

Effiziente Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte durch Mikro- und Nanostrukturen



Von der Fakultät Naturwissenschaften der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Christian Golla

geboren am 21.01.1994 in Paderborn

Gutachter:

1. Prof. Dr. Cedrik Meier
2. Prof. Dr. Thomas Zentgraf

Eingereicht am: 02.03.2023

Erfolgreiche Disputation am: 17.04.2023

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Effiziente Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte durch Mikro- und Nanostrukturen“ ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat und von dieser als Teil einer Prüfungsleistung angenommen worden ist. Alle Ausführungen, die wörtlich oder sinngemäß übernommen worden sind, sind als solche gekennzeichnet.

.....
Christian Jan Golla

Paderborn, den 20. April 2023

Abstract

In this work, different methods for efficient amplification of nonlinear optical effects by micro- and nanostructures are investigated and partially compared. This includes full-wave electromagnetic simulation of the structures using the Finite Integration Technique to provide deeper insights into their operation and at the same time they serve as an optimization basis for fabrication. For this purpose, nanostructuring of surfaces using established fabrication techniques such as electron-beam lithography, lift-off process and reactive ion etching are used. By linear as well as nonlinear, optical spectroscopy on the fabricated structures, the efficient amplification of the nonlinear optical effects is investigated experimentally.

This efficiency is first compared for plasmonic nanoantennas made of gold, which take advantage of localized surface plasmons, and dielectric nanoantennas made of zinc oxide, which exhibit Mie resonances. For comparability, both types of antennas are fabricated based on the same thin film of zinc oxide, which serves here as a nonlinear active medium and enables second harmonic generation. The two structures achieve an approximately equal gain factor of about 190 normalized to the signal from the zinc oxide thin film. Full-wave simulations can be used to predict the spectral amplifying behavior, so this could be attributed to field enhancements and redistribution of electric field components in the zinc oxide at the respective resonances. Power-dependent measurements show a destruction threshold for the plasmonic nanoantennas at 0.25 GW cm^{-2} , above which a non-reversible reduction of the nonlinear signal occurs. This results from the absorptivity of the gold and thus forms a disadvantage of the plasmonic nanoantennas compared to the dielectric nanoantennas, which do not exhibit such behavior due to their complete transparency in the investigated wavelength range.

Tremendous enhancement of third harmonic generation is observed in an amorphous silicon metasurface consisting of elliptical nanoresonators. Detailed investigation using full-wave simulation shows that this enhancement originates from a new type of multimodal Fano resonance formed by the interaction of three Mie resonances in the resonator, namely the magnetic quadrupole, the electric dipole, and the electric quadrupole. The theoretically predicted behavior of the metasurface is experimentally verified by linear and nonlinear transmission spectroscopy. In addition, quantitative nonlinear measurements are performed, measuring a maximum conversion efficiency of $\eta=3.1 \times 10^{-7}$ at a peak power intensity of 1.2 GW cm^{-2} . Gain factors of up to 862 are demonstrated compared to an unstructured silicon layer of the same thickness.

In another approach, fused silica is investigated as a potential material for field-induced second harmonic generation using DC electric fields between two electrodes with sizes in the micrometer range. Significant, instantly switchable second harmonic generation can be observed in comparison to the background signal. The fundamental excitation at

800 nm leads to a SHG signal at 400 nm for high applied DC electric fields, which is a clear indication of this nonlinear process. Furthermore, it is possible to accurately model the nonlinear signal using full-wave simulations. Together with an experimental depth scan, this allows the generation of the second harmonic to be unambiguously attributed to symmetry breaking by the DC electric field.

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Methoden zur effizienten Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte durch Mikro- und Nanostrukturen untersucht und teilweise miteinander verglichen. Dies beinhaltet die elektromagnetische Vollwellensimulation der Strukturen mittels der Finite-Integral-Methode, um tiefere Einblicke in deren Funktionsweise zu geben und gleichzeitig als Optimierungsgrundlage für die Herstellung zu dienen. Hierfür wird die Nanostrukturierung von Oberflächen mittels etablierter Herstellungsverfahren wie Elektronenstrahlolithografie, Lift-off-Verfahren und reaktives Ionenätzen genutzt. Durch lineare wie nichtlineare optische Spektroskopie an den hergestellten Strukturen soll die effiziente Verstärkung der nichtlinearen optischen Effekte experimentell untersucht werden.

Diese Effizienz wird zunächst für plasmonische Nanoantennen aus Gold, die sich lokalisierte Oberflächenplasmonen zu Nutze machen, und für dielektrische Nanoantennen aus Zinkoxid, die Mie-Resonanzen aufweisen, miteinander verglichen. Der Vergleichbarkeit wegen werden beide Antennenarten auf Basis derselben Dünnschicht aus Zinkoxid hergestellt, die hier als nichtlinear aktives Medium dient und eine Erzeugung der zweiten Harmonischen ermöglicht. Die beiden Strukturen erreichen einen ungefähr gleichen Verstärkungsfaktor von etwa 190, normiert auf das Signal der Zinkoxid-Dünnschicht. Mit Hilfe von Vollwellensimulationen kann das spektrale, verstärkende Verhalten vorhergesagt werden, sodass dieses der Felderhöhungen und der Umverteilung von elektrischen Feldkomponenten im Zinkoxid bei den jeweiligen Resonanzen zugeschrieben werden kann. Leistungsabhängige Messungen zeigen für die plasmonischen Nanoantennen eine Zerstörungsschwelle bei $0,25 \text{ GW cm}^{-2}$, ab der eine nicht reversible Reduktion des nichtlinearen Signals auftritt und aus dem Absorptionsvermögen des Goldes resultiert. Dies bildet somit einen Nachteil der plasmonischen Nanoantennen im Vergleich zu den dielektrischen Nanoantennen, die ein solches Verhalten aufgrund ihrer vollständigen Transparenz in dem untersuchten Wellenlängenbereich nicht zeigen.

Eine enorme Verstärkung der Erzeugung der dritten Harmonischen wird in einer Metaoberfläche aus amorphem Silizium beobachtet, die aus elliptischen Nanoresonatoren besteht. Detaillierte Untersuchungen mittels Vollwellensimulation zeigen, dass diese Verstärkung von einer neuen Art von multimodaler Fano-Resonanz herrührt, die sich aus der Wechselwirkung dreier Mie-Resonanzen, dem magnetischen Quadrupol, dem elektrischen Dipol und dem elektrischen Quadrupol, im Resonator bildet. Das theoretisch vorhergesagte Verhalten der Metaoberfläche wird experimentell durch lineare und nichtlineare Transmissionsspektroskopie verifiziert. Darüber hinaus werden quantitative nichtlineare Messungen durchgeführt, bei denen eine maximale Konversionseffizienz von $\eta=3,1 \times 10^{-7}$ bei einer Spitzenleistungsintensität von $1,2 \text{ GW cm}^{-2}$ gemessen wird. Im Vergleich zu einer unstrukturierten Siliziumschicht gleicher Dicke werden Verstärkungsfaktoren von bis

zu 862 nachgewiesen.

In einem weiteren Ansatz wird Quarzglas als potenzielles Material für die feldinduzierte Erzeugung der zweiten Harmonischen unter Verwendung elektrischer Gleichfelder zwischen zwei Elektroden mit Größen im Mikrometerbereich untersucht. Es kann eine signifikante, instantan schaltbare Erzeugung der zweiten Harmonischen im Vergleich zum Hintergrundsignal beobachtet werden. Die fundamentale Anregung bei 800 nm führt für hohe angelegte elektrische Gleichfelder zu einem SHG-Signal bei 400 nm, was ein klares Indiz für diesen nichtlinearen Prozess ist. Darüber hinaus ist es möglich, das nichtlineare Signal mit Hilfe von Vollwellensimulationen präzise zu modellieren. Zusammen mit einem experimentellen Tiefenscan kann damit die Erzeugung der zweiten Harmonischen eindeutig der Symmetriebrechung durch das elektrische Gleichfeld zugewiesen werden.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	v
Kurzfassung	vii
1 Einleitung	1
2 Physikalische Grundlagen	5
2.1 Materialsysteme	5
2.1.1 Silizium	5
2.1.2 Siliziumdioxid	8
2.1.3 Zinkoxid	9
2.1.4 Gold	11
2.2 Die Streuung von Licht an Nanopartikeln	12
2.2.1 Dielektrische Nanoantennen	15
2.2.2 Plasmonische Nanoantennen	20
2.3 Fano-Resonanzen	23
2.3.1 Analogon in der klassischen Mechanik	23
2.3.2 Fano-Resonanzen in der Photonik	26
2.4 Nichtlineare Optik	27
2.4.1 Frequenzverdopplung	29
2.4.2 Frequenzverdreifachung	34
2.4.3 Feldinduzierte Frequenzverdopplung	37
3 Vergleich zwischen plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen	39
3.1 Herstellung	40
3.1.1 Herstellung der Dünnschicht aus Zinkoxid	41
3.1.2 Herstellung der plasmonischen Antennen	43
3.1.3 Herstellung der dielektrischen Antennen	47
3.2 Simulationen	51
3.3 Experimenteller Vergleich	58
3.3.1 Messaufbauten	59
3.3.2 Lineares optisches Verhalten der Antennen	61
3.3.3 Nichtlineares optisches Verhalten der Antennen	64
3.4 Zusammenfassung	70
4 Frequenzverdreifachung in Fano-resonanten Metaoberflächen aus Silizium	73
4.1 Herstellung der Metaoberflächen aus Silizium	74
4.2 Simulationen	78

4.3	Experiment	83
4.3.1	Messaufbau	84
4.3.2	Messergebnisse	85
4.4	Zusammenfassung	91
5	Feldinduzierte Frequenzverdopplung in Siliziumdioxid	93
5.1	Herstellung der Elektroden	94
5.2	Simulationen	95
5.3	Experiment	98
5.3.1	Messaufbau	98
5.3.2	Messergebnisse	100
5.4	Zusammenfassung	103
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
Anhang		109
A1	Bestimmung von optischen Konstanten	109
A1.1	Die Zinkoxid-Dünnschicht	109
A1.2	Die Silizium-Dünnschicht	109
A2	Hochauflösende Röntgendiffraktometrie an der ZnO-Dünnschicht	111
A3	Experimentelle Daten der dielektrischen Antennen aus ZnO einer Höhe von 1100 nm	112
Literatur		113
Abbildungsverzeichnis		125
Tabellenverzeichnis		129
Publikationsliste und Konferenzbeiträge		131
Danksagung		133

1 Einleitung

Die nichtlineare Optik ist seit den letzten Jahrzehnten ein aktives Forschungsgebiet, das die Grundlage für viele physikalische Prozesse und Phänomene liefert. Beginnend im Jahr 1961 demonstrierten Franken et al. zuallererst die Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem Quarzkristall [1]. Ermöglicht wurde dies durch die nur ein Jahr im Voraus beobachtete, stimulierte Emission in einem Rubinkristall durch T. Maiman, die zur Entwicklung des ersten Lasers führte [2]. Damit konnte eine Lichtquelle realisiert werden, die ausreichend große, elektromagnetische Feldstärken lieferte, um die zweite Harmonische zu beobachten. Rasant folgten in den nächsten Jahren Beobachtungen weiterer nichtlinearer Phänomene, wie die Erzeugung höherer Harmonischer, die spontane parametrische Fluoreszenz, die stimulierte Raman-Streuung und der nichtlineare Kerr-Effekt, um einige Beispiele zu nennen [3]. Derartige Prozesse bilden die Grundlage für eine breite Palette von Anwendungen, die von der Erzeugung und Charakterisierung ultraschneller Lichtpulse [4–6] und frequenz aufgelöster optischer Verknüpfung (FROG) [7, 8] bis hin zu neuartigen Lichtquellen [9] und ultraschnellen Bauelementen im Nanometerbereich als optische Sensoren [10] reichen.

Leider ist die nichtlineare Wechselwirkung von Licht bei solchen Phänomenen und Anwendungen schwach und erfordert starke elektromagnetische Felder und lange Wechselwirkungszeiten in den optisch nichtlinearen Materialien. In der Vergangenheit haben Forscher dicke, speziell ausgerichtete, optische Kristalle und Resonatoren verwendet, um die Wechselwirkung von Licht mit den nichtlinearen Materialien zu verlängern und so die Effizienz des Prozesses zu verbessern. Dies resultiert jedoch in großen Bauelementen, die speziell für Anwendungen mit mehreren nichtlinearen Komponenten, wie Netzwerken im Forschungsbereich des optischen Quantencomputings, zur Unhandlichkeit führen. Hier haben kleine Bauelemente in dieser Hinsicht einen Vorteil. Um die kleineren Interaktionslängen kompensieren zu können, hat in jüngster Zeit die Verstärkung von nichtlinearen Effekten auf einer Subwellenlängenskala unter Verwendung von resonanten Nanopartikeln und Metaoberflächen große Aufmerksamkeit erregt [11–13]. Im Vergleich zu ihren voluminösen Gegenstücken leiden nichtlineare Metaoberflächen und damit auch die Nanoantennen, aus denen sie bestehen, nicht unter Problemen der Phasenanpassung, profitieren aber von ihren ultradünnen, kompakten Profilen und ihrer fortschrittlichen Funktionalitäten, die für die moderne integrierte Photonik relevant sind. Neben der reinen Verstärkung der nichtlinearen Wechselwirkung aufgrund der resonanten Natur der Nanoantennen [14] ermöglicht die gezielte Nanofabrikation im Subwellenlängenbereich

nämlich eine Phasenmanipulation des fundamentalen wie nichtlinear erzeugten Lichtes. Dies ermöglicht Effekte wie Strahlenkung [15], Fokussierung [16] und Multiplexing in der Holografie [17, 18]. Hierfür sind plasmonische Metaoberflächen, die lokalisierte Oberflächenplasmonen in metallischen Nanoantennen verwenden [19], bereits ausgiebig zur Verstärkung und Manipulation von nichtlinearen Signalen genutzt worden [20, 21]. Sie besitzen jedoch aufgrund ihres metallischen Charakters hohe Absorptionsverluste durch die ohmschen Verluste in Metallen und haben dadurch limitierte Effizienzen und niedrige Zerstörungsschwellen. Als Alternative sind deshalb in jüngster Zeit Nanoantennen aus dielektrischen, nicht absorbierenden Materialien in den Mittelpunkt getreten [22]. Diese nutzen maßgeschneiderte, optisch induzierte Mie-Resonanzen innerhalb von dielektrischen Nanopartikeln aus Materialien mit hohem Brechungsindex, um die Licht-Materie-Wechselwirkung zu verstärken. So ist bereits in unterschiedlichsten Materialien mit hohen nichtlinearen Koeffizienten zweiter Ordnung wie Zinkoxid und (Aluminium-) Galliumarsenid oder dritter Ordnung wie Silizium und Germanium eine erhebliche Verstärkung der zweiten bzw. dritten Harmonischen nachgewiesen worden [23–27]. In einem Teil dieser Arbeit wird ein grundlegender Vergleich zwischen plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen hinsichtlich ihrer Effizienz zur Verstärkung von nichtlinearen Signalen und deren Zerstörungsschwelle erzielt.

Eine Anpassung von Größe und Form von Antennen zur gezielten Verschiebung von Resonanzen und/oder die Verwendung von Oligomeren aus Antennen kann sowohl in einem plasmonischen als auch in einem dielektrischen System zur Bildung von exotischen Resonanzen führen. Zu diesen gehören zum Beispiel Fano-Resonanzen [28, 29], Resonanzen im Zusammenhang mit gebundenen Zuständen im Kontinuum [30, 31] und Anapol-Moden [32, 33]. Aufgrund der inhärenten Vielfalt elektrischer und magnetischer Multipole, die unter gegenseitiger Wechselwirkung solche Resonanzen ausbilden können, ist dies speziell für Metaoberflächen aus dielektrischen Nanoantennen ein aktuell stark vertretener Forschungszweig. Solche Resonanzen besitzen außergewöhnlich große Gütefaktoren im Vergleich zu den gewöhnlichen, inhärenten Mie-Resonanzen [34], womit die Effizienz von nichtlinearen Prozessen noch weiter gesteigert werden kann. So wird in dieser Arbeit ein neuartiges Design für eine Fano-resonante Metaoberfläche aus amorphem Silizium zur Verstärkung der dritten Harmonischen behandelt.

Die bisher vorgestellten Bauelemente sind für Anwendungen wie nichtlineare, elektrooptische Modulatoren und Schalter, bei denen ein schnelles oder dynamisches Schalten von nichtlinearen Signalen gewünscht ist, nicht geeignet, da bereits die genutzten Materialien die inhärente Fähigkeit zur Erzeugung von höheren Harmonischen bieten. Eine Möglichkeit der Realisierung liegt in der feldinduzierten Frequenzverdopplung, bei der ein externes elektrisches Feld zum Symmetriebruch im Material führt. Erst dieser Symmetriebruch erlaubt die Ausbildung eines nichtlinearen Koeffizienten zweiter Ordnung in zentrosymmetrischen Materialien, die aufgrund fehlender Symmetriebrüche in ihrer Atomstruktur keine nichtlinearen Effekte zweiter Ordnung im Volumenmaterial aufweisen.

So konnte bereits eine feldinduzierte Frequenzverdopplung an Silizium-Siliziumdioxid-Grenzflächen [35–37], an Metall-Oxid-Silizium-Strukturen [38] und an Silizium-basierten *p-i-n*-Kontakten [39] beobachtet werden. Hohe Konversionseffizienzen wurden in jüngerer Zeit durch die hochspannungsinduzierte thermische Polung erreicht [40]. Zeitkonstanten in der Umpolung von 100 s machen diesen Ansatz jedoch für schnelle Bauelemente unbrauchbar [41]. Das in dieser Arbeit behandelte Design für die feldinduzierte Frequenzverdopplung ist nicht durch diese Einschränkung limitiert, da dieser nichtlineare Prozess instantan über ein vollständig kontrollierbares, elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden in reinem, amorphem Siliziumdioxid (Quarzglas) ermöglicht wird.

Im Verlauf dieser Arbeit werden Methoden zur effizienten Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte in Form der Frequenzverdopplung und -verdreifachung durch Mikro- und Nanostrukturen thematisiert, die die Themenbereiche der Photonik, Plasmonik und nichtlinearen Optik miteinander vereinen.

Kapitel 2 dieser Arbeit behandelt deswegen die zum Verständnis relevanten, physikalischen Grundlagen. Dazu gehören die Eigenschaften der verwendeten Materialsysteme, die Interaktion von Licht mit Nanopartikeln und die Beschreibung von Frequenzverdopplung und -verdreifachung als nichtlineare, optische Prozesse.

In **Kapitel 3** wird der grundlegende Vergleich zwischen plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen am Beispiel der Verstärkung von frequenzverdoppeltem Licht in Zinkoxid thematisiert. Das Kapitel unterteilt sich dabei in die Herstellung der Antennen, deren Simulationen und den durchgeführten Experimenten.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der effizienten Frequenzverdreifachung durch eine Fano-Resonanz in einer Metaoberfläche bestehend aus periodisch angeordneten, elliptischen Nanoantennen aus Silizium. Unterteilt wird es in die gleichen Unterkapitel wie das Kapitel zuvor.

Kapitel 5 präsentiert die Resultate für die instantan schaltbare, feldinduzierte Frequenzverdopplung in Quarzglas mittels eines elektrischen Feldes zwischen zwei planarer Elektroden. Auch hier setzt sich das Kapitel aus der Herstellung, der Simulation und dem Experiment zusammen.

Abschließend werden in **Kapitel 6** alle erbrachten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Darauf aufbauend wird ein Ausblick für zukünftige Unternehmungen geschaffen.

2 Physikalische Grundlagen

Die Interaktion von Licht mit Materie ist eine grundlegende Fragestellung der Physik, die aufgrund der Komplexität und Menge von unterschiedlichsten Phänomenen in weitere Themengebiete unterteilt wird, um sinnvolle Erläuterungen und mathematische Beschreibungen für die beobachteten Effekte zu finden. Ein solches Themengebiet ist die nichtlineare Optik, welche im Rahmen dieser Arbeit in Form von Frequenzverdopplung (engl.: *Second Harmonic Generation*, Abk.: **SHG**) und Frequenzverdreifachung (engl.: *Third Harmonic Generation*, Abk.: **THG**) von Licht untersucht und deshalb im Verlauf dieses Kapitels erklärt wird. Ein weiteres Themengebiet mit Relevanz für diese Arbeit beschäftigt sich mit der Streuung von Licht an kleinen Partikeln, genauer gesagt mit Partikeln in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes. Hierzu werden sowohl plasmonische, metallische Nanoantennen, die sich kollektive Schwingungen der freien Ladungsträger im Metall zu Nutze machen, als auch dielektrische Nanoantennen, die Mie-streuende Partikel darstellen, beschrieben. Wie hieran zu sehen ist, ist die Interaktion von Licht mit Materie stark von den Eigenschaften der Materie abhängig, sodass zuerst mit der Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Materialsysteme begonnen wird.

2.1 Materialsysteme

Dieses Unterkapitel thematisiert die verschiedenen Materialsysteme, die zur Herstellung der optisch nichtlinearen Bauteile dieser Arbeit verwendet werden. Dazu gehört Silizium, welches hier als nichtlineares aktives Medium einer Fano-resonanten Metaoberfläche zur effizienten Erzeugung von frequenzverdreifachtem Licht (THG) verwendet wird. Siliziumdioxid dient als aktives Medium in Untersuchungen zur feldinduzierten Frequenzverdopplung (engl.: *Electric Field Induced Second Harmonic Generation*, Abk.: **EFISHG**). Sowohl dielektrische Antennen aus Zinkoxid als auch plasmonische Antennen aus Gold werden zur Verstärkung der Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht (SHG) in Zinkoxid genutzt.

2.1.1 Silizium

Silizium (Si) ist das bedeutendste Element des späten 20. und anfänglichen 21. Jahrhunderts, da es essenziell in der Herstellung von Transistoren und integrierten Schaltkreisen

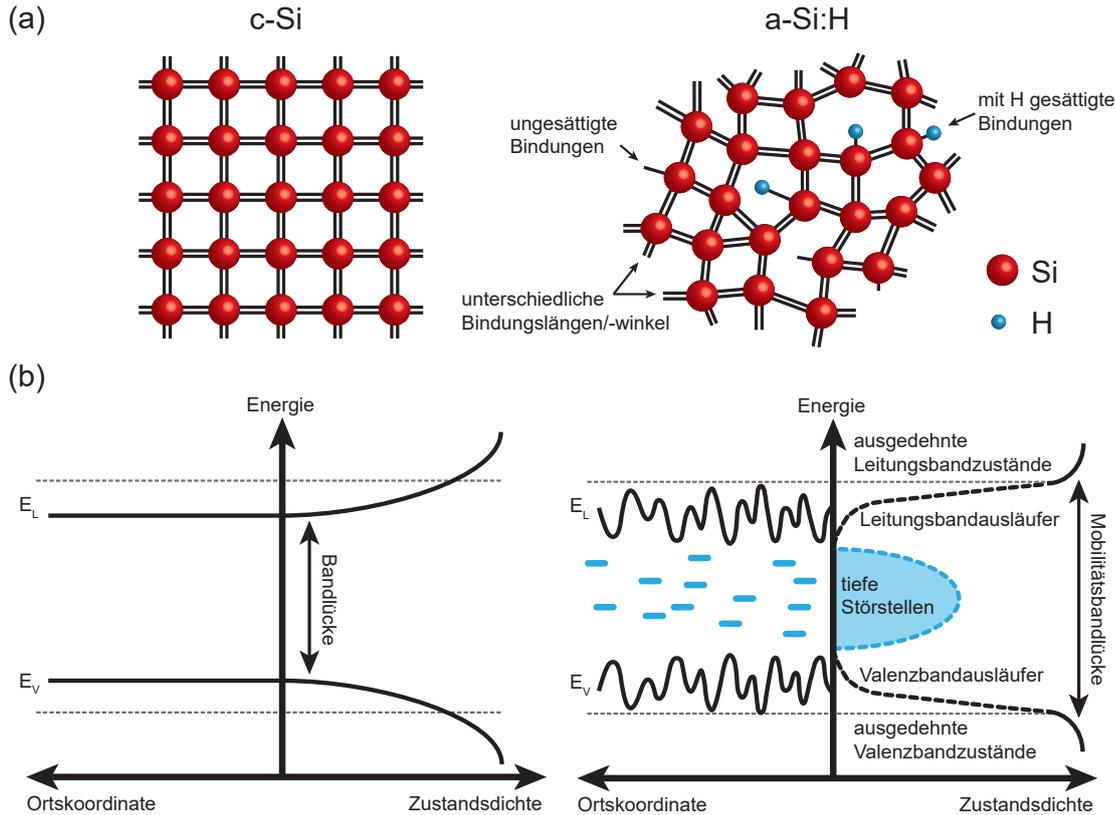


Abbildung 2.1: (a) Kristallgitter von c-Si (links) und a-Si:H (rechts) (nach [49]). Das a-Si:H verliert die Fernordnung durch unterschiedliche Bindungslängen/-winkel und besitzt ungesättigte Bindungen, die teilweise durch Wasserstoff gesättigt werden. (b) Energieverlauf des Leitungs- und Valenzbandes im Ortsraum und Energie-Zustandsdichte-Diagramm für c-Si und a-Si:H (nach [50]). Ungesättigte Bindungen führen im a-Si:H zu tiefen Störstellen. Unterschiedliche Bindungslängen/-winkel führen zu Bandausläufern.

ist und somit in der meisten modernen Technologie verbaut ist [42]. Im Gegensatz zu dem Einsatz in der Halbleiterelektronik, welches die elektronischen Eigenschaften von Silizium ausnutzt, steht das aktuelle Forschungsgebiet der Siliziumphotonik. Das Ziel dabei ist, optische Verbindungen zwischen oder innerhalb von Mikrochips zu schaffen, um schnellere Datenübertragungsraten zu erreichen [43–45]. Dabei wird die Interaktion von Licht mit Silizium durch eine Reihe nichtlinearer optischer Effekte wie dem Kerr-Effekt und dem Raman-Effekt bestimmt [46]. Diese Effekte sind jedoch nicht ausreichend stark im Volumenmaterial, weswegen Mikro-/Nanostrukturen wie Wellenleiter genutzt werden, um Licht in sehr kleinen Interaktionsvolumen zu konzentrieren und zu verstärken. Teil dieser aktuellen Forschung sind zudem Mie-resonante Nanoantennen aus Silizium [47, 48], wie es auch für diese Arbeit der Fall ist. Neben dem monokristallinen Silizium (c-Si), in dem die Siliziumatome ein durchgehendes, einheitliches

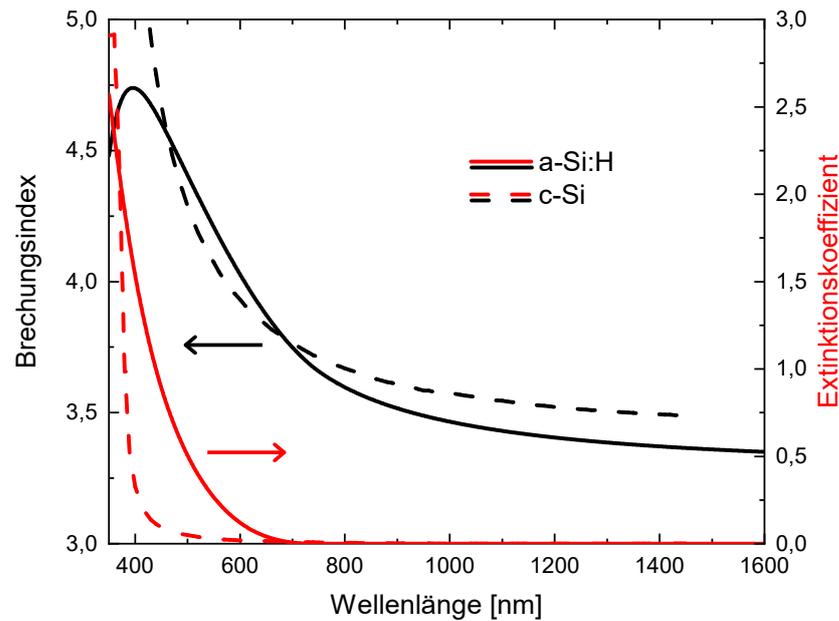


Abbildung 2.2: Brechungsindex (schwarz) und Extinktionskoeffizient (rot) einer für diese Arbeit gewachsenen a-Si:H Dünnschicht, bestimmt mittels Ellipsometrie. Im Vergleich dazu die durch Schinke et al. [51] gemessenen optischen Eigenschaften von c-Si (gestrichelt).

und homogenes Kristallgitter bilden, kann Silizium auch noch in polykristalliner Form oder amorph vorliegen. Ersteres besteht aus vielen mikrometergroßen, monokristallinen Körnern (sog. Kristalliten), die über Korngrenzen voneinander getrennt sind. Bei der amorphen Form (a-Si) verfügen die Atome des Materials über keine Fernordnung bzw. keine geordnete Struktur, da die Bindungslängen und -winkel verzerrt sind und sich ständig ändern [52], wie in Abbildung 2.1 im Vergleich zu monokristallinem Silizium gezeigt ist. Dies führt zu Bandausläufern des Valenz- und Leitungsbandes, bei dem die Bandlücke entsprechend der unterschiedlichen Bindungen fluktuiert, sodass keine exakte optische Bandlücke mehr definiert ist [52]. Die Wellenfunktionen von Elektronen im Leitungsband bzw. Löchern im Valenzband sind somit räumlich in den Minima des Leitungsbandes bzw. Maxima des Leitungsbandes lokalisiert und tragen deswegen nicht zum elektronischen Transport im Material bei. Dies hat zwei Charakteristika zur Folge. Zum einen wird eine Mobilitätsbandlücke definiert, bei der die Elektronen über die lokalisierten Zustände des Leitungsbandausläufers hinaus in die ausgedehnten Leitungsbandzustände angeregt werden und die Mobilität der Ladungsträger, die mit Licht interagieren können, rasant ansteigt. Diese liegt bei $\approx 1,7$ eV und ist somit deutlich größer als die Bandlücke von monokristallinem Silizium mit $\approx 1,1$ eV. Zum anderen nimmt die Unsicherheit des Impulsvektors der Ladungsträger so weit zu, dass sie in der Größenordnung des Wellenvektors selbst ist, was zur Folge hat, dass Impulserhaltung bei

Übergängen vom Valenzband in das Leitungsband gewährleistet ist. Amorphes Silizium ist damit ein quasi-direkter Halbleiter im Gegensatz zu kristallinem Silizium mit indirekter Bandlücke [52]. Die Absorption von Photonen in amorphem Silizium ist uneingeschränkt, wohingegen sie bei kristallinem Silizium durch Beiwirken eines Phonons stattfinden muss. Aufgrund der ungeordneten Struktur und dem daraus folgenden Fehlen von Nachbaratomen können die Siliziumatome im amorphen Silizium teilweise keine weiteren kovalenten Bindungen eingehen, sodass ungesättigte Bindungen zurückbleiben. Diese spiegeln sich als tiefe, örtlich lokalisierte Defektniveaus innerhalb der Bandlücke wider, die als Zentren der Rekombination von Elektronen und Löchern dienen. Diese ungesättigten Bindungen können herstellungsbedingt mit Wasserstoff abgesättigt werden, was zu einer Reduktion der Defektdichte und Verbesserung der Halbleitereigenschaften führt. Man spricht dann von hydrogenisiertem, amorphem Silizium (a-Si:H) [53]. Durch diese Effekte ist die dielektrische Funktion von a-Si/a-Si:H grundlegend unterschiedlich zu kristallinem Silizium, wie an den Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Der Brechungsindex und die Absorption des a-Si:H steigen bereits im visuellen Bereich unter 730 nm ($\approx 1,7$ eV) an, da es dort eine quasi-direkte Bandlücke besitzt.

2.1.2 Siliziumdioxid

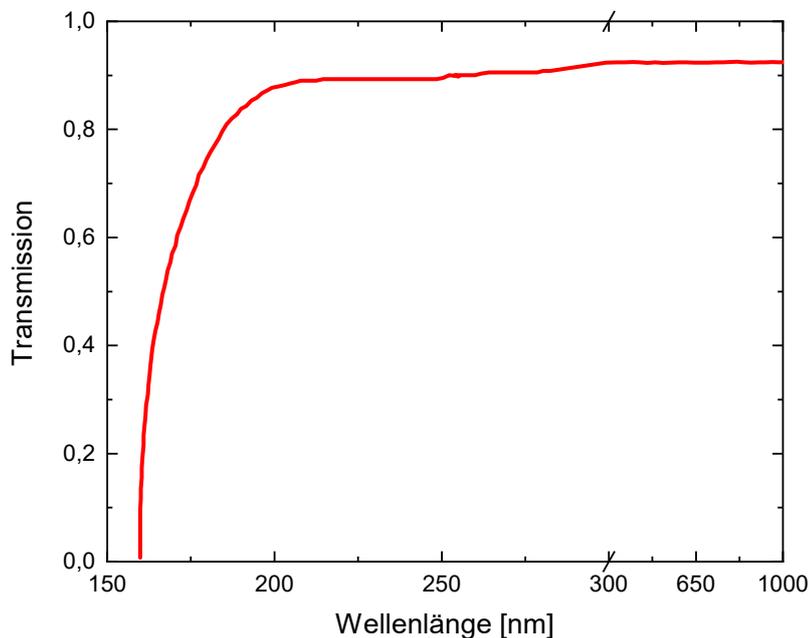


Abbildung 2.3: Transmission eines $\lambda/10$ -Quarzglasfensters von 10 mm Dicke (nach [54]). Es ist eine stark abnehmende Transmission unter einer Wellenlänge von 170 nm zu erkennen.

Siliziumdioxid (SiO_2) bildet die Grundsubstanz aller Gläser und wird in seiner reinen und amorphen Form auch Quarzglas genannt. Es unterscheidet sich damit von anderen kommerziellen Gläsern, in denen andere Stoffe wie Natriumcarbonat und Calciumoxid (Kalk-Natron-Glas) oder Bortrioxid (Borosilikatglas) beigemischt sind, um deren physikalische Eigenschaften wie Schmelztemperatur, Wärmeausdehnungskoeffizient und Bruchfestigkeit den entsprechenden Aufgabenbereichen anzupassen [55]. Quarzglas hingegen weist aufgrund einer Bandlücke von $\approx 9\text{ eV}$ eine große optische Transmission für einen breiten Wellenlängenbereich von $\approx 170\text{ nm}$ bis $\approx 2\text{ }\mu\text{m}$ auf, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist [54]. Es wird daher für eine Vielzahl optischer Komponenten wie Objektiven und Glasfasern verwendet, deren Funktionsbereich von naher Infrarotstrahlung bis hin zur Ultraviolettstrahlung gegeben sein muss. Mit einer Durchschlagsfestigkeit von ca. 40 kV mm^{-1} und einer relativen Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r \approx 3,75$ dient es außerdem als gutes Isolationsmaterial und Dielektrikum in elektronischen Bauteilen wie MOSFETs [55]. Wie in dieser Arbeit ausgenutzt, eignet sich Quarzglas somit als Material zur Untersuchung von EFISHG, da hohe elektrische Feldstärken erreicht werden können, ohne dass es zu einem Spannungsdurchschlag kommt.

2.1.3 Zinkoxid

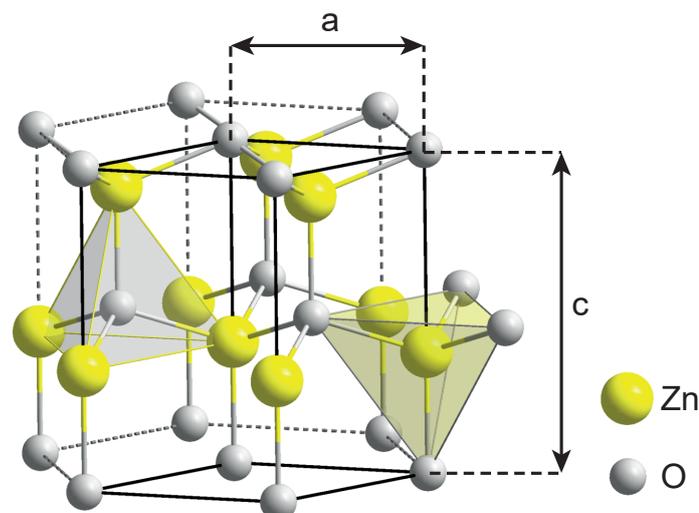


Abbildung 2.4: Einheitszelle der Wurtzit-Struktur von ZnO , die neben der möglichen Natriumchlorid- und Zinkblende-Struktur die thermodynamisch stabilste ist. Außerdem ist die rautenförmige Basis der primitiven Einheitszelle zu sehen. [56]

Der binäre II-VI Verbindungshalbleiter Zinkoxid (ZnO) wird aufgrund seiner großen elektronischen Bandlücke von $\approx 3,4\text{ eV}$ bei Raumtemperatur [57] im Vergleich zu anderen üblichen Halbleitern wie Silizium, Germanium oder Galliumarsenid als *wide bandgap*

Halbleiter klassifiziert. In Kombination mit der großen Exzitonen-Bindungsenergie von 59 meV, die bei Raumtemperatur ($k_B T = 25$ meV) eine effiziente, exzitonische Rekombination nahe der Bandkante begünstigt, handelt es sich somit bei ZnO um eine ideale Quelle von Ultraviolettstrahlung [58]. So findet es im Bereich der Optoelektronik und in photonischen Bauelementen Nutzen, wo z.B. Exzitonen- und Polariton-Laser realisiert werden konnten [59–61]. Für diese Arbeit von Interesse ist jedoch die hohe Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$, die aus der fehlenden Inversionssymmetrie des natürlichen ZnO-Gitters resultiert (Erklärung folgt in Abschnitt 2.4.1). Dieses natürliche Gitter entspricht der Wurtzit-Struktur (siehe Abbildung 2.4), die neben der möglichen Natriumchlorid- und Zinkblende-Struktur die thermodynamisch stabilste ist. In dieser Form sind jeweils vier Zink-Atome tetraedrisch um ein Sauerstoff-Atom bzw. vier Sauerstoff-Atome tetraedrisch um ein Zink-Atom angeordnet [57]. Die nicht inversionssymmetrische Einheitszelle wird dann durch die Gitterkonstanten $a = 3,249$ Å und $c = 5,2042$ Å aufgespannt [58]. Insgesamt resultiert ein hexagonales Gitter bestehend aus zwei versetzten, hexagonal-dichtest-gepackten Untergittern unterschiedlicher Atomsorte. Damit eignet sich ZnO im Gegensatz zu den bisher behandelten Materialsystemen Si und SiO₂, dessen Atomanordnungen inversionssymmetrisch sind und das Volumenmaterial damit kein $\chi^{(2)}$ aufweist, für nichtlineare optische Experimente zweiter Ordnung wie SHG. Die fehlende kubische Symmetrie von ZnO führt zudem zu einer uniaxialen Doppelbrechung, wobei die c-Achse die optische Achse bildet. Die zwei unterschiedlichen Brechungsindizes n_{\perp} und

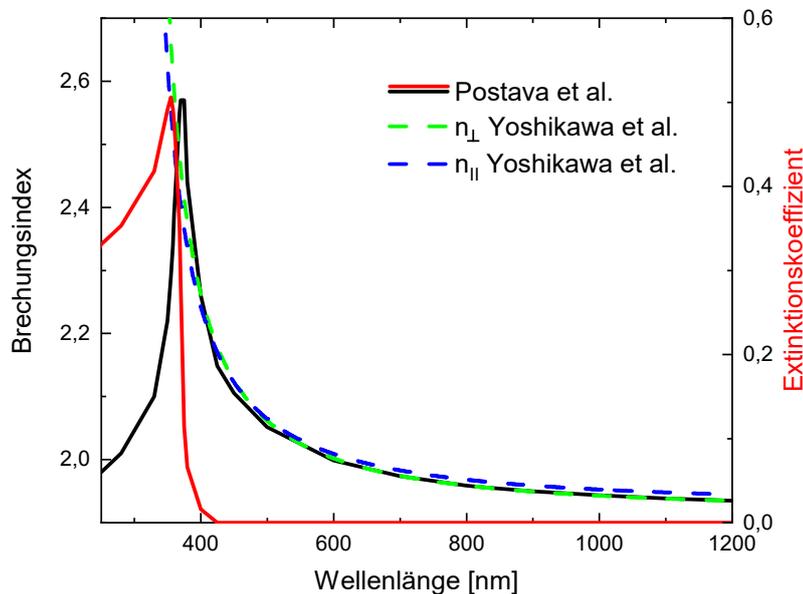


Abbildung 2.5: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von ZnO nach Postava et al. [62]. Im Vergleich dazu die durch Yoshikawa et al. gemessenen Daten für die aufgrund von Doppelbrechung auftretenden Brechungsindizes [63].

n_{\parallel} für Polarisation von Licht senkrecht bzw. parallel zur c -Achse sind in Abbildung 2.5 zu sehen. Diese sind aus spektroskopischen, ellipsometrischen Messungen mittels eines Sellmeier-Fits erster Ordnung gewonnen worden [63]. Da die Sellmeier-Gleichung nur für nicht absorbierende Medien gültig ist, sind zudem der Brechungsindex und Extinktionskoeffizient nach Postava dargestellt, die die Absorption aufgrund der Bandlücke ($375 \text{ nm} \hat{=} 3,4 \text{ eV}$) berücksichtigen, aber nicht den doppelbrechenden Charakter [62].

