanik I*. Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 1971.
- [143] S. Fan and J. D. Joannopoulos. Analysis of guided resonances in photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B*, 65:235112, 2002.
- [144] U. Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.*, 124:1866, 1961.
- [145] T. Vartanyan, M. Simon, and F. Träger. Femtosecond optical second harmonic generation by metal clusters: The influence of inhomogeneous line broadening on the dephasing time of surface plasmon excitation. *Appl. Phys. B*, 68:425, 1999.
- [146] M. J. Weida, S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek. Ultrafast interferometric pump-probe correlation measurements in systems with broadened bands or continua. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17:1443, 2000.
- [147] G. Schider, J. R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. R. Aussenegg, W. L. Schaich, I. Puscasu, B. Monacelli, and G. Boreman. Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires. *Phys. Rev. B*, 68:155427, 2003.
- [148] Y.-H. Liao, A. N. Unterreiner, Q. Chang, and N. F. Scherer. Ultrafast Dephasing of Single Nanoparticles Studied by Two-Pulse Second-Order Interferometry. *J. Phys. Chem. B*, 105:2135, 2001.
- [149] S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, T. Koschny, and C. M. Soukoulis. Magnetic Response of Metamaterials at 100 Terahertz. *Science*, 306:1351, 2004.
- [150] A. N. Grigorenko, A. K. Geim, H. F. Gleeson, Y. Zhang, A. A. Firsov, I. Y. Khrushchev, and J. Petrovic. Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies. *Nature (London)*, 438:335, 2005.
- [151] C. Rockstuhl, T. Zentgraf, H. Guo, N. Liu, C. Etrich, I. Loa, K. I. Syassen, J. Kuhl, F. Lederer, and H. Giessen. Resonances of split-ring resonator metamaterials in the near infrared. *Appl. Phys. B*, page (in press), 2006.
- [152] T. P. Meyrath, T. Zentgraf, and H. Giessen. On Magnetic Field Coupling to Conducting Nanostructures and Metamaterials. submitted to *Opt. Lett.*

Lebenslauf

Persönliche Daten

Thomas Zentgraf
Autenriethweg 4
70199 Stuttgart

Tel.: (01 77) 4 13 83 00
E-Mail: thomas.zentgraf@gmx.de

Geb. am 06.09.1976 in Arnstadt
Ledig, deutsch

Schulbildung

09/1983–06/1995 Grundschule und Gymnasium in Arnstadt (Leistungskurse Mathematik und Physik)

Wehrdienst

07/1995–04/1996 Grundwehrdienst beim Jägerlehrbataillon 353 in Hammelburg, Ausbildung zum Stabsdienstsoldaten in der Kompanie-Führungsgruppe

Studium

09/1996–02/1998 Grundstudium Physikalische Technik Fachhochschule Jena
03/1998–02/2001 Hauptstudium Physikalische Technik Fachhochschule Jena, Vertiefungsrichtung: Optoelektronik/Sensorik
03/2001–12/2002 Ergänzungsstudium Physik Technische Universität Clausthal

Promotion

seit 01/2003 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart in der Gruppe Optik/Spektroskopie bei Dr. J. Kuhl
09/2005–11/2005 Forschungsaufenthalt am Lawrence Berkeley National Laboratory in Berkeley (USA) in der Gruppe von Prof. D. S. Chemla

Praktische Erfahrungen

05/1996–07/1996 Praktikum beim Wasser-/Abwasserzweckverband Arnstadt

- 03/1999–09/1999 Praktisches Studiensemester in der Abteilung F&E der Robert Bosch GmbH in Gerlingen bei Dr. T. Walter, Thema: *HF-MEMS für integrierte Mikrowellenschaltungen*
- 04/2000–02/2001 Diplomarbeit beim Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik in Jena bei Dr. A. Bräuer, Thema: *Messung von photonischen Bloch-Oszillationen in thermisch verstimten Wellenleiterarrays*

Fremdsprachen

Englisch, Spanisch, Russisch

Sonstiges

- 03/1996 Auszeichnung durch den Bataillonskommandeur des Jägerlehrbataillon 353 mit dem „Bestpreis“
- 03/2002 Georg-Simon-Ohm Preis 2002 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
- 06/2005 Forschungsstipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD)
- 05/2006 Dr.-Heinrich-Düker Preis 2006 der Heidehofstiftung

Stuttgart, 27. April 2006

Danksagung

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

Allen voran sind hier Herr Prof. Dr. Harald Giessen und Herr Dr. Jürgen Kuhl zu nennen, die mir die Möglichkeit gaben, diese Arbeit anzufertigen und mich in jeder erdenklichen Weise unterstützten. Durch ihre Kombination aus unkomplizierter Handlungsweise und reichhaltigem Erfahrungsschatz halfen sie mir zu erkennen, was einen guten Wissenschaftler heutzutage ausmacht. Zudem profitierte ich sehr stark von den Möglichkeiten, die sie mir gaben, meine Arbeit auf Workshops und Konferenzen einem breiten Publikum zu präsentieren.

Ein besonderes Dankeschön verdient Dr. André Christ, der mir bei vielen Fragen mit seinen Erklärungen zur Seite stand. Die zahlreichen Diskussionen mit ihm halfen mir, immer kritisch mit den Ergebnissen so mancher Messung umzugehen. Die Zusammenarbeit mit ihm hat mir viel Freude bereitet.

Prof. Dr. Sergei Tikhodeev und Dr. Nikolai Gippius seien für die Bereitstellung des verwendeten Steumatrix-Codes und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen gedankt. Sie halfen mir dabei, die theoretischen Hintergründe bei den Supergittern und der russischen Innenpolitik besser zu verstehen.

Für die Hilfe bei der Herstellung der Proben möchte ich mich besonders bei Ulrike Waizmann, Monika Riek und Thomas Raindl bedanken. Ihre langjährigen Erfahrungen halfen mir, schnell zu qualitativ hochwertigen Proben zu kommen.

All die Experimente (und damit die vielen schönen Stunden im Labor) wären nicht ohne die unermüdliche und engagierte Hilfe unseres Mechanikers Peter Andler möglich gewesen. Er hatte immer eine spaßige Bemerkung auf Lager, wenn ich mich mal wieder beim Ausmessen für einen Halter vertan hatte.

Auch Wolfgang König und Armin Schulz sei für ihre Hilfe bei technischen und administrativen Problemen gedankt.

Einen Großteil am Gelingen dieser Arbeit tragen meine Eltern und all meine Freunde. Ihnen sei für ihre kontinuierliche und engagierte mentale Unterstützung während der gesamten Zeit herzlichst gedankt.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Kollegen Tilman Höner zu Siederdissen, Nils Nielsen, Felix Hoos und Sebastian Pricking für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre, sowie den regen Erfahrungsaustausch bedanken.