2.1.4 Gold

Gold (Au) findet sowohl in der Elektronikindustrie als auch in der Optik Verwendung. Nur Silber und Kupfer besitzen eine höhere Leitfähigkeit als Gold, jedoch wird Gold häufig wegen seiner besseren Korrosionsbeständigkeit für elektrische Kontakte bevorzugt. Aufgrund dieses Vorteils und des sehr guten Reflexionsverhaltens, speziell im Bereich von infrarotem Licht, werden in der Optik Spiegel mittels Aufdampfens dünner Goldschichten hergestellt. Entscheidend für das optische Verhalten von Gold ist dabei die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$, die für Metalle wie Gold über das Modell von Drude und Sommerfeld hergeleitet werden kann. Nach diesem Modell sind Elektronen im Metall nicht an die positiven Atomkerne gebunden, sondern können sich frei im Metall bewegen und damit durch äußere, elektrische Wechselfelder beschleunigt werden [65]. Im Falle von Gold ist dies das Elektron der $6s$ -Schale, welches die äußerste Schale im

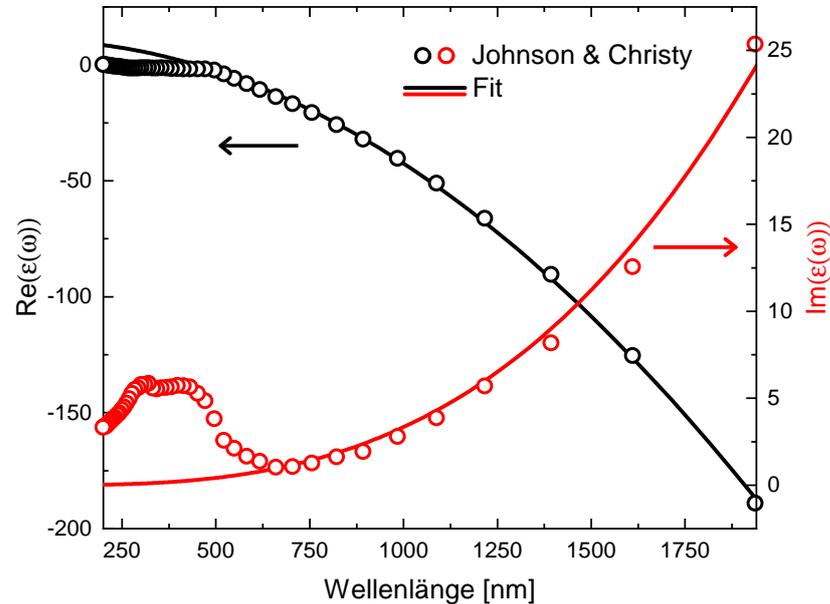


Abbildung 2.6: Real- (schwarze Kreise) und Imaginärteil (rote Kreise) der dielektrischen Funktion von Gold nach Johnson und Christy [64]. Der Fit ist mit Hilfe des Drude-Sommerfeld-Modells entstanden.

Goldatom besetzt und deshalb als einziges Elektron des Atoms zur Leitfähigkeit des Metalls beiträgt. Die Elektronen der unteren, voll besetzten Schalen schirmen dabei die positive Kernladung nahezu vollständig ab. Für die quantitative Beschreibung der Bewegung der freien Elektronen, auch freies Elektronengas genannt, wird ein klassischer Bewegungsansatz gewählt, bei dem auch die Stoßrate der Ladungsträger berücksichtigt wird. Letztendlich ergibt sich für die dielektrische Funktion der Zusammenhang zu [65]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.1)$$

Maßgebend für die optische Antwort von Gold sind somit die Materialparameter ε_∞ , γ und ω_p . Die Hintergrundpermittivität ε_∞ beschreibt den Beitrag der gebundenen Elektronen zur Polarisation im äußeren, elektrischen Wechselfeld und die Größe γ ist die mittlere Stoßrate der Ladungsträger. Die Plasmafrequenz ω_p ist die Eigenfrequenz, bei der eine resonante Oszillation der Elektronendichte aufgrund des oszillierenden, elektrischen Feldes erfolgt. Abbildung 2.6 zeigt den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion nach der experimentellen Untersuchung durch Johnson und Christy [64] und dazu angefügte Verläufe nach dem Drude-Sommerfeld-Modell. Die durch den Fit erhaltenen Materialparameter sind $\varepsilon_\infty = 10,69 \pm 0,71$, $\gamma = (77,83 \pm 1,81)$ peV und $\omega_p = (9,06 \pm 0,04)$ eV. Es ist ersichtlich, dass die dielektrische Funktion mit dem Drude-Sommerfeld-Modell in einem weiten Wellenlängenbereich korrekt wiedergegeben werden kann. Jedoch sind für Wellenlängen unter 700 nm starke Abweichungen zu sehen. Diese sind auf Interband-Übergänge zurückzuführen, bei denen das Elektron vom Valenz- in das Leitungsband übergeht und bei Gold ab einer Energie von 1,8 eV (≈ 680 nm) auftreten [66]. Solche Übergänge werden im Drude-Sommerfeld-Modell nicht berücksichtigt.

2.2 Die Streuung von Licht an Nanopartikeln

Bei der Streuung von Licht an Materie handelt es sich um ein komplexes Problem der Optik, da die Wechselwirkung von Licht mit Materie stark von den Materialeigenschaften und der Form und Größe des betrachteten Objekts abhängt [67]. So können elektromagnetische Wellen inelastisch unter Energieübertrag an Atomen, Molekülen und Festkörpern (Raman-Streuung), an optischen Phononen (Phonon-Raman-Streuung) und an akustischen Phononen (Brillouin-Streuung) streuen. Bei den elastischen Streuprozessen ohne Energieübertrag wird zwischen zwei Fällen unterschieden. Wenn das streuende Objekt kleiner ist als die betrachtete Wellenlänge des gestreuten Lichtes, wie es zum Beispiel bei kleinen Molekülen der Fall ist, spricht man von Rayleigh-Streuung. Dieser Prozess ist invers proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge, sodass kurze Wellenlängen wie zum Beispiel bei blauem Licht stärker gestreut werden als lange Wellenlängen wie bei rotem Licht [67, 68]. Dies bewirkt in der Erdatmosphäre das Himmelsblau am Tag und

die Morgen- bzw. Abendröte während der Dämmerung [69]. Der zweite Fall betrachtet die Streuung von Licht an Partikeln in der Größenordnung der Wellenlänge und wird Lorenz-Mie-Streuung genannt [70, 71]. Hier wird das Licht im Vergleich zur Rayleigh-Streuung in geringerer Abhängigkeit der Wellenlänge gleichmäßig in alle Richtungen gestreut. Dieser Effekt kann an der Streuung von Sonnenlicht an den in Wolken enthaltenen Wassertröpfchen beobachtet werden, die aufgrund der gleichmäßigen Streuung alle Wellenlängen in alle Richtungen streuen und die Wolke somit weiß aussehen lassen. Abbildung 2.7 zeigt schematisch ein allgemeines Nanopartikel in einem umgebenden Me-

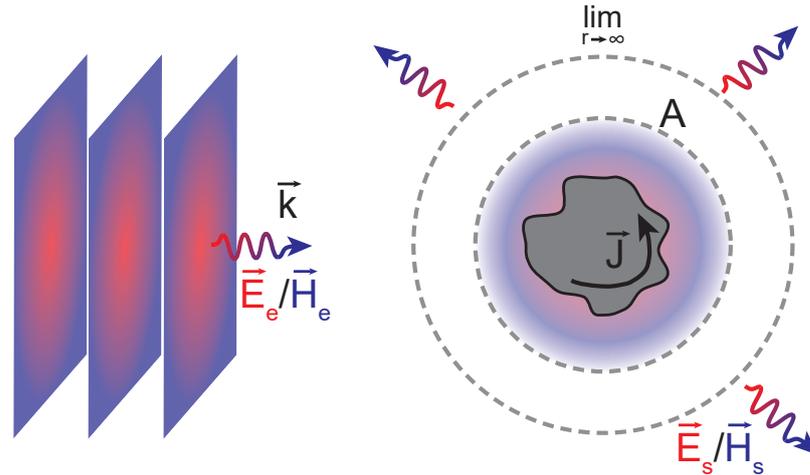


Abbildung 2.7: Allgemeine schematische Skizze zur Streuung von Licht an Nanopartikeln (nach [67] und [72]). Die einfallende, elektromagnetische, ebene Welle \vec{E}_e/\vec{H}_e wird an einem willkürlichen Nanopartikel gestreut, sodass im Fernfeld das gestreute Licht \vec{E}_s/\vec{H}_s wahrgenommen werden kann.

dium ohne Absorption bei Streuung von Licht. Die Propagation des einfallenden Lichtes in Form von ebenen Wellen ohne Gegenwart des Streuobjekts wird im Fernfeld ($r \rightarrow \infty$) über die externen, elektrischen und magnetischen Felder

$$\vec{E}_e = \vec{E}_{e,0} e^{i\vec{k}_e \vec{r}} \quad \text{und} \quad \vec{H}_e = \vec{H}_{e,0} e^{i\vec{k}_e \vec{r}} \quad (2.2)$$

beschrieben. Die gestreuten Felder im Fernfeld

$$\vec{E}_s = \vec{E}_{s,0} \frac{e^{ik_s r}}{r} \quad \text{und} \quad \vec{H}_s = \vec{H}_{s,0} \frac{e^{ik_s r}}{r} \quad (2.3)$$

beschreiben die vom Partikel ausgesendete Strahlung im Abstand r zum Partikel aufgrund der Anregung durch \vec{E}_e/\vec{H}_e [67]. Dieser Prozess gehorcht dem Prinzip der Energieerhaltung, welches in der elektromagnetischen Wechselwirkung durch das Poynting-Theorem gewährleistet wird. Speziell in der Antennentheorie, in der harmonisch schwin-

gende Felder wie hier betrachtet werden, ist es üblich, das komplexe Poynting-Vektor Theorem der Form

$$\frac{1}{2} \int_V \vec{J}^* \cdot \vec{E} \, dV + \oint_A \vec{S} \cdot \vec{n} \, dA - 2i\omega \int_V w_{\text{elek}} - w_{\text{mag}} \, dV = 0 \quad (2.4)$$

mit

$$\vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{E} \times \vec{H}^*) \quad , \quad w_{\text{elek}} = \frac{1}{4} (\varepsilon \vec{E} \cdot \vec{E}^*) \quad \text{und} \quad w_{\text{mag}} = \frac{1}{4} (\mu \vec{H} \cdot \vec{H}^*) \quad (2.5)$$

zu betrachten [73, 74]. Hier umgibt die geschlossene Oberfläche A das betrachtete Volumen V und \vec{n} ist ein nach außen gerichteter Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche. Dabei stellt \vec{S} den komplexen Poynting-Vektor dar, der die Dichte und Richtung des Energietransportes eines elektromagnetischen Feldes \vec{E}/\vec{H} wiedergibt. Die Größen w_{elek} und w_{mag} beschreiben die harmonischen, elektrischen und magnetischen Energiedichten. \vec{J} ist die aufgrund des elektromagnetischen Feldes induzierte Stromdichte im Partikel. Diese sorgt nach dem ersten Summanden von Gleichung (2.4) für einen dissipativen Anteil der elektromagnetischen Energie wie z.B. die Joule'sche Wärme. Der zweite Summand beschreibt die durch die Fläche A aus dem Volumen V fließende Energie. Der letzte Summand gibt die gesamte elektromagnetische Energie im Volumen V an. Da das gesamte elektromagnetische Feld \vec{E}/\vec{H} im Volumen V in seine verschiedenen Beiträge aus einfallendem Feld \vec{E}_e/\vec{H}_e und gestreutem Feld \vec{E}_s/\vec{H}_s zerlegt werden kann, kann der Poynting-Vektor entsprechend in Beiträge des einfallenden Feldes (\vec{S}_e) und des gestreuten Feldes (\vec{S}_s) zerlegt werden. Beginnend mit dem zeitlichen Mittelwert des Poynting-Vektors ergibt sich

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*) = \langle \vec{S}_e \rangle + \langle \vec{S}_s \rangle + \langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle \quad , \quad (2.6)$$

wobei

$$\langle \vec{S}_e \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_e \times \vec{H}_e^*) \quad , \quad \langle \vec{S}_s \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*) \quad (2.7)$$

$$\text{und} \quad \langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_e \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_e^*) \quad (2.8)$$

sind [67]. Es ist zu sehen, dass mit $\langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle$ ein weiterer Ausdruck für einen gemittelten Poynting-Vektor auftritt, der Felder des einfallenden und gestreuten Feldes verknüpft und die Interaktion zwischen den beiden Feldern berücksichtigt. Mit den hier definierten zeitlich gemittelten Poynting-Vektoren lässt sich nun das zeitlich gemittelte Poynting-Theorem aus Formel (2.4) bestimmen. Es folgt

$$W_{\text{abs}} = W_e - W_s + W_{\text{ext}} \quad (2.9)$$

mit

$$W_{\text{abs}} = \int_V \text{Re}(\vec{J}^* \cdot \vec{E}) \, dV \quad , \quad W_e = \oint_A \langle \vec{S}_e \rangle \cdot \vec{n} \, dA \quad , \quad (2.10)$$

$$W_s = \oint_S \langle \vec{S}_s \rangle \cdot \vec{n} \, d\sigma \quad \text{und} \quad W_{\text{ext}} = \oint_A \langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle \cdot \vec{n} \, dA \quad (2.11)$$

für die mittlere Energie des einfallenden (W_e), gestreuten (W_s) und absorbierten (W_{abs}) elektromagnetischen Feldes. Da W_e den Anteil beschreibt, der durch die Propagation des einfallenden Feldes ohne Gegenwart des Partikels zustande kommt und das umgebende Medium als absorptionslos angenommen wird, tritt die einfallende Welle in das Volumen V ein und verlässt es ohne Interaktion. Dies resultiert in einer verschwindenden mittleren Energie, wodurch sich $W_{\text{ext}} = W_{\text{abs}} + W_s$ für die Extinktion ergibt, sodass sie als gesamte Energie angesehen werden kann, die mit dem Partikel interagiert und in Streuung und Absorption von Energie resultiert. Darüber hinaus kann W_{ext} auf die Intensität des einfallenden elektromagnetischen Feldes $I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_0^2$ normiert werden, wodurch sich der sogenannte Extinktionsquerschnitt

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_s = \frac{W_{\text{ext}}}{I} = \frac{W_{\text{abs}}}{I} + \frac{W_s}{I} \quad (2.12)$$

mit dem Streuquerschnitt σ_s und dem Absorptionsquerschnitt σ_{abs} ergibt. Bei nicht absorbierenden Partikeln gilt $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_s$, sodass nur ein streuender Anteil zur Extinktion beiträgt. Explizit ergibt sich für den Extinktionsquerschnitt der Zusammenhang

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{k_s \vec{E}_{e,0}^2} \text{Im}(\vec{E}_{s,0}(\vec{k}_e) \cdot \vec{E}_{e,0}^*) \quad . \quad (2.13)$$

Dieser Ausdruck wird als optisches Theorem bezeichnet und zeigt, dass obwohl die Extinktion eine Kombination aus Absorption und Streuung des Partikels in alle Raumrichtungen ist, die Energie, die auf das Partikel übertragen wird, nur von dem gestreuten Feld $\vec{E}_{s,0}(\vec{k}_e)$ mit Ausrichtung zur einfallenden Welle abhängt. Dies ist eine Folge aus der Tatsache, dass die Extinktion aus der Interferenz zwischen einfallendem und gestreutem Licht resultiert (vgl. Formel (2.8)).

2.2.1 Dielektrische Nanoantennen

Das in Unterkapitel 2.2 hergeleitete optische Theorem (2.13) beschreibt die Streuung von Licht an einem willkürlichen Partikel auf Basis des Energieflusses. Um genauere Aussagen über die elektrischen und magnetischen Felder innerhalb und außerhalb des Partikels bei einem solchen Prozess treffen zu können, erbrachte Gustav Mie bereits 1908 in seiner Ausarbeitung „Beiträge zur Optik in trüben Medien“ theoretische Überlegungen dazu [70]. In dieser betrachtete er eine Kugel mit Brechungsindex n_1 , magnetischer

Permeabilität μ_1 und Radius a , deren Größe der Wellenlänge des Lichtes entspricht und die sich in einem homogenen Medium mit Brechungsindex n_0 und Permeabilität μ_0 befindet (siehe Abbildung 2.8). In der Zeit harmonische, elektrische und magnetische

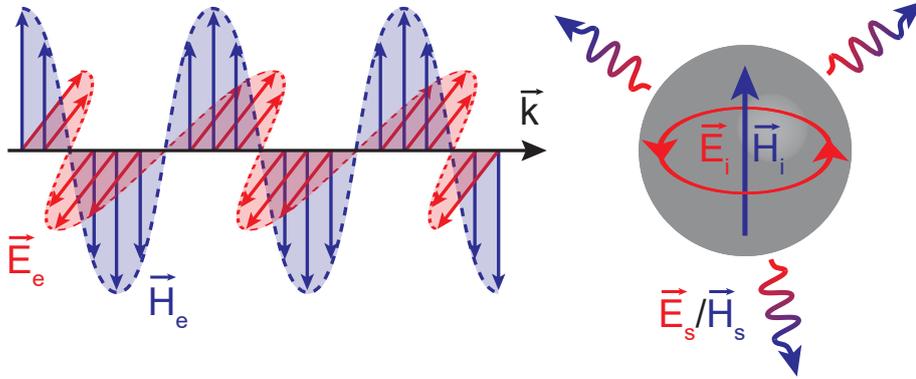


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit einer Kugel nach der Theorie von Mie. Das einfallende Licht \vec{E}_e/\vec{H}_e wird an der Kugel gestreut, sodass sich ein gestreutes Feld \vec{E}_s/\vec{H}_s und ein Feld \vec{E}_i/\vec{H}_i innerhalb der Kugel ausbildet.

Felder, bei der die Zeitabhängigkeit mit $e^{i\omega t}$ gegeben ist, müssen im Allgemeinen die Maxwell-Gleichungen der Form

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad \nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (2.14)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu\vec{H}(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) = -i\omega\varepsilon\vec{E}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

erfüllen [73]. Dabei werden keine freien Ladungsträger $\rho_f=0$ und Ströme $\vec{j}_f=0$ angenommen, wie es auch im vorherigen Unterkapitel 2.2 der Fall ist. Durch Anwendung der Rotation eines Vektorfeldes ($\nabla \times$) auf die Gleichungen ergeben sich mit

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta \vec{H}(\vec{r}) + k^2 \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (2.16)$$

die Helmholtz-Gleichungen für das elektrische und magnetische Feld. Eine Lösung für die Helmholtz-Gleichungen bei dem betrachteten radialsymmetrischen Problem gab Gustav Mie mit den vektoriellen Kugelflächenfunktionen

$$\vec{M}_{mn}^{e/o} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{mn}^{e/o}) \quad \text{und} \quad \vec{N}_{mn}^{e/o} = \frac{1}{k}\nabla \times \vec{M}_{mn}^{e/o} \quad (2.17)$$

für die magnetischen Feldharmonischen $\vec{M}_{mn}^{e/o}$ und die elektrischen Feldharmonischen $\vec{N}_{mn}^{e/o}$, auch magnetische und elektrische Multipole genannt [67]. Die Funktion ψ_{mn} be-

schreibt dabei die geraden (e) und ungeraden (o) skalaren Kugelflächenfunktionen

$$\psi_{mn}^o = \sin(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(kr) \quad \text{und} \quad (2.18)$$

$$\psi_{mn}^e = \cos(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(kr) \quad (2.19)$$

mit den assoziierten Legendre-Polynomen

$$P_n^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x) \quad , \quad (2.20)$$

wobei $P_n = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} ((x^2-1)^n)$ die Legendre-Polynome sind. Die Funktionen $z_n(kr)$ beschreiben den Radialanteil der skalaren Kugelflächenfunktionen und sind von den gegebenen Randbedingungen abhängig. Damit kann zunächst die einfallende, ebene Welle (vergleiche Formel (2.2) in Unterkapitel 2.2) als gewichtete Linearkombination der Basisfunktionen $\vec{M}_{mn}^{e/o}$ und $\vec{N}_{mn}^{e/o}$ entwickelt werden (Multipolentwicklung):

$$\vec{E}_e = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} \left(B_{mn}^e \vec{M}_{mn}^e + B_{mn}^o \vec{M}_{mn}^o + A_{mn}^e \vec{N}_{mn}^e + A_{mn}^o \vec{N}_{mn}^o \right) \quad (2.21)$$

Die Gewichtungsfaktoren B_{mn}^e , B_{mn}^o , A_{mn}^e und A_{mn}^o können über Formeln der Form

$$B_{mn}^e = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{E}_e \cdot \vec{M}_{mn}^e \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |M_{mn}^e|^2 \sin(\theta) d\theta d\phi} \quad (2.22)$$

berechnet werden. Aufgrund von Orthogonalitäten innerhalb der vektoriellen Kugelflächenfunktionen verschwinden $B_{mn}^e=0$ und $A_{mn}^o=0$ sowie alle übrigen Gewichtungsfaktoren mit $m \neq 1$ [67]. Der Ausdruck (2.21) vereinfacht sich dadurch und es resultiert

$$\vec{E}_e = \vec{E}_{e,0} e^{i\vec{k}_e \vec{r}} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{1n}^o(k) - i \vec{N}_{1n}^e(k) \right) \quad (2.23)$$

$$\vec{H}_e = -\frac{k}{\omega \mu_0} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{1n}^e(k) - i \vec{N}_{1n}^o(k) \right) \quad (2.24)$$

für die einfallende, ebene Welle. Eine erste Randbedingung ist an der Grenzfläche zwischen der Kugel und der Umgebung gegeben, wo die Stetigkeit aller tangentialen Feldkomponenten aufgrund der Annahme eines perfekten Dielektrikums mit $\rho_f=0$ und $\vec{j}_f=0$ über

$$\left(\vec{E}_e + \vec{E}_s - \vec{E}_i \right) \times \vec{n} = 0 \quad \text{und} \quad (2.25)$$

$$\left(\vec{H}_e + \vec{H}_s - \vec{H}_i \right) \times \vec{n} = 0 \quad \text{bei } r = a \quad (2.26)$$

gewährleistet sein muss. Für die einfallende Welle und das elektrische und magnetische Feld \vec{E}_i/\vec{H}_i innerhalb der Kugel muss zudem gelten, dass die Lösungen am Ursprung endlich sind, sodass für deren Radialanteile $z_n(kr)$ sphärische Bessel-Funktionen resultieren. Für das gestreute Feld \vec{E}_s/\vec{H}_s wird ein divergierendes, asymptotisches Verhalten im Fernfeld ($r \rightarrow \infty$) vorausgesetzt (vergleiche Formel (2.3) in Unterkapitel 2.2), sodass hier sphärische Hankel-Funktionen für $z_n(kr)$ angenommen werden. Insgesamt ergibt sich dadurch

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ia_n \vec{N}_{1n}^e(k) - b_n \vec{M}_{1n}^o(k) \right) \quad (2.27)$$

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ib_n \vec{N}_{1n}^o(k) + a_n \vec{M}_{1n}^e(k) \right) \quad (2.28)$$

$$\vec{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \vec{M}_{1n}^o(k_1) - id_n \vec{N}_{1n}^e(k_1) \right) \quad (2.29)$$

$$\vec{H}_i = -\frac{k_1}{\omega \mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(d_n \vec{M}_{1n}^e(k_1) - ic_n \vec{N}_{1n}^o(k_1) \right) \quad (2.30)$$

für die restlichen elektrischen und magnetischen Felder mit dem Wellenvektor $k_1 = \frac{\omega}{c} n_1$ innerhalb und dem Wellenvektor $k = \frac{\omega}{c} n_0$ außerhalb des Partikels. Die Größe E_n ist die Amplitude des elektrischen Feldes. Die Gewichtungsfaktoren a_n, b_n, c_n und d_n können, wie es bei der einfallenden Welle der Fall war, über angepasste Formeln der Form (2.22) berechnet werden. Durch Einsetzen der entsprechenden Ausdrücke für die elektromagnetischen Felder ergibt sich

$$a_n = \frac{\mu_0 m^2 j_n(mka) [ka j_n(ka)]' - \mu_1 j_n(ka) [mka j_n(mka)]'}{\mu_0 m^2 j_n(mka) [kah_n(ka)]' - \mu_1 h_n(ka) [mka j_n(mka)]'} \quad (2.31)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mka) [ka j_n(ka)]' - \mu_0 j_n(ka) [mka j_n(mka)]'}{\mu_1 j_n(mka) [kah_n(ka)]' - \mu_0 h_n(ka) [mka j_n(mka)]'} \quad (2.32)$$

für die Koeffizienten des gestreuten Feldes und

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(x) [xh_n(x)]' - \mu_1 h_n(x) [xj_n(x)]'}{\mu_1 j_n(mx) [xh_n(x)]' - \mu_0 h_n(x) [mxj_n(mx)]'} \quad (2.33)$$

$$d_n = \frac{\mu_1 m j_n(x) [xh_n(x)]' - \mu_1 m h_n(x) [xj_n(x)]'}{\mu_0 m^2 j_n(mx) [xh_n(x)]' - \mu_1 h_n(x) [mxj_n(mx)]'} \quad (2.34)$$

für die Koeffizienten des inneren Feldes, wobei $m = \frac{n_1}{n_0}$ der relative Brechungsindex und $x = k \cdot a = \frac{2\pi n_0 a}{\lambda}$ der Größenparameter ist. j_n und h_n beschreiben die sphärischen Bessel- bzw. Hankel-Funktionen der ersten Gattung und Striche deuten partielle Ableitungen nach den jeweiligen Argumenten der Funktionen an. Die Koeffizienten geben wieder,

wie stark eine vektorielle Kugelflächenfunktion bzw. ein Multipol zu einem Streuprozess beiträgt. Der Index n gibt an, um welchen Multipol es sich handelt. So repräsentiert $n=1$ einen Dipol, $n=2$ einen Quadrupol und $n \geq 3$ Pole höherer Ordnung. Die Nenner der Koeffizienten können abhängig von dem relativen Brechungsindex und Größenparameter klein werden, sodass eine starke Gewichtung bestimmter Multipole folgt, die den Resonanzen der Kugel entsprechen. Da a_n und d_n bzw. b_n und c_n den gleichen Nenner besitzen, kann zudem gefolgert werden, dass eine starke, resonante Streuung mit einer starken, resonanten Verstärkung des elektromagnetischen Feldes innerhalb der Kugel einhergeht. Durch Berechnung der Energien der elektromagnetischen Felder kann der Extinktionsquerschnitt mit

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (2.35)$$

und der Streuquerschnitt mit

$$\sigma_s = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.36)$$

ermittelt werden, sodass Aussagen über das resonante Verhalten der Kugel erbracht werden können [67]. Abbildung 2.9 stellt die auf den geometrischen Querschnitt $\sigma_{\text{geom}} = \pi a^2$ normierte Streueffizienz Q_s für eine Kugel mit Brechungsindex $n_1=3,75$ und Radius $a=100$ nm und eine Kugel mit Brechungsindex $n_1=2,1$ und Radius $a=160$ nm in Vakuum mit $n_0=1$ dar. Die gewählten Brechungsindizes entsprechen in Näherung den Werten der in dieser Arbeit behandelten Materialien Silizium ($n \approx 3,75$) und Zinkoxid ($n \approx 2,1$), was Rückschlüsse auf das Verhalten von Mie-Resonanzen bei diesen Materialien erlaubt. Da die Koeffizienten a_n und b_n die elektrischen bzw. magnetischen Multipole mit dem elektromagnetischen Feld verknüpfen, kann zudem eine Zerlegung des Spektrums in die einzelnen Multipolanteile gezeigt werden. Zu sehen ist, dass bei unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedliche Multipole die Streuung dominieren. Im Vergleich der beiden Kugeln ist zu erkennen, dass ein höherer Brechungsindex zu Resonanzen schmalere Breite führt. So kann z.B. der elektrische Dipol bereits im totalen Streuquerschnitt der Kugel mit $n_1=3,75$ als eine eigenständige Resonanz wahrgenommen werden, während im totalen Spektrum der Kugel mit $n_1=2,1$ nur der magnetische Dipol und Quadrupol identifizierbar sind und der elektrische Dipol aufgrund seiner Breite als Untergrund für diese fungiert. Zu erklären ist dies mit der Tatsache, dass ein größerer Brechungsindex zu einem verbesserten optischen Einschluss führt. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in der Stärke der Streueffizienz wider, die bei der Kugel mit niedrigem Brechungsindex trotz des größeren geometrischen Querschnitts kleiner ausfällt. Zudem zeigt sich, dass die Kugel mit $n=3,75$ bereits bei einer Größe von $a=100$ nm Resonanzen über einer Wellenlänge von 700 nm vorweisen kann, was wieder auf die erhöhte Interaktion von

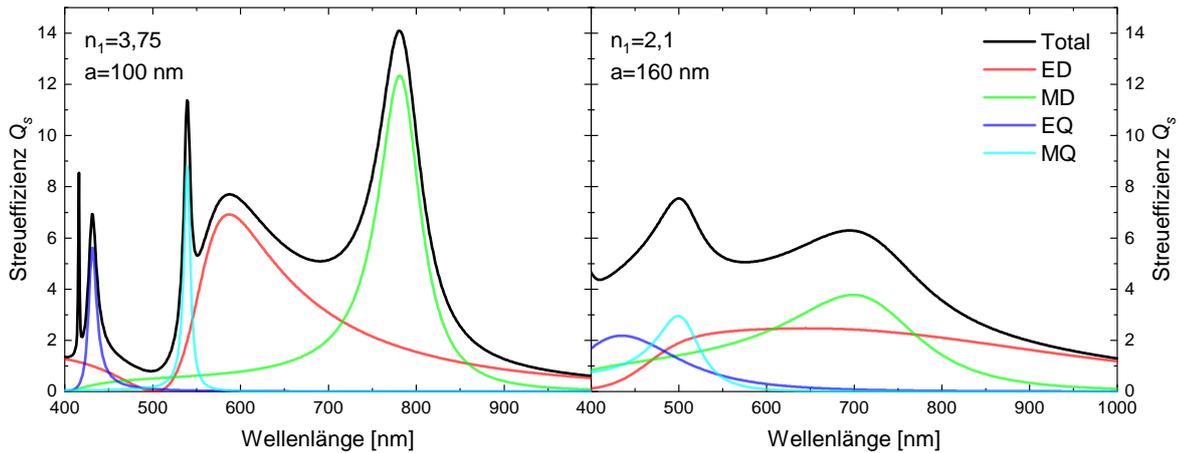


Abbildung 2.9: Streueffizienz (schwarz) einer Kugel mit Brechungsindex $n=3,75$ und Radius $a=100$ nm (links) und einer Kugel mit Brechungsindex $n=2,1$ und Radius $a=160$ nm (rechts) in Vakuum mit $n_0=1$. Zerlegung des Spektrums in die einzelnen Multipolanteile erlaubt den Beitrag des elektrischen Dipols (ED), magnetischen Dipols (MD), elektrischen Quadrupols (EQ) und magnetischen Quadrupols (MQ) auf die totale Streueffizienz zu analysieren.

Licht mit der Kugel aufgrund des größeren Brechungsindex zurückzuführen ist. Es ist anzumerken, dass die realen Materialien Silizium und Zinkoxid entsprechend ihres Extinktionskoeffizienten unterhalb einer gewissen Wellenlänge, die durch ihre Bandlücke vorgegeben ist, absorbieren, sodass $\sigma_{\text{abs}} \neq 0$ nicht mehr gültig ist. Dies hat auch Einfluss auf den Verlauf der Streueffizienz, der hier nicht berücksichtigt worden ist.

2.2.2 Plasmonische Nanoantennen

Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt behandelten Nanopartikeln aus nicht absorbierenden Dielektrika, sollen hier die Grundlagen für Nanoantennen aus Metall, sogenannte plasmonische Nanoantennen, wiedergegeben werden. Die durch das Drude-Modell beschriebenen quasifreien Elektronen des Elektronengases in Metallen können durch äußere elektrische Felder zum Schwingen angeregt werden. Diese quantisierten Oszillationen der negativen Ladungsträgerdichte relativ zu dem fixierten Hintergrund an positiven Atomkernen werden Plasmonen genannt. Eine Art bilden die Volumenplasmonen, die longitudinale Wellen mit Ausbreitung im Volumenmaterial darstellen. Nach der klassischen Elektrodynamik koppeln sie damit nicht an transversale elektromagnetische Wechselfelder und können damit nicht durch direkte Lichteinstrahlung angeregt werden [75]. Für diese Arbeit von Bedeutung sind hingegen die Oberflächenplasmonen, die diese Limitierung nicht aufweisen und daher exakter Oberflächenplasmon-Polaritonen (engl.: *Surface Plasmon Polaritons*, Abk.: **SPP**) genannt werden. Oberflächenplasmonen sind

Schwingungen des Elektronengases, die entlang der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem dielektrischen Medium propagieren. Wird ein Oberflächenplasmon zusätzlich in den drei Raumrichtungen eingeschränkt, wie es bei metallischen Nanopartikeln der Fall ist, spricht man von lokalisierten Oberflächenplasmonen oder Partikelplasmonen [76]. Kann das einfallende, elektromagnetische Feld vollständig in das Nanopartikel eindringen, d.h. die Eindringtiefe ist in derselben Größenordnung wie die Größe des Partikels (≈ 50 nm), werden sämtliche Elektronen innerhalb des Partikels kollektiv ausgelenkt, wie es in Abbildung 2.10 skizziert ist [77]. Es bildet sich ein Oszillator mit dem einfallenden

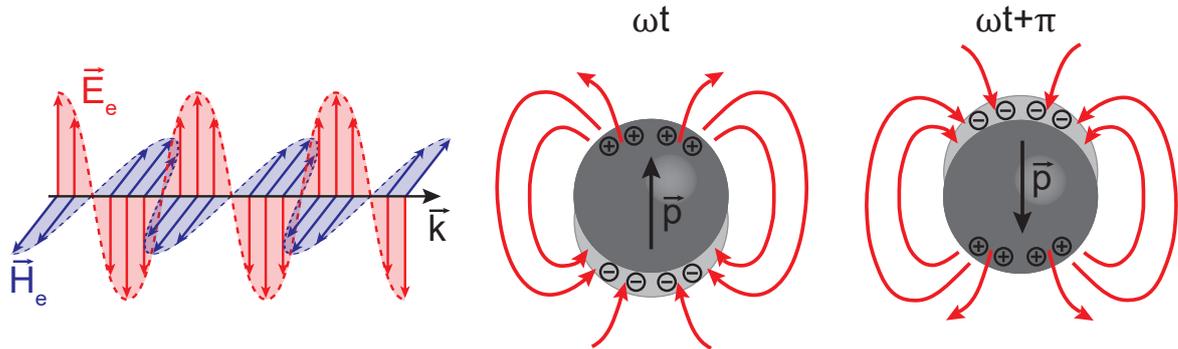


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit einer plasmonischen Sphäre. Die einlaufende elektromagnetische Welle induziert ein elektrisches Dipolmoment innerhalb des Metalls, das synchron mit der Welle schwingt, sodass die Metallsphäre Dipolstrahlung aussendet.

Licht als antreibende Kraft und der Coulomb-Anziehung zwischen dem Elektronengas und der Kernladung als Rückstellkraft. Streuprozesse der Elektronen im Material stellen eine Dämpfung des Oszillators dar [78]. Die Eigenmode dieses harmonischen Oszillators kann mit Licht einer bestimmten Wellenlänge resonant angeregt werden.

Aufgrund der kollektiven Auslenkung sämtlicher Elektronen relativ zum Ionenrumpf wird ein elektrisches Dipolmoment induziert, welches wegen der einfallenden harmonischen Welle in erster Näherung ebenfalls harmonisch und kohärent schwingt. In der elektrostatischen Näherung nach Rayleigh ist dieses Dipolmoment \vec{p} in einer Kugel durch

$$\vec{p} = \varepsilon_m \alpha \vec{E}_{e,0} \quad (2.37)$$

mit der dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums ε_m und der Amplitude des einfallenden elektrischen Wechselfeldes $\vec{E}_{e,0}$ gegeben [79]. Die Größe α beschreibt die Polarisierbarkeit der Kugel mit Radius a und der dielektrischen Funktion ε_1 und kann über die Clausius-Mossotti-Gleichung

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \quad (2.38)$$

berechnet werden. Dieses Dipolmoment schwingt nun mit der gleichen Frequenz wie das angelegte Feld, sodass es das elektromagnetische Feld \vec{E}_s/\vec{H}_s abstrahlt. Das elektrische Feld eines Dipols ist mit

$$\vec{E}_s = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \frac{ik^3}{4\pi\epsilon_m} \vec{e}_r \times (\vec{e}_r \times \vec{p}) \quad \text{für } kr \gg 1 \quad (2.39)$$

allgemein bekannt, sodass das optische Theorem (2.13) aus Unterkapitel 2.2 herangezogen werden kann, um den Streuquerschnitt auf

$$\sigma_s = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8}{3} \pi a^2 x^4 \left| \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (2.40)$$

und den Absorptionsquerschnitt auf

$$\sigma_{\text{abs}} = k \text{Im}(\alpha) = 4\pi a^2 x \text{Im} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right) \quad (2.41)$$

zu bestimmen, wobei $x=k \cdot a$ wieder der Größenparameter ist [67].

Traditionelles Antennendesign beruht auf Strukturen einer charakteristischen Länge L , die mit einer Resonanzwellenlänge λ der empfangenen oder ausgesendeten Strahlung in Verbindung steht. So ist die klassische Halbwellenantenne aus einem dünnen Stab der Länge $L=\frac{\lambda}{2}$ gefertigt [80]. Für die in dieser Arbeit behandelten Nanopartikel, die für Licht nahe des optischen Spektrums genutzt werden, kommt es zu Abweichungen, da die elektromagnetische Strahlung nicht mehr nur vollständig von der Metalloberfläche reflektiert wird, sondern nun in das Metall eindringt. Die Nanoantenne reagiert dadurch auf kürzere, effektive Wellenlängen λ , wie bereits einige Experimente nachweisen konnten [81, 82]. Eine analytische Näherungsformel solcher optischen, plasmonischen Nanoantennen liefert Lukas Novotny für zylindrische Nanoantennen in einem Medium mit

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{2\pi R} = 13,74 - \frac{2}{\pi} - \frac{0,12(\epsilon_\infty + 141,04\epsilon_m)}{\epsilon_m} + \frac{0,12 \frac{\lambda}{\lambda_p} \sqrt{\epsilon_\infty + 141,04\epsilon_m}}{\epsilon_m}, \quad (2.42)$$

wobei $\lambda_{\text{eff}}=2L$ mit der Länge L der Antenne, R der Radius der Antenne, ϵ_m die dielektrische Konstante der Umgebung, ϵ_∞ die Hintergrundpermittivität des Metalls und λ_p die Plasmawellenlänge des Metalls ist [83]. Es ergibt sich somit ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge der Antenne und ihrer Resonanzwellenlänge.

2.3 Fano-Resonanzen

Fano-Resonanzen sind nach Ugo Fano benannt, der 1935 eine theoretische Erklärung für den charakteristisch asymmetrischen Verlauf des Streuquerschnittes bei inelastischer Streuung von Elektronen an Helium gegeben hat [84]. Notwendige theoretische Vorarbeiten lieferte jedoch Ettore Majorana bereits 1931 [85], die zur experimentellen Beobachtung dieser Art von Resonanzen im Jahre 1935 durch Hans Beutler führten [86]. Das auf das Atom treffende Elektron führt zur Doppelanregung des Atoms, sodass beide gebundenen Elektronen des Heliumatoms aus dem Grundzustand gehoben werden und sich das Atom im $2s2p$ -Zustand befindet. Das doppelt angeregte Atom relaxiert spontan durch Ausstoßen eines angeregten Elektrons (Autoionisation). Die Interferenz zwischen der diskreten Streuung durch Autoionisation mit dem einfachen kontinuierlichen Streuprozess des einfallenden Elektrons am Atom führt zu einem asymmetrischen Streuprofil um die Autoionisierungsenergie herum. Da dieses Phänomen als quantenmechanischer Effekt auf allgemeine Systeme mit Wellencharakter übertragen werden kann, können Fano-Resonanzen in unterschiedlichen Gebieten der Physik wie der Photonik und der Elektronik gefunden werden. Um das Zustandekommen dieser Resonanzen zu veranschaulichen, wird im folgenden Abschnitt ein Analogon in der klassischen Mechanik in Form von gekoppelten, gedämpften harmonischen Oszillatoren behandelt.

2.3.1 Analogon in der klassischen Mechanik

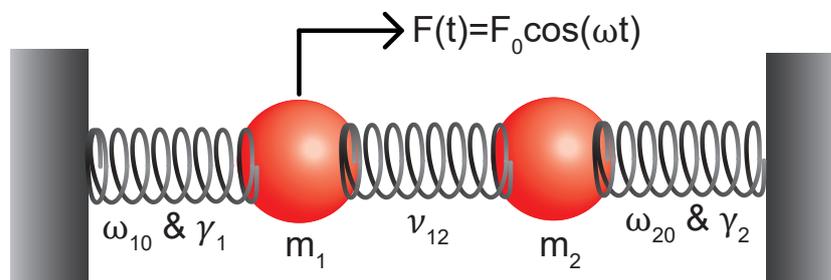


Abbildung 2.11: Modell zur Veranschaulichung einer Fano-Resonanz in der klassischen Mechanik. Das System besteht aus zwei Federpendeln mit unterschiedlicher Masse, Eigenfrequenz und Dämpfung, die mittels einer dritten Feder gekoppelt sind.

Die Abbildung 2.11 zeigt das zur Veranschaulichung der Fano-Resonanz herangezogene System aus zwei gekoppelten, gedämpften harmonischen Oszillatoren. Beide Oszillatoren bestehen aus einer Masse m_1 bzw. m_2 , die an zwei separaten Federn befestigt sind. Die schwingenden Systeme besitzen damit für sich alleine gesehen eine Eigenfrequenz ω_{10} bzw. ω_{20} und eine Dämpfung γ_1 bzw. γ_2 . Gekoppelt werden beide Oszillatoren durch eine weitere Feder zwischen beiden Massen, wobei ν_{12} die Stärke der Kopplung beschreibt.

Die Masse m_1 wird durch eine harmonische Kraft $F(t)$ angetrieben. Ein solches System wird durch die differenziellen Bewegungsgleichungen

$$\ddot{x}_1 + \gamma_1 \dot{x}_1 + \omega_{10}^2 x_1 + v_{12} x_2 = \frac{F_0}{m_1} \cos(\omega t) = A_0 \cos(\omega t) \quad (2.43)$$

$$\ddot{x}_2 + \gamma_2 \dot{x}_2 + \omega_{20}^2 x_2 + v_{12} x_1 = 0 \quad (2.44)$$

beschrieben, wobei x_1 die Ortskoordinate der Masse m_1 und x_2 entsprechend die Ortskoordinate der Masse m_2 ist. F_0 ist die maximale treibende Kraft, sodass $A_0 = F_0/m_1$ für die Amplitude gilt. Wird zunächst ein einzelner Oszillator betrachtet, d.h. sind $v_{12}=0$, $\gamma_2=0$ und $\omega_{20}=0$, ist

$$x_1(t) = |c_1(\omega)| \cos(\omega t - \varphi_1(\omega)) \quad (2.45)$$

$$\text{mit } |c_1(\omega)| = \frac{A_0/2}{\sqrt{(\omega_{10}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_1^2}} \quad \text{und} \quad \varphi_1(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{\omega \gamma_1}{\omega_{10}^2 - \omega^2} \right) \quad (2.46)$$

eine Lösung der Bewegungsgleichung, wobei $|c_1(\omega)|$ die Amplitude der Auslenkung und $\varphi_1(\omega)$ der Phasenverschiebungswinkel ist, der den Phasenunterschied zwischen der mechanischen Schwingung und der antreibenden Kraft beschreibt [87]. Abbildung 2.12 (a) zeigt beide Größen für ein System mit Eigenfrequenz $\omega_{10}=1$, einer Dämpfung $\gamma_1=0,05$ und der Amplitude $A_0=1$. Ist die Frequenz der treibenden Kraft nahe der Eigenfrequenz des Oszillators ($\omega \approx \omega_0$), so steigt die Amplitude der Auslenkung stark an, sodass Resonanz auftritt. Außerdem ist ersichtlich, dass die Phase sich um π ändert, wenn das System die Resonanzbedingung passiert, was die Verzögerung der Antwort des Oszillators auf die antreibende Kraft zeigt.

Geht man nun vom gekoppelten System aus, ergeben sich durch Einsetzen der Lösungsansätze $x_1(t)=c_1 e^{i\omega t}$ und $x_2(t)=c_2 e^{i\omega t}$ folgende komplexe Schwingungsamplituden [87]:

$$c_1 = \frac{(\omega_{20}^2 - \omega^2 + i\gamma_2\omega)}{(\omega_{10}^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega)(\omega_{20}^2 - \omega^2 + i\gamma_2\omega) - v_{12}^2} A_0 \quad (2.47)$$

$$c_2 = \frac{v_{12}}{(\omega_{10}^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega)(\omega_{20}^2 - \omega^2 + i\gamma_2\omega) - v_{12}^2} A_0 \quad (2.48)$$

Die reelle Amplitude und den Phasenverschiebungswinkel erhält man nun mit Hilfe des Ausdrucks $c(\omega) = |c(\omega)| e^{-i\varphi(\omega)}$. Abbildungen 2.12 (b) & (c) zeigen beide Größen für den ersten Oszillator mit den bereits bekannten Parametern und für den zweiten Oszillator mit einer Eigenfrequenz $\omega_{20}=1,2$ und Dämpfung $\gamma_2=0,001$. Die Kopplung ist mit $v_{12}=0,1$ festgelegt. Das Spektrum des ersten Oszillators zeigt zwei Resonanzpeaks. Einen symmetrischen Peak, der sich aufgrund der Kopplung leicht unterhalb der Eigenfrequenz $\omega \approx \omega_{10}$ befindet, und einen asymmetrischen Peak leicht oberhalb der Eigenfrequenz des zweiten Oszillators $\omega \approx \omega_{20}$. Erstere Resonanz verhält sich wie es bei dem einzelnen Oszillator

der Fall war, sodass die Schwingung eine Phase von π aufnimmt. Die Resonanz nahe der Eigenfrequenz des zweiten Oszillators, die aufgrund der geringen Dämpfung als das diskrete Niveau angesehen werden kann, während die Erste das Kontinuum darstellt, bildet eine Fano-Resonanz, bei der die Phase bei ω_{20} zunächst abrupt auf Null fällt, bevor sie wieder schnell π annimmt. Betrachtet man das Verhalten des zweiten Oszillators (Abbildung 2.12 (c)), nimmt die Phase bei Erreichen einer Resonanzbedingung wie gewohnt um π zu, sodass sich hier zwei symmetrische Resonanzen bilden.

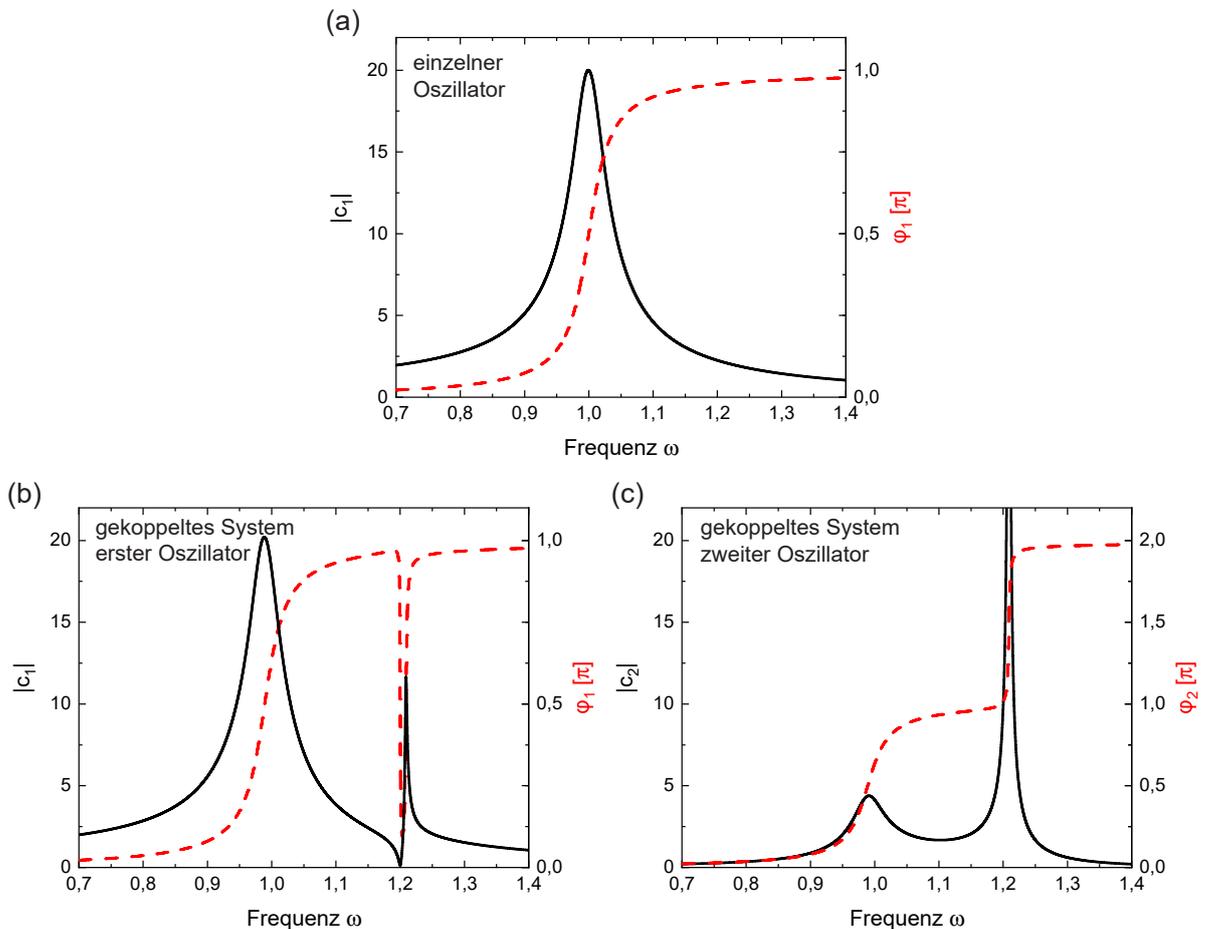


Abbildung 2.12: (a) Reelle Amplitude (schwarz) und Phasenverschiebungswinkel (rot) für einen Oszillator, für den eine Resonanz bei seiner Eigenfrequenz $\omega_{10}=1$ beobachtet wird. (b) Reelle Amplitude und Phasenverschiebungswinkel des ersten Oszillators bei einem gekoppelten System. Zwei Resonanzen sind zu beobachten, wobei eine den charakteristischen, asymmetrischen Verlauf einer Fano-Resonanz besitzt. (c) Reelle Amplitude und Phasenverschiebungswinkel des zweiten Oszillators bei einem gekoppelten System.

2.3.2 Fano-Resonanzen in der Photonik

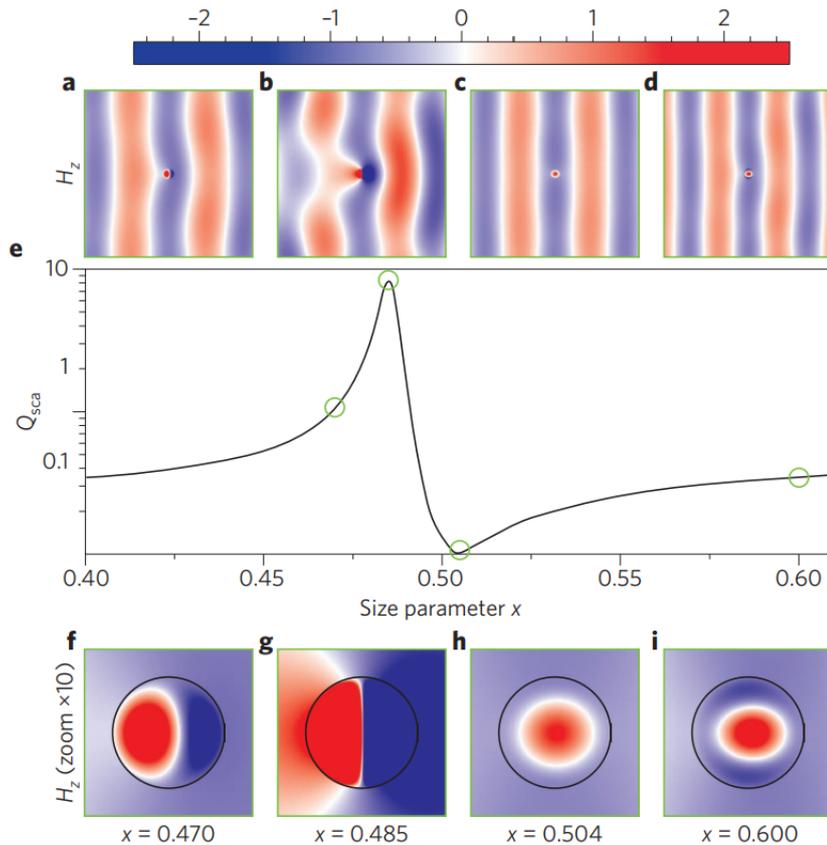


Abbildung 2.13: Numerische Ergebnisse für einen dielektrischen, Mie-resonanten Zylinder ($\epsilon=60$) in Luft ($\epsilon=1$). Die Streueffizienz Q_{sca} ist in **e** gezeigt. Die magnetische Feldkomponente H_z ist für die in **e** markierten Größenparameter x außerhalb (**a-d**) und innerhalb (**f-i**) des Zylinders gezeigt. Man sieht starke Streuung bei $x=0,485$ (**b,g**) und einen Bereich der Transparenz bei $x=0,504$ aufgrund einer Fano-Resonanz (**c,h**). [88]

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Ausbildung von Fano-Resonanzen in einem System der klassischen Mechanik erläutert wurde, sollen hier die Anwendungen der Fano-Resonanz in der Photonik beleuchtet werden. Als Beispiel zeigt die Abbildung 2.13 eine charakteristische Fano-Resonanz bei der Mie-Streuung an einem dielektrischen Zylinder [88]. Das Streuverhalten eines solchen Zylinders hat zwei markante Stellen: Eine Stelle ($x=0,485$), an der die Streuung maximal ist, was auch mit einer Erhöhung des Feldes einhergeht. An der zweiten Stelle ($x=0,504$) findet eine fast vollständige Unterdrückung der Streuung statt ($Q_{sca}=0$). Das heißt, dass eine elektrisch transversal polarisierte Welle ohne Streuung an dem Zylinder vorbeizieht und dieser damit aus jedem Beobachtungswinkel unsichtbar wird. Es bildet somit ein Analogon zur elektromagnetisch induzierten Transparenz (engl.: *Electromagnetically Induced Transparency*, Abk.: **EIT**)

aus der Quantenmechanik. Solche Effekte basierend auf Fano-Resonanzen konnten bereits in dielektrischen wie auch plasmonischen Metaoberflächen experimentell realisiert werden. Abbildung 2.14 zeigt diesen Effekt für eine auf Silizium basierte Metaoberfläche nahe des optischen Wellenlängenbereichs, bei der zwei unterschiedliche Antennen für die notwendigen Resonanzen verwendet werden [89]. Weitere ähnliche Metaoberflächen wurden zudem bereits zur Verstärkung von nichtlinearen optischen Signalen wie SHG und THG verwendet [28, 90], wie es auch in dieser Arbeit thematisiert wird.

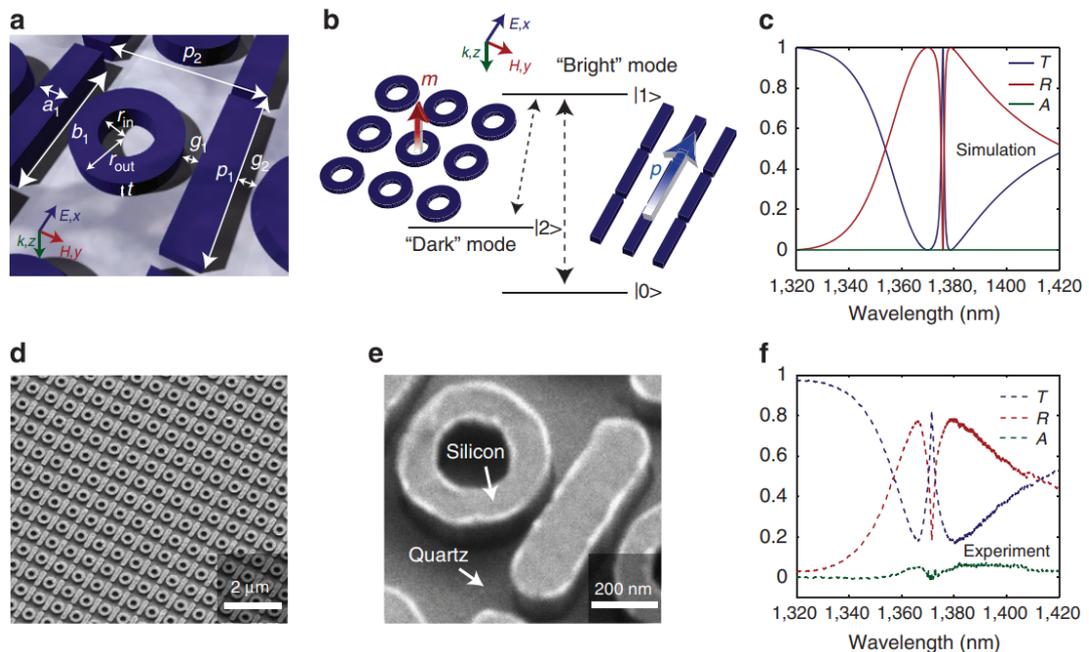


Abbildung 2.14: Experimentell realisierte Metaoberfläche aus zwei unterschiedlichen Nanoantennen aus Silizium als Analogon zur elektromagnetisch induzierten Transparenz. [89]

2.4 Nichtlineare Optik

Die nichtlineare Optik ist ein großer Bestandteil der derzeitigen Forschung. Eine Vielzahl von Effekten wie SHG, THG oder die Parametrische Fluoreszenz (engl.: *Spontaneous Parametric Down-Conversion*, Abk.: **SPDC**) werden in verschiedensten Materialien beobachtet und es wird auf unterschiedliche Weisen versucht, die Effizienz der zugrunde liegenden Prozesse zu verstärken. Es findet zudem auch bereits in einigen Anwendungsbereichen Nutzen, wie bei der Realisierung von grünen Laserpointern, die mittels SHG in einem nichtlinearen Kristall das anfängliche infrarote Laserlicht in grünes Licht der doppelten Frequenz umwandeln. Mittels SPDC lassen sich zudem Laser mit variabler Ausgangswellenlänge realisieren, sogenannte optisch parametrische Oszillatoren (engl.:

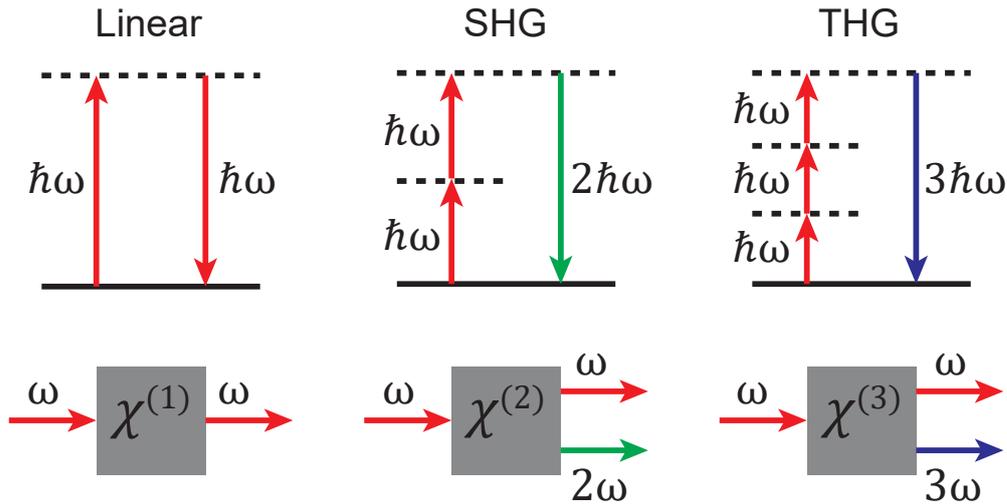


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung linearer und nichtlinearer optischer Effekte. Im linearen Regime ändert sich die Frequenz von Licht bei Propagation durch ein Medium nicht. Bei SHG verdoppelt ein nichtlineares Medium die Frequenz. Bei THG wird die Frequenz verdreifacht.

Optical Parametric Oscillator, Abk.: **OPO**). Bei der Wechselwirkung von Licht mit nicht magnetischer Materie induziert das externe elektrische Feld der elektromagnetischen Lichtwelle eine Verschiebung der Ladungsträger und damit Dipolmomente im Material. Die mathematische Beschreibung dieses Verhaltens erfolgt über das Dipolmoment pro Einheitsvolumen, der sogenannten Polarisation

$$\vec{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad , \quad (2.49)$$

wobei ε_0 die Permittivität des Vakuums und $\chi^{(1)}$ die lineare Suszeptibilität ist, welche die spezifische Antwort des Materials wiedergibt. Für hinreichend starke elektromagnetische Felder, wie es bei Lasern der Fall ist, kann jedoch beobachtet werden, dass nicht mehr von einem linearen Verhältnis zwischen elektrischem Feld \vec{E} und Polarisation \vec{P} ausgegangen werden kann und Formel (2.49) durch Terme höherer Ordnung erweitert werden muss [3]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^{\infty} \chi^{(i)} \vec{E}^i = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots] \quad (2.50)$$

$$= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (2.51)$$

Die hinzugekommenen Terme berücksichtigen die nichtlineare Wechselwirkung i -ter Ordnung des Materials über die entsprechenden Suszeptibilitäten i -ter Ordnung $\chi^{(i)}$, bei denen es sich aufgrund des dreidimensionalen Vektorcharakters von Polarisation und

elektrischem Feld um Tensoren $(i+1)$ -ter Ordnung handelt. Wird dieser Ausdruck für die Polarisation zur Herleitung der elektromagnetischen Wellengleichung herangezogen, ergibt sich im Falle eines Isolators, d.h. eines Mediums ohne freie Ladungsträger und Stromdichte, die verallgemeinerte Wellengleichung

$$\Delta \cdot \vec{E} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \quad , \quad (2.52)$$

in der die nichtlineare Polarisation als Quelle neuer elektrischer Felder dient. Abbildung 2.15 illustriert die Generation dieser neuen Felder anhand der in dieser Arbeit thematisierten nichtlinearen Phänomene SHG und THG. Im linearen Fall behält das auf das Medium eintreffende Licht seine Frequenz unverändert. Für den Fall von SHG wird ein Teil des Lichtes in Licht der doppelten Frequenz umgewandelt, für THG wird die Frequenz verdreifacht. Die beiden Effekte werden in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet.

2.4.1 Frequenzverdopplung

Die Frequenzverdopplung (SHG) ist ein optisch nichtlineares Phänomen zweiter Ordnung, wodurch es durch die Polarisation und damit Suszeptibilität zweiter Ordnung beschrieben wird. Für die einzelnen Komponenten dieses Polarisationsvektors gilt

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad , \quad (2.53)$$

wobei sich die Indizes i, j, k auf die kartesischen Richtungen x, y, z beziehen. Die Summationsindizes j und k können vertauscht werden, sodass sie durch einen neuen Index m substituiert werden können und damit für $\chi_{ijk}^{(2)}$ eine Parametrisierung nach $\chi_{im}^{(2)}$ möglich ist, wie in Tabelle 2.1 dargestellt [3].

j, k	xx	yy	zz	yz, zy	xz, zx	xy, yx
m	1	2	3	4	5	6

Tabelle 2.1: Parametrisierung der Summationsindizes j und k aus Formel (2.53) für die Frequenzverdopplung zur Vereinfachung von $\chi_{ijk}^{(2)}$ nach $\chi_{im}^{(2)}$. [3]

Für den Polarisationsvektor zweiter Ordnung ergibt sich daraus in der Matrixschreib-

weise

$$\vec{P}^{(2)} = \begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(2)} & \chi_{12}^{(2)} & \chi_{13}^{(2)} & \chi_{14}^{(2)} & \chi_{15}^{(2)} & \chi_{16}^{(2)} \\ \chi_{21}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & \chi_{23}^{(2)} & \chi_{24}^{(2)} & \chi_{25}^{(2)} & \chi_{26}^{(2)} \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & \chi_{34}^{(2)} & \chi_{35}^{(2)} & \chi_{36}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

Zur mathematischen Herleitung des Phänomens der Frequenzverdopplung wird jedoch zunächst auf eine skalare Beschreibung der in Formel (2.54) beinhalteten Größen gewechselt. Es folgt

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \quad (2.55)$$

für die Polarisation zweiter Ordnung. Für das elektrische Feld wird eine Superposition zweier oszillierender Felder mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen ω_1 und ω_2 und ihrer komplex konjugierten (*c.c.*) angenommen:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.56)$$

Einsetzen von Formel (2.56) in Formel (2.55) liefert mit

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} \right) \quad (\text{SHG}) \quad (2.57)$$

$$+ 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \quad (\text{SFG}) \quad (2.58)$$

$$+ 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \quad (\text{DFG}) \quad (2.59)$$

$$+ 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (\text{OR}) \quad (2.60)$$

einen Ausdruck für die im Material erzeugte nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung, die durch die oszillierenden, elektrischen Felder induziert wird. Nach der in Unterkapitel 2.4 behandelten Formel (2.52) ist diese Polarisation somit Quelle neuer elektromagnetischer Felder. Eine genauere Analyse zeigt, dass die beiden ersten Summanden als Quelle von Feldern verdoppelter Frequenz $2\omega_1$ und $2\omega_2$ dienen. Damit beschreiben diese die bereits erwähnte und in dieser Arbeit behandelte Frequenzverdopplung (SHG). Beim dritten bzw. vierten Summanden werden die anfänglichen Frequenzen mit $\omega_1 + \omega_2$ addiert bzw. mit $\omega_1 - \omega_2$ subtrahiert, sodass hierbei von Summenfrequenzerzeugung (engl.: **Sum-Frequency Generation**, Abk.: **SFG**) und entsprechend Differenzfrequenzerzeugung (engl.: **Difference-Frequency Generation**, Abk.: **DFG**) gesprochen wird. Der letzte Summand besitzt keine zeitliche Abhängigkeit, sodass dieser laut Formel (2.52) keinen Beitrag zu neuen elektromagnetischen Feldern liefert. Dieser Effekt wird optische Gleichrichtung (engl.: **Optical Rectification**, Abk.: **OR**) genannt und sorgt für eine Ver-

schiebung der mittleren Position von Ionen und damit für eine quasi-DC Polarisation im Material.

Die obige Betrachtung ignoriert jedoch die Positionsabhängigkeit, die typischerweise bei elektromagnetischer Strahlung, die sich durch ein räumlich breites, nichtlineares Medium ausbreitet, auftritt. Das elektrische Feld an der Position \vec{r} und zur Zeit t kann durch

$$E_j(\vec{r}, t) = E_j e^{i(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j t)} + c.c \quad (2.61)$$

beschrieben werden. Die Größe \vec{k}_j ist der Wellenvektor, für dessen Länge $|\vec{k}_j| = n(\omega_j) \omega_j / c$ gilt, wobei c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und $n(\omega_j)$ der Brechungsindex des Materials bei der Frequenz ω_j ist. Analog zur vorherigen Betrachtung folgt für die Polarisation zweiter Ordnung

$$P^{(2)}(\vec{r}, t) \propto E_{1,0} E_{2,0} e^{i[(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r} - (\omega_1 + \omega_2)t]} \quad , \quad (2.62)$$

wodurch sich eine Phasenanpassungsbedingung mit

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (2.63)$$

ergibt. Somit muss für nichtlineare Prozesse neben der Energieerhaltung auch die Impulserhaltung gelten. An jedem Punkt \vec{r} im nichtlinearen Medium strahlt die Polarisation zweiter Ordnung mit einer Kreisfrequenz $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ und dem dazugehörigen Wellenvektor $|\vec{k}_3| = n(\omega_3) \omega_3 / c$ ab. Die drei beteiligten Wellen müssen gemäß der Phasenanpassungsbedingung (2.63) in Phase sein, damit sie nicht destruktiv miteinander interferieren und es aufgrund der Auslöschung der Wellen zur Unterdrückung des nichtlinearen Effektes kommt. Für die Frequenzverdopplung ($\omega_1 = \omega_2$ und $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$) bedeutet dies, dass $n(\omega_1) = n(2\omega_1)$ gelten muss, was eine Herausforderung darstellt, da die Wellen unterschiedlicher Frequenz aufgrund von Dispersion des Materials einen unterschiedlichen Brechungsindex erfahren und die Wellen zwangsläufig außer Phase laufen. Eine häufig verwendete Methode zur Kompensation der Dispersion ist die kritische Phasenanpassung, bei der die in anisotropen Medien vorhandene Doppelbrechung genutzt wird. Doppelbrechende Materialien besitzen einen von der Polarisation und Einfallrichtung bezüglich ihrer optischen Achse abhängigen Brechungsindex. Durch sorgfältige Wahl des Einfallswinkels des fundamentalen Lichtes bezüglich der optischen Achse können die Brechungsindizes der fundamentalen Welle mit ω_1 und der frequenzverdoppelten Welle mit $2\omega_1$ in Einklang gebracht werden, sodass die Phasenanpassungsbedingungen erfüllt sind. Ein bereits erprobtes Material für diese Methode ist das β -Bariumborat (Abk.: BBO) [91], welches speziell für nichtlineare optische Aufbauten kommerziell vertrieben wird und zum Beispiel in optisch parametrischen Oszillatoren und Pockels-Zellen Verwendung findet. Ein unerwünschter Effekt bei dieser Methode ist jedoch, dass der Poynting-Vektor und der Wellenvektor für den außerordentlichen Strahl für Einfallswin-

kel $\neq 0^\circ, 90^\circ$ nicht parallel verlaufen. Es resultiert eine Abnahme der räumlichen Überlappung der beteiligten Wellen und damit eine Begrenzung der Effizienz des nichtlinearen Prozesses. Eine weitere Methode der Kompensation der Dispersion bildet die unkritische Quasi-Phasen Anpassung, bei der die Kristallachse in regelmäßigen Abständen umgepolt wird [92]. Dieser Abstand ist mit der Kohärenzlänge $l_c = \pi / (k_1 + k_2 - k_3)$ gegeben, die angibt, ab welcher Interaktionslänge die Intensität des nichtlinearen Signals aufgrund der destruktiven Interferenz der nichtlinear erzeugten Wellen abnimmt und typischerweise bei einigen $10 \mu\text{m}$ liegt. Die Umpolung nach der Kohärenzlänge sorgt für einen Vorzeichenwechsel der nichtlinearen Suszeptibilität, sodass die nichtlineare Antwort wieder in Phase mit der fundamentalen Welle geschoben wird und sich das nichtlineare Signal weiter aufbauen kann. Ein Vorteil dieser Methode zur kritischen Phasen Anpassung ist die gleiche Polarisationsrichtung aller beteiligter Wellen, sodass ohne Einschränkung der größte nichtlineare Koeffizient angesprochen werden kann. Aufgrund der herausfordernden Herstellung solcher periodisch gepolten Strukturen gibt es nur eine geringe Anzahl an nichtlinearen Kristallen, die diese Methode ermöglichen. Bekannte Vertreter sind Lithiumniobat (LiNbO_3) und Kaliumtitanylphosphat (KTP). Die Interaktionslängen zur Erzeugung nichtlinearer Signale liegen in dieser Arbeit ein bis zwei Größenordnungen unter der typischen Kohärenzlänge. Dies liegt zum einen an den verwendeten optischen Aufbauten als auch an den Schichtdicken der nichtlinear aktiven Medien, die bei einigen 100 nm liegen. Der Effekt der Phasenfehlanpassung ist demnach klein und kann vernachlässigt werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, treten nichtlineare Wechselwirkungen zweiter Ordnung nicht in Kristallen mit zentrosymmetrischer Atomstruktur auf. Diese weisen eine Inversionssymmetrie auf, die bedeutet, dass die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ bei einem Richtungswechsel des elektrischen Feldes unverändert bleibt. Da das elektrische Feld als Quelle dieser Polarisation dient, muss auch die Polarisation nach

$$-P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (-E) (-E) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE = P^{(2)} \quad (2.64)$$

ihre Richtung ändern. Damit Gleichung (2.64) erfüllt sein kann, muss $P^{(2)}=0$ und damit $\chi^{(2)}=0$ gelten. Damit können nur an Materialien mit fehlender Inversionssymmetrie nichtlineare Effekte zweiter Ordnung beobachtet werden. Ein solches Material ist das in dieser Arbeit behandelte Zinkoxid, dessen grundlegenden Eigenschaften in Abschnitt 2.1.3 aufgeführt sind.

Hier sollen nun die nichtlinearen Eigenschaften von ZnO näher betrachtet werden. Ausgehend von der in Gleichung (2.51) beschriebenen Matrixschreibweise des Polarisationsvektors zweiter Ordnung, können aufgrund von Symmetrieüberlegungen Vereinfachungen an der Suszeptibilität zweiter Ordnung vorgenommen werden. Für Kristalle aus der Punktgruppe 6mm , zu denen ZnO gehört, ergibt sich aufgrund von Symmetrien in der

Kristallstruktur mit $\chi_{15}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)}$, $\chi_{31}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)}$ und $\chi_{33}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)}$ abschließend

$$\vec{P}^{(2)} = \begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

$$= \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 2\chi_{xxz}^{(2)} E_x E_z \\ 2\chi_{xxz}^{(2)} E_y E_z \\ \chi_{zxx}^{(2)} (E_x^2 + E_y^2) + \chi_{zzz}^{(2)} E_z^2 \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

für die Polarisation zweiter Ordnung in ZnO, wobei die z -Richtung parallel zur c -Achse des ZnO definiert ist. Anhand der Gleichung (2.66) kann gedeutet werden, dass für eine effiziente SHG stets eine elektrische Feldkomponente parallel zur c -Achse des Kristalls benötigt wird. Bei senkrechtem Einfall von Licht auf c -achsenorientiertem ZnO, bei dem die c -Achse senkrecht zur Probenoberfläche ist, kann zudem keine SHG in Transmissionsgeometrie gemessen werden, da nur E_x - und E_y -, aber keine E_z -Komponente existiert.

	Wellenlänge [nm]	$\chi_{xxz}^{(2)}$ [pm/V]	$\chi_{zxx}^{(2)}$ [pm/V]	$\chi_{zzz}^{(2)}$ [pm/V]
Wang et al. [93] Volumenkristall	1064	1,36	1,36	-14,31
Miller [94] Volumenkristall	1064	4,7	4,3	-14,3
Shen [95] Volumenkristall	1058	4,6	4,2	-14,0
Larciprete et al. [96] Dünnschicht (Sputtern)	1064	1,06	0,62	-1,8
Wang et al. [97] Dünnschicht (PECVD)	1064	6,03	6,03	-17,89
Cao et al. [98] Dünnschicht (Laserablation)	1064	3,6	3,6	-13,4
Neumann et al. [99] Dünnschicht (Sprühpyrolyse)	800	5,2	4,2	-14,6

Tabelle 2.2: Gemessene Werte für die Tensorkomponenten der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ für Zinkoxid. Angegeben ist jeweils, ob es sich bei der gemessenen Probe um einen Volumenkristall oder eine Dünnschicht handelt und welche Anregungswellenlänge verwendet wurde. In Klammern steht die Herstellungsmethode. Wenn $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)}$, wurde die Kleinmann-Symmetrie angenommen.

Experimentell bestimmte Werte der Tensorcomponenten variieren stark in der Literatur, wie an Tabelle 2.2 zu sehen ist. Zudem wird eine starke Abhängigkeit der Tensorelemente von Kristallinität und Schichtdicke des Zinkoxids beobachtet [96, 97].

2.4.2 Frequenzverdreifachung

Die Frequenzverdreifachung (THG) ist ein optisch nichtlinearer Prozess dritter Ordnung, bei dem elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz ω in elektromagnetische Wellen mit der dreifachen Frequenz 3ω umgewandelt werden. Es ist somit das Äquivalent zur Frequenzverdopplung bei optisch nichtlinearen Prozessen zweiter Ordnung und wird hier analog dazu behandelt. Zur mathematischen Beschreibung des Phänomens wird deshalb auch hier zunächst auf eine skalare Beschreibung der relevanten Größen gewechselt. Wenn nur nichtlineare Effekte dritter Ordnung betrachtet werden, vereinfacht sich der Ausdruck (2.51) aus Unterkapitel 2.4 zu

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \quad . \quad (2.67)$$

Um die Generation der dritten Harmonischen zu veranschaulichen, wird angenommen, dass das nichtlineare Medium dritter Ordnung mit einem monochromatischen Wechselfeld der Form

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.68)$$

wechselwirkt. Einsetzen von Formel (2.68) in (2.67) liefert mit

$$P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \left(E_0^3 e^{-i3\omega t} + c.c. \right) \quad (\text{THG}) \quad (2.69)$$

$$+ \underbrace{3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0 E_0^*}_{=4\chi_{\text{NL}}} \underbrace{\left(E_0 e^{-i\omega t} + c.c. \right)}_{E(t)} \quad (\text{opt. Kerr-Effekt}) \quad (2.70)$$

einen Ausdruck für die dadurch im Material erzeugte Polarisation dritter Ordnung. Diese ist nach Formel (2.52) eine Quelle neuer elektromagnetischer Felder. Der erste Summand beschreibt die Frequenzverdreifachung (THG) mit $3\omega = \omega_{\text{THG}}$. Der zweite Summand bildet sich aus dem eingesetzten Wechselfeld (2.68) und einem Vorfaktor χ_{NL} . Unter Berücksichtigung der linearen Polarisation (2.49) ergibt sich mit $\chi_{\text{eff}} = \chi^{(1)} + \chi_{\text{NL}}$ eine effektive, lineare Suszeptibilität mit einem zusätzlichen, nicht-linearen Term. Mit den Beziehungen $\varepsilon_{\text{eff}} = 1 + \chi_{\text{eff}}$, $n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}}}$ und $I \propto E^2$ für die Intensität wird deutlich, dass sich die Phase der fundamentalen Welle und der Brechungsindex des Materials während der Propagation durch das Material abhängig von der Intensität ändern [3]. Für diesen

nichtlinearen Brechungsindex gilt

$$n_{\text{eff}} = n + n_{\text{NL}}I \quad \text{mit} \quad n_{\text{NL}} = \frac{3}{4\varepsilon_0 c_0 n^2} \chi^{(3)} \quad . \quad (2.71)$$

Diese Änderung des Brechungsindex führt zu einer Selbstphasenmodulation, bei dem in einem Lichtpuls eine Phasenverschiebung erzeugt wird, die zu einer Änderung des Frequenzspektrums des Pulses führt. Wird weiter ein Gauß'sches Strahlprofil oder eine ähnliche räumliche Intensitätsverteilung angenommen, ist die Selbstphasenmodulation im Inneren des Strahls am stärksten und nimmt nach außen hin ab, sodass die Selbstphasenanpassung des Strahls einen fokussierenden Effekt auf den Strahl selbst hat. Dieser Effekt wird Selbstfokussierung genannt und findet zum Beispiel in Lasern für einen stabilen Ultrakurzpuls-Betrieb Verwendung. Es sei hier angemerkt, dass aufgrund der Übersichtlichkeit mit einem monochromatischen Wechselfeld gerechnet wurde, um das Phänomen der Frequenzverdreifung zu zeigen. Im allgemeinen Fall von Superposition dreier Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 führt die Polarisation dritter Ordnung durch Summen- und Differenzfrequenzbildung zu einer Vielzahl neuer Frequenzen neben den Frequenzen $3\omega_1$, $3\omega_2$ und $3\omega_3$, die aus der THG resultieren. Ein Sammelbegriff für diese Effekte ist die Vier-Wellen-Mischung.

Bisher wurde die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ als skalare Größe aufgefasst. Wie jedoch schon bei nichtlinearen Prozessen zweiter Ordnung, handelt es sich bei $\chi^{(3)}$ um einen Tensor, sodass die Tensorelemente abhängig von der Richtung des angelegten elektrischen Feldes sind. Für die einzelnen Komponenten des Polarisationsvektors dritter Ordnung gilt

$$P_i^{(3)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k,\ell=1}^3 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_\ell \quad , \quad (2.72)$$

wobei $\{i, j, k, \ell\} \in \{x, y, z\}$ sich auf die verschiedenen Raumrichtungen im kartesischen Koordinatensystem beziehen. $\chi^{(3)}$ ist somit ein Tensor vierter Ordnung und besitzt 81 Tensorelemente. Wie bei $\chi^{(2)}$ kann aber auch dieser aufgrund mathematischer und materialabhängiger Symmetrien vereinfacht werden. Am Beispiel des in dieser Arbeit für THG-Experimente verwendeten, amorphen Siliziums kann das Neumann'sche Prinzip für isotrope Medien ohne eine Symmetrie angewandt werden [3]:

$$\chi_{yyzz}^{(3)} = \chi_{zzyy}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} \quad (2.73)$$

$$\chi_{yzyz}^{(3)} = \chi_{zyzy}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{xzxz}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yxxy}^{(3)} \quad (2.74)$$

$$\chi_{yzzz}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)} = \chi_{zxxz}^{(3)} = \chi_{xzzx}^{(3)} = \chi_{xyyy}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} \quad (2.75)$$

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)} = \chi_{xxxy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)} \quad (2.76)$$

Die restlichen Komponenten verschwinden ($=0$), da diese einen Index mit ungeraden Anzahlen der kartesischen Koordinaten x, y, z besitzen, was sich am Beispiel des Tensorelements $\chi_{xzzz}^{(3)}$ erklären lässt. Durch ein elektrisches Feld in positiver z -Richtung würde dieses Element eine Polarisation in positiver x -Richtung erzeugen. In einem isotropen Medium besteht jedoch kein Grund, wieso keine Polarisation in negativer x -Richtung induziert werden sollte, sodass für das betrachtete Element $\chi_{xzzz}^{(3)}=0$ gelten muss. Des Weiteren erfordert die Isotropie, dass die nichtlineare Antwort des Materials in jeder Raumrichtung gleich ist, sodass bei Rotation des Koordinatensystems um beispielsweise die z -Achse ein Tensorelement über die Elemente $\chi_{xxyy}^{(3)}$, $\chi_{xyxy}^{(3)}$ und $\chi_{xyyx}^{(3)}$ bestimmt werden kann (siehe Gleichung (2.76)). Verallgemeinert gilt somit

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)}\delta_{ij}\delta_{kl} + \chi_{xyxy}^{(3)}\delta_{ik}\delta_{jl} + \chi_{xyyx}^{(3)}\delta_{il}\delta_{jk} \quad \text{mit} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}, \quad (2.77)$$

sodass nur drei unabhängige Tensorelemente bestehen bleiben. Für THG-Prozesse besitzen die elektrischen Wechselfelder E_j , E_k und E_ℓ in Gleichung (2.72) die gleiche Frequenz ω und sind somit nicht voneinander unterscheidbar, weshalb $\chi_{ijkl}^{(3)}$ invariant gegenüber Permutation der Indizes j, k und ℓ ist. Dies erlaubt es, die drei Indizes nach der in Ta-

j, k, ℓ	xxx	yyy	zzz	yzz	yyz	xzz	xzx	xyy	xyx	xyz
				zyz	zyy	zxx	zxx	yxy	yxy	yzx
				zzy	zzy	zzx	zxx	yyx	yxx	zxy, zyx
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0

Tabelle 2.3: Parametrisierung der Summationsindizes j, k und ℓ aus Formel (2.72) für die Frequenzverdreifung zur Vereinfachung von $\chi_{ijkl}^{(3)}$ nach $\chi_{in}^{(3)}$. [3]

belle 2.3 gegebenen Vorschrift zu parametrisieren, sodass $\chi_{ijkl}^{(3)}$ als $\chi_{in}^{(3)}$ mit dem neuen Index n ausgedrückt wird [3]. Abschließend folgt für die nichtlineare Polarisation dritter Ordnung

$$\frac{\vec{P}^{(3)}}{\varepsilon_0} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(3)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 & \chi_{11}^{(3)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^3 \\ E_y^3 \\ E_z^3 \\ 3E_y E_z^2 \\ 3E_y^2 E_z \\ 3E_x E_z^2 \\ 3E_x^2 E_z \\ 3E_x E_y^2 \\ 3E_x^2 E_y \\ 4E_x E_y E_z \end{pmatrix}. \quad (2.78)$$

Tabelle 2.4 zeigt die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften unterschiedlicher Materialien. Es sei angemerkt, dass bei den angegebenen Werten für die Brechungsindizes und die nichtlinearen Koeffizienten die Miller'sche Regel ersichtlich wird, die empirisch einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität erster Ordnung und den Suszeptibilitäten höherer Ordnung schätzt.

Material	Wellenlänge [nm]	Brechungsindex	$\chi^{(2)}$ [pm/V]	$\chi^{(3)}$ [nm ² /V ²]
c-Silizium	1550	3,5 [51]	—	0,25 [100]
c-Germanium	2000	4,0 [101]	—	0,4 [100]
Galiumarsenid	1550	3,4 [102]	238 [103]	0,1 [104]
Aluminiumgaliumarsenid	1550	3,3 [102]	324 [103]	0,07 [105]
Titandioxid (Rutil)	1550	2,5 [106]	—	0,02 [107]
Zinkoxid	1500	1,9 [108]	17,9 [97]	0,03 [109]
Quartzglas	1900	1,4 [110]	—	0,0002 [111]

Tabelle 2.4: Lineare und nichtlineare optische Eigenschaften unterschiedlicher Materialien. Gezeigt sind die Brechungsindizes und die nichtlinearen Suszeptibilitäten zweiter und dritter Ordnung $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ bei jeweils einer Wellenlänge.

2.4.3 Feldinduzierte Frequenzverdopplung

Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, benötigt es einen Symmetriebruch im Medium, damit nichtlineare Effekte zweiter Ordnung auftreten können. Dieser Symmetriebruch ist in einigen Kristallen wie ZnO bereits durch die Atomstruktur gegeben, sodass der Volumenkristall eine Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)} \neq 0$ besitzt. Bei der feldinduzierten Frequenzverdopplung (engl.: *Electric Field Induced Second Harmonic Generation*, Abk.: **EFISHG**) bricht ein statisches, elektrisches Feld die Symmetrie eines zentrosymmetrischen Mediums, was zu eigentlich verbotenen nichtlinearen Prozessen zweiter Ordnung führt. Solche elektrischen Felder treten von Natur aus durch Verbiegungen der elektrischen Bänder auf, die sich in Raumladungszonen bilden. Diese ergeben sich durch die Störung der räumlichen Homogenität wie an Oberflächen von Kristallen, bei Metall-Halbleiter-Kontakten, *p-n*-Übergängen und an Korngrenzen, sodass bereits in all diesen Fällen eine grenzflächensensitive SHG gemessen werden kann [112, 113]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das symmetriebrechende, elektrische Feld $E^{\text{DC}} = U/d$ durch eine zwischen zwei Elektroden im Abstand d angelegte Potentialdifferenz $U = \phi_1 - \phi_2$ zu erzeugen, wie es in dieser Arbeit behandelt wird.

Mathematisch wird die feldinduzierte Frequenzverdopplung ausgehend von Formel (2.72)

mit der Polarisierung dritter Ordnung

$$P_i^{(3)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \sum_{j,k,\ell=1}^3 \chi_{ijkl}^{(3)}(\vec{r}) E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t) E_\ell^{\text{DC}}(\vec{r}) \quad (2.79)$$

beschrieben. Da das statische elektrische Feld $E_\ell^{\text{DC}}(\vec{r})$ wie die Suszeptibilität $\chi_{ijkl}^{(3)}(\vec{r})$ nicht zeitabhängig ist, im Gegensatz zu den elektrischen Wechselfeldern des Lichtes $E_j(\vec{r}, t)$ und $E_k(\vec{r}, t)$, kann eine effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung mit Hilfe der Einstein'schen Summenkonvention definiert werden:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\vec{r}) = \sum_{\ell=1}^3 \chi_{ijkl}^{(3)}(\vec{r}) E_\ell^{\text{DC}}(\vec{r}) \quad (2.80)$$

Wird von einer isotropen, ortsunabhängigen Suszeptibilität dritter Ordnung ausgegangen, ergibt sich vereinfacht zudem

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\vec{r}) = \chi^{(3)} \sum_{\ell=1}^3 E_\ell^{\text{DC}}(\vec{r}) \quad . \quad (2.81)$$

Anwenden von Gleichung (2.80) auf Gleichung (2.79) liefert mit

$$P_i^{(2)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\vec{r}) E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t) \quad (2.82)$$

den aus Abschnitt 2.4.1 Formel (2.53) bekannten Ausdruck für die Polarisierung zweiter Ordnung. Somit können nichtlineare Effekte zweiter Ordnung beobachtet werden, zu denen auch die Frequenzverdopplung gehört.

3 Vergleich zwischen plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen

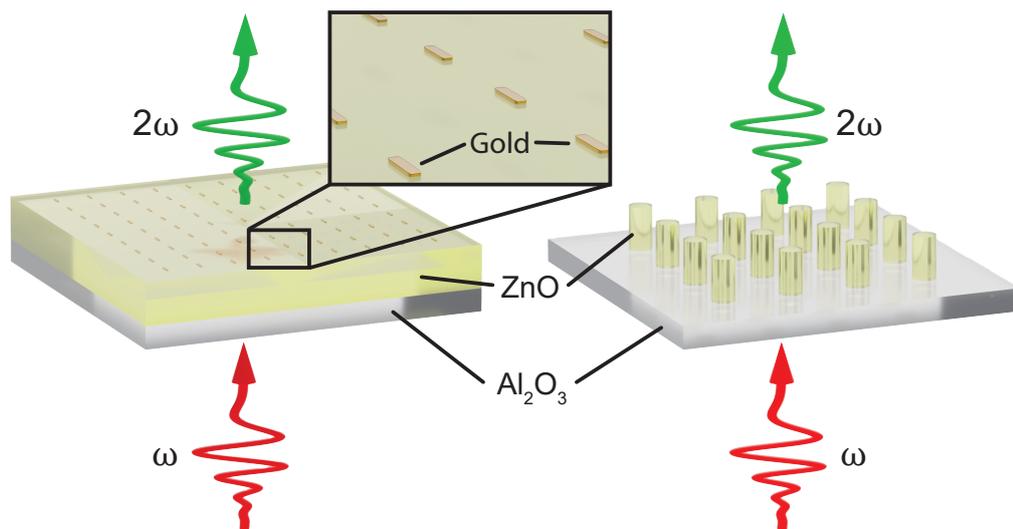


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der plasmonischen Nanoantennen aus Gold auf einer ZnO-Dünnschicht (links) und der dielektrischen Nanoantennen aus ZnO auf Saphir Al₂O₃ (rechts) zur Erzeugung der zweiten Harmonischen.

Dieses Kapitel bemüht sich um einen direkten Vergleich zwischen der Anwendung von plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen für nichtlineare optische Effekte am Beispiel der Erzeugung der zweiten Harmonischen im nichtlinearen Material ZnO (siehe Abbildung 3.1).

In jüngster Zeit hat die effiziente Erzeugung von nichtlinearem Licht auf einer Subwellenlängenskala unter Verwendung von Nanoantennen aufgrund ihres ultradünnen, kompakten Profils und ihrer fortschrittlichen Funktionalitäten, die für die moderne integrierte Photonik relevant sind, große Aufmerksamkeit erregt [11–13]. Im Gegensatz zum Volumenmaterial leiden solche Nanoantennen nicht unter Problemen der Phasenanpassung und können ihre resonante Natur zur Verstärkung nichtlinearer Effekte nutzen [14]. Ursprünglich wurden plasmonische Nanoantennen, die Oberflächenplasmonenresonanzen ausnutzen [19], ausgiebig zur Verbesserung der Erzeugung von Hochharmonischen genutzt [20, 21]. Sie besitzen jedoch typischerweise nur eine relativ geringe nicht-

lineare Oberflächenssuszeptibilität, sowie hohe Absorptionsverluste durch die ohmsche Dissipation in Metallen, sodass sie niedrige Zerstörungsschwellen haben. Als Alternative sind in letzter Zeit dielektrische Nanoantennen aufgetaucht, die viele Möglichkeiten bieten, die Licht-Materie-Wechselwirkung durch maßgeschneiderte, optisch induzierte Mie-Resonanzen innerhalb von Nanopartikeln aus Materialien mit hohem Brechungsindex deutlich zu erhöhen.

Für das nichtlinear aktive Medium ZnO zeigten plasmonische Antennen bereits vielfältige Verbesserungsmöglichkeiten zum simplen Antennendesign mit einer für die fundamentale Frequenz ω resonanten Dipolantenne. So konnte die Effizienz der SHG durch eine weitere Antenne gesteigert werden, die eine Resonanz bei 2ω aufweist und sich im geringen Abstand zu der fundamentalen Antenne befindet, sodass eine effiziente Reemission der zweiten Harmonischen ermöglicht wird [114]. Aufbauend auf diesem Design konnte die Effizienz noch weiter gesteigert werden, indem der Abstand zwischen den Nanoantennen senkrecht zur Schwingungsrichtung des Plasmons so gewählt wurde, dass deren Gitterresonanz sich mit der Resonanz einer einzelnen fundamentalen Antenne überlagert [115]. Um den Nahfeld-Charakter der plasmonischen Resonanzen weiter zu berücksichtigen, erwies sich zudem das Einbetten solcher Antennen in die ZnO-Dünnschicht als erfolgreich [116].

In dielektrischen Nanoantennen aus ZnO konnte bereits grundlegend die Verstärkung von SHG und THG aufgrund von Mie-Resonanzen nachgewiesen werden [23]. Dieses Kapitel soll deshalb ebenso dazu dienen, ein besseres Verständnis für diese Verstärkung zu erhalten und mögliche Optimierungsmöglichkeiten sowohl für die dielektrischen als auch die plasmonischen Nanoantennen zu finden.

3.1 Herstellung

Zunächst soll die Herstellung der plasmonischen und dielektrischen Antennen behandelt werden. Für plasmonische Antennen konnte bereits gezeigt werden, dass bei der Verwendung eines ZnO-Volumenkristalls als Substrat eine Abschwächung des SHG-Signals aufgrund der resonanten Absorption und Streuung der Antennen beobachtet wird [114]. Die Verwendung einer dünnen ZnO-Schicht zeigt hingegen eine Verstärkung, da hier die Beiträge des Volumenkristalls auf das SHG-Signal aufgrund des kleineren, optisch aktiven Volumens gering ausfallen und die starken Nahfeld-Effekte der plasmonischen Resonanz in der Nähe der Antennen ausschlaggebend für den SHG-Prozess sind.

Die dielektrischen Antennen profitieren von einem Brechungsindexkontrast zwischen dem Antennen- und Umgebungsmaterial (siehe relativer Brechungsindex m in Abschnitt 2.2.1), sodass auch hier eine Dünnschicht aus ZnO auf einem Substrat mit niedrigerem Brechungsindex als ZnO ($n < n_{\text{ZnO}} \approx 1,9$) verwendet werden sollte. Damit wird gewährleistet, dass dielektrische Moden im Resonator aus ZnO gehalten werden und sich nicht

verstärkt in das umgebende Material ausdehnen.

Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit eine Dünnschicht aus ZnO als Ausgangspunkt für die Herstellung der plasmonischen und dielektrischen Antennen verwendet. Als Substratmaterial für die Dünnschicht dienen beidseitig polierte, c -achsenorientierte Saphir-Wafer mit einem ungefähren Brechungsindex von $1,75 < n_{\text{ZnO}}$. Die große Bandlücke von Saphir (≈ 10 eV) verhindert die Absorption des anregenden Laserlichtes oder der zweiten Harmonischen in den Proben. Zusätzlich minimieren die polierten Oberflächen die Streuung von Licht, sodass optische Messungen in Transmissionsgeometrie erbracht werden können. Aufgrund der c -Achsenorientierung des Saphirs wächst das ZnO ebenfalls c -achsenorientiert auf. Dies hat zur Folge, dass bei senkrechtem Einfall auf die Probenoberfläche keine elektrische Feldkomponente parallel zur c -Achse vorliegt und somit theoretisch keine SHG in Transmissionsgeometrie gemessen werden kann (siehe Formel (2.66) in Abschnitt 2.4.1). Dies ermöglicht den alleinigen Effekt der Antennen auf den SHG-Prozess zu untersuchen und die beiden Methoden zur effizienten nichtlinearen Optik miteinander zu vergleichen.

3.1.1 Herstellung der Dünnschicht aus Zinkoxid

Der direkten Vergleichbarkeit wegen wird für beide Arten von Nanoantennen die gleiche Dünnschicht aus ZnO als Ausgangspunkt verwendet, an die zwei Bedingungen gegeben sind. Zum einen muss die Dünnschicht dick genug sein, damit die daraus hergestellten, dielektrischen Nanoantennen Mie-Moden halten können. Zum anderen darf die Oberflächenrauheit der Dünnschicht einen kritischen Wert nicht überschreiten, damit die Herstellung der plasmonischen Nanoantennen auf dieser Dünnschicht ungehindert möglich ist. Im Allgemeinen nimmt die Rauheit jedoch mit steigender Schichtdicke während des Schichtwachstums zu, sodass hier eine Herausforderung in der Herstellung der Nanoantennen vorliegt.

Für die in dieser Arbeit behandelten Anwendungen liefert die gepulste Laserdeposition (engl.: *Pulsed Laser Deposition*, Abk.: **PLD**) zufriedenstellende ZnO-Schichten auf $10 \times 10 \times 0,5$ mm³ großen, beidseitig polierten (0001) Saphirsubstraten. Das Wachstum wurde unter Hilfestellung der Abteilung Kombinatorische Epitaxie der Universität Leipzig erzielt. Eine schematische Skizze der verwendeten Anlage ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei der gepulsten Laserdeposition handelt es sich um ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung in einer Vakuumkammer, bei der das abzuscheidende Quellmaterial durch einen hochenergetischen Laserstrahl schlagartig sublimiert und in ein Plasma umgewandelt wird. Hier ist das Quellmaterial ZnO, welches zunächst in Pulverform vorliegt und zu keramischen Tabletten gepresst und anschließend gesintert wird, um als Target für den Laserstrahl zu dienen. Um die nötige Temperatur für die Sublimierung und das Erzeugen des Plasmas zu erreichen, wird ein Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm, einer Pulsenergie von 650 mJ und einer Pulsdauer von 25 ns

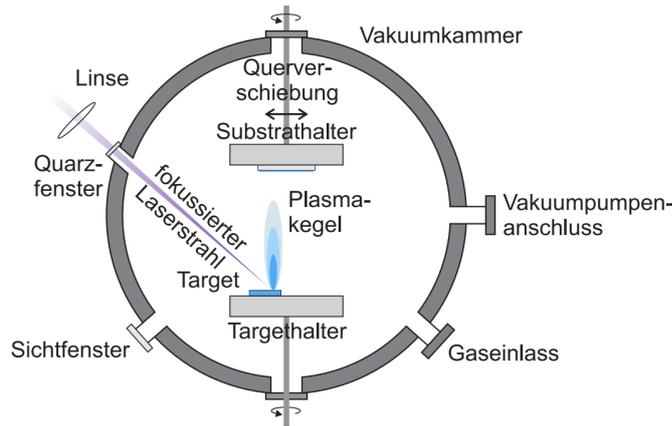


Abbildung 3.2: Schematische Skizze einer Anlage für die gepulste Laserdeposition. Ein fokussierter Laserstrahl erzeugt aus dem abzuschneidenden Quellmaterial einen Plasmakegel, der auf ein Substrat gerichtet ist und damit eine Gasphasenabscheidung ermöglicht. [117]

mit Hilfe einer Linse auf das Target fokussiert. Das verdampfte Material bildet eine auf das Substrat gerichtete Wolke, die Plasmakegel genannt wird, sodass das Material auf der Substratoberfläche kondensieren kann und ein Kristallwachstum ermöglicht wird. Der Targethalter wird dabei für eine gleichmäßige Abnutzung des Targets bewegt. Die Qualität der gewachsenen Schicht kann über verschiedene Parameter angepasst werden. So kann die Substrattemperatur über einen rotierenden, beheizten Substrathalter geregelt werden. Es wird eine Heizleistung von 650 W während des gesamten Prozesses verwendet, die zu einer ungefähren Proben­temperatur von 750 °C führt. Hier ist jedoch zu beachten, dass diese Temperatur mittels eines Thermoelements gemessen wird, welches sich im Substrathalter befindet, sodass ein Offset zur tatsächlichen Temperatur des Saphirsubstrats angenommen werden muss. Um sicherzustellen, dass das Substrat die Endtemperatur erreicht, wird das Substrat für eine Stunde geheizt, bevor mit dem Wachstum begonnen wird. Während des Wachstums sorgt die hohe Temperatur dafür, dass die Adatome, die von der Saphiroberfläche adsorbiert werden, die thermische Energie in kinetische Energie umwandeln und verstärkt auf der Saphiroberfläche diffundieren, um passende Gitterplätze einzunehmen und eine gute Kristallqualität zu gewährleisten. Ein weiterer Parameter ist die Wiederhol­frequenz des Lasers, die von 1 Hz bis 50 Hz eingestellt werden kann. Bei den für diese Arbeit hergestellten Schichten wird zunächst eine dünne Pufferschicht mit einer geringen Wiederhol­frequenz von 1 Hz für 300 Laserpulse abgeschieden. Die Pulse im größeren, zeitlichen Abstand erlauben den Adatomen ausreichend auf der Oberfläche zu diffundieren, um passende Gitterplätze einzunehmen, und eine anfängliche, geschlossene ZnO-Schicht zu bilden. Verspannungen in dieser Pufferschicht, die aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von ZnO und Saphir auftreten, können damit auswachsen, sodass ein weiterführendes Wachstum hoher

Kristallinität ermöglicht wird. Dieses Wachstum wird anschließend mit einer Wiederhol­frequenz von 20 Hz für 80000 Pulse betrieben. Der Druck in der Kammer ist ebenso für das Wachstum entscheidend und kann über einen Gaseinlass zwischen 3×10^{-4} mbar und 0,1 mbar reguliert werden, während die Kammer mit einer Vakuumpumpe weiter evakuiert wird. Da ein oxidisches Material abgeschieden wird, wird für diesen Gaseinlass Sauerstoff verwendet. Der Kammerdruck wird auf den geringsten Wert von 3×10^{-4} mbar geregelt. Durch die geringe Teilchenanzahl in der Kammer ist die mittlere freie Weglänge der in dem Plasmakegel befindlichen Atome sehr groß. Die Adatome besitzen deshalb die größtmögliche kinetische Energie, wenn sie auf das Substrat treffen, was wieder die Diffusion auf der Oberfläche begünstigt. Außerdem ist der Plasmakegel aufgrund der fehlenden Streuung von Teilchen stark gerichtet. Dies muss über die Querverschiebung des Substrathalters berücksichtigt werden, indem das Saphirsubstrat direkt über das Target geschoben wird. Um eine homogene Schicht zu erzielen, wird der Substrathalter mit 60 Umdrehungen pro Minute gedreht. Die Tabelle 3.1 fasst die gewählten Her­stellung­parameter noch mal zusammen.

	Heizen	Pufferschicht	Kristalline Schicht
Wiederhol­frequenz [Hz]	—	1	20
Dauer	1 Stunde	300 Pulse	80000 Pulse
Substratrotation [min^{-1}]	10	60	60
Kammerdruck [mbar]	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}
Heizleistung [W]	650	650	650

Tabelle 3.1: Parameter des PLD-Prozesses zur Herstellung der Dünnschicht aus Zinkoxid.

Die c-achsenorientierte Wachstumsrichtung der so erzielten ZnO-Dünnschicht kann mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden (siehe Anhang A2). Die Schichtdicke wird mittels Ellipsometrie auf 1100 nm bestimmt und mit profilometrischen Messungen verifiziert.

3.1.2 Herstellung der plasmonischen Antennen

Um die gewollte Manipulation von Licht im Nanometerbereich zu ermöglichen, bedarf es Herstellungsverfahren für Subwellenlängenstrukturen. Eine häufig verwendete Technologie ist dabei die Elektronenstrahl­lithografie, bei der ein auf wenige Nanometer fokussierter Elektronenstrahl einen elektronensensitiven Lack ab­rastert und somit das gewünschte Muster in die Oberfläche schreibt. Hierfür muss zunächst die Probe mit dem Lack beschichtet werden. Eine schematische Skizze aller Herstellungsschritte ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

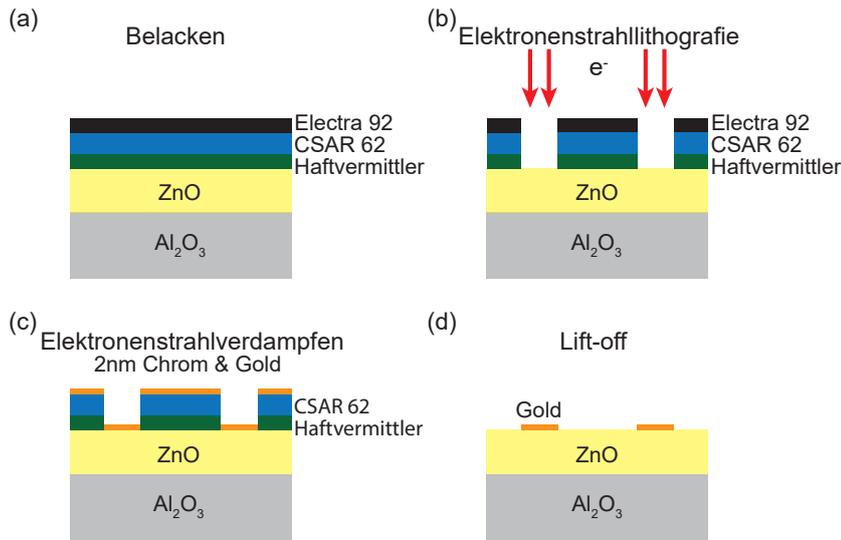


Abbildung 3.3: Schematische Skizze der Schritte bei der Herstellung der plasmonischen Nanoantennen aus Gold auf Zinkoxid. (a) Belacken einer Zinkoxid-Schicht mit elektronensensitivem Positivlack. (b) Belichten des Lacks mittels Elektronenstrahlolithografie und anschließendes Entwickeln. (c) Aufdampfen einer Goldschicht mittels Elektronenstrahlverdampfen. (d) Lift-off-Verfahren, bei dem der verbleibende Lack und das darauf befindliche, überschüssige Gold entfernt werden.

Belacken

Für die Herstellung der plasmonischen Antennen auf der ZnO -Schicht wird ein mehrschrittiges Beschichtungsverfahren mittels Rotations- bzw. Schleuderbeschichtung benötigt. Zuallererst wird ein Haftvermittler in Form einer Diphenylsilandiol-Lösung (AR 300-80 (neu), Firma Allresist) bei einer Drehzahl von 4000 min^{-1} für eine Dauer von 40 s auf die ZnO -Dünnschicht aufgebracht und bei einer Temperatur von 90°C für 2 min auf einer Heizplatte getempert. Durch das Tempern reagiert die siliziumorganische Lösung mit der hydrophilen Substratoberfläche unter Ausbildung sehr stabiler Si-O Bindungen, sodass eine hydrophobe Oberfläche mit verbesserter Benetzbarkeit entsteht und die Haftfestigkeit des folgenden elektronensensitiven Lacks verbessert. Überschüssiger Haftvermittler wird anschließend durch Spülen mit Aceton und Isopropanol entfernt, während eine kovalent mit der Oberfläche verknüpfte, monomolekulare Schicht verbleibt [118]. Im nächsten Schritt wird der elektronensensitive Positivlack CSAR 62 (AR-P 6200, Firma Allresist) bestehend aus in Anisol gelöstem Poly(α -methylstyren-co- α -chloracrylsäuremethylester) mit 4000 min^{-1} für 60 s aufgebracht und für 60 s bei 150°C getempert, um das Lösemittel Anisol zu entfernen. Um ein zu schnelles Abkühlen der Probe zu verhindern, was zur Bildung von Verspannungen und Brüchen im Lack führen kann, wird die Probe auf einer zweiten Heizplatte bei einer niedrigeren Temperatur von 90°C für 60 s getempert. Da es sich bei den zu lithografierenden Proben um Materialien

mit schlechter, elektrischer Leitfähigkeit handelt, muss im finalen Beschichtungsschritt eine Schicht des leitfähigen Schutzlackes Electra 92 (AR-PC 5090, Firma Allresist) auf der Probe aufgebracht werden, um eine Aufladung der Probe während des Lithografieprozesses zu vermeiden. Das in Wasser und Isopropanol gelöste Polyanilin-Derivat wird dabei bei 6500 min^{-1} für 60 s auf den elektronensensitiven Lack geschleudert und bei 90°C für 2 min getempert.

Elektronenstrahlithografie & Entwickeln

Der nächste Schritt in der Fabrikation ist die Elektronenstrahlithografie, bei der die Bestrahlung des verwendeten Positivlacks mit Elektronen zum Aufbrechen der Polymerketten im Lack führt, sodass die Bruchstücke mit Hilfe eines Entwicklers herausgelöst werden können. Hier bedarf es einer ausreichenden Anzahl von Elektronen pro Fläche, damit die Polymerketten im bestrahlten Gebiet vollständig gespalten werden. Ist diese Elektronendosis zu groß, wird der Lack überbelichtet, was zu einer Aufweitung der geschriebenen Strukturen aufgrund von Streuung der Elektronen im Lack und Rückstreuung aus den darunterliegenden Schichten führt. Dieser sogenannte Proximity-Effekt wird hier zusätzlich durch die leitfähige Schutzschicht verstärkt, da Elektronen bereits in dieser Schicht streuen können bevor die elektronensensitive Schicht erreicht wird. Aus diesem Grund werden Dosiswerte von $165 \mu\text{C cm}^{-2}$ bis $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ verwendet, um den optimalen Wert für die Herstellung der plasmonischen Antennen zu finden. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen beträgt dabei 25 kV und die kleinstmögliche Apertur des verwendeten Systems (Raith Pioneer I) von $7,5 \mu\text{m}$ wird eingestellt, um die höchste Auflösung zu erzielen. Zum Entwickeln der so geschriebenen Struktur wird zunächst die leitfähige Schutzschicht mittels eines Bades in deionisiertem Wasser (DI-Wasser) für 10 s entfernt. Die gebrochenen Polymerketten des Positivlacks werden in einem Bad aus Amylacetat (Entwickler AR600-546, Firma Allresist) für 90 s gelöst. Zum Stoppen dieses Entwicklungsprozesses folgt ein Bad in einem Lösemittelgemisch (Stopper AR600-60, Firma Allresist) und ein Bad in deionisiertem Wasser für jeweils 30 s.

Elektronenstrahlverdampfen

Im nächsten Schritt wird eine Goldschicht mittels Elektronenstrahlverdampfen auf die strukturierte Probe aufgetragen. Beim Elektronenstrahlverdampfen wird ein Elektronenstrahl verwendet, um das aufzudampfende Material im Vakuum zu verdampfen. Der Druck in der Vakuumkammer beläuft sich dabei auf ca. $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, sodass die Atome eine große, freie Weglänge besitzen. Dies hat zwei positive Auswirkungen auf die Herstellung der plasmonischen Antennen. Zum einen reduziert es die Verunreinigungen des aufgedampften Goldes durch Fremdatome in der Vakuumkammer, sodass die elektrischen Eigenschaften, die das Gold ideal für plasmonische Anwendungen machen, erhalten

bleiben. Zum anderen treffen die Goldatome aufgrund der minimierten Streuung senkrecht auf die Probenoberfläche auf, sodass keine Anwachsungen auf den Seitenwänden des Lackes zustande kommen und damit ein erfolgreiches Lift-off-Verfahren ermöglicht wird. Zunächst wird eine 2 nm dicke Chrom-Schicht aufgedampft, die die Haftfestigkeit der darauf folgenden Goldschicht auf dem ZnO verbessert. Diese ist so dünn gewählt, damit sie in der weiteren theoretischen und experimentellen Auswertung vernachlässigt werden kann. Sowohl das Chrom als auch das Gold werden mit einer Wachstumsrate von 1 \AA s^{-1} aufgedampft, die mittels Schwingquarz in situ geregelt wird.

Lift-off-Verfahren

Abschließend folgt der Lift-off-Prozess, bei dem der verbliebene, unbelichtete Lack entfernt wird. Dabei wird auch das überschüssige Gold auf dem Lack entfernt, sodass nur das Gold auf dem ZnO verbleibt und das mit der Elektronenstrahlolithografie geschriebene Muster annimmt. Hierfür wird ein auf 80°C erwärmtes Bad einer Lösung mit Dimethylglycin (AR 300-76, Firma Allresist) für 5 min verwendet. Ein weiteres Bad aus deionisiertem Wasser dient dazu, die Probe von jeglichen Lösungsresten zu befreien. Dieses wird dabei auch auf 80°C erwärmt, um die Oberflächenspannungen des Wassers zu reduzieren und ein Beschädigen der Nanoantennen aus Gold zu verhindern.

Ergebnis der Herstellung

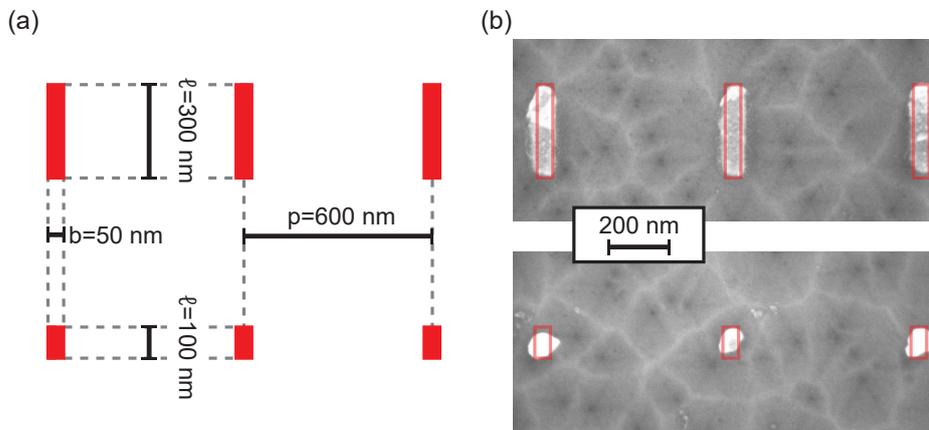


Abbildung 3.4: Ergebnis der Herstellung der plasmonischen Nanoantennen aus Gold auf Zinkoxid. (a) Ausschnitte der verwendeten Lithografiemaske der Antennenfelder mit Antennenlänge $\ell = 300 \text{ nm}$ (oben) und $\ell = 100 \text{ nm}$ (unten). (b) REM-Aufnahmen zweier Antennenfelder mit Antennenlängen von $\ell = 300 \text{ nm}$ (oben) und $\ell = 100 \text{ nm}$ (unten). Darübergelegt sind die von der verwendeten Lithografiemaske vorgegebenen Strukturen.

Mit dem hier erläuterten Verfahren werden $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große Felder hergestellt, in denen sich periodisch angeordnete, plasmonische Dipolantennen aus Gold einer be-

stimmten Antennenlänge ℓ befinden (siehe Lithografiemasken in Abbildung 3.4 (a)). Die Antennenlänge wird von Antennenfeld zu Antennenfeld von 100 nm bis 300 nm in Schritten von 10 nm variiert, während die Breite $b=50$ nm und die Periodizität in beide Richtungen der Probenoberfläche $p=600$ nm konstant gehalten werden. Die Dicke der aufgedampften Goldschicht beträgt 20 nm, sodass dies der Höhe der Antennen entspricht. Abbildung 3.4 (b) zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (Abk.: REM-Aufnahmen) zweier erfolgreich hergestellter Antennenfelder mit der maximalen Antennenlänge $\ell=300$ nm (oben) und der minimalen Antennenlänge $\ell=100$ nm (unten). Die verwendete Flächendosis bei der Elektronenstrahlolithografie beträgt dabei $210 \mu\text{C cm}^{-2}$. Aufgrund des Proximity-Effekts fallen die Antennen, die mit geringen Dosiswerten hergestellt werden, zu klein aus, sodass ihre Haftung nachlässt und speziell Antennen von kleiner Länge teilweise bzw. gänzlich in den Feldern fehlen. Die große, optimale Flächendosis führt aufgrund des Proximity-Effekts jedoch auch zu einer Verbreiterung der Antennen, wie durch die darübergelegten Lithografiemasken in den REM-Aufnahmen zu sehen ist. Eine genaue Analyse aller mit $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ geschriebenen Felder zeigt, dass mit einer mittleren Abweichung von $+(23\pm 8)$ nm der Breite zu rechnen ist. Für die Länge hingegen ergibt sich eine mittlere Abweichung von $-(23\pm 7)$ nm.

3.1.3 Herstellung der dielektrischen Antennen

Die Herstellung der dielektrischen Antennen aus ZnO benötigt einen Strukturübertrag in die gewachsene ZnO-Dünnschicht und somit ein Abtragen des gewünschten Materials im Gegensatz zu den plasmonischen Antennen aus Gold, bei denen Material auf das ZnO aufgedampft wird. Dies resultiert in einem modifizierten Herstellungsverfahren, welches in Abbildung 3.5 schematisch skizziert ist. Das Abtragen des ZnO geschieht mittels reaktivem Ionenätzen (engl.: *Reactive Ion Etching*, Abk.: **RIE**), welches für einen erfolgreichen Strukturübertrag eine ätzresistente Maske voraussetzt. Diese Ätzmaske wird für die dielektrischen Nanoantennen aus ZnO mit einer Hartmaske aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) realisiert.

Hartmaske & Belacken

Im ersten Herstellungsschritt wird das Si_3N_4 in einer Anlage (Oxford Instruments PlasmaLab 80Plus) zur plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (engl.: *Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*, Abk.: **PECVD**) abgeschieden. Dabei wird die evakuierte Prozesskammer zunächst für 1 min mit Stickstoff gespült und anschließend erneut für 5 min evakuiert, um jegliches unerwünschte Restgas und Partikel aus der Umgebungsluft zu entfernen. Der Substrathalter wird während des gesamten Prozesses auf eine Temperatur von 300°C geheizt. Daraufhin werden ein Gasgemisch aus Silan und Argon (2% SiH_4 /98% Ar) mit einer Flussrate von 400 sccm und Ammoniak (NH_3)

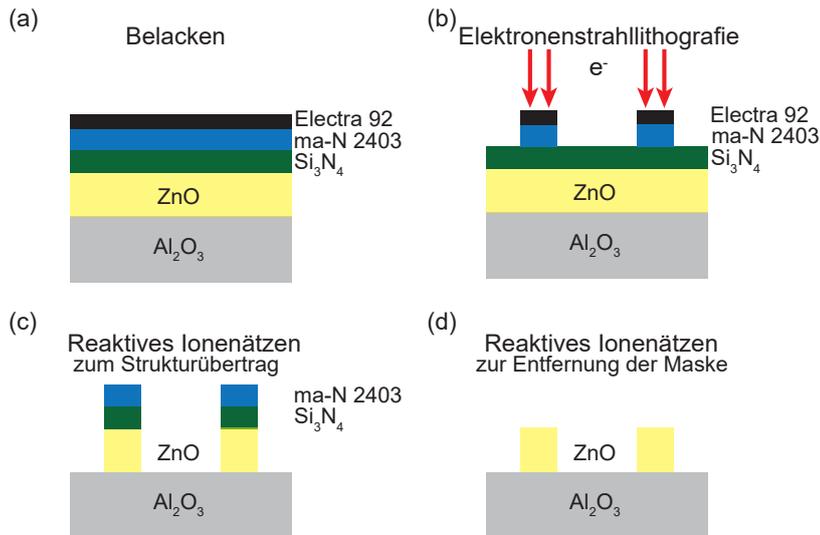


Abbildung 3.5: Schematische Skizze der Schritte bei der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus Zinkoxid auf Saphir. (a) Belacken einer Si_3N_4 -Hartmaske mit elektronensensitivem Negativlack. (b) Belichten des Lacks mittels Elektronenstrahlolithografie und anschließendes Entwickeln. (c) Anisotropes, reaktives Ionenätzen der Si_3N_4 -Hartmaske und der ZnO -Schicht. (d) Reaktives Ionenätzen zur Entfernung der Ätzmaske.

mit einer Flussrate von 20 sccm in die Kammer geleitet. Die Kammer wird auf einen Druck von 1000 mtorr geregelt, sodass die eingeleiteten Gase mit Hilfe einer RF-Quelle mit einer Frequenz von 13,56 MHz und einer Leistung von 20 W durch Gasentladung und Elektronenstoßionisation in verschiedene Ionen und Radikale innerhalb eines Plasmas zerlegt werden. Die in den Gasen enthaltenen Silizium- und Stickstoffatome führen zum Wachstum der Si_3N_4 -Schicht auf der ZnO -Schicht mit einer Wachstumsrate von 16 nm min^{-1} . Die so erhaltene Schichtdicke wird mittels ellipsometrischer Messung auf 110 nm bestimmt. Vorbereitend für die Elektronenstrahlolithografie wird ein elektronensensitiver Negativlack (ma-N 2403, Firma micro resist technology) mit einer Drehzahl von 3000 min^{-1} für eine Dauer von 30 s aufgetragen und bei einer Temperatur von 90°C für 60 s getempert. Daraufhin folgt wieder eine leitfähige Schutzschicht, da es sich auch bei der Si_3N_4 -Schicht um einen Isolator handelt und Aufladungen der Probe vermieden werden sollen. Es werden hierfür die gleichen Parameter wie zuvor bei der Herstellung der plasmonischen Antennen verwendet.

Elektronenstrahlolithografie & Entwickeln

Bei der Elektronenstrahlolithografie wird wieder eine Beschleunigungsspannung von 25 kV und eine Apertur von $7,5 \mu\text{m}$ verwendet. Dosiswerte von $125 \mu\text{C cm}^{-2}$ bis $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ werden erprobt. Da es sich in diesem Fall um einen Negativlack handelt, verbleiben die belichteten Stellen nach dem Entwickeln auf der Probe. Die leitfähige Schutzschicht wird

hierbei wieder durch ein Bad in DI-Wasser entfernt, bevor ein wässrig-alkalischer Tetramethylammoniumhydroxid basierter Entwickler (ma-D 525, Firma micro resist technology) für 3 min verwendet wird, um den nicht belichteten Lack zu lösen. Gestoppt wird das Entwickeln in einem Bad aus DI-Wasser.

Strukturübertrag mittels RIE

Zum Strukturübertrag des in den Lack geschriebenen Musters wird ein System zum reaktiven Ionenätzen (Oxford Instruments PlasmaLab System 100) verwendet. In diesem System kann ein Plasma durch Gasentladung und Elektronenstoßionisation zwischen einem mit hochfrequenter Wechselspannung betriebenen Plattenkondensator (kapazitives Plasma) oder mit Hilfe einer mit hochfrequenter Spannung betriebenen Spule (induktiv gekoppelten Plasmas, engl.: *Inductively Coupled Plasma-RIE*, Abk.: *ICP-RIE*) erzeugt werden. Auf einer der zwei Elektroden, die den Plattenkondensator bilden, wird ein Wafer als Probenhalter positioniert. Diese Elektrode wird mit der hochfrequenten Wechselspannung betrieben (13,56 MHz), während die Gegenüberliegende geerdet ist, sodass die freien Elektronen zwar abwechselnd zu beiden Elektroden hin beschleunigt werden, aber nur den Probenhalter negativ aufladen. Die schweren, positiv geladenen Ionen des Plasmas, die zuvor nur marginal vom Wechselfeld beeinflusst wurden, werden nun aufgrund des negativen Potentials, Bias-Spannung genannt, in Richtung des Probenhalters beschleunigt. Dies ermöglicht ein stark gerichtetes (anisotropes), physikalisches Ätzen des Probenmaterials. Die Ionen oder Radikale können zusätzlich chemisch mit dem abgetragenen Material reagieren. Zur Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus ZnO besteht der verwendete Probenhalter für jeden Prozess in der ICP-RIE aus dem Material Silizium. Zum Ätzen der Si_3N_4 -Hartmaske werden Sauerstoff (O_2) mit einer Flussrate von 1 sccm und Fluoroform (CHF_3) mit einer Flussrate von 16 sccm in die Prozesskammer geleitet, die auf einen Kammerdruck von 7,5 mtorr während des Ätzprozesses geregelt wird. Die Leistung des an den Elektroden anliegenden Wechselfeldes beträgt 13 W. Um ein Aufheizen der Probe aufgrund des Beschusses mit Ionen zu verhindern, wird die Helium-Rückseitenkühlung verwendet, bei der Helium auf Raumtemperatur mit einer Flussrate von 5 sccm den Druck unterhalb des Probenhalters erhöht und somit den Wärmeaustausch verbessert. Um ein Freilegen der darunterliegenden ZnO-Dünnschicht zu gewährleisten, werden mit diesem Prozess 10 nm mehr geätzt als notwendig sind. Um eine möglichst stabile Maske für den folgenden ZnO-Ätzprozess zu behalten, wird der darüber liegende Lack zunächst noch nicht entfernt. Zum Strukturübertrag der so erzielten Ätzmaske in die ZnO-Dünnschicht werden Wasserstoff (H_2 , 4,4 sccm), Argon (Ar, 0,7 sccm) und Methan (CH_4 , 14,5 sccm) in die Kammer geleitet, die auf einen Druck von 10 mtorr geregelt wird. Das Plasma wird hier mittels Spule bei einer Leistung von 250 W induktiv gekoppelt gezündet, während die Elektroden mit einer Leistung von 25 W betrieben werden. Dadurch kann mehr Plasma erzeugt und die Ätzrate gesteigert werden,

ohne dass es Auswirkungen auf die Anisotropie des Prozesses hat. Auch hier wird die Helium-Rückseitenkühlung mit einem Heliumfluss von 5,1 sccm angewendet. Da es sich bei diesem Ätzen von ZnO um einen inhärent schmutzigen Prozess handelt, der die Kammer mit fortlaufender Dauer verschmutzt und die Ätzbedingungen so weit verschlechtern kann, dass kein ZnO mehr geätzt werden kann, wird die Kammer mitsamt Probenhalter nach dem Ätzen von 100 nm ZnO einem kurzen Reinigungsplasma unterzogen. Hierbei werden im ersten Schritt Sauerstoff (40 sccm) und Tetrafluormethan (CF_4 , 20 sccm) in die Kammer (20 mtorr) geleitet und für 5 min ein Plasma gezündet (RF-Leistung 100 W, ICP-Leistung 250 W). Anschließend folgt ein reines Sauerstoffplasma bei gleichen Bedingungen für 2,5 min. Das Ätzen von ZnO und der Reinigungsschritt werden abwechselnd so oft wiederholt, dass wie zuvor bei der Si_3N_4 -Dünnschicht auch hier 50 nm mehr Material geätzt werden, um das darunterliegende Saphirsubstrat vollständig freizulegen.

Entfernen der Ätzmaske

Um die freistehenden Nanoantennen aus ZnO zu erhalten, wird im nächsten Schritt die Ätzmaske entfernt. Hierfür werden zunächst die von den vorherigen Ätzprozessen verbliebenen Lackreste mittels eines Sauerstoffplasmas für 15 min in der ICP-RIE verascht. Dazu wird Sauerstoff (50 sccm) in die Prozesskammer (50 mtorr) geleitet und das Plasma mit einer ICP-Leistung von 200 W und einer RF-Leistung von 6 W erzeugt. Abschließend wird die verbliebene Hartmaske mit dem bereits erklärten Si_3N_4 -Ätzprozess entfernt.

Ergebnis der Herstellung

Mit diesen Methoden werden wieder $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große Felder hergestellt, in denen sich zylindrische, dielektrische Nanoantennen aus Zinkoxid in einem periodischen Gitter befinden. Der Radius der Antennen R wird dabei von Antennenfeld zu Antennenfeld in 25 nm-Schritten von 100 nm bis 500 nm variiert. Die Periodizität wird so gewählt, dass der Abstand der Antennen $p=1000$ nm in beide Richtungen der Probenoberfläche beträgt (siehe Lithografiemaske in Abbildung 3.6 (a)). Die Höhe der Antennen ist durch die Schichtdicke des Zinkoxids begrenzt, sodass die Antennen maximal eine Höhe von ungefähr 1100 nm aufweisen. Diese wird für alle Variationen des Radius aufgrund der ausreichend stabilen Hartmaske aus Si_3N_4 erreicht, wie an Abbildung 3.6 (b) zu sehen ist. Statt senkrechter Ätzflanken von 90° besitzen die Zylinder um 5° nach außen gerichtete Seitenwände, die die exakte Analyse der realen Radien erschweren. Dies ist wahrscheinlich auf den ZnO-Ätzprozess in der ICP-RIE zurückzuführen, bei dem die Verschmutzung der Kammer zu einer Reduktion der Bias-Spannung und damit Anisotropie führt. Die maximal verwendete Flächendosis von $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ zeigt sich hier als erfolgreich, da für geringe Dosiswerte Antennen mit kleinem Radius den folgenden Herstellungsschritten nicht standhalten.

Um Antennen geringerer Höhe herzustellen, wird die ZnO-Dünnschicht zunächst auf die

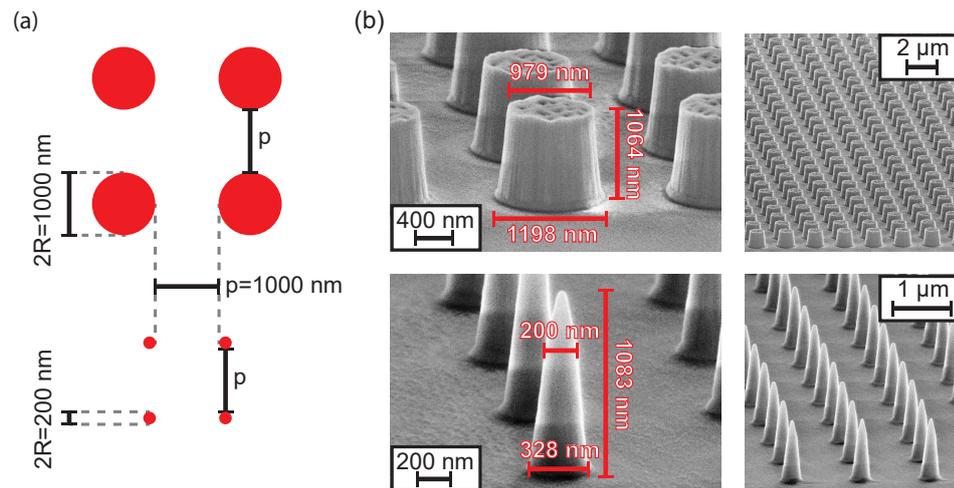


Abbildung 3.6: Ergebnis der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus Zinkoxid. (a) Ausschnitte der verwendeten Lithografiemaske der Antennenfelder mit Antennenradius $R=500\text{ nm}$ (oben) und $R=100\text{ nm}$ (unten). (b) REM-Aufnahmen zweier Antennenfelder mit Antennenradien von $R=500\text{ nm}$ (oben) und $R=100\text{ nm}$ (unten) für zwei unterschiedliche Vergrößerungen.

gewünschte Dicke geätzt, bevor mit dem hier beschriebenen Verfahren begonnen wird. Anfängliches Ätzen von 300 nm ZnO ermöglicht somit die Herstellung einer weiteren Probe mit Feldern einer Antennenhöhe von 800 nm .

3.2 Simulationen

Zur theoretischen Betrachtung der in diesem Kapitel behandelten Strukturen in Form von dielektrischen Nanoantennen aus Zinkoxid auf Saphir und plasmonischen Nanoantennen aus Gold auf Zinkoxid werden Simulationen basierend auf der Finite-Integral-Methode im Zeitbereich mittels der kommerziellen Software CST Studio Suite durchgeführt [119]. Dabei wird der Simulationsraum in ein dreidimensionales, tetrahedrales Netz aus einzelnen, kleinen Gitterzellen mit den entsprechenden optischen Konstanten unterteilt, in denen das elektromagnetische Feld mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen diskret berechnet wird. Als Quelle elektromagnetischer Strahlung dienen hier linear polarisierte, ebene Wellen, die durch die Simulationsraumgrenzen in den Simulationsraum eintreten. Für beide Antennenarten wird die Umgebung durch Vakuum bzw. näherungsweise Luft mit $\varepsilon=1$ beschrieben. Zudem werden offene Randbedingungen in alle Raumrichtungen verwendet, die die berührende Geometrie, also das Substrat und die Umgebung, praktisch bis ins Unendliche erweitert, indem sie eine perfekt angepasste Schichtgrenze (engl.: *Perfectly Matched Layer*, Abk.: **PML**) verwenden. Elektromagnetische Wellen können diese Grenze mit minimalen Reflexionen passieren, sodass nur der Effekt einer einzelnen

Nanoantenne ohne koppelnde Effekte angrenzender Antennen studiert werden kann. Im Fall der zylindrischen, dielektrischen Nanoantennen mit Radius R und Höhe H sind die optischen Materialparameter für ZnO mit dem Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten nach Postava et al. [62] gegeben, die bereits in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt wurden. Da dispersive Materialien an den Simulationsraumgrenzen nicht unterstützt werden, wird für das Saphirsubstrat ein konstanter Brechungsindex von $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1,75$ [120] angenommen. Diese Annahme ist im gesamten betrachteten Wellenlängenbereich von 800 nm bis 2000 nm eine sehr gute Näherung, da die Dispersion zu einer geringen, relativen Abweichung $<1\%$ führt. Der Simulationsraum wird in der x - y -Ebene in beide Richtungen auf eine Breite von $R+1000$ nm eingeschränkt.

Im zweiten Fall der plasmonischen Antennen wird für das Gold die aus Abschnitt 2.1.4 bekannte dielektrische Funktion nach Johnson und Christy [64] verwendet und für das ZnO-Substrat wird ein konstanter Brechungsindex von $n=1,95$ angenommen (Relative Abweichung aufgrund von Dispersion $<2\%$). Die Antennenlänge ℓ entlang der x -Achse und die Höhe h können variiert werden, wohingegen die Breite mit 50 nm konstant gehalten wird. Um die Form der realen, hergestellten Antennen näher nachzubilden, werden die Enden zusätzlich mit einer Krümmung von 25 nm und die dem Substrat gegenüberliegenden Kanten mit 5 nm abgerundet. Die Breite des Simulationsraums wird hier konstant auf 600 nm gestellt.

Abbildung 3.7 (a) zeigt die Feldverstärkung des absoluten, elektrischen Feldes $|E|/|E_0|$ für beide Strukturen in der x - z -Ebene bei Anregung mit einer in x -Richtung polarisierten Welle, die sich von der Substratseite in positive z -Richtung ausbreitet. Für die plasmonische Antenne bedeutet dies, dass der elektrische Feldvektor entlang der Antennenlänge ℓ ausgerichtet ist und eine von ℓ abhängige Resonanzwellenlänge der lokalisierten Oberflächenplasmonen untersucht werden kann, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Die Antennengrößen und Anregungswellenlängen sind entsprechend der numerisch bestimmten, maximalen Polarisation zweiter Ordnung gewählt, die im Folgenden noch behandelt wird. Es kann festgestellt werden, dass in beiden Fällen eine resonante Verstärkung des elektrischen Feldes aufgrund eines resonanten Verhaltens der Antennen erzielt wird, wobei sie bei der plasmonischen Antenne ca. 10-mal so stark ausfällt als bei den dielektrischen Antennen. Jedoch ist diese Felderhöhung auf ein deutlich kleineres Volumen beschränkt, welches sich hauptsächlich auf die Enden der Antenne konzentriert und sich bereits nach ca. 100 nm im ZnO-Substrat verflüchtigt. Zudem befinden sich mehr als 50 % des verstärkenden Bereichs in der Umgebung und nicht im optisch nichtlinearen Material. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei der dielektrischen Antenne eine Mode, die sich innerhalb der Antenne ausbildet, wie es für Mie-Resonanzen in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wird, sodass sich die Felderhöhung hauptsächlich im optisch nichtlinearen Material befindet. Dieser Sachverhalt kann quantitativ über das elektrische

Modenvolumen

$$V_m = \frac{\int_V \varepsilon(r) E^2(r) dV}{\max(\varepsilon(r) E^2(r))} \quad (3.1)$$

untersucht werden [121]. Dabei wird das simulierte, elektrische Feld $E(r)$ innerhalb des nichtlinear aktiven Volumens V aus ZnO mit der dielektrischen Konstante $\varepsilon(r)$ ausgewertet, da nur dieses Material zum hier betrachteten SHG-Prozess beiträgt. Für die plasmonische Antenne ergibt sich ein Modenvolumen von $V_m^{\text{plasm.}} = 1,68 \times 10^{-4} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3$, wobei λ die betrachtete Resonanzwellenlänge und n den Brechungsindex von ZnO bei dieser Wellenlänge darstellt. Dieser Wert deckt sich mit Werten aus der Literatur für plasmonische Systeme [121, 122]. Die dielektrische Antenne zeigt hier aufgrund der räumlich

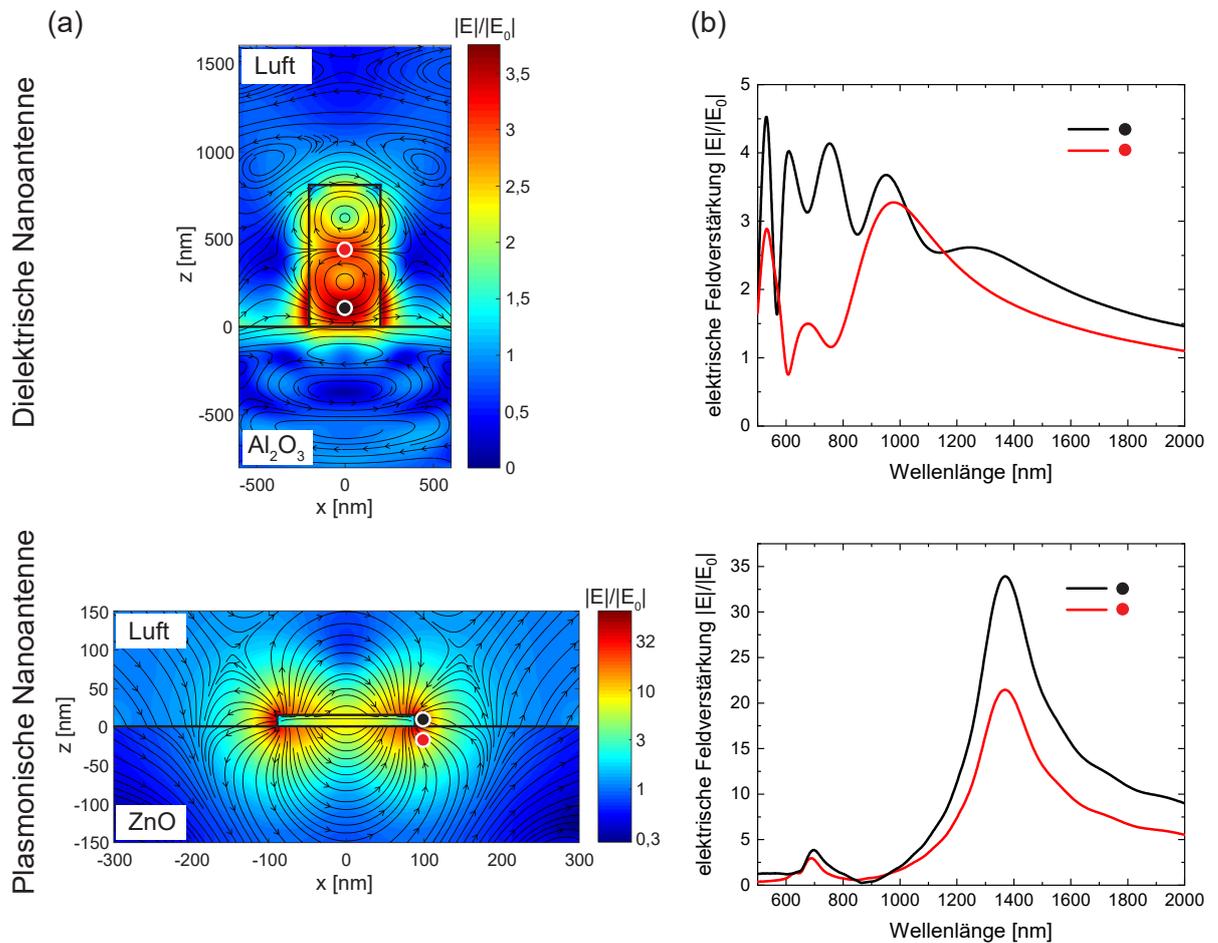


Abbildung 3.7: Vorangehende Simulationen der elektrischen Feldverstärkung bei Mie-Resonanzen in einer dielektrischen Nanoantenne und der Dipolresonanz einer plasmonischen Nanoantenne. (a) Feldverteilungen der elektrischen Feldverstärkung $|E|/|E_0|$ im Simulationsraum bei der Resonanzwellenlänge der jeweiligen dielektrischen bzw. plasmonischen Nanostruktur. (b) Elektrische Feldverstärkung $|E|/|E_0|$ an den in (a) markierten Punkten in Abhängigkeit der Wellenlänge.

ausgedehnten Mie-Resonanzen ein größeres Modenvolumen von $V_m^{\text{dielek.}} = 0,31 \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3$. Dielektrische, photonische Kavitäten anderer Arbeiten zeigen dazu vergleichbare Modenvolumina [121, 123].

Abbildung 3.7 (b) zeigt die Feldverstärkung in Abhängigkeit der Wellenlänge an den markierten räumlichen Positionen in den elektrischen Feldprofilen. Die plasmonische Nanoantenne liefert ein einfaches, resonantes Verhalten mit einer longitudinalen Dipolmode, die sich durch den Anstieg in der Feldstärke äußert. Bei dem zweiten, kleineren Peak handelt es sich um die zweite Ordnung dieser Hauptresonanz, da dieser sich bei der halben Wellenlänge befindet und mit der x -polarisierten Welle keine Anregung von transversalen Moden (elektrisches Feld parallel zur Breite) erlaubt ist. Aufgrund des Modenprofils eines Dipols wird nur eine Reduktion der Feldverstärkung bei Verschiebung der betrachteten Position simuliert. Das Spektrum der dielektrischen Nanoantenne reagiert sensitiver auf eine solche Verschiebung. Den Grund hierfür liefert das größere räumliche Volumen, in dem sich die verschiedenen Mie-Resonanzen mit unterschiedlichen elektrischen Feldverläufen ausbilden. So zeigt das Spektrum an der Position nahe dem Substrat (schwarzer Punkt) mehrere Peaks, die dem magnetischen Dipol (MD), elektrischen Dipol (ED), magnetischen Quadrupol (MQ) usw. zuzuordnen sind (auf eine exakte Identifizierung wird hier verzichtet). Aufgrund der charakteristischen Modenprofile und den daraus resultierenden Bereichen ohne nennenswerte Feldverstärkung werden einige Moden nur noch schwach oder gar nicht mehr durch Analyse des elektrischen Feldes in der Mitte der Antennen (roter Punkt) wahrgenommen. Zudem sei hier schon mal vorweggenommen, dass die hier verwendete Anregungsgeometrie in der Simulation der experimentell realisierten Transmissionsgeometrie entspricht. Dies bedeutet, dass aufgrund des senkrechten Einfalls des Lichtes auf die c -achsenorientierte, gewachsene ZnO-Schicht keine SHG in solcher Geometrie gemessen werden kann (vergleiche Formel (2.66) in Abschnitt 2.4.1). Die Existenz von Resonanzen in beiden Antennenarten führt jedoch zu einer Umverteilung des elektrischen Feldes im nichtlinear aktiven ZnO, wie an den Feldlinien in Abbildung 3.7 (a) zu sehen ist. Diese Umverteilung liefert zusätzliche Feldkomponenten in y - und z -Richtung und ermöglicht erst die Erzeugung von SHG und insbesondere die Wechselwirkung mit der größeren Komponente der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{zzz}^{(2)}$ von ZnO, die zusätzlich eine effiziente Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht ermöglicht.

Diese komplexen Sachverhalte führen dazu, dass eine Aussage über die Fähigkeit der Nanoantenne, das SHG-Signal zu verstärken, nur schwer durch die alleinige Betrachtung der elektrischen Felderhöhung zu treffen ist. Aus diesem Grund wird im Folgenden die effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{\text{eff},\ell mn}^{(2)}$ nach der Methode von Krasnok et al. [14] berechnet, welche die nichtlineare Antwort der gesamten Nanostruktur beschreibt. Hierfür sind die oben genannten Simulationsmodelle notwendig, da man das räumliche Überlappungsintegral zwischen den elektromagnetischen Nahfeldern in der Nanostruk-

tur bei der fundamentalen Frequenz ω und der verdoppelten Frequenz 2ω als Reaktion auf die einfallenden, fundamentalen Felder und das ausgehende Feld bei der zweiten harmonischen Frequenz für spezifische Polarisationskombinationen simulieren muss. Es gilt:

$$\chi_{\text{eff},\ell mn}^{(2)} = \frac{1}{V} \sum_{ijk \in \{x,y,z\}} \int_V \chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{r}) \frac{E_{i(\ell)}^{2\omega}(\mathbf{r}) E_{j(m)}^{\omega}(\mathbf{r}) E_{k(n)}^{\omega}(\mathbf{r})}{E_{e,\ell}^{2\omega} E_{e,m}^{\omega} E_{e,n}^{\omega}} d^3\mathbf{r} \quad (3.2)$$

Die elektrischen Felder $E_{e,\ell}^{2\omega}$ und $E_{e,(m,n)}^{\omega}$ beschreiben die Quellen der Anregung, wobei ℓ , m und n ($\in \{x, y, z\}$) deren Polarisationsrichtung angeben. $E_{i(\ell)}^{2\omega}(\mathbf{r})$ bezeichnet die lokale elektrische Feldkomponente in i -Richtung des elektrischen Nahfeldes bei der Frequenz 2ω und bei Anregung der Struktur mit einem ℓ -polarisierten, elektromagnetischen Feld bei dieser zweiten harmonischen Frequenz. Analog dazu gilt, dass $E_{j(m)}^{\omega}(\mathbf{r})$ und $E_{k(n)}^{\omega}(\mathbf{r})$ die Feldkomponenten des Nahfeldes bei der fundamentalen Frequenz ω unter Anregung mit einem elektromagnetischen Feld derselben Frequenz repräsentieren. Die Größe V ist das Volumen des nichtlinear aktiven Mediums, welches hier durch das ZnO gegeben ist. Die Nichtlinearität des ZnO wird durch die intrinsische Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{ijk}^{(2)}$ gegeben, sodass die in Abschnitt 2.4.1 erklärte Polarisationsabhängigkeit für nichtlineare, optische Prozesse zweiter Ordnung in ZnO berücksichtigt wird (siehe Formel (2.66)). Die so erhaltene, effektive, nichtlineare Suszeptibilität der Nanostruktur setzt die effektive, gemittelte Polarisation zweiter Ordnung des gesamten Simulationsvolumens mit

$$P_{\text{eff},\ell}^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{m,n} \chi_{\text{eff},\ell mn}^{(2)} E_{e,m}^{\omega} E_{e,n}^{\omega} \quad (3.3)$$

in Beziehung zu dem einfallenden Feld. Diese Polarisation kann als Quelle des frequenzverdoppelten Lichtes und damit auch als Maß der Antenne zur Generation der zweiten Harmonischen angesehen werden.

Abbildung 3.8 zeigt die so berechneten $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ in Abhängigkeit der Wellenlänge für die dielektrische und plasmonische Nanoantennen aus Abbildung 3.7 im Vergleich zu ihrer elektrischen Feldverstärkung. Es ist zu erkennen, dass die elektrische Feldverstärkung qualitativ sehr gut mit der Fähigkeit der Antenne zur SHG in Zusammenhang steht. Da die elektrischen Feldverstärkungen aufgrund von Resonanzen der Antennen resultieren, kann somit durch die hier erbrachten Simulationen gezeigt werden, dass diese Resonanzen wie erwartet Grund für eine effizientere SHG sind. Quantitativ ist jedoch der oben bereits diskutierte Sachverhalt ersichtlich, dass keine direkte Aussagen über die Fähigkeit der Antennen zur SHG durch die alleinige Betrachtung der elektrischen Feldverstärkung getroffen werden kann. So besitzt die plasmonische Antenne zwar eine ca. 10-mal größere Verstärkung des elektrischen Feldes als die dielektrische Antenne, jedoch nur eine ungefähr doppelt so große effektive Polarisation zweiter Ordnung, was auf die unterschiedlichen Feldprofile (vergleiche Abbildung 3.7(a)) zurückzuführen ist. Die unterschiedlichen Feldprofile der Mie-Moden der dielektrischen Antenne führen au-

ßerdem zu einem komplexeren Verlauf von $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ mit mehreren Maxima, die nicht im Verlauf der Feldverstärkung beobachtet werden kann.

Abbildung 3.9 zeigt die berechneten $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ für die in dieser Arbeit behandelten dielektrischen und plasmonischen Nanoantennen unter Variation der Antennengrößen. Die beiden Abbildungen links zeigen die in den dielektrischen und plasmonischen Antennen erzeugte, maximale Polarisation im betrachteten Wellenlängenbereich in Abhängigkeit der variierenden Antennengrößen. Die dielektrischen Antennen zeigen erst ab einer gewissen Antennenhöhe von ca. 300 nm einen nennenswerten Wert für die Polarisation. Da die Höhe parallel zur Ausbreitungsrichtung des anregenden Lichtes ist, ist davon auszugehen, dass dies über die fehlende, optische Weglänge des Lichtes innerhalb des Resonators erklärt werden kann. Erst ab einer Antennenhöhe von 300 nm können sich die Mie-Moden innerhalb des Resonators ausbilden, um das fundamentale Licht resonant zu verstärken, die notwendige Umverteilung des elektrischen Feldes für das c-achsenorientierte ZnO zu erreichen und dadurch eine effizientere SHG zu bewirken. Über diese Schwelle der Höhe hinaus, führt die Struktur in einem breiten Größenbereich zu einer nahezu gleichbleibenden Verstärkung der nichtlinearen Polarisation, wobei das Maximum für jede Antennenhöhe bei einem Antennenradius von $R=200$ nm liegt. Um Aussagen über die spektrale Position dieser Verstärkung treffen zu können, zeigen eingezeichnete Linien, für welche Anregungswellenlänge die Struktur ihr maximales $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ erreicht (rot $\hat{=}$ 1000 nm, schwarz $\hat{=}$ 1300 nm und grün $\hat{=}$ 1600 nm). Hierbei ist ein eher chaotisches Verhalten zu

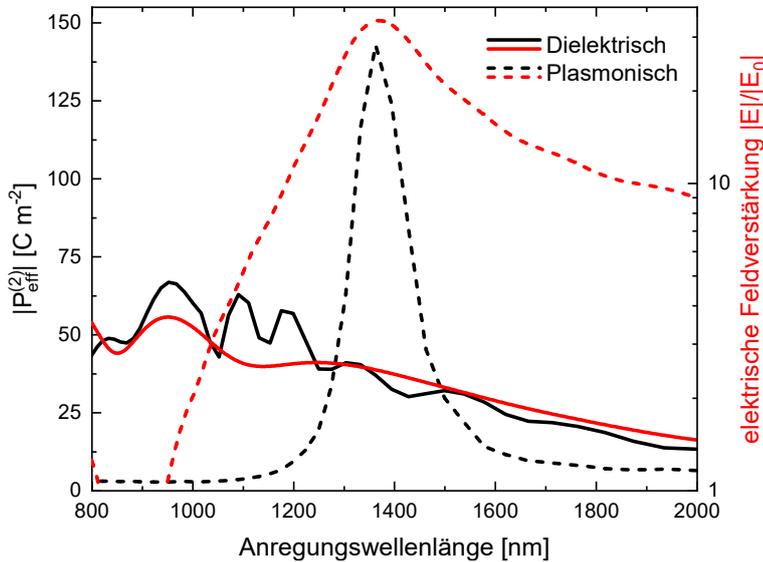


Abbildung 3.8: Simulationsgestützte Berechnung der absoluten, effektiven Polarisation zweiter Ordnung $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ in Abhängigkeit der Wellenlänge für die dielektrische und plasmonische Nanoantennen aus Abbildung 3.7 im Vergleich zu der elektrischen Feldverstärkung der fundamentalen elektromagnetischen Welle.

beobachten, welches in der Fülle der unterschiedlichen Mie-Moden begründet ist, die unterschiedlich stark auf die nichtlineare Polarisierung einwirken. So wird eine maximale Verstärkung bei einer bestimmten Anregungswellenlänge gleich mehrere Male bei gleichbleibendem Radius oder gleichbleibender Höhe festgestellt. Die spektrale Position der Moden ist fest mit der Antennengeometrie verknüpft, sodass die Variation zur Verschiebung der Moden führt und eine Anregungswellenlänge mehrfach durch verschie-

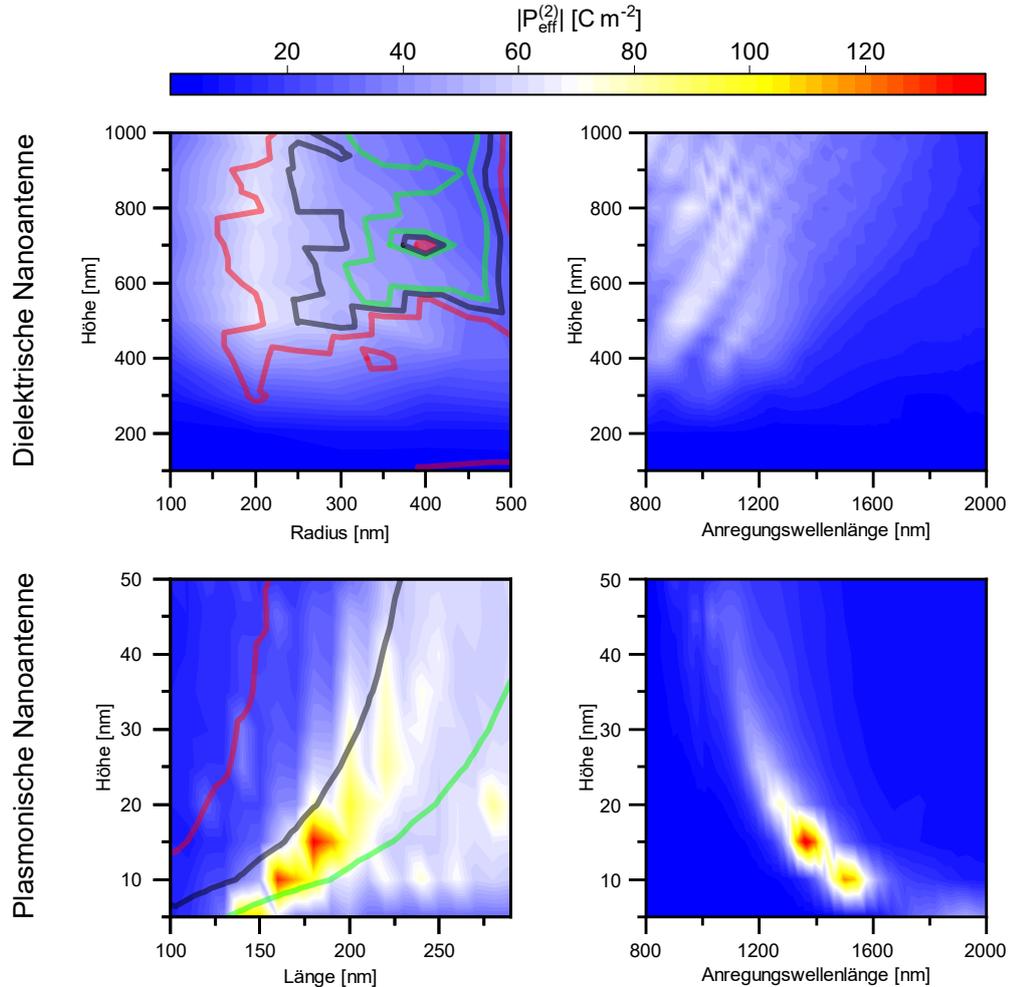


Abbildung 3.9: Simulationsgestützte, numerische Berechnung der absoluten, effektiven Polarisierung zweiter Ordnung $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ für die dielektrischen und plasmonischen Nanoantennen. Die Abbildungen links zeigen das maximale $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ im betrachteten Wellenlängenbereich in Abhängigkeit der jeweiligen Größenparameter. Rote Linien zeigen Parameter, bei dem das maximale $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ bei einer Wellenlänge von 1000 nm erreicht wird. Schwarze Linien zeigen Resonanzwellenlängen bei 1300 nm, grüne Linien bei 1600 nm. Die Abbildungen rechts zeigen $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ in Abhängigkeit der Höhe und Wellenlänge bei einem Radius $R=200$ nm der dielektrischen Antenne und einer Länge $\ell=180$ nm und Breite $b=50$ nm der plasmonischen Antenne.

dene Moden unterschiedlich stark beeinflusst werden kann. Dies steht im Gegensatz zu der plasmonischen Nanoantenne, die nur eine Mode in Form des Dipols besitzt, sodass gleichmäßiges, organisiertes Verhalten beobachtet wird und Regelmäßigkeiten gefunden werden können. So zeigt sich, dass die Resonanzwellenlänge bei konstanter Antennenhöhe unter Verlängerung der Antenne rotverschoben wird, wie es die theoretische Betrachtung solcher Stab-ähnlichen Nanoantennen vorhersagt (vergleiche Abschnitt 2.2.2). Zudem kann die Reduktion der Antennenhöhe durch eine Verkleinerung der Antennlänge kompensiert werden, um die Resonanzwellenlänge konstant zu halten. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die Variation der Höhe gegensätzlich zur Variation der Länge verhält und eine Vergrößerung der Antennenhöhe die Resonanzwellenlänge blauverschiebt. Dieser Sachverhalt kann in den rechten Graphen von Abbildung 3.9 bestätigt werden. Diese zeigen die Polarisation $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge und der jeweiligen Höhe der beiden Antennenarten. Der Radius der dielektrischen und Länge der plasmonischen Antenne sind mit $R=200$ nm und $\ell=180$ nm so gewählt, dass die maximale Polarisation aller Antennenparameter erreicht wird. Im Fall der dielektrischen Nanoantenne wird eine spektral breite Verstärkung der Polarisation wahrgenommen, während die Verstärkung bei der plasmonischen Antenne auf einen kleineren Wellenlängenbereich eingeschränkt ist. Dieses Verhalten deckt sich mit den in Abbildung 3.7 (b) dargestellten Spektren der absoluten, elektrischen Feldverstärkung. Die spektrale Übereinstimmung des resonanten Verhaltens einschließlich der Resonanzpositionen im linearen optischen Regime bekräftigt die Vorstellung der Verstärkung der nichtlinearen Polarisation und damit auch der SHG aufgrund der Resonanzen der Antennen. Insgesamt zeigt die plasmonische Antenne eine potenziell höhere Fähigkeit der effizienten SHG mit einer numerischen Polarisation zweiter Ordnung von $|P_{\text{eff}}^{(2)}|=138$ C m⁻² bei Antennengrößen von $\ell=180$ nm und $h=15$ nm für eine Anregungswellenlänge von 1370 nm. Trotz des größeren, räumlichen Modenvolumens aber aufgrund der kleinen Verstärkung des fundamentalen, elektrischen Feldes zeigt die dielektrische Antenne eine geringere, maximale Polarisation von $|P_{\text{eff}}^{(2)}|=67$ C m⁻², die bei Antennengrößen von $R=200$ nm und $H=800$ nm für eine Anregungswellenlänge von 952 nm erreicht wird.

3.3 Experimenteller Vergleich

Nachdem im letzten Unterkapitel die theoretische Grundlage für den Vergleich zwischen dielektrischen und plasmonischen Antennen geschaffen wurde, wird im Folgenden der experimentelle Vergleich behandelt. Dabei werden die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der Antennen betrachtet und gegenübergestellt. Zunächst sollen jedoch die hierfür benötigten Messaufbauten erläutert werden.

3.3.1 Messaufbauten

Zur Vermessung des linearen Verhaltens von Nanoantennen wird ein kommerziell erhältliches Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer der Firma Bruker (Abk.: FTIR-Spektrometer) verwendet, welches aus einem Spektrometer (Vertex 70) und einem damit verbundenen Mikroskop (Hyperion 1000) besteht. Anders als bei dispersiven Spektrometern, die nur einen kleinen Bereich an Wellenlängen gleichzeitig aufnehmen, liefert das FTIR-Spektrometer durch die Fourier-Transformation eines gemessenen Interferogramms das Transmissions-, Reflexions- oder Absorptionsverhalten in einem weiten Wellenlängenbereich mit hoher Auflösung. Das Interferogramm wird hierbei durch ein Michelson-Interferometer erzeugt, bei dem ein motorisierter Spiegel die optische Weglänge eines Interferometerarms variiert und dadurch unterschiedliche Wellenlängen abhängig von der Spiegelposition verschieden stark destruktiv oder konstruktiv interferieren. Als Lichtquelle dienen zum einen eine Wolfram-Lampe, die Messungen im Infrarotbereich ermöglicht, und zum anderen eine Xenon-Lampe, die den sichtbaren Spektralbereich abdeckt. Detektiert wird das Licht im Infrarotbereich mit Hilfe einer InGaAs-Diode, während für den sichtbaren Spektralbereich eine Si-Diode verwendet wird. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Transmission wird das Licht mit Hilfe eines Kondensors von der Probenrückseite aus auf die Antennenfelder fokussiert. Bei dem Kondensator handelt es sich um ein Cassegrain-Spiegellinsenobjektiv mit einer numerischen Apertur von $NA=0,5$ (60° Öffnungswinkel) und einer 36-fachen Vergrößerung. Das durch die Probe transmittierte Licht wird von einem identischen Objektiv gesammelt und zum Michelson-Interferometer weitergeleitet. Optionale Polarisationsfilter vor dem fokussierenden Objektiv und nach dem detektierenden Objektiv erlauben es, die Richtungsabhängigkeit bei der Anregung von Resonanzen zu berücksichtigen. Dies wird speziell bei den plasmonischen Nanoantennen aus Gold genutzt, da die longitudinale Dipolresonanz bei Anregung mit einem elektrischen Feldvektor entlang der Länge ℓ der Antenne von Interesse ist. Die isolierte Untersuchung eines einzelnen Antennenfeldes wird durch eine im Detektionsstrahlengang befindliche quadratische Apertur ermöglicht, die exakt auf die $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Antennenfelder angepasst wird. Durch das Mikroskop in Kombination mit einem motorisierten Probenhalter können die einzelnen Antennenfelder zur Vermessung angefahren werden. Um nur den Effekt der Antennen auf die Transmission zu untersuchen, wird das umliegende Substrat der Antennen als Referenz-Signal verwendet. Die Transmission berechnet sich damit durch $T=I/I_0$, wobei I_0 das Spektrum des Referenzsignals und I die Intensität bei Transmission durch die jeweiligen Antennenfelder ist. Da der Extinktionsquerschnitt σ_{ext} Aufschlüsse über das Resonanzverhalten gibt (siehe Unterkapitel 2.2) und über das Lambert-Beer'sche Gesetz $T=e^{-\sigma_{\text{ext}} \cdot \rho}$ (ρ ist Antennendichte) mit der Transmission verknüpft ist, wird das Resonanzverhalten der Antennen hiermit vermessen. Weiterführend kann mit $E=-\log(T)$ die Extinktion des Antennenfeldes berechnet werden.

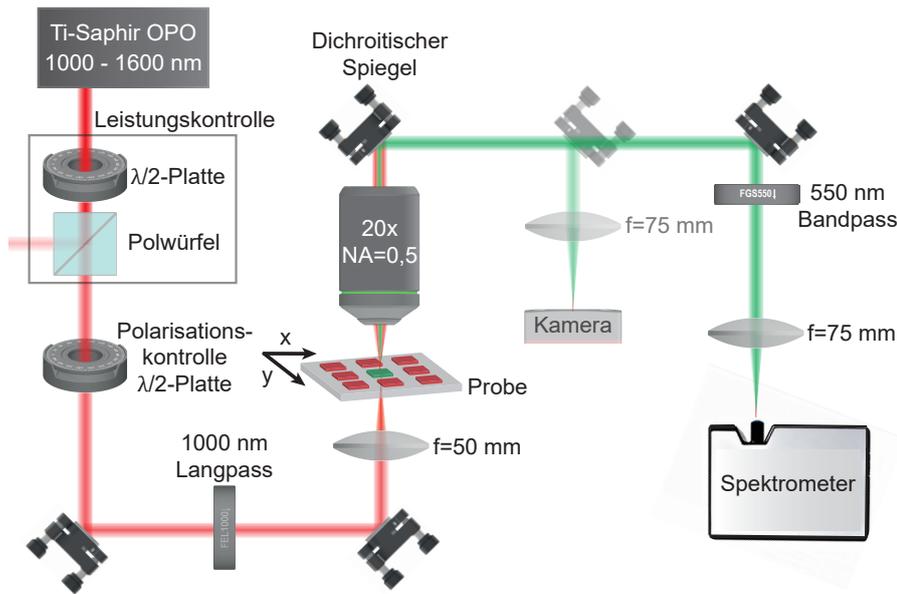


Abbildung 3.10: Aufbau zur nichtlinearen Spektroskopie der hergestellten Antennenfelder. Eine $\lambda/2$ -Platte erlaubt zudem, die Auswirkung des Polarisationswinkels des fundamentalen Lichtes auf das nichtlineare Signal zu untersuchen.

Für nichtlineare, spektroskopische Messungen an den Antennenfeldern wird der in Abbildung 3.10 skizzierte Aufbau verwendet. Zur Anregung nichtlinearer optischer Effekte wird ein optisch parametrischer Oszillator verwendet, der mit Hilfe eines 200 fs-gepulsten Titan-Saphir-Lasers gepumpt wird und damit eine einstellbare Anregungswellenlänge im Bereich von 1000 nm bis 1600 nm ermöglicht. Eine $\lambda/2$ -Platte und ein darauffolgender polarisierender Strahlteiler (Polwürfel) werden zur Steuerung der Laserleistung verwendet. Die Leistung der Laserquelle nimmt zu gewissen, verwendeten Wellenlängen drastisch ab, sodass für einige Anregungswellenlängen laut eines optischen Leistungsmessers nur eine konstante Laserleistung von 80 mW gewährleistet werden kann. Der Vergleichbarkeit wegen finden deshalb alle mit diesem Aufbau erzielten, nichtlinearen Messungen bei dieser Leistung statt, sofern nicht anders angegeben. Eine zweite $\lambda/2$ -Platte wird verwendet, um die Polarisation des Laserlichtes zu drehen und damit die Anregungspolarisation zu ändern. Ein Langpassfilter FEL1000 mit einem Sperrbereich unter 1000 nm entfernt unerwünschte nichtlineare Signale, die durch vorherige optische Bauelemente wie den $\lambda/2$ -Platten entstehen können, und lässt das für die nichtlineare Anregung gewünschte Licht mit einer Wellenlänge ≥ 1000 nm passieren. Der so gefilterte Laserstrahl wird von der Rückseite der Probe durch eine Linse mit der Brennweite $f=50$ mm auf ein Antennenfeld fokussiert, wodurch ein Brennpunkt mit einem Durchmesser von etwa $50 \mu\text{m}$ entsteht, welcher somit einen Teil der $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Antennenfelder ausleuchtet. Die Probe kann durch Nanopositionierer in zwei Richtungen bewegt werden, was in Kombination mit der verwendeten Kamera eine genaue Positionierung des

Laserstrahls auf ein Antennenfeld ermöglicht. Dies garantiert, dass nur das nichtlineare Signal eines einzelnen Antennenfeldes von einem Objektiv mit 20-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von $NA=0,5$, welches auf die Antennenoberfläche fokussiert ist, erfasst wird. Die Anregungswellenlänge wird mit einem dichroitischen Spiegel DMLP950 herausgefiltert, der Wellenlängen <950 nm reflektiert, sodass nur das Signal der höheren Harmonischen vom Spektrometer erfasst wird. Ein Bandpassfilter FGS550 soll diese Filterung zusätzlich verstärken. Ausgewertet werden die gemessenen Spektren durch Fitten von Gauß-Kurven an die entsprechenden Peaks der höheren Harmonischen und Berechnung der Fläche unter den Gauß-Kurven (integrierte Intensität). Eine unstrukturierte, wie gewachsene Probe wird als Referenz verwendet, um die Verstärkung des SHG-Signals aufgrund der Nanoantennen direkt zu berechnen. Dabei wird, speziell bei den dielektrischen Nanoantennen, das Fehlen von nichtlinear aktivem Material aufgrund des anisotropen Ätzens nicht in dieser Verstärkung berücksichtigt. Damit kann ein direkter Vergleich in der Effizienz für zukünftige, optische Bauelemente zwischen den beiden Antennenarten geliefert werden.

3.3.2 Lineares optisches Verhalten der Antennen

Die Abbildung 3.11 (a) zeigt die aus den Transmissionsmessungen gewonnene Extinktion für dielektrische Antennen einer Höhe von $H=800$ nm mit variierendem Radius. Wird insbesondere die Extinktion bei einem Radius von $R=200$ nm betrachtet, zeigt sich für Wellenlängen bis etwa 1300 nm ein starkes Extinktionsverhalten der betrachteten Antennen, welches zu größeren Wellenlängen hin abschwächt, bis eine komplette Transmission erreicht wird (Extinktion $E=0$). Diese Extinktion korreliert mit der durch die Simulation bestimmten, elektrischen Feldverstärkung innerhalb der Nanoantenne, die in Abbildung 3.7 (b) zu sehen ist. Diese Feldverstärkung wird im entsprechenden Unterkapitel 3.2 mit den Mie-Resonanzen der Nanoantenne erklärt, sodass die hier gemessene Extinktion Ausdruck dieser Mie-Resonanzen ist. Im Gegensatz zu der Simulation, in denen einzelne Resonanzpeaks zu erkennen sind, wird jedoch nur ein einheitlicher Peak gemessen. Dies lässt sich mit einer starken spektralen Verbreiterung der einzelnen Resonanzen erklären, sodass diese nicht mehr einzeln aufgelöst werden können. Ein solcher Effekt ist bereits in dielektrischen Nanoantennen aus ZnO beobachtet worden [23] und erklärt sich durch den relativ kleinen Brechungsindex des ZnO im Vergleich zu anderen, für dielektrische Nanoantennen etablierten Materialien wie Si und GaAs (vergleiche Abbildung 2.9 in Abschnitt 2.2.1). Eine weitere Erklärung liefern die Abweichungen der realen, hergestellten Strukturen mit um 5° nach außen gerichteten Seitenwänden zur idealen Zylinderform. Die Wellenlänge, ab der keine Resonanzen mehr vorzufinden sind, schiebt mit steigendem Radius zu größeren Wellenlängen. Diese Rotverschiebung der Resonanzwellenlängen kann mit Hilfe der Faustregel $\lambda_{MD} \approx 2nR$ erklärt werden, die für die erste Resonanz eines dielektrischen Partikels, der magnetischen Dipolmode, gilt [124, 125]. Dass trotz der

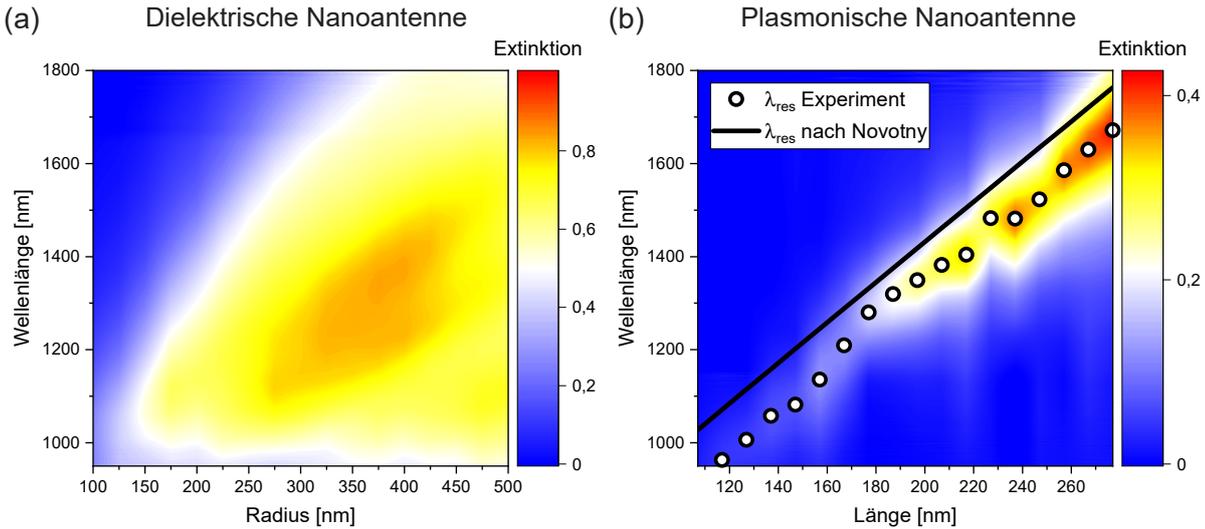


Abbildung 3.11: Experimentell bestimmte Extinktionsspektren für (a) dielektrische Nanoantennen aus ZnO einer Höhe von $H=800$ nm bei Variation des Antennenradius und für (b) plasmonische Antennen einer Höhe von $h=20$ nm bei Variation der Antennenlänge. Für die plasmonischen Antennen sind zudem die experimentell bestimmten Resonanzwellenlängen markiert (Punkte). Im Vergleich dazu stehen die theoretischen Resonanzwellenlängen nach der Gleichung von Novotny (Linie).

Verschiebung die Antennenfelder eine hohe Extinktion im niedrigen Wellenlängenbereich beibehalten, liegt an der Ausbildung weiterer Mie-Moden höherer Ordnung.

Die spektrale Extinktion der plasmonischen Felder mit Antennen einer Höhe von 20 nm bei Variation der Antennenlänge ist in Abbildung 3.11 (b) dargestellt. Dabei werden die über die mittlere Abweichung von -23 nm korrigierten, realen Längen der Antennen verwendet. Für eine gewisse Antennenlänge bildet sich im Gegensatz zur linearen Antwort der dielektrischen Nanoantennen eine spektral schmale Erhöhung der Extinktion. Speziell bei einer Antennenlänge von $\ell \approx 180$ nm, die laut der Simulation der effektiven Polarisation zweiter Ordnung in Unterkapitel 3.2 eine Resonanzwellenlänge von (1275 ± 5) nm aufweist, ergibt sich eine experimentell bestimmte Resonanzwellenlänge von (1285 ± 5) nm. Trotz dieser minimalen Abweichung zwischen numerischer und realer Resonanzwellenlänge, die im Weiteren noch diskutiert wird, ist zu sehen, dass das Vorhandensein einer Dipolresonanz experimentell bestätigt werden kann. Bei Verlängerung der Antennen wird eine Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge beobachtet, die auf einen linearen Zusammenhang der Form

$$\lambda = (4,39 \pm 0,10) \cdot \ell + (462,10 \pm 21,53) \text{ nm} \quad (3.4)$$

führt. Für die Güte des linearen Fits ergibt sich ein korrigiertes $R^2=0,9908$. Mit dem korrigierten R^2 lässt sich quantifizieren, wie gut ein Modell unabhängig von der Anzahl

der Datenpunkte an diese angepasst werden kann. Es gilt: Je näher dieser Wert beim Maximum von 1 liegt, desto besser passt die angepasste Kurve an die Messdaten, sodass dieser auch im weiteren Verlauf der Arbeit als Quantifizierung der Güte eines Fits verwendet wird. Der experimentell gemessene, lineare Zusammenhang zwischen der Antennenlänge und seiner Resonanzwellenlänge wird ebenfalls nach Lukas Novotny durch Gleichung (2.42) aus Abschnitt 2.2.2 vorhergesagt und erlaubt, einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie zu machen. Da diese Formel davon ausgeht, dass die Antenne vollständig von einem Medium mit einer dielektrischen Konstante von ε_m umgeben ist, die hergestellten Antennen jedoch lediglich auf dem ZnO-Substrat aufliegen und sonst von Luft umgeben sind, wird eine effektive, dielektrische Konstante ε_{eff} definiert. Diese resultiert aus den Oberflächenanteilen A_{ZnO} und A_{Luft} , die Kontakt zu den jeweiligen Materialien haben und damit von der Antennengeometrie abhängig ist, sodass

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{A_{\text{ZnO}}}{A_{\text{Luft}} + A_{\text{ZnO}}} \varepsilon_{\text{ZnO}} + \frac{A_{\text{Luft}}}{A_{\text{Luft}} + A_{\text{ZnO}}} \varepsilon_{\text{Luft}} \quad (3.5)$$

gilt. Ellipsometrische Daten der hergestellten ZnO-Schicht zeigen einen schwach dispersiven Brechungsindex im betrachteten Wellenlängenbereich (relativer Unterschied $\leq 1\%$), weswegen ein konstantes $\varepsilon_{\text{ZnO}}=1,91^2$ angenommen wird (siehe Anhang A1.1). Für Luft wird eine dielektrische Konstante von $\varepsilon_{\text{Luft}}=1,00059$ verwendet. Die Plasmawellenlänge $\lambda_p=136,85$ nm und Hintergrundpermittivität $\varepsilon_\infty=10,69$ von Gold stammen aus den Fits nach dem Drude-Sommerfeld-Modell an die experimentellen Daten von Johnson und Christy in Abschnitt 2.1.4. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, setzen lokalisierte Oberflächenplasmonen ein vollständiges Eindringen der elektromagnetischen Welle voraus, sodass aufgrund der Ausbreitung der Welle in z -Richtung die Höhe $h=20$ nm als entscheidende Größe den Durchmesser der theoretischen Antenne repräsentiert. Damit können die in Abbildung 3.11 (b) als Linie gezeigten Resonanzwellenlängen nach Novotny berechnet werden. Ein linearer Fit (korrigiertes $R^2=0,9999$) erzielt

$$\lambda_{\text{theo}} = 4,33 \cdot \ell + (565,46 \pm 0,50) \text{ nm} \quad (3.6)$$

als theoretische Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit der Antennenlänge (Fehler in der Steigung liegt in der dritten Nachkommastelle). Ein Vergleich der experimentellen Kurve nach Formel (3.4) mit der theoretischen Funktion nach Formel (3.6) zeigt, dass die Stärke der Rotverschiebung, gegeben durch die jeweiligen Steigungen der Funktionen, nahezu identisch sind und die Rotverschiebung korrekt vorhergesagt werden kann. Jedoch liefert der y-Achsenabschnitt der Funktionen eine mittlere Abweichung von $-(103,36 \pm 23,92)$ nm der experimentellen Resonanzwellenlänge zu den theoretischen Daten nach Novotny (bei $\ell=180$ nm beträgt die Abweichung -52 nm). Die Abweichungen erklären sich durch die Vereinfachungen der Antennengeometrie in diesem theoretischen Modell, welches zylindrische Dipolantennen annimmt. Aufgrund des Herstellungsverfahrens werden jedoch

auf dem Substrat flach aufliegende Antennen vermessen, sodass die Rotationssymmetrie entlang der Antennenlänge nicht gegeben ist. Ein weiterer Grund liegt in der unbekanntesten, dielektrischen Funktion des aufgedampften Goldes, die aufgrund der minimalen Diskrepanz zu der numerischen Simulation jedoch nur einen kleinen Beitrag dazu leistet. Es konnte bereits demonstriert werden, dass die dielektrische Funktion des Metalls durch seine strukturelle Morphologie beeinflusst wird, die hier durch den Aufdampfprozess gegeben ist. Aber selbst wenn der Herstellungsprozess absolut identisch ist, kann die dielektrische Funktion stark von der Schichtdicke abhängen. Untersuchungen haben hier gezeigt, dass der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ab einer kritischen Schichtdicke unter 80 nm aufgrund einer verstärkten Streuung der Elektronen mit abnehmender Schichtdicke rasch zunimmt [126]. Da die hergestellten Antennen eine Dicke von 20 nm aufweisen, liegen sie damit in dem Bereich, in dem ein erhöhter Imaginärteil der dielektrischen Funktion zu erwarten ist.

3.3.3 Nichtlineares optisches Verhalten der Antennen

Nachdem im letzten Abschnitt die optisch linearen Eigenschaften der beiden Antennenarten untersucht worden sind und die Existenz entsprechender Resonanzen gezeigt werden konnte, soll hier nun die aufgrund dieser Resonanzen auftretende Verstärkung der nichtlinearen optischen Wechselwirkung in Form von SHG in ZnO untersucht werden. Abbildung 3.12 (a) zeigt die erzielten Verstärkungen des SHG-Signals im Vergleich zu der unstrukturierten, wie gewachsenen ZnO-Schicht einer Höhe von 1100 nm. Die dielektrischen Antennen besitzen dabei eine Höhe von $H=800$ nm und die plasmonischen Antennen eine Höhe von $h=20$ nm. Für beide Antennenarten wird ein maximaler Verstärkungsfaktor von etwa 190 festgestellt. Im Gegensatz zu den Simulationen, die eine stärkere SHG der plasmonischen Antenne zuschreiben ($|P_{\text{eff}}^{(2)}|=97 \text{ C m}^{-2}$ für plasmonische gegen $|P_{\text{eff}}^{(2)}|=67 \text{ C m}^{-2}$ für dielektrische Antennen), erreichen beide Strukturen experimentell somit die gleiche Verstärkung. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten liefert eine zusätzliche Erzeugung der zweiten Harmonischen an Oberflächen der Probe aufgrund des lokalen Symmetriebruchs, die in den Simulationen nicht berücksichtigt werden kann. So besitzt die Probe mit dielektrischen Antennen wegen der großen Antennenhöhen eine deutlich größere Oberfläche als die Probe mit plasmonischen Antennen und erzeugt deshalb zusätzliches frequenzverdoppeltes Licht.

Ein genereller Vergleich der Verstärkung der dielektrischen Antennen mit den zugehörigen berechneten $|P_{\text{eff}}^{(2)}|^2$ in Abbildung 3.12 (b), ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen Numerik und Experiment. Die effektive Polarisation zweiter Ordnung wird dabei quadriert angegeben, um dem Zusammenhang $I_{\text{SHG}} \propto E_{\text{SHG}}^2 \propto |P^{(2)}|^2$ gerecht zu werden. So wird die Abnahme des SHG-Signals bei kleinen Antennenradien und großen Wellenlängen, aber auch die Abnahme bei großen Antennenradien und kleinen Wellenlängen bestätigt. Zudem zeigt sich die maximale Verstärkung bei einem Antennenradius von

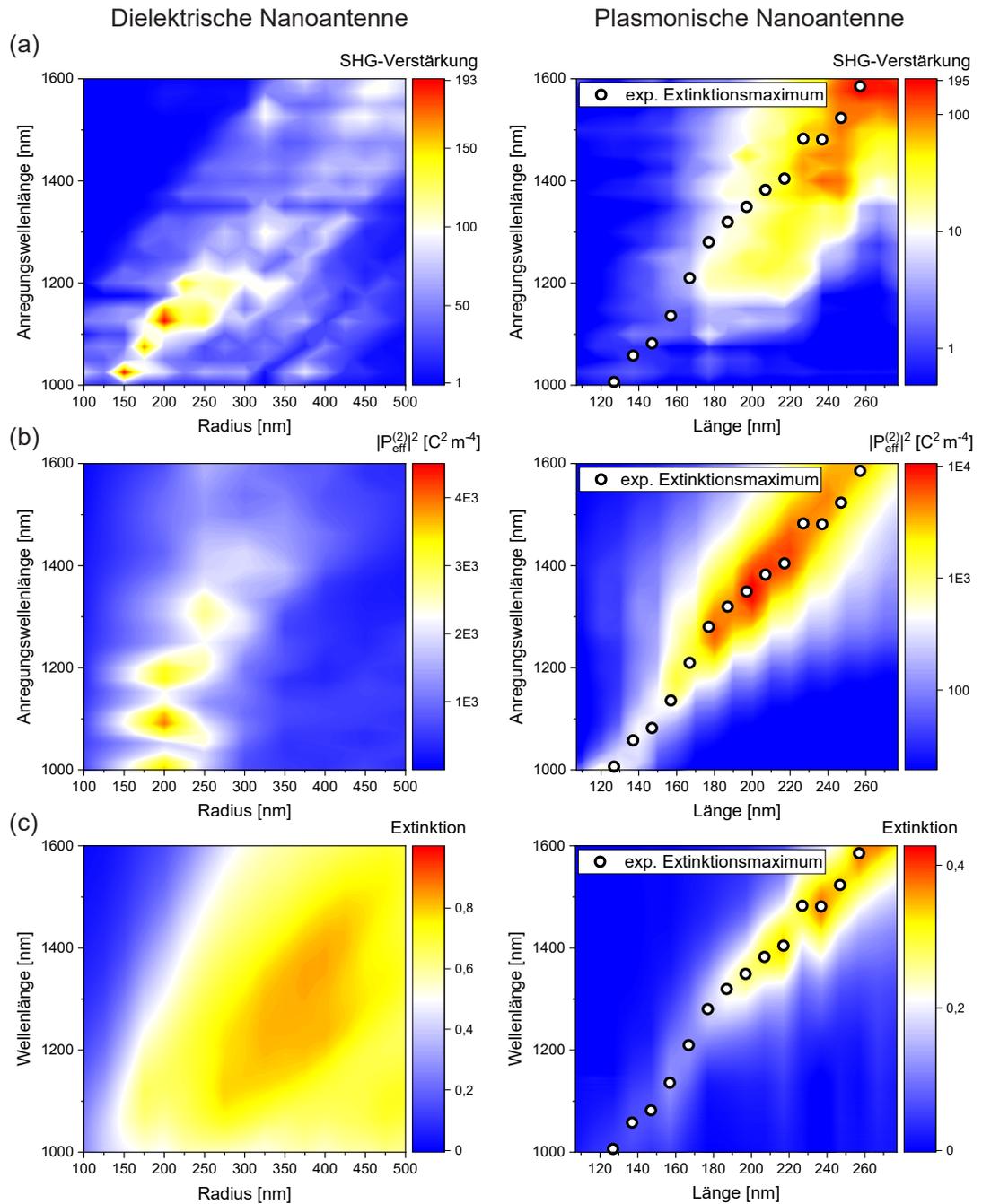


Abbildung 3.12: Spektroskopisch nichtlineare Messungen der dielektrischen Nanoantennen einer Höhe von $H=800$ nm (links) und der plasmonischen Nanoantennen einer Höhe von $h=20$ nm (rechts). Für die plasmonischen Antennen sind jeweils die experimentellen Extinktionsmaxima eingezeichnet, die die Resonanzwellenlänge der entsprechenden Nanoantenne darlegen. (a) Verstärkung des SHG-Signals im Vergleich zu der unstrukturierten ZnO-Schicht einer Dicke von 1100 nm. (b) Numerisch bestimmtes Maß zur Erzeugung der zweiten Harmonischen $|P_{\text{eff}}^{(2)}|^2$ einer Nanoantenne. (c) Experimentell bestimmte Extinktion der einzelnen Antennenfelder.

$R=200$ nm, wie durch die Simulationen vorhergesagt, jedoch bei einer leicht rotverschobenen Wellenlänge von 1125 nm statt bei 1090 nm. Diese kann durch die Abweichung der dielektrischen Funktion und der Antennenstruktur zum idealen Simulationsmodell erklärt werden. Ein zusätzlicher Vergleich zu den experimentellen Extinktionsspektren, die in Abbildung 3.12 (c) aufgeführt sind, zeigt, dass die Abnahme der Extinktion bei kleinen Radien im Bereich großer Wellenlängen direkt im Zusammenhang mit einer Reduktion der SHG-Verstärkung steht. Im vorherigen Abschnitt wurde die Reduktion der Extinktion mit einer Abwesenheit von Mie-Moden in Verbindung gebracht, sodass diese Abwesenheit auch hier zu keiner signifikanten Verstärkung führt, die erst durch Mie-Moden im ZnO erzeugt werden kann. Interessanterweise spiegelt sich dies nur bedingt im Bereich großer Radien und kleiner Wellenlängen wider, da hier eine Reduktion der SHG-Verstärkung jedoch eine gleichbleibend starke Extinktion beobachtet wird. Die Extinktion deutet auf die Existenz von Mie-Moden höherer Ordnung hin, die nur einen geringen Effekt auf die SHG-Verstärkung haben. Es sei hier erwähnt, dass dieses Verhalten ebenfalls für hergestellte dielektrische Antennen einer Höhe von $H=1100$ nm beobachtet wird (vergleiche Abbildung A3 im Anhang A3). Diese Antennen einer größeren Höhe erreichen eine geringere, maximale SHG-Verstärkung von 133. Dies deckt sich mit den erbrachten Simulationen, die die maximal erreichbare SHG bei der in diesem Kapitel untersuchten Antennenhöhe von $H=800$ nm vorhersagen.

Für die plasmonischen Antennen ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen SHG-Verstärkung, der Extinktion und der numerischen Simulation. Sowohl die experimentelle als auch die numerische Untersuchung zeigen, dass die Stärke des SHG-Signals ihr Maximum bei den gleichen Punkten annimmt. Das verstärkende, nichtlineare Verhalten kann somit direkt mit der Existenz der Dipolresonanz erklärt werden. Die einzige Diskrepanz liegt in der Position des maximalen SHG-Signals zwischen Experiment und Numerik. So wird das höchste SHG-Signal bei einer Antennenlänge von $\ell=257$ nm und einer Anregungswellenlänge von 1575 nm gemessen, während die Simulation das Maximum bei $\ell=200$ nm und einer Wellenlänge von 1360 nm sehen. Hier deckt sich die große Verstärkung bei großen Antennenlängen und Wellenlängen besser mit der Extinktion, die ein identisches Verhalten zeigt.

Nachdem die generelle Effizienz der Antennenarten miteinander verglichen worden ist, soll nun deren Schadensschwelle untersucht werden. Da die plasmonischen Nanoantennen aus einem absorbierenden Metall hergestellt werden, nimmt die absorbierte Leistungsmenge einer Antenne $Q=\sigma_{\text{abs}}I$ nach der Formel für den Absorptionsquerschnitt σ_{abs} (2.41) aus Abschnitt 2.2.2 im Resonanzfall enorm zu [127, 128]. Diese dissipative Leistung äußert sich durch eine Erhöhung der lokalen Temperatur nahe bzw. in der plasmonischen Antenne (vergleiche Joule'sche Wärme in Unterkapitel 2.2). Experimentelle Untersuchungen anderer Arbeiten haben gezeigt, dass bereits Flächenleistungen des einfallenden Laserlichtes von 4×10^{-5} GW cm⁻² zu Temperaturanstiegen von bis zu 30 K führen können [129]. Die in dieser Arbeit verwendeten Spitzenleistungsdichten im Bereich von

1 GW cm^{-2} sind 5 Größenordnungen stärker, sodass auch dementsprechend eine deutlich stärkere Erwärmung stattfindet. Welchen Einfluss diese Erwärmung auf die Antennen hat, wird durch die in Abbildung 3.13 gezeigten leistungsabhängigen Messungen wiedergegeben. Die SHG-Intensität (angegeben in arbiträrer Einheit, Abk.: arb. Einh.) wird dabei in Abhängigkeit der Anregungsleistung doppelt-logarithmisch aufgetragen, sodass Potenzfunktionen der Form $y=A \cdot x^m$ als Geraden der Form $\log(y)=m \cdot \log(x)+\log(A)$ dargestellt werden, wobei die Geradensteigung dem Exponenten der Potenzfunktion entspricht. Für die hier untersuchte SHG wird aufgrund des quadratischen Zusammenhangs zwischen Polarisierung zweiter Ordnung und des einfallenden, elektrischen Feldes eine Geradensteigung von $m=2$ erwartet (siehe Formel (2.53) in Abschnitt 2.4.1). Die Abbildung 3.13 (a) zeigt zunächst Messungen an dielektrischen Antennen, wobei das Feld mit der größten Verstärkung und die entsprechende Anregungswellenlänge hierfür gewählt wird. Über den gesamten verwendeten Leistungsbereich kann der quadratische Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und SHG-Leistung bei sukzessiver Erhöhung der Anregungsleistung mit Hilfe linearer Regression ($m=1,997 \pm 0,003$, korrigiertes $R^2=0,9999$) bestätigt werden. Eine anschließende sukzessive Reduktion der Anregungsleistung ergibt eine insignifikante, in einer instabilen Laserleistung begründete Änderung des Potenzgesetzes, die in einer um 0% schwankenden, relativen Differenz von maximal $\pm 10\%$ resultiert, wie in Abbildung 3.13 (c) zu sehen ist. Die konstant bleibende Leistung des SHG-Signals bei hohen Anregungsleistungen bedeutet, dass keine reversible oder irreversible Änderung der dielektrischen Nanoantennen stattfindet, die durch die fehlende Absorption des dielektrischen Materials ZnO bedingt ist. Im Gegensatz dazu kann für plasmonische Antennen bei sukzessiver Erhöhung der Anregungsleistungen ab einer gewissen Leistungsschwelle eine Abweichung des theoretischen Potenzgesetzes festgestellt werden, wie Abbildung 3.13 (b) zu entnehmen ist. Sukzessives Verringern der Anregungsleistung zeigt, dass diese Abweichung nicht reversibel ist und in einer dauerhaften Reduktion des erzeugten SHG-Signals bei kleinen Anregungsleistungen resultiert. Eine temporäre Änderung der Resonanzwellenlänge aufgrund einer Erwärmung der Antennen und dem umliegenden Material, die zu temporär geänderten optischen Konstanten führen könnte, kann demnach ausgeschlossen werden. Viel mehr bedeutet dies, dass die Erwärmung zu einer irreversiblen, morphologischen Veränderung der Antennengeometrie bis hin zur vollständigen Zerstörung der Antennen führt. Es sei hier angemerkt, dass unter Annahme eines Gauß-Strahls mit einem Gauß'schen, radialsymmetrischen Intensitätsprofil im Brennpunkt, Antennen im Mittelpunkt des Brennpunkts einer größeren Intensität ausgesetzt sind als weiter außen. Somit unterlaufen diese eher eine morphologische Veränderung, sodass Antennen im äußeren Bereich des Brennpunkts weiter unverändert zum SHG-Prozess beitragen und das SHG-Signal nicht vollständig verschwindet. Eine Erhöhung der Intensität führt somit zur Verbreiterung des Gebiets ausreichend hoher Intensität zur morphologischen Veränderung der Antennen. Um den exakten Punkt zu bestimmen, ab der diese morphologische Veränderung beginnt, kann

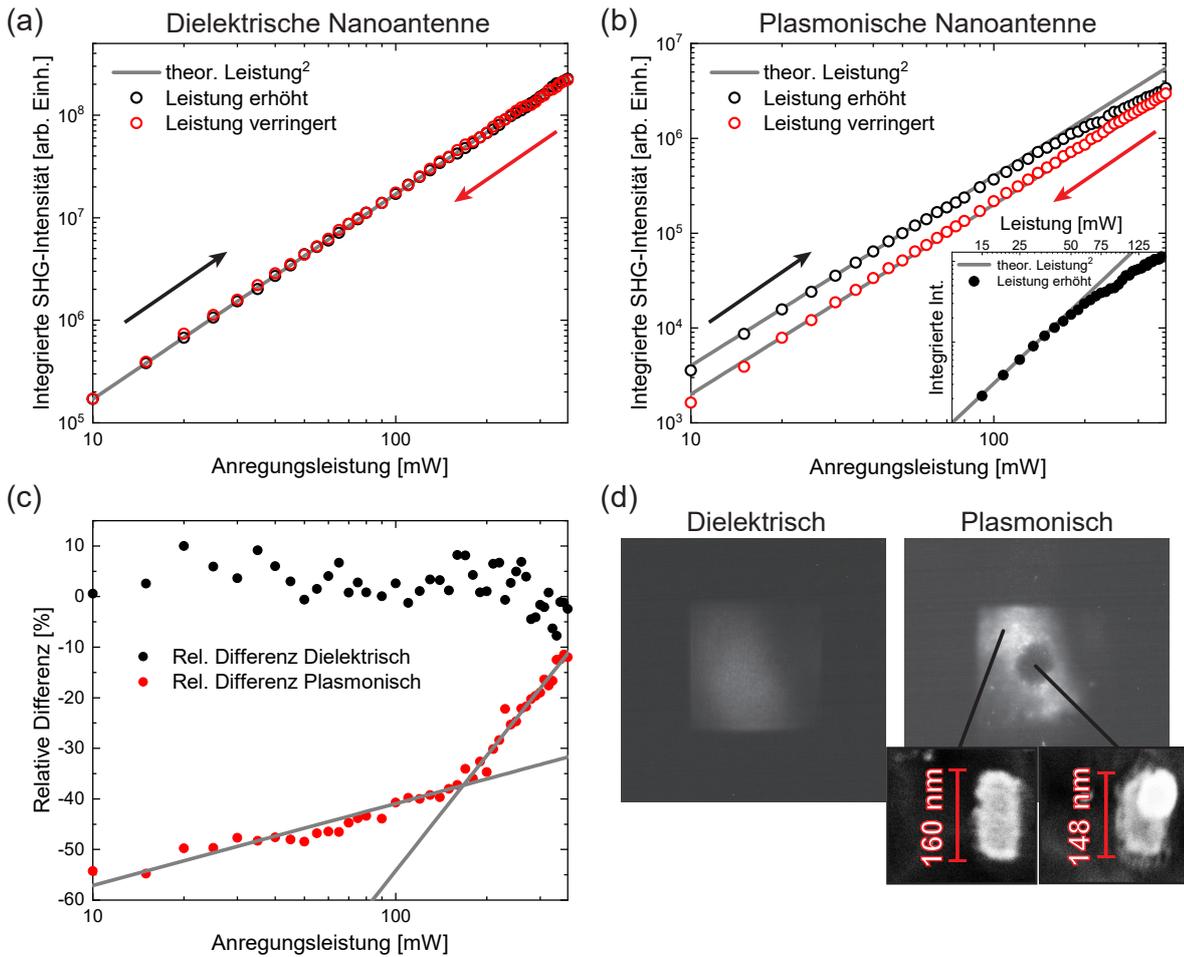


Abbildung 3.13: Leistungsabhängige Messungen zur Bestimmung der Schadensschwelle von dielektrischen und plasmonischen Antennen. (a) Messung an dielektrischen Antennen einer Höhe von $H=800$ nm und Radius $R=200$ nm bei einer Anregungswellenlänge von 1125 nm (Maximum der SHG-Verstärkung). (b) Messung an plasmonischen Antennen einer Höhe von $h=20$ nm und Länge $\ell=157$ nm bei einer Anregungswellenlänge von 1135 nm. Messung an den plasmonischen Antennen mit der größten SHG-Verstärkung ist im Inset gezeigt. (c) Relative Differenz der erreichten SHG-Leistungen bei Erhöhung und Verringerung der Anregungsleistung. (d) Kameraaufnahmen des SHG-Signals bei Defokussierung des Anregungslasers nach Erreichen der maximalen Anregungsleistung.

die relative Differenz zwischen der erreichten SHG-Leistung bei Erhöhung und Verringerung der Anregungsleistung betrachtet werden. Nachdem die Anregungsleistung wieder ausreichend reduziert wird, sollte keine weitere Veränderung des SHG-Signals wahrgenommen werden, was sich durch eine horizontale Linie mit einer konstanten relativen Differenz in Abbildung 3.13 (c) äußern sollte. Zwar kann diese nur näherungsweise beobachtet werden, jedoch sind eindeutig zwei lineare Gebiete unterschiedlicher Steigungen auszumachen, deren Schnittpunkt bei $P=170$ mW die Leistungsschwelle der morphologi-

schen Veränderung der plasmonischen Antennen beschreibt. Unter Annahme des $50\ \mu\text{m}$ breiten Brennpunkts, einer Repetitionsrate von 80 MHz und einer Pulsdauer von 200 fs des verwendeten Lasers entspricht diese mittlere Leistung einer Spitzenleistungsdichte von $0,54\ \text{GW cm}^{-2}$. Die Untersuchung des plasmonischen Antennenfeldes mit der höchsten SHG-Verstärkung liefert hier sogar mit $P=80\ \text{mW}$ ($0,25\ \text{GW cm}^{-2}$) eine deutlich kleinere Leistungsschwelle. Diese erklärt sich durch die größere Extinktion des Antennenfeldes, die durch den Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}=\sigma_{\text{abs}}+\sigma_{\text{s}}$ vorgegeben wird und damit auch einen größeren Beitrag des Absorptionsquerschnittes σ_{abs} beinhaltet. Die stärkere Absorption von Licht führt dazu, dass die Schwelle bereits bei kleineren Anregungsleistungen erreicht wird und das SHG-Signal früher einbricht. Abbildung 3.13 (d) zeigt Kameraaufnahmen der zweiten Harmonischen (mit dem Bandpassfilter FGS550 vor der Kamera zur stärkeren Filterung des fundamentalen Lichtes) unter einer Defokussierung des Anregungslasers bei maximaler mittlerer Leistung, nachdem diese fokussiert auf die Probe getroffen ist (Mitte des Antennenfeldes). Die anfängliche Fokussierung sorgt dafür, dass die Leistungsschwelle der plasmonischen Antennen erreicht wird. Die Defokussierung bezweckt, dass nun das gesamte Antennenfeld ausgeleuchtet und zum SHG-Prozess angeregt wird. Zudem wird bei gleichbleibender, mittlerer Leistung die Spitzenleistungsdichte durch die größere angeregte Fläche reduziert, wodurch die Leistungsschwelle wieder unterschritten wird. Für die dielektrischen Nanoantennen erkennt man eine auf dem gesamten Antennenfeld homogene Erzeugung der zweiten Harmonischen, sodass diesen Antennen keine Änderung widerfährt und wie oben gezeigt eine gleichbleibende SHG-Leistung möglich ist. Die plasmonischen Antennen jedoch zeigen kein SHG-Signal aus dem Bereich, in dem der fokussierte Strahl aufgetroffen ist, was zu der oben bereits diskutierten Reduktion des SHG-Signals führt. Diese Reduktion wird dabei nicht durch ein vollständiges Zerstören der plasmonischen Nanoantennen im Brennpunkt hervorgerufen, sondern resultiert vielmehr aus einer Verkleinerung der Antennenlänge um etwa $12\ \text{nm}$ aufgrund der erzeugten Wärme, wie durch REM-Aufnahmen gezeigt werden kann (siehe Abbildung 3.13 (d)). Dies deckt sich mit Ergebnissen der Literatur, die die Zerstörung von plasmonischen Antennen erst bei Werten von $10^3\ \text{GW cm}^{-2}$ sehen [130]. Durch Verwendung der experimentell bestimmten Gleichung für die Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit der Antennenlänge (Formel (3.4) in Abschnitt 3.3.2) führt eine solche Änderung zu einer Resonanzverschiebung von $-53\ \text{nm}$. Die geschrumpften Antennen sind somit nicht mehr resonant für die ursprüngliche Wellenlänge, sodass keine effiziente Erzeugung der zweiten Harmonischen mehr gegeben ist und die Reduktion des SHG-Signals in der Kameraaufnahme und der gemessenen Intensität beobachtet wird.

Im Gegensatz zu den dielektrischen Nanoantennen besitzen die plasmonischen Antennen aufgrund ihrer Symmetrie eine Polarisationsabhängigkeit der SHG-Intensität. Eine Drehung um α des elektrischen Feldvektors mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte im optischen Strahlengang führt zu einer Reduktion der Projektion des elektrischen Feldes entlang der Antennenlänge um $\cos\alpha$. Diese bedeutet, dass die longitudinalen Dipolmoden geschwächt

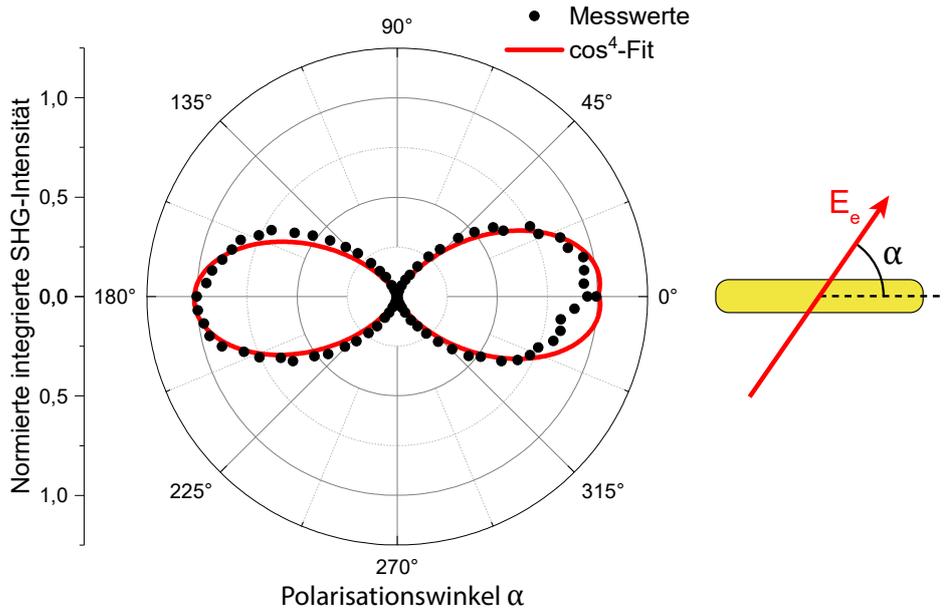


Abbildung 3.14: Polarisationsabhängige Messung der SHG-Intensität für die plasmonischen Nanoantennen und entsprechender Fit der Form $y=A \cdot \cos^4(\alpha)$.

angeregt werden und die verstärkende Wirkung der Antennen nachlässt. Transversale Dipolmoden können nicht angeregt werden, da diese eine deutlich abweichende Resonanzwellenlänge aufweisen. Da das elektrische Feld quadratisch in die Polarisation zweiter Ordnung eingeht, die Polarisation linear in das elektrische Feld doppelter Frequenz und dieses elektrische Feld wiederum quadratisch in die erzeugte SHG-Leistung, wird eine theoretische $\cos^4(\alpha)$ -Abhängigkeit erwartet. Diese kann für die hier gemessenen plasmonischen Nanoantennen bestätigt werden, wie an Abbildung 3.14 zu sehen ist. Ein Fit der Form $y=A \cdot \cos^4(\alpha)$ (korrigiertes $R^2=0,9684$) liefert eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie. Da das erzeugte Signal für Polarisationen senkrecht zur Antennenlänge verschwindend klein ist, kann die Verstärkung des SHG-Signals vollständig der longitudinalen Dipolresonanz zugeschrieben werden.

3.4 Zusammenfassung

Insgesamt liefert dieses Kapitel einen guten Überblick über die beiden Antennenarten, den dielektrischen und plasmonischen Nanoantennen in Hinblick auf deren Nutzung im Bereich der nichtlinearen Optik. Basierend auf simulationsgestützten, numerischen Berechnungen kann erfolgreich das nichtlineare Verhalten solcher behandelten Nanostrukturen vorhergesagt werden, sodass die Theorie es ermöglicht, Optimierungen an plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen vorzunehmen. Im Experiment können sowohl die linearen als auch die nichtlinearen Eigenschaften der Antennen durch Va-

riation der Antennengröße für einen großen Wellenlängenbereich gezielt eingestellt werden. Ein direkter Vergleich zwischen den beiden Antennenarten verspricht dabei ähnlich große Effizienzen in der Generation von frequenzverdoppeltem Licht, die aus den entsprechenden Moden resultieren. So zeigen beide Arten eine ähnliche Verstärkung des SHG-Signals im nichtlinearen Material ZnO von etwa 190 in Referenz zu der unstrukturierten ZnO-Schicht. Diese Verstärkung resultiert, wie Simulationen zeigen, aus einer Umverteilung und gleichzeitigen Verstärkung des einfallenden elektromagnetischen Feldes im nichtlinear aktiven ZnO, die durch angeregte Mie-Moden in den dielektrischen Antennen bzw. durch eine longitudinale Dipolmode in plasmonischen Antennen erzeugt werden. Speziell die Umverteilung führt zu zusätzlichen Feldkomponenten, die effektiv mit der Suszeptibilität zweiter Ordnung von ZnO wechselwirken können. Weiterführende leistungsabhängige Experimente zeigen jedoch einen limitierenden Faktor bei der Verwendung von plasmonischen Antennen aus Metall. Aufgrund von hohen Anregungsleistungen kann die Absorption des Metalls zu einer erhöhten Wärmeentwicklung führen und die einzelnen Antennen so weit schädigen, dass es zu einer Veränderung ihres Resonanzverhaltens kommt. Diese Veränderung tritt bereits ab einer Spitzenleistungsdichte von $0,25 \text{ GW cm}^{-2}$ auf und bewirkt, wie gezeigt werden kann, eine dauerhafte Reduktion des SHG-Signals der geschädigten Antennen. Die dielektrischen Antennen zeigen hier aufgrund der nicht existenten Absorption eine unveränderliche SHG, was ihren Vorteil gegenüber ihrem metallischen Gegenstück aufzeigt und das große Interesse in der heutigen Forschung bekräftigt.

4 Frequenzverdreifachung in Fano-resonanten Metaoberflächen aus Silizium

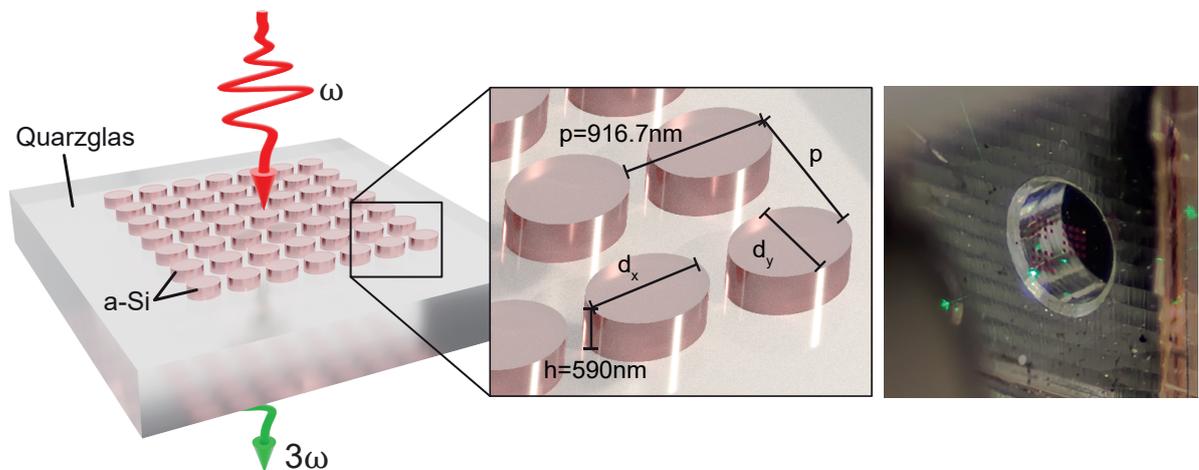


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Fano-resonanten Metaoberfläche aus amorphem Silizium für die effiziente Erzeugung der dritten Harmonischen. Die Effizienz kann so weit verbessert werden, dass das frequenzverdreifachte Licht mit bloßem Auge gesehen werden kann, wie im Foto dargestellt.

Im Bereich der dielektrischen Nanoantennen werden aktuell über deren Mie-Resonanzen hinaus unterschiedliche Ansätze erforscht, die zur Effizienzsteigerung von nichtlinearen Effekten genutzt werden. So wurde die vektorielle Struktur des fundamentalen Lichtes angepasst, um Stärke und Polarisation der angeregten Harmonischen zu beeinflussen [131]. Andere Herangehensweisen basieren auf unterschiedlichen Arten von Resonanzen wie Anapol-Moden [132], quasi-gebundenen Zuständen im Kontinuum [133] und Fano-Resonanzen [28]. In diesem Kapitel wird eine völlig neuartige, Fano-resonante dielektrische Metaoberfläche zur Erzeugung einer effizienten dritten Harmonischen vorgestellt. Hierfür werden elliptische Nanozylinder aus amorphem Silizium als Bausteine der nichtlinearen Metaoberfläche verwendet (siehe Abbildung 4.1). Durch die Anpassung multipolarer Mie-Resonanzen in diesen Nanoresonatoren über die geometrischen

Parameter d_x und d_y sollen Fano-Resonanzen angeregt werden, die enorme Verstärkungen des nichtlinearen optischen Signals bewirken. Die derzeitige, maximal gemessene Konversionseffizienz von $1,2 \times 10^{-6}$ bei einer Spitzenpumpintensität von $3,2 \text{ GW cm}^{-2}$ für eine Silizium-basierte, Fano-resonante Metaoberfläche wurde von Yang et al. erzielt [28]. Diese wird nur durch die Verwendung von zwei Grundbausteinen, einem Stab und einer Scheibe, mit einem bestimmten Abstand in der Einheitszelle erreicht. Auch andere Arbeiten zu Fano-resonanten Metaoberflächen machen Gebrauch von komplexeren Geometrien mit mehreren geometrischen Parametern [26, 90, 134, 135]. Das hier vorgestellte Design hingegen ist mit der reduzierten Anzahl an geometrischen Parametern und der einfachen elliptischen Geometrie deutlich simpler.

Theoretische Vorbetrachtungen sind von David Hähnel et al. erbracht worden [136]. Weiterführende Simulationen, die in Unterkapitel 4.2 thematisiert werden, sind in Zusammenarbeit mit David Hähnel et al. entstanden und sollen hier gezeigt werden, um ein Verständnis der Funktionsweise der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und vermessenen Metaoberflächen zu erhalten. Zudem sind die hier gezeigten Ergebnisse Teil einer akzeptierten, jedoch noch nicht veröffentlichten Publikation (siehe Publikationsliste).

4.1 Herstellung der Metaoberflächen aus Silizium

Um die gewünschte Verstärkung der dritten Harmonischen durch Fano-Resonanzen in Metaoberflächen aus amorphem Silizium zu erreichen, wird das in Abbildung 4.2 skizzierte Schema zur Herstellung der benötigten Nanoantennen aus a-Si befolgt. Es sei hier angemerkt, dass die Sättigung von ungesättigten Bindungen im amorphem Silizium mit Wasserstoff nicht untersucht wird, sodass auch im Folgenden vereinfacht von a-Si gesprochen wird. Das Herstellungsverfahren umfasst die folgenden Schritte.

Herstellung der Dünnschicht aus a-Si

Das Glassubstrat wird zunächst in einem Bad aus Aceton für 15 min in einem Ultraschallreinigungsgerät von organischen Verunreinigungen gesäubert. Ein anschließendes Bad aus Isopropanol für 5 min im Ultraschallreinigungsgerät löst Rückstände des Acetons auf, sodass eine vollständig gesäuberte Oberfläche für das Wachstum der Schicht aus amorphem Silizium vorliegt. Das a-Si wird auf dem Glassubstrat mit Hilfe eines PECVD-Prozesses mit einer Flussrate von 400 sccm eines SiH_4/Ar -Gemisches (2%/98%) bei einer Temperatur von 300°C abgeschieden. Der Kammerdruck wird dabei auf 1 torr geregelt und es wird eine RF-Leistung von 10 W verwendet. Die Schichtdicke der so erzielten Dünnschicht aus a-Si wird ellipsometrisch auf 590 nm bestimmt.

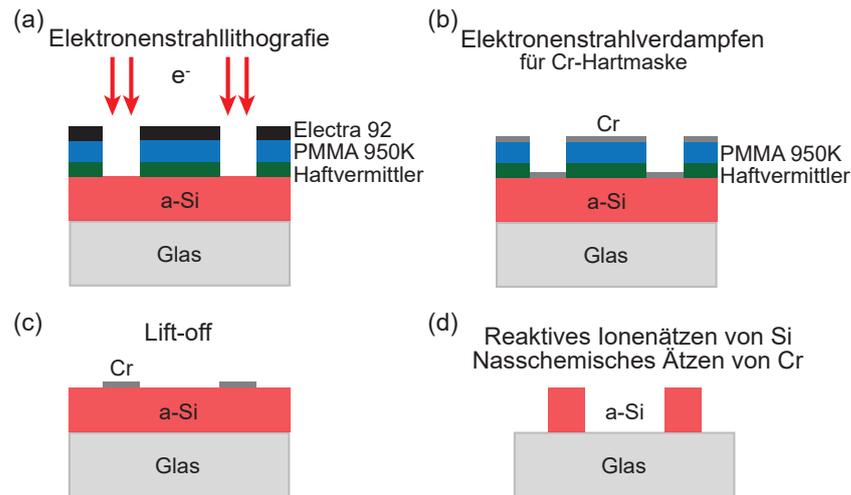


Abbildung 4.2: Schematische Skizze der Schritte bei der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus Silizium auf Glas. (a) Belichten der belackten Probe mittels Elektronenstrahlolithografie und anschließendes Entwickeln. (b) Aufdampfen einer Chromschicht mittels Elektronenstrahlverdampfen. (c) Lift-off-Verfahren zur Herstellung der metallischen Hartmaske aus Chrom (Cr). (d) Reaktives Ionenätzen zum Strukturübertrag in die Si-Schicht und abschließendes Entfernen der Cr-Hartmaske mittels nasschemischen Ätzens.

Strukturierung mittels Elektronenstrahlolithografie

Mit Hilfe der Elektronenstrahlolithografie wird eine Maske für den anschließenden Strukturübertrag definiert. Der Haftvermittler AR 300-80, der auch bei der Herstellung der plasmonischen Nanoantennen auf ZnO verwendet wird, wird mit 4000 rpm für 40 s auf den a-Si-Dünnsfilm geschleudert und bei 90 °C für 2 min getempert. Dann wird ein elektronensensitiver Positivlack bestehend aus Polymethylmethacrylat (PMMA) einer molekularen Masse von 950 000 g mol⁻¹, welches in Ethyllactat gelöst ist (PMMA 950K, AR-P 679.03, Firma Allresist), mit 4000 rpm für 40 s aufgeschleudert und bei 180 °C für 10 min getempert. Ein Abkühlen auf einer zweiten Heizplatte bei 90 °C soll wieder Verspannungen und Rissbildungen verhindern. Um Aufladungseffekte während der Lithografie, die durch die isolierende Eigenschaft des Glassubstrats verursacht werden, abzuschwächen, wird auch hier eine dünne Schicht der leitfähigen Schutzschicht Electra 92 mit 5500 rpm für 40 s aufgeschleudert und bei 90 °C für 2 min getempert. Die folgende Elektronenstrahlolithografie wird bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einer Apertur von 7,5 μm ausgeführt. Flächendosiswerte von 170 μC cm⁻² bis 220 μC cm⁻² werden untersucht. Zum Entfernen der leitfähigen Schutzschicht wird anschließend ein Bad in deionisiertem Wasser für 60 s verwendet. Entwickelt wird die Probe für 75 s in einem Entwickler basierend auf Methylisobutylketon (AR 600-56, Firma Allresist). Zum Stoppen des Entwicklungsprozesses wird Isopropanol verwendet.

Elektronenstrahlverdampfen & Lift-off-Verfahren

Anschließend wird ein Lift-off-Verfahren zur Herstellung einer metallischen Hartmaske eingesetzt. Dazu wird mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfung von Chrom-Granulat eine 20 nm dünne Schicht aus Chrom (Cr) auf die entwickelte Probe aufgebracht. Die Wachstumsrate wird wieder mittels Schwingquarz in situ auf 1 \AA s^{-1} geregelt. Für den Lift-off-Prozess wird die Probe für 1 h in einem 80°C warmen Bad aus Aceton eingeweicht, bevor ein Ultraschallreiniger verwendet wird, um den Lack und das unerwünschte Chrom von der Probe zu entfernen.

Strukturübertrag & Entfernen der Ätzmaske

Die strukturierte Chrommaske wird für den Strukturübertrag auf die a-Si-Dünnschicht benötigt. Dieser erfolgt durch anisotropes Ätzen mittels ICP-RIE in einem Gasgemisch aus Octafluorocyclobutan (C_4F_8) mit einer Flussrate von 45 sccm und Schwefelhexafluorid (SF_6) mit einer Flussrate von 18 sccm mit einer ICP-Leistung von 900 W und einer RF-Leistung von 41 W. Der Kammerdruck beträgt 10 mtorr und als Material für den Probenhalter wird Aluminium verwendet. In diesem Prozess reagieren die aus dem SF_6 stammenden Fluoridionen und -radikale mit den Siliziumatomen der Probenoberfläche unter Bildung von Tetrafluorsilan (SiF_4), was unter den gegebenen Kammerbedingungen flüchtig ist und aus der Kammer gepumpt wird. Das C_4F_8 wird in CF_2 zerlegt, welches ein passivierendes Polymer auf den freigeätzten Seitenwänden aus Silizium bildet. Das gewählte Verhältnis von 1:3 der Gase optimiert den kombinierten Effekt des Ätzens und der Passivierung zu einer optimalen Anisotropie, sodass ein guter Strukturübertrag mit vertikalen Seitenwänden gegeben ist. Zur Kühlung der Probe erfolgt die Helium-Rückseitenkühlung mit einem Heliumfluss von 7 sccm. Die Probe wird für 2 min und 5 s geätzt, um das Glassubstrat in Bereichen freizulegen, in denen keine Chrom-Hartmaske vorhanden ist. Ein längeres Ätzen, wie es zuvor bei der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus ZnO verwendet wurde, wird hier vermieden, da das C_4F_8 das Glas ebenfalls ätzen würde. Abschließend wird die Chrom-Hartmaske mit einer Ätzlösung aus Ammoniumcernitrat, Perchlorsäure und Wasser im Verhältnis 10,9%:4,25%:84,85% (TechniEtch Cr01, Firma MicroChemicals) entfernt. Diese wird hierfür zusätzlich noch im Verhältnis 1:1 mit deionisiertem Wasser verdünnt, um eine geringere Ätzrate und damit größere Kontrolle über den Ätzprozess zu erlangen. Um die Ätzlösung zu entfernen, wird die Probe in zwei aufeinanderfolgenden Bädern aus deionisiertem Wasser bei einer Temperatur von 93°C für 5 min bzw. 2 min getaucht. Dies dient der Reduzierung der Oberflächenspannung des Wassers, sodass die geätzten Nanostrukturen nicht ungewollt entfernt werden. Auch aus diesem Grund werden die Proben, statt trocken gepustet zu werden, auf der Heizplatte getrocknet.

Ergebnis der Herstellung

Nach den hier beschriebenen Methoden werden $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große Felder mit periodisch angeordneten, elliptischen Antennen einer bestimmten Größe hergestellt. Dabei werden sowohl der Durchmesser der Ellipse in x-Richtung d_x als auch der Durchmesser in y-Richtung d_y variiert (siehe Lithografiemaske in Abbildung 4.3(a)). Die Peri-

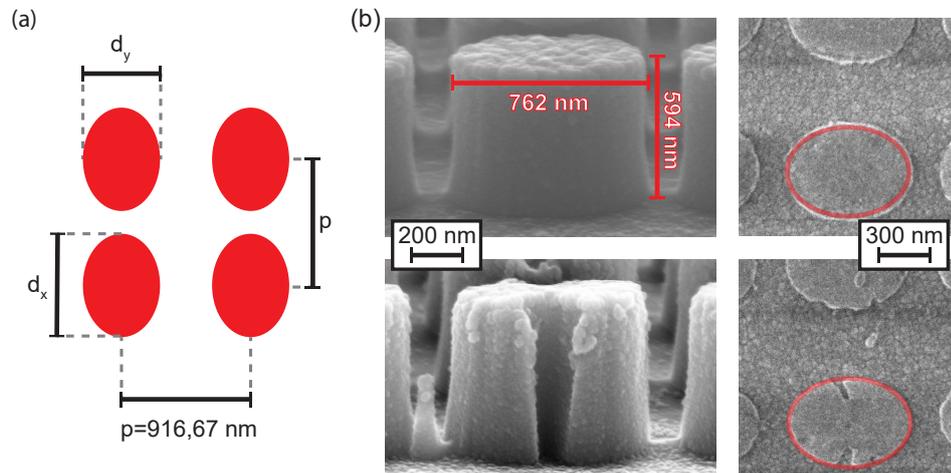


Abbildung 4.3: *Ergebnis der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus amorphem Silizium. (a) Ausschnitt der verwendeten Lithografiemaske eines Antennenfeldes. (b) REM-Aufnahmen hergestellter Antennen mit Durchmessern von $d_x=740$ nm und $d_y=550$ nm (links) und deren metallische Hartmaske aus Chrom (rechts) für zwei unterschiedliche Dosiswerte (oben: $220 \mu\text{C cm}^{-2}$, unten: $170 \mu\text{C cm}^{-2}$). Für die Aufnahmen links wurde die Probe mit Kohlenstoff beschichtet, um Aufladungseffekte bei der Bildgebung zu mitigieren.*

odizität beträgt in beide Richtungen der Probenoberfläche $p=916,67$ nm und die Höhe von $h=590$ nm ist durch die aufgewachsene Schichtdicke vorgegeben. Die Variation der Flächendosis bei der Elektronenstrahlolithografie ergibt, dass zu kleine Dosiswerte zu instabilen Hartmasken führen. Diese kennzeichnen sich durch teilweise gebrochene Ränder, die sich beim anisotropen Ätzen ebenfalls in die Nanoantennen übertragen, wie in Abbildung 4.3(b) unten zu sehen ist. Optimale Ätzmasken liefert eine hohe Dosis von $220 \mu\text{C cm}^{-2}$, bei der die Nanoantennen jedoch aufgrund des Proximity-Effekts größer ausfallen als von der Lithografiemaske vorgegeben. Genauere Analyse aller bei dieser Dosis hergestellter Antennen liefert eine mittlere Abweichung von $+(19 \pm 6)$ nm. Dabei zu beachten ist, dass aufgrund des stark isolierenden Charakters des Glassubstrats, die fertig hergestellten Proben nur für die REM-Aufnahmen mit einer Schicht aus Kohlenstoff nicht exakt bestimmter Dicke beschichtet werden (Erfahrungswert ca. 5 nm) und diese zusätzlich zu dieser Diskrepanz beiträgt. Die Abweichung kann somit durch eine Anpassung der Größe kompensiert werden. Betrachtet man unterschiedliche Antennen-

felder, bei denen mindestens ein Durchmesser in x - oder y -Richtung identisch ist, ergibt sich für diesen eine Standardabweichung von ca. 5,5 nm.

4.2 Simulationen

Für die theoretischen Berechnungen der linearen und nichtlinearen Reaktion der Metaoberfläche aus a-Si wird die kommerzielle Software Comsol auf Basis der Finite-Elemente-Methode verwendet [137]. Das allgemeine Simulationsmodell besteht aus einem einzelnen, elliptischen Zylinder mit den Durchmessern d_x in x -Richtung und d_y in y -Richtung aus amorphem Silizium, der auf einem Substratblock aus Siliziumdioxid platziert ist und sich im Vakuum ($n=1$) befindet. Die Periodizität der Struktur wird durch die Einführung periodischer Randbedingungen an den Seitenwänden der Einheitszelle in x - und y -Richtung modelliert, sodass eine unendlich ausgebreitete, periodische Struktur mit Antennen gleicher Dimensionen betrachtet wird. Oberhalb und unterhalb der Struktur in z -Richtung werden offene Randbedingungen mit perfekt angepassten Schichtgrenzen (PML) eingesetzt, die künstlich absorbierende Schichten darstellen und das Simulationsvolumen einschränken. Das Modell wird von der Vakuumseite her durch einen Wellenquellport nahe unterhalb der PML angeregt, indem eine vertikale, sich in negative z -Richtung ausbreitende, ebene Welle ausgesendet wird. Diese besitzt die Grund- bzw. Anregungsfrequenz und eine lineare Polarisation in x -Richtung entlang des größeren Durchmessers d_x . Um die dispersive, komplexe dielektrische Funktion des amorphen Siliziums zu berücksichtigen, werden experimentelle Ergebnisse verwendet, die mittels spektroskopischer Ellipsometrie gewonnen werden. Die entsprechenden Modellparameter sind im Anhang A1.2 zu finden. Für die reelle, dielektrische Funktion des Siliziumdioxids werden die experimentell gemessenen Werte aus der Datenbank von Malitson verwendet [110]. Da a-Si ein Material mit zentrosymmetrischer Atomstruktur ist, gibt es keine Beiträge zu nichtlinearen Prozessen zweiter Ordnung aus dem Volumenkristall. Daher sind nichtlineare Prozesse dritter Ordnung, wie die hier untersuchte THG, die nichtlinearen Prozesse niedrigster Ordnung, die in Silizium auftreten. In Simulationen wird die Nichtlinearität dritter Ordnung über den nichtlinearen Polarisationsterm $\vec{P}_{\text{NL}}^{(3)}(3\omega, \vec{r}) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\vec{E}(\omega, \vec{r}) \cdot \vec{E}(\omega, \vec{r})) \vec{E}(\omega, \vec{r})$ (vergleiche Gleichung (2.67) in Abschnitt 2.4.2) mit dem konstanten Wert von $\chi^{(3)} = 2,45 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ [100] für die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung berücksichtigt. Die Rückkopplung der erzeugten dritten Harmonischen auf das Anregungssignal wird als vernachlässigbar klein angenommen, weshalb die Simulationen in zwei Rechenschritten durchgeführt werden. Es wird mit der Anregung durch die ebene Welle bei der Grundfrequenz ω zur Ermittlung der lokalen, elektrischen Felder und der induzierten, nichtlinearen Polarisation $\vec{P}_{\text{NL}}^{(3)}(3\omega)$ begonnen. Im zweiten Simulationsschritt werden die in der Nanoantenne induzierten,

externen Stromdichten

$$\vec{J}_{\text{ext}}^{(3)}(3\omega, \vec{r}) = i2\pi 3\omega \vec{P}_{\text{NL}}^{(3)}(3\omega, \vec{r}) = i2\pi 3\omega \varepsilon_0 \chi^{(3)} \left(\vec{E}(\omega, \vec{r}) \cdot \vec{E}(\omega, \vec{r}) \right) \vec{E}(\omega, \vec{r}) \quad (4.1)$$

als neue, lokale Quellen in der Nanoantenne verwendet. Die entsprechenden Fernfeldgrößen bei der Grundfrequenz und der dritten Harmonischen werden mit einer Nahfeld-Fernfeld-Transformation (NFFFT) für periodische Strukturen der Form

$$\vec{E}_{\text{FF},m,n}(\omega) = \frac{1}{A_p} \int_0^p \int_0^p \vec{E}(\omega, x, y, z_0) e^{ik_{x,m}x} e^{ik_{y,n}y} dy dx \quad (4.2)$$

extrahiert [138], wobei $k_{x,m} = \frac{2\pi m}{p}$ und $k_{y,n} = \frac{2\pi n}{p}$ die Repetenz der Periodizität in x - und y -Richtung sind. Der Querschnitt der Einheitszelle ist mit $A_p = p^2$ gegeben. Ausgewertet wird das elektrische Feld an der Position z_0 , die sich im strahlenden Nahfeldbereich des Resonators befindet, in dem der evaneszente Anteil der emittierten Felder ausreichend klein ist. So wird allerdings in dieser Arbeit nur die emittierte nullte Beugungsordnung ($k_x = k_y = 0$) in Transmissions- oder Reflexionsrichtung betrachtet. Theoretische Vorüberlegungen sind von David Hähnel et al. [136] mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen erbracht worden, um eine Reihe von Größen für die Höhe und die Gitterkonstante der Nanoantennen zu untersuchen, die zu einer verbesserten THG führen. Eine Gitterkonstante von $p = 916,67$ nm erweist sich hierfür als vorteilhaft, die nun in allen folgenden Berechnungen konstant bleibt, um einen unerwünschten Einfluss von Gittereffekten auszuschließen. Für die Höhe des Resonators wird $h = 590$ nm verwendet, was voraussichtlich einer angemessenen Höhe entspricht, um dielektrische Mie-Resonanzen auch bei den Grundwellenlängen von 1500 nm bis 1600 nm zu erhalten. Die beiden übrigen Parameter d_x und d_y variieren in einem Bereich von 350 nm bis 850 nm.

Angefangen wird mit der Untersuchung des Verhaltens der Metaoberfläche für unterschiedliche Durchmesser d_x und d_y bei einer festen Anregungswellenlänge von 1560 nm. Das Ergebnis der numerischen Berechnungen der linearen Transmission ist in Abbildung 4.4 (a) dargestellt und zeigt eine komplexe Struktur mit mehreren Mie-Moden. Diese erscheinen als dunkelblau gefärbte Regionen niedriger Transmission (≈ 0), da eine optische Mode eine starke Extinktion nach der in den Grundlagen 2.2.1 beschriebenen Gleichung (2.35) verursacht, und sind mittels farbiger Linien gekennzeichnet. Die Verläufe der Linien zeigen, dass die einzelnen Resonanzen im Parameterraum verschoben werden, sodass ein steuerbares, größenabhängiges Resonanzverhalten beobachtet wird. Durch Berechnung der in Abbildung 4.4 (c) gezeigten, absoluten, elektrischen Felder $|E(\omega)|$ an markierten Stellen des Parameterraums entlang der entsprechenden Linien können die vier Resonanzen identifiziert werden. Zunächst ist zu sehen, dass eine Verstärkung des elektrischen Feldes innerhalb der Nanoantenne erzielt wird. Dies ist erwartet, da eine starke, resonante Streuung bei Mie-Resonanzen mit einer starken, resonanten Verstärkung des elektromagnetischen Feldes innerhalb des Streukörpers einhergeht, wie in Abschnitt 2.2.1

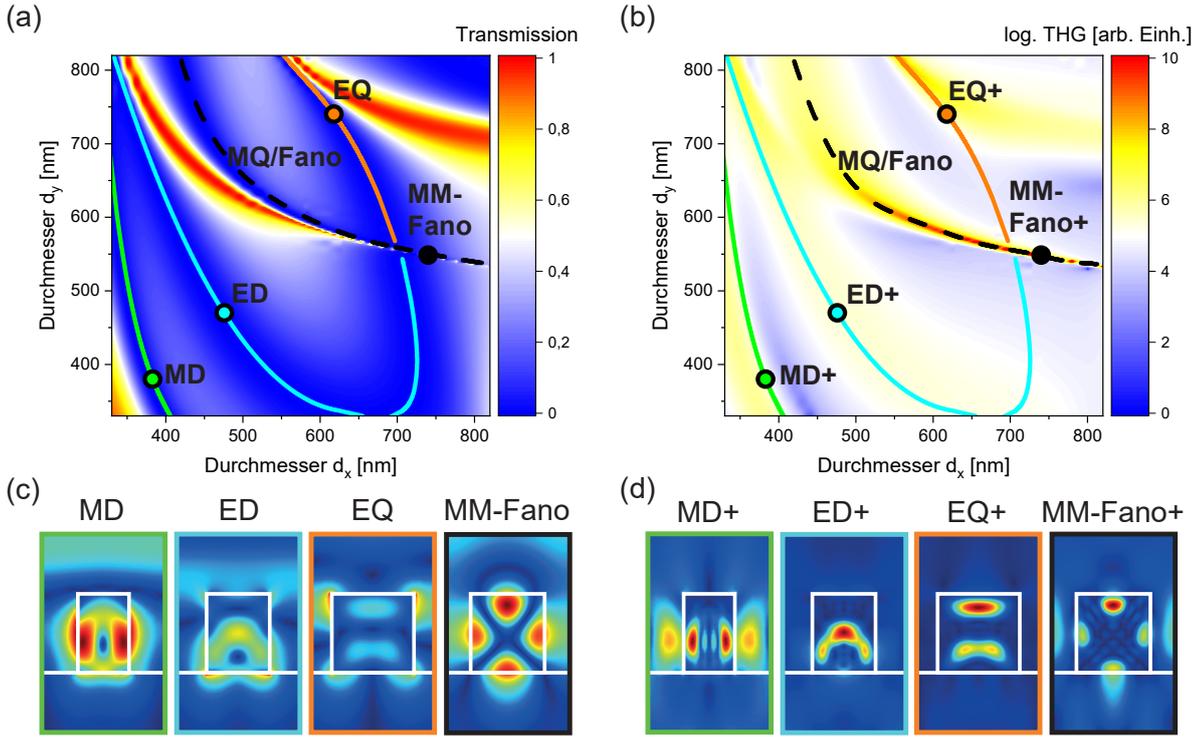


Abbildung 4.4: Numerische Ergebnisse des optischen Verhaltens der a-Si-Metaoberfläche für unterschiedliche Durchmesser d_x und d_y bei einer Anregungswellenlänge von 1560 nm. (a) Lineare Transmission mit gekennzeichneten identifizierten Mie-Resonanzen (farbige Linien). (b) Berechnete Stärke der dritten Harmonischen. Die aus der linearen Transmission bestimmten Verläufe der Resonanzen sind gekennzeichnet (farbige Linien) (c) Absolute, elektrische Feldverläufe der identifizierten Resonanzen, bei den in der Transmission gekennzeichneten Antennendimensionen. (d) Entsprechende Feldverläufe der dritten Harmonischen. Die Farbe der Umrandung der Simulationsbereiche entspricht den der farbigen gekennzeichneten Mie-Resonanzen.

gezeigt wurde. Anhand der Symmetrieeigenschaften dieser Felder können die vier Resonanzen den magnetischen (MD) und elektrischen (ED) Dipolen (2-fache Symmetrie) sowie den magnetischen (MQ) und elektrischen (EQ) Quadrupolen (4-fache Symmetrie) zugeordnet werden. So zeigt zum Beispiel die MD-Mode das charakteristische, ringförmige Modenprofil. Dieses entsteht durch die zur Höhe der Antenne passenden Phasenverzögerung der einfallenden, ebenen Welle bei der gegebenen Wellenlänge von 1560 nm. Aufgrund dieser Phasenverzögerung entstehen entgegengesetzte, elektrische Feldorientierungen im unteren und oberen Bereich der Antenne, die an einen vertikal orientierten, ringförmigen Verschiebungsstrom koppeln, der wiederum einen senkrecht zum elektrischen Feld orientierten, magnetischen Dipol antreibt.

Im Anschluss an die Analyse der linearen Transmission wird nun die nichtlineare Antwort der Metaoberfläche untersucht. Die numerisch berechnete Intensität des THG-Signals in

dem betrachteten Parameterbereich ist zusammen mit den Verläufen der Resonanzen, die aus der linearen Transmission gewonnen worden sind, in Abbildung 4.4 (b) dargestellt. Insgesamt erstreckt sich die THG-Intensität über 12 Größenordnungen, wobei sich Regionen starker THG mit den Positionen der Mie-Moden decken. Die elektrischen Felder der dritten Harmonischen in Abbildung 4.4 (d) zeigen ebenfalls ähnliche Profile zu ihren linearen Pendanten, sodass das verstärkte, elektrische Feld der Grundfrequenz innerhalb der Nanoantenne als Quelle der verstärkten nichtlinearen Interaktion zwischen dem fundamentalen Licht und dem optisch nichtlinearen Medium verstanden werden kann. So zeigen der MD, ED und EQ breit ausfallende Bereiche einer starken THG-Intensität von $\approx 10^6$, die im Einklang mit dem breiten, linearen Resonanzverhalten aus der Betrachtung der Transmission sind. Besonders auffällig ist jedoch die MQ-Resonanz, die durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet ist und deren theoretisches THG-Signal nochmals vier Größenordnungen größer ausfällt als es bei den restlichen Moden der Fall ist. Dies ist in der Hinsicht bemerkenswert, dass trotz der berücksichtigten Absorptionsverluste im Resonator bei der betrachteten Wellenlänge der dritten Harmonischen von 520 nm, das THG-Signal noch weiter gesteigert werden kann. Ein Grund hierfür liefert die relativ äußere Lage der Felderhöhungen im Vergleich zu den eher innen Gelegenen der anderen Resonanzen, die zu einer geringen Weglänge und damit Absorption der dritten Harmonischen führt. Diese enorme Verstärkung geht zudem mit einer Verschmälerung im Parameterraum einher, die eine exakte Kombination aus den Durchmessern d_x und d_y voraussetzt. Das stärkste Signal in der Größenordnung $\approx 10^{12}$ wird bei Größenparametern von $d_x=743,3 \text{ nm} \approx 740 \text{ nm}$ und $d_y=546,7 \text{ nm} \approx 550 \text{ nm}$ erreicht (mit MM-Fano+ gekennzeichnet) und wird in der Nähe der Überschneidung zwischen dem MQ-, ED und EQ beobachtet, was auf ihre gegenseitige Wechselwirkung hindeutet, wenn sie sich innerhalb des Parameterraums nahe beieinander befinden. Unerwarteterweise ist dieser Punkt gegenüber dem vermeintlichen Schnittpunkt der drei Kurven leicht verschoben, da die MQ-Mode in diesem Fall als Barriere für die ED- und EQ-Moden wirkt, was zu einer Krümmung der Kurven kurz vor dem Schnittpunkt führt.

Abbildung 4.5 (a) bzw. (b) zeigt wellenlängenabhängige Ergebnisse des linearen und nichtlinearen optischen Verhaltens für ausgewählte Größenparameter entlang der gestrichelten, mit MQ/Fano deklarierten Linie aus Abbildung 4.4 (a) und liefert ein genaueres Bild für die angedeutete Wechselwirkung zwischen der MQ-, ED- und EQ-Mode. Die einzelnen, identifizierten Moden zeigen dabei unterschiedliche spektrale Breiten, wie sie typischerweise für Mie-Resonanzen auftreten (vergleiche Abbildung 2.9 in Abschnitt 2.2.1). Bereits für Größenparameter $d_x=483 \text{ nm}$ und $d_y=653 \text{ nm}$, weit entfernt der optimalen Werte, wird bei 1560 nm ein spektrales, asymmetrisches Transmissions- / bzw. Streuprofil beobachtet, welches charakteristisch für eine Fano-Resonanz ist, wie in Unterkapitel 2.3 behandelt. Diese setzt sich hierbei zunächst klassisch aus der breiten, Kontinuums-ähnlichen ED-Mode (große Dämpfung) und der schmalen, diskreten MQ-Mode (kleine Dämpfung) zusammen, sodass wie bei dem Analogon in der klassischen

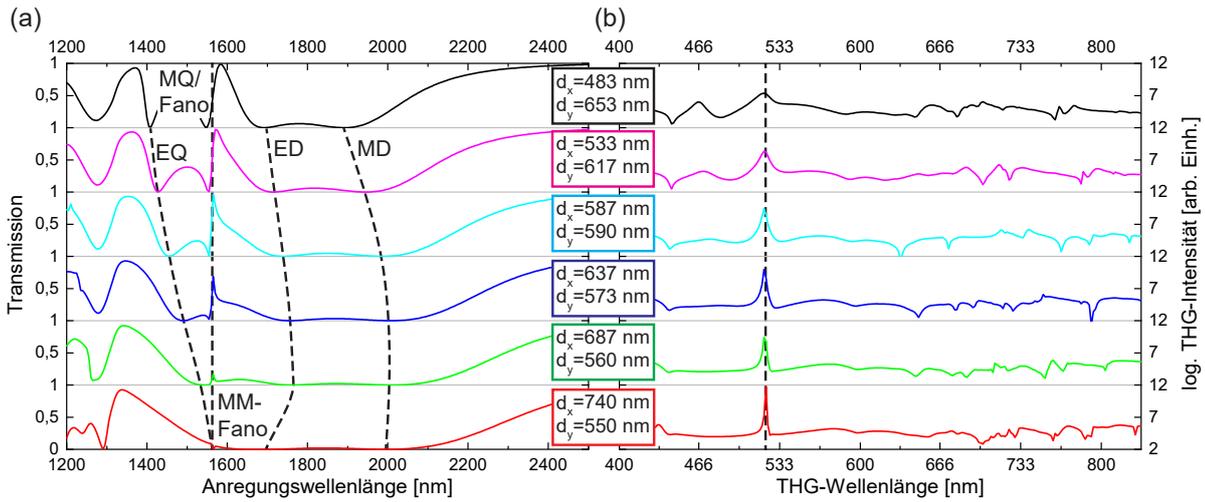


Abbildung 4.5: Wellenlängenabhängige, numerische Ergebnisse des optischen Verhaltens der *a*-Si-Metaoberfläche für ausgewählte Größenparameter entlang der MQ/Fano deklarierten Linie aus Abbildung 4.4 (a). (a) Transmission in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge mit spektraler Identifizierung der Mie-Resonanzen (gestrichelte Linie). (b) Entsprechende Stärke der dritten Harmonischen. Die gestrichelte Linie zeigt die Position der Fano-Resonanz.

Mechanik (Abschnitt 2.3.1) eine Fano-Resonanz bei der spektralen Position der diskreten Mode auftritt. Da die betrachteten Größenparameter speziell aus der Betrachtung der THG-Intensität bei einer konstanten Wellenlänge von 1560 nm stammen, verschiebt sich die Fano-Resonanz bei Annäherung an den für die THG optimalen Punkt nicht, wie an der mit Fano gekennzeichneten, gestrichelten Linie zu sehen ist. Jedoch wird ein sprunghafteres Verhalten des Spektrums beobachtet, bis die Fano-Resonanz kaum mehr im linearen Spektrum identifiziert werden kann. Dementsprechend ist auch eine Verstärkung der THG-Intensität zu sehen. Diese Verstärkung kann mit Hilfe der diskreten EQ-Mode erklärt werden, die durch die Annäherung an die optimalen Größenparameter spektral mit der Fano-Resonanz in Einklang gebracht wird, wie an der mit EQ gekennzeichneten, gestrichelten Linie zu sehen ist. Aus diesem Grund wird darauf geschlossen, dass zusätzlich zur Wechselwirkung der MQ- und ED-Mode die EQ-Mode zur Bildung der Fano-Resonanz beiträgt. Da es sich somit um eine Interferenz von mehr als zwei Moden handelt, wird diese Resonanz als multimodale Fano-Resonanz (MM-Fano) bezeichnet.

Abbildung 4.6 zeigt wellenlängenabhängige Ergebnisse der linearen Transmission und der nichtlinearen THG-Intensität bei der Variation eines elliptischen Durchmessers. Wie bei der gleichzeitigen Änderung beider Durchmesser bleibt die Fano-Resonanz über einen breiten Parameterbereich erhalten und sorgt für eine erhöhte THG. Die spektrale Position der Resonanz wird jedoch nur über die Größe eines Durchmessers definiert, sodass

eine Verschiebung der Fano-Resonanz und somit die Verstärkung der dritten Harmonischen möglich ist. Die Intensität der dritten Harmonischen bleibt hierbei näherungsweise konstant. Dabei ist die Position der Resonanz sensitiver auf die Variation des Durchmes-

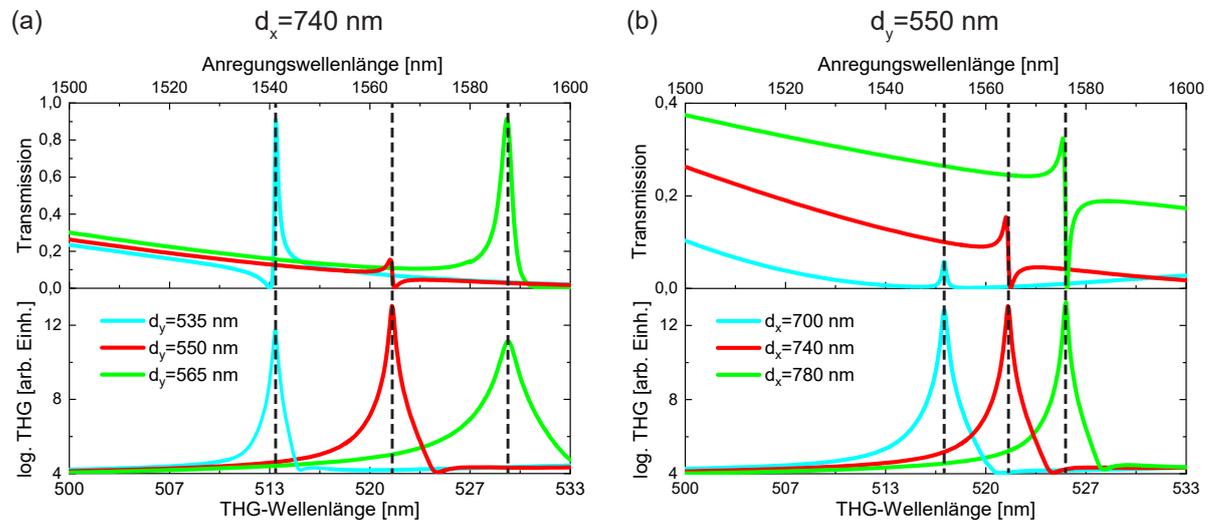


Abbildung 4.6: Wellenlängenabhängige, numerische Ergebnisse des optischen Verhaltens der a-Si-Metaoberfläche für (a) unterschiedliche d_y bei einem konstanten $d_x = 740$ nm und (b) unterschiedliche d_x bei einem konstanten $d_y = 550$ nm. Es wird ersichtlich, dass ein spektrales Verschieben der Fano-Resonanz und somit der Verstärkung der dritten Harmonischen möglich ist.

sers d_y , sodass bereits eine Änderung von 15 nm eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge von ca. 20 nm bewirkt, wohingegen bei einer Änderung des Durchmessers d_x um 40 nm eine geringe Verschiebung um ca. 10 nm erzielt wird. Dieses Verhalten kann auch bereits bei der Betrachtung unter Variation beider Größen in Abbildung 4.4 (b) beobachtet werden, bei der bereits eine geringe Änderung von d_y eine wesentlich schwächere THG-Intensität bei einer konstanten Anregungswellenlänge von 1590 nm bedingt.

4.3 Experiment

Dieses Unterkapitel behandelt die experimentellen Ergebnisse für die Erzeugung der dritten Harmonischen an den hergestellten Fano-resonanten Metaoberflächen aus a-Si. Zunächst wird auf die verwendeten Messaufbauten eingegangen, bevor die experimentellen Ergebnisse diskutiert und mit den theoretischen Ergebnissen aus dem letzten Unterkapitel verglichen werden.

4.3.1 Messaufbau

Lineare Transmissionsmessungen und spektroskopische, nichtlineare Messungen werden mit dem in Abschnitt 3.3.1 erklärten Messaufbauten durchgeführt. Ein zweiter nicht-linearer Aufbau wird hier für leistungsabhängige Messungen und zur direkten Bestimmung der Konversionseffizienz η des betrachteten THG-Prozesses verwendet. In diesem

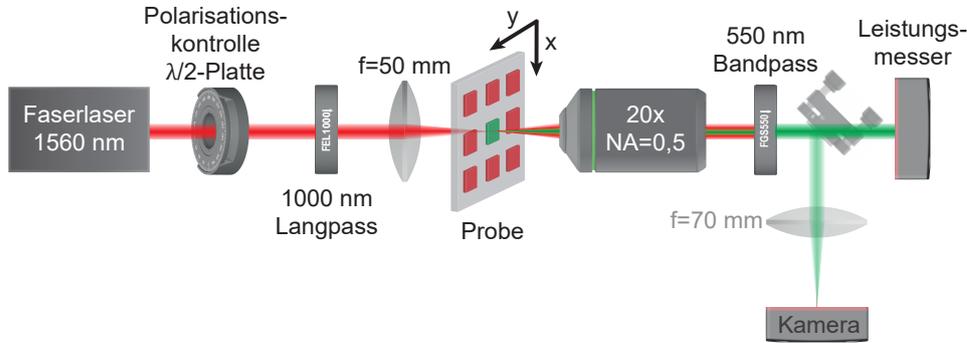


Abbildung 4.7: Aufbau für leistungsabhängige Messungen und zur Bestimmung der Konversionseffizienz bei nichtlinearen, optischen Prozessen.

in Abbildung 4.7 skizzierten Aufbau wird ein Faserlaser verwendet, der im Gegensatz zu dem Laser des ersten, nichtlinearen Aufbaus monochromatisches Licht mit einer Wellenlänge von 1560 nm emittiert (80 fs lange Pulsdauer bei 80 MHz Wiederholrate) und sowohl höhere als auch stabilere Anregungsleistungen bei dieser Wellenlänge ermöglicht. Diese Leistung P_{Laser} kann in der Software eingestellt werden, wodurch die Leistungssteuerung über eine $\lambda/2$ -Platte und einen polarisierenden Strahlteiler überflüssig wird. Zur Polarisationskontrolle dient weiterhin eine $\lambda/2$ -Platte, die die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes anpasst. Das THG-Signal, welches durch optische Komponenten wie diese $\lambda/2$ -Platte vor der Probe erzeugt wird, wird durch einen Langpassfilter FEL1000 mit einem Sperrbereich unter 1000 nm gefiltert, während das fundamentale Laserlicht nahezu ungefiltert die Probe erreicht ($T(520 \text{ nm})=0 \%$, $T(1560 \text{ nm})=83,45 \%$). Der Laser wird anschließend mittels einer Linse der Brennweite $f=50 \text{ mm}$ von der Rückseite aus auf ein Antennenfeld fokussiert. Der Fokuspunkt beträgt dabei ca. $50 \mu\text{m}$, sodass der fundamentale Strahl vollständig auf ein Antennenfeld der Größe $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ trifft. Nanopositionierer in Kombination mit einer optischen Kamera erlauben, die gewünschten Messpositionen anzufahren. Das fundamentale Licht des Lasers wird durch einen Bandpassfilter FGS550 hinter der Probe gefiltert ($T(520 \text{ nm})=89,66 \%$, $T(1560 \text{ nm})=7,50 \%$), um eine Verzerrung der gemessenen THG-Leistung P_{OPM} durch einen optischen Leistungsmesser (OPM) zu verhindern. Damit lässt sich die THG-Umwandlungseffizienz $\eta = P_{\text{out}}(3\omega) / P_{\text{in}}(\omega)$ leicht ermitteln, wobei $P_{\text{in}}(\omega) = 0,83 \cdot P_{\text{Laser}}$ die Leistung des fundamentalen, anregenden Strahls und $P_{\text{out}}(3\omega) = \frac{1}{0,89} P_{\text{OPM}}$ die abgestrahlte THG-Signalleistung ist.

4.3.2 Messergebnisse

Um die numerisch erhaltenen Erkenntnisse über die enorme Verstärkung der THG zu verifizieren und diese experimentell realisieren zu können, werden nach dem in Unterkapitel 4.1 vorgestellten Herstellungsschema unterschiedliche Antennenfelder hergestellt. Hierbei wird im ersten Fall die Antennengröße von Antennenfeld zu Antennenfeld so verändert, dass der Durchmesser in y -Richtung mit $d_y=550$ nm konstant gehalten und der Durchmesser d_x in x -Richtung variiert wird. Nach den in Unterkapitel 4.2 behandelten, theoretischen Ergebnissen (siehe Abbildung 4.6) wird hiermit eine spektrale Verschiebung der zu realisierenden Fano-Resonanz erzielt, sodass eine Untersuchung mittels wellenlängenabhängiger, nichtlinearer Spektroskopie sinnvoll ist (Messaufbau aus Abschnitt 3.3.1). Gleiches gilt für den zweiten Fall, bei dem der Durchmesser in x -Richtung mit $d_x=740$ nm konstant gehalten und der Durchmesser d_y in y -Richtung variiert wird. In einem dritten Fall werden beide Durchmesser zeitgleich um den optimalen Parametersatz von $d_x=740$ nm und $d_y=550$ nm herum um einen Wert $\Delta d_x=\Delta d_y$ geändert. Dies hat das Ziel, die in Unterkapitel 4.1 bestimmten Ungenauigkeiten der Antennengrößen bei der Herstellung zu kompensieren und die idealen Größen für die Erzeugung der dritten Harmonischen zu realisieren.

Die Abbildung 4.8 (a) zeigt die linearen (links) und nichtlinearen (rechts) Messdaten für den ersten Fall der Variation des Durchmessers d_x im Vergleich zu den erwarteten, numerischen Ergebnissen, zu sehen in Abbildung 4.8 (b). Es fällt auf, dass die gemessene Transmission eine deutlich breitere Resonanz aufweist als von der Simulation vorhergesagt, sodass ein genaues Bestimmen der Position der Fano-Resonanz, welche in den Simulationsergebnissen durch die mit MQ/Fano deklarierten, gestrichelten Linie gezeigt ist, erschwert wird. Auch die Verschiebungen der EQ- und ED-Moden, welche theoretisch durch die entsprechend benannten Linien gegeben sind, können experimentell aufgrund einer Verbreiterung nicht aufgelöst werden. Diese Verbreiterungen werden durch Verluste verursacht, die im Simulationsmodell nicht berücksichtigt werden. Ein Beitrag zu diesen Verlusten sind z.B. Fertigungsungenauigkeiten wie unterschiedlich große Antennen innerhalb eines Antennenfelds (Standardabweichung bis zu 5,5 nm), Seitenwand- bzw. Oberflächenrauheiten und die minimal verkippten Seitenwände der Antennen, die in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 (b) aus Unterkapitel 4.1 zu sehen sind. Zudem kann das Material während der Herstellungsprozesse beschädigt werden, sodass sich seine optischen Eigenschaften von den in der Simulation verwendeten experimentellen Daten der unstrukturierten a-Si-Schicht unterscheiden. Zu solchen Herstellungsprozessen gehört die Elektronenstrahlolithografie, bei der die hochenergetischen Elektronen im Material streuen, und das reaktive Ionenätzen als chemischer Prozess. So ist aus früheren Arbeiten bekannt, dass reaktives Ionenätzen die Materialstruktur verzerren und verlustbehaftete Oberflächenzustände einführen kann, die die Absorption des Materials erhöhen und die Fano-Resonanzen in Metaoberflächen verbreitern [89, 139]. Darüber hinaus führt ein

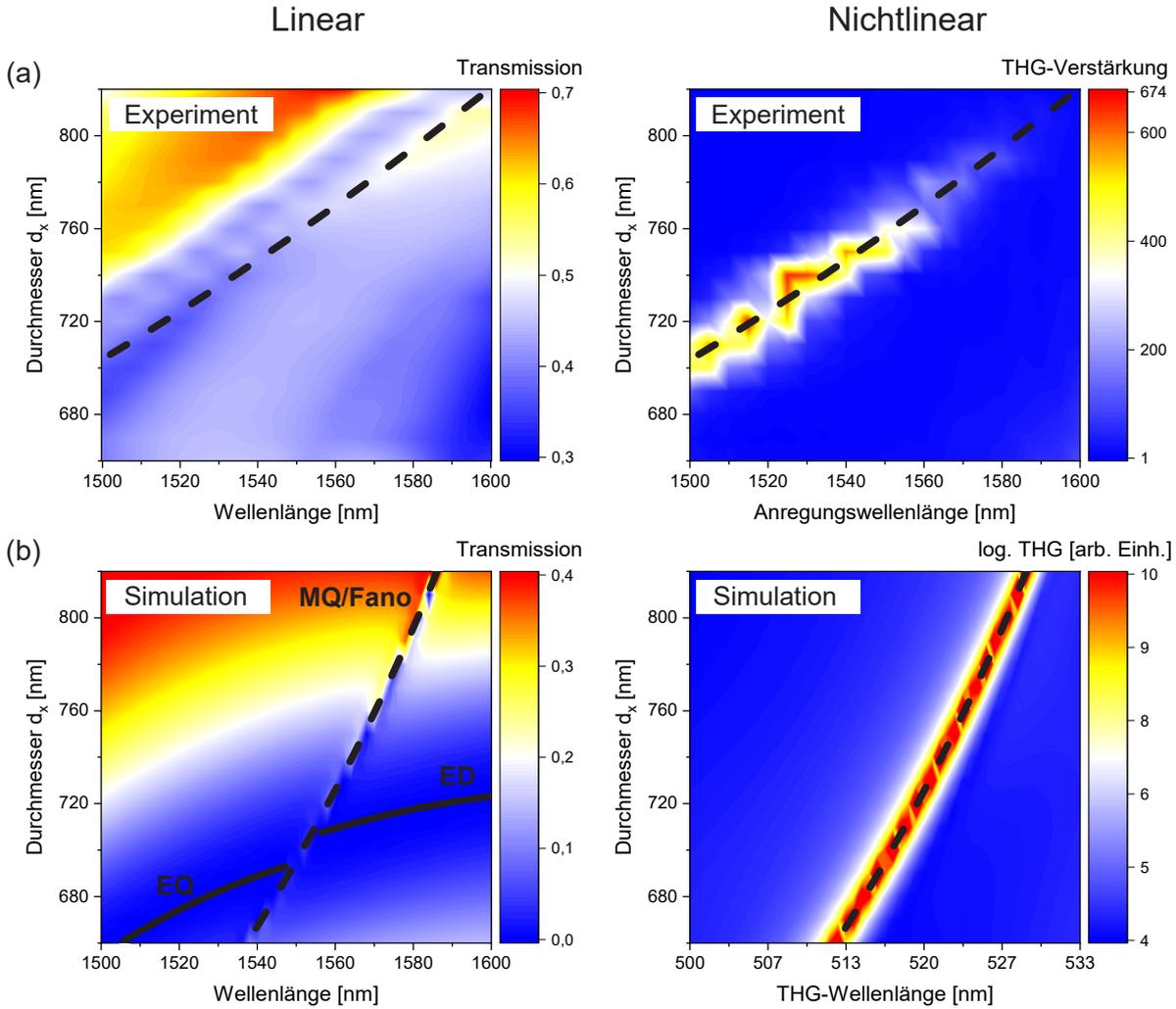


Abbildung 4.8: Experimentelle Ergebnisse des linearen (links) und nichtlinearen (rechts) Verhaltens der (a) hergestellten Metaoberflächen aus a-Si und (b) entsprechende Simulationsergebnisse als Vergleich bei einem konstanten Durchmesser $d_y=550$ nm und Variation des Durchmessers d_x . Die gestrichelte Linie in (a) gibt die experimentell bestimmte Position der maximalen THG-Verstärkung wieder, während sie in (b) die MQ/Fano-Resonanz kennzeichnet. Eine maximale Verstärkung des THG-Signals von 647 im Vergleich zu der unstrukturierten a-Si-Schicht wird erreicht.

starker Anstieg der Absorption auch zu einer Änderung des Brechungsindex des Materials, da die Kramers-Kronig-Beziehung Absorption und Brechungsindex miteinander verknüpft und damit auch die Metaoberfläche ein anderes optisches Verhalten aufweist. Allgemein sei gesagt, dass es schwierig ist, das Ausmaß dieser Änderung von Brechungsindex und Absorption abzuschätzen, da ein erneutes Vermessen des strukturierten a-Si mittels Ellipsometrie nicht möglich ist, sodass hier nur eine qualitative Aussage über den Einfluss dieser unterschiedlichen Faktoren getroffen werden kann. Einen weiteren

Mechanismus zur Verbreiterung liefert hier zudem das im FTIR-Aufbau verwendete Cassegrain-Spiegellinsenobjektiv, das mit der numerischen Apertur von $NA=0,5$ einen großen Akzeptanzwinkel besitzt, während die Simulationen von der nullten Beugungsordnung mit $k_x=k_y=0$ ausgehen.

Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse für die Verstärkung des THG-Signals mit den numerischen THG-Intensitäten der Simulation, so findet man eine qualitativ gute Übereinstimmung im spektralen, nichtlinearen Verhalten. Diese Verstärkung wird durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet, die die resonante Anregungswellenlänge, d.h. die spektrale Position, der größten Verstärkung bzw. THG-Intensität bei dem jeweiligen Durchmesser d_x darstellen. Verglichen mit den Simulationen ergeben sich jedoch mehrere quantitative Unterschiede. Zum einen ergibt sich auch hier eine Verbreiterung im Vergleich zu den logarithmisch dargestellten Simulationsdaten, die schon im linearen Regime beobachtet wird und mit Hilfe dieser erklärt werden kann. Zum anderen wird eine Diskrepanz in der spektralen Position der Fano-Resonanz beobachtet, sodass z.B. die Resonanz bei den optimalen Größenparametern nicht bei den erwarteten ≈ 1560 nm sondern um ca. 35 nm blauverschoben bei 1525 nm liegt. Außerdem fällt die Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge vom Durchmesser d_x deutlich stärker aus, als an der flacheren, gestrichelten Linie zu sehen ist. Diese drei Beobachtungen können anhand des idealisierten Simulationsmodells erklärt werden, das die herstellungsbedingten Abweichungen der Nanoantennen nicht berücksichtigt. Zudem kann eine Änderung der optischen Eigenschaften des a-Si aufgrund der Elektronenstrahlolithografie und des reaktiven Ätzens, wie oben bereits für die Transmission erklärt, dafür sorgen, dass die Metaoberfläche auch ein anderes, optisches nichtlineares Verhalten aufweist. Eine weitere interessante Beobachtung im experimentellen Ergebnis ist die Tatsache, dass die Verstärkung des THG-Signals für größere Werte von d_x und λ abnimmt. Dies ist jedoch bei den numerischen Ergebnissen nicht der Fall, wo es nur zu einer Verschiebung der resonanten Wellenlänge und nicht zu einer Änderung der THG-Intensität im gesamten Bereich der Durchmesser d_x führt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der große Bereich der Anregungswellenlängen von 1500 nm bis 1600 nm, der in den Experimenten verwendet wird und dazu führt, dass sich das Profil der Laserpulse und damit die Intensität der Spitzenleistung mit variierender Wellenlänge auf unbekannt Weise ändert, selbst wenn die mittlere Leistung konstant gehalten wird. Trotz alledem wird eine beachtliche, maximale Verstärkung von 647 im Vergleich zu der gewachsenen, unstrukturierten Schicht aus a-Si bei Antennengrößen von $d_x=740$ nm und $d_y=550$ nm und einer Anregungswellenlänge von 1525 nm erzielt.

Die Abbildung 4.9 zeigt analog dazu die linearen und nichtlinearen Messdaten für den zweiten Fall der Variation des Durchmessers d_y , wobei $d_x=740$ nm konstant gelassen wird. Auch hier wird eine Verbreiterung des optischen Resonanzverhaltens und eine Blauverschiebung der Resonanzwellenlänge beobachtet. Zudem schiebt die Resonanzwellenlänge nicht wie bei der Variation des Durchmessers d_x und von den numerischen

Daten vorhergesagt linear mit steigendem Durchmesser d_y zu größeren Wellenlängen hin, sondern zeigt einen gekrümmten Verlauf. Dieser zeigt eine im Vergleich zu den numerischen Daten kleinere Abhängigkeit der Resonanzwellenlänge von dem Durchmesser d_y und eine kleinere Abhängigkeit als bei Variation des Durchmessers d_x , sodass der Durchmesser d_x einen exzellenten Parameter zur Einstellung der Resonanzwellenlänge und damit Verstärkung der THG darstellt. Dies ist im genauen Widerspruch zu den numerischen Daten, die eine erhöhte Sensitivität dem Durchmesser d_y zuschreiben, und wird wieder durch die herstellungsbedingten, geänderten optischen Funktionen des a-Si begründet. Eine starke Abnahme der Verstärkung wie im Fall der Variation des Durchmessers d_x wird hierbei nicht beobachtet, da die Resonanzwellenlänge nicht in die Bereiche langer Wellenlängen vordringt, sodass die oben genannte Erklärung der Reduktion der Verstärkung aufgrund der veränderten Pulsprofile bekräftigt wird. Die unterschiedlichen Verstärkungen bei Antennengrößen von $d_x=740$ nm und $d_y=550$ nm in den beiden Abbildungen 4.8 und 4.9 sind auf die Standardabweichungen der Antennengrößen von 5,5 nm zurückzuführen. Die unterschiedlichen Antennengrößen bei den vermeintlich gleichen Feldern sorgen hier zudem für eine Verschiebung der Resonanz um ca. 5 nm. Insgesamt ergibt sich eine maximale, 762-fache Verstärkung des THG-Signals bei Größenparametern von $d_x=740$ nm und $d_y=530$ nm für eine Anregungswellenlänge von 1520 nm.

Wie erwartet führen die Unregelmäßigkeiten der Antennengrößen bei der Herstellung dazu, dass eine präzise Abstimmung der Fano-Resonanz erschwert wird. Abbildung 4.10 (d) zeigt die experimentellen, nichtlinearen Ergebnisse für Antennenfelder, bei denen beide Antennenparameter gleichzeitig um einen Wert $\Delta d_x = \Delta d_y$ variiert werden, um diese Unregelmäßigkeiten zu kompensieren. Die Resonanz bei Antennengrößen von $d_x=740$ nm und $d_y=550$ nm weist wieder eine abweichende Verstärkung und unterschiedliche Position von 1540 nm zu den vorherigen, vermeintlich gleichen Antennenfeldern auf. Damit liefert die Standardabweichung der Antennengrößen von 5,5 nm bei dem verwendeten Herstellungsschema eine Ungenauigkeit in der Resonanzwellenlänge von ca. ± 5 nm. Bei einer Differenz von $\Delta d_x = \Delta d_y = 2$ nm, also bei Antennengrößen von $d_x=738$ nm und $d_y=548$ nm, wird mit einem Faktor von 862 bei einer Resonanzwellenlänge von 1540 nm die höchste Verstärkung aller hergestellten Antennenfelder erreicht.

Um exakte Aussagen über die Effizienz der hier vorgestellten Metaoberfläche treffen und diese mit Metaoberflächen anderer Arbeiten vergleichen zu können, werden von der Anregungsleistung abhängige Messungen mit dem in Abschnitt 4.3.1 erklärten Messaufbau vorgenommen. Da dieser als einzige Anregungswellenlänge 1560 nm zulässt, wird das Antennenfeld mit Antennen der Größe $d_x=740$ nm und $d_y=580$ nm ausgewählt, da es für diese Wellenlänge unter allen Antennenfeldern die größte Verstärkung aufweist. Die unter Berücksichtigung der Verluste der optischen Komponenten im Aufbau korrigierten Anregungsleistungen $P_{\text{in}}(\omega) = 0,83 \cdot P_{\text{Laser}}$ und THG-Leistungen $P_{\text{out}}(3\omega) = \frac{1}{0,89} P_{\text{OPM}}$ sind in doppelt-logarithmischer Auftragung in Abbildung 4.10 (a) zu sehen. Bei sukzes-

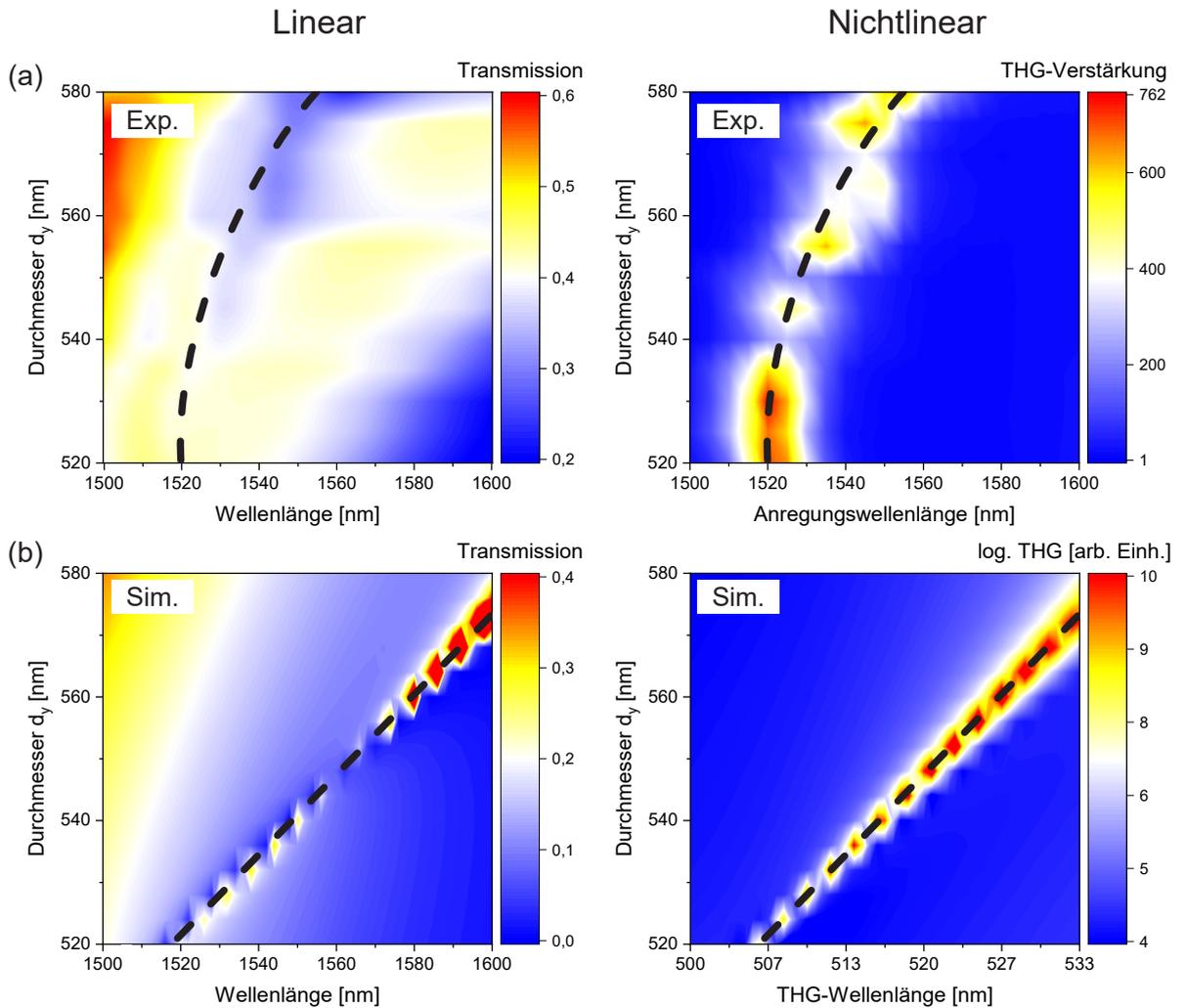


Abbildung 4.9: Experimentelle Ergebnisse des linearen (links) und nichtlinearen (rechts) Verhaltens der (a) hergestellten Metaoberflächen aus a -Si und (b) entsprechende Simulationsergebnisse als Vergleich bei einem konstanten Durchmesser $d_x=740$ nm und Variation des Durchmessers d_y . Die gestrichelte Linie in (a) gibt die experimentell bestimmte Position der maximalen THG-Verstärkung wieder, während sie in (b) die MQ/Fano-Resonanz kennzeichnet. Eine maximale Verstärkung des THG-Signals von 762 im Vergleich zu der unstrukturierten a -Si-Schicht wird erreicht.

siver Erhöhung der Anregungsleistung kann beobachtet werden, dass es ab einer Anregungsleistung von 150 mW, was einer Spitzenleistungsdichte von $1,2 \text{ GW cm}^{-2}$ entspricht (geschätzt aus der Anregungsleistung unter der Annahme von 80 fs langen Pulsen bei 80 MHz Wiederholrate und einem Brennpunkt von $50 \mu\text{m}$ Durchmesser), eine Abweichung vom theoretischen, kubischen Potenzgesetz gibt. Eine exakte Analyse beider Bereiche liefern lineare Fits der Form $y=b \cdot x+y_0$. Für den Bereich unterhalb von 150 mW ergibt sich ein Potenzgesetz mit der Steigung $b=3,18 \pm 0,08$ (korrigiertes $R^2=0,9899$),

der dem Exponenten in linearer Auftragung entspricht und damit dem theoretischen Wert eines THG-Prozesses von $b=3$ nahe ist. Im Bereich oberhalb von 150 mW zeigt ein bestimmter Exponent von $b=1,1\pm 0,02$ (korrigiertes $R^2=0,9980$) einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Anregungsleistung und der Leistung der dritten Harmonischen. Dieser lineare Zusammenhang führt zu einer Sättigung der Konversionseffizienz

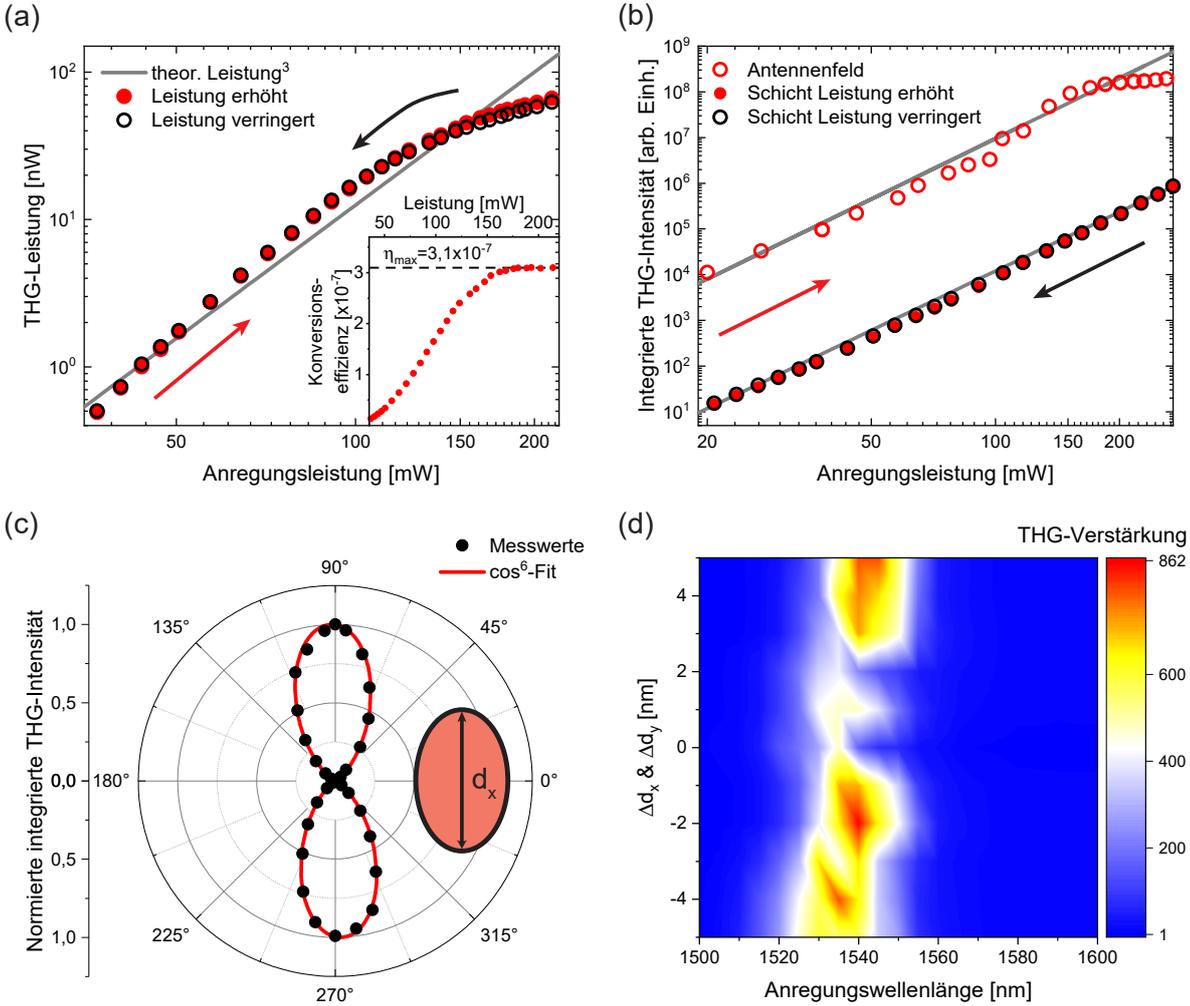


Abbildung 4.10: (a) Direkte Messung der optischen Leistung der dritten Harmonischen und damit berechnete Konversionseffizienz (Inset) in Abhängigkeit der Anregungsleistung. (b) Messung der THG-Intensität für ein Antennenfeld im Vergleich zu der unstrukturierten a-Si-Schicht in Abhängigkeit der Anregungsleistung. (c) Polarisationsabhängige Messung der THG-Intensität und entsprechender Fit der Form $y=A \cdot \cos^6(x)$. (d) Verstärkung des THG-Signals im Vergleich zu der unstrukturierten a-Si-Schicht bei Feinabstimmung der Antennengrößen d_x und d_y .

$\eta = P_{\text{out}}(3\omega) / P_{\text{in}}(\omega)$, die unter Berücksichtigung der Verluste der optischen Komponenten im Aufbau berechnet und im Inset der Abbildung 4.10(a) dargestellt ist. Für den Sättigungspunkt bei einer Spitzenleistungsdichte von $1,2 \text{ GW cm}^{-2}$ liefert die Metaober-

fläche somit eine maximale Konversionseffizienz von $\eta_{\max}=3,1\times 10^{-7}$. Ähnliche Ansätze zur Verbesserung von THG wurden in [47] und [28] untersucht, wo Konversionseffizienzen von 10^{-7} bei $5,5 \text{ GW cm}^{-2}$ und $1,2\times 10^{-6}$ bei $3,2 \text{ GW cm}^{-2}$ erreicht wurden. Im Vergleich dazu wird hier eine ähnliche bzw. teilweise größere Effizienz mit einer geringeren Spitzenleistungsdichte erreicht. Längere Pulsdauern bei gleicher Leistung sollten die erreichbare Konversionseffizienz noch weiter erhöhen. Das anschließende sukzessive Verringern der Anregungsleistung zeigt insignifikant veränderte THG-Leistungen, sodass ein Zerstören der Nanoantennen aufgrund von Absorption bei hohen Anregungsleistungen ausgeschlossen werden kann. Wie an Abbildung 4.10 (b) zu sehen ist, zeigt die unstrukturierte a-Si-Schicht selbst bis zu Anregungsleistungen von 270 mW keine Abweichungen des kubischen Potenzgesetzes. Damit kann das verstärkende Verhalten der Antennen selbst als Grund für die Sättigung genannt werden. Aufgrund der starken Felderhöhung innerhalb der Antennen können Effekte neben der gewollten Verstärkung der THG wie die Pumpverarmung, der optische Kerr-Effekt und die Zwei-Photonen-Absorption schon bei den relativ kleinen Anregungsleistungen potenziell nicht mehr vernachlässigt werden. In diesem Regime interagiert die resultierende, hohe Harmonische mit dem fundamentalen Feld und verarmt dieses, während die enorme Felderhöhung durch den intensitätsabhängigen Brechungsindex (vergleiche Formel (2.71) in Abschnitt 2.4.2) zu einer Verschiebung der Resonanzposition und damit Änderung des optisch nichtlinearen Verhaltens der Metaoberfläche führt. Diese Effekte auf die Konversionseffizienz wurden bereits in mehreren Arbeiten untersucht [140, 141].

Da die hergestellten Antennen eine Ausrichtung in der Ebene besitzen, ist von einer polarisationsabhängigen THG auszugehen, die in Abbildung 4.10 (c) zu sehen ist. Das größte THG-Signal wird wie durch die Simulationen vorgegeben erreicht, wenn die Polarisation des anregenden Lichtes parallel zu der langen Achse mit dem Durchmesser d_x der Nanoantennen ist. Eine Drehung der Polarisation um α führt zu einer reduzierten Projektion des elektrischen Feldvektors in x -Richtung, die über $\cos(\alpha)$ gegeben ist. Da das elektrische Feld für den THG-Prozess kubisch mit der Polarisation dritter Ordnung in Zusammenhang steht und quadratisch in die Intensität von Licht eingeht, wird eine $\cos^6(\alpha)$ -Abhängigkeit der THG-Intensität erwartet. Diese wird durch einen Fit der Form $A \cdot \cos^6(n \cdot x + \phi)$ verifiziert (korrigiertes $R^2=0,9904$), wobei für Polarisationsrichtungen senkrecht zur langen Achse d_x ein verschwindend kleines THG-Signal gemessen wird. Damit ist gezeigt, dass allein der Fano-resonante Charakter der Metaoberfläche zu der hier erzielten Verstärkung der dritten Harmonischen beiträgt.

4.4 Zusammenfassung

Die hier vorgestellte Fano-resonante Metaoberfläche aus a-Si liefert eine enorme Verstärkung in der Generation der dritten Harmonischen bis zu einem Faktor von 862 im

Vergleich zu der unstrukturierten a-Si-Schicht, aus den die Nanoantennen der Metaoberfläche bestehen. Damit werden Konversionseffizienzen von $\eta_{\max}=3,1 \times 10^{-7}$ bei einer Anregungswellenlänge von 1560 nm erzielt, die trotz der vergleichbar kleinen Spitzenleistungsdichte von $1,2 \text{ GW cm}^{-2}$ eine ähnliche bzw. teilweise größere Effizienz darstellt als in anderen Arbeiten der Literatur erreicht wurde. Limitiert wird die Effizienz durch Effekte wie Zwei-Photonen-Absorption, Pumpverarmung und die Selbstphasenmanipulation des optischen Kerr-Effekts. Polarisationsabhängige Messungen des THG-Signals verifizieren den verstärkenden Mechanismus der Fano-Resonanz auf die THG. Dieser Mechanismus kann durch die durchgeführten Simulationen näher verstanden werden. Wie eine detailliertere Analyse der Mie-Resonanzen der dielektrischen Nanoantennen zeigt, interagiert die schmale QM-Mode über einen weiten Bereich von Größenparametern mit der breiten ED-Mode und bildet eine klassische Fano-Resonanz. Durch weitere Anpassung der Durchmesser des Resonators wird die schärfste Fano-Resonanz und die stärkste THG-Emission nahe dem Punkt erreicht, wo die MQ/Fano-Resonanz in engen Kontakt mit einer dritten Resonanz, der EQ-Mode, kommt. Die spektrale Überlappung der drei Moden führt zu der Bildung einer multimodalen Fano-Resonanz, die für die enorme Effizienz der Metaoberfläche sorgt. Simulation und Experiment zeigen, dass sich die spektrale Position dieser Resonanz durch Variation der Antennengröße einstellen lässt. Herstellungsbedingte Abweichungen zum idealen Simulationsmodell erschweren jedoch die Feineinstellung der MM-Fano-Resonanz. Hierzu gehören streuende Antennengrößen mit einer Standardabweichung von 5,5 nm, die zu einer Ungenauigkeit von ca. ± 5 nm in der Resonanzposition führen. Zudem wird eine allgemeine, spektrale Verschiebung der vorhergesagten Resonanzposition um ca. 35 nm festgestellt, die auf eine wahrscheinliche Änderung des Brechungsindex aufgrund von Schädigung des a-Si während der Herstellungsprozesse zurückzuführen ist.

5 Feldinduzierte Frequenzverdopplung in Siliziumdioxid

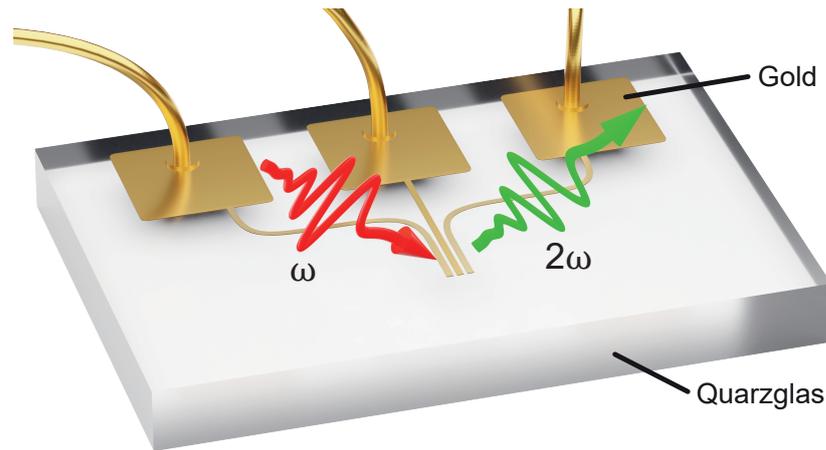


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Struktur zur feldinduzierten Frequenzverdopplung in Quarzglas. Nach [142].

In diesem Kapitel wird undotiertes, amorphes SiO_2 (Quarzglas) als dynamisches Material für die feldinduzierte Frequenzverdopplung untersucht. Der EFISH-Prozess in Materialien mit vernachlässigbar kleinem oder gar nicht existentem $\chi^{(2)}$ bietet vielversprechende, innovative Anwendungen in Materialien, die heute weit verbreitet sind, wie Si, SiO_2 oder Si_3N_4 . So wurde die Generation von EFISH an Grenzflächen von Silizium demonstriert, insbesondere an der Si- SiO_2 -Grenzfläche [35–37], aber auch an Metall-Oxid-Silizium-Strukturen [38] und an Silizium-basierten *p-i-n*-Kontakten [39]. Die kleine Bandlücke von Silizium ($E_{g,\text{Si}}=1,1$ eV) begrenzt jedoch den von Absorption befreiten Wellenlängenbereich für das SHG-Signal auf ≥ 1150 nm, was dazu führt, dass eine Anregungsquelle im mittleren Infrarotbereich mit $\lambda \geq 2300$ nm benötigt wird. Da dies mit den üblichen Silizium-Photonik-Bauelementen nicht kompatibel ist, müssen Materialien mit größeren Bandlücken in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel SiO_2 als ein potenzielles Material für die Generation von EFISH untersucht. Während SiO_2 eine wesentlich größere Bandlücke aufweist ($E_{g,\text{SiO}_2} \approx 9$ eV), ist die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung von $\chi_{\text{SiO}_2}^{(3)} = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ [111] um mehr als drei Größenordnungen kleiner als die von Si $\chi_{\text{Si}}^{(3)} = 2,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ [100]. Die geringe Absorption,

die Möglichkeit, bei optischen Frequenzen zu arbeiten, höhere optische Bandbreiten in Kombination mit geringer Dispersion und bessere Phasenanpassungsbedingungen selbst im Vergleich zu etablierten Materialien für nichtlineare Optik wie LiNbO_3 , machen SiO_2 dennoch zu einem interessanten Basismaterial für EFISH-Bauelemente. Seit den 1990er-Jahren wird in der Literatur die Verwendung dieses Materials in Kombination mit dem EFISH-Prozess für Prozesse zweiter Ordnung diskutiert. Ein bekanntes Beispiel ist die Methode des thermischen Polens von teilweise dotiertem Quarzglas [143–145]. In jüngerer Zeit wurden mit diesem Ansatz hohe Umwandlungswirkungsgrade erzielt [40]. Die hochspannungsinduzierte thermische Polung von SiO_2 führt jedoch zu einer dauerhaften Änderung von $\chi^{(2)}$ und kann nicht für Anwendungen verwendet werden, bei denen ein schnelles oder dynamisches Schalten gewünscht ist. Mukherjee et al. berichteten über Zeitkonstanten für thermisches Polen von bis zu mehreren 100 Sekunden [41], was diesen Ansatz für schnelle Bauelemente unbrauchbar macht. Das in dieser Arbeit behandelte Design (siehe Abbildung 5.1) ist nicht durch diese Einschränkung limitiert, da der SHG-Prozess komplett durch ein steuerbares, externes, elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden kontrolliert werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Simulationen und theoretischen Betrachtungen zu dem gegebenen Design entstanden. Die Herstellung und der experimentelle Teil sind in Zusammenarbeit von Alex Widhalm et al. durchgeführt worden [142] und werden hier der Verifizierung der theoretischen Daten und der Vollständigkeit wegen wiedergegeben.

5.1 Herstellung der Elektroden

Zur Herstellung der Elektroden aus Gold auf einem 1 mm dicken, unbeschichteten $\lambda/10$ Quarzglassubstrat mit 5 mm Durchmesser (Edmund Optics Fused Silica Corning 7980) wird die Elektronenstrahlithografie eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen nahezu identischen Herstellungsprozess, wie er bei der Herstellung der plasmonischen Nanoantennen aus Gold verwendet wird (siehe Abschnitt 3.1.2). Aus diesem Grund wird die Herstellung hier nur verkürzt erläutert und auf spezielle Besonderheiten eingegangen.

Ohne Verwendung eines Haftvermittlers wird der elektronensensitive Positivlack CSAR 62 mit 4000 rpm für 1 min auf das Quarzglasfenster geschleudert und bei 150°C für 1 min getempert. Um Aufladungseffekte während der Lithografie, die durch die isolierende Eigenschaft von Quarzglas verursacht werden, abzuschwächen, wird eine dünne Schicht der leitfähigen Schutzschicht Electra 92 mit 4000 rpm für 1 min auf das CSAR 62 aufgeschleudert und bei 90°C für 2 min getempert. Anschließend wird die Elektronenstrahlithografie bei 25 kV mit einer Flächendosis von $70 \mu\text{C cm}^{-2}$ durchgeführt. Die Flächendosis fällt hierbei deutlich kleiner aus, als es bei den plasmonischen Nanoantennen der Fall ist, da die hier geschriebenen Strukturgrößen im Mikrometerbereich mehrere Größenordnungen größer sind als die Nanoantennen. Um ein Brechen der fertigen Gold-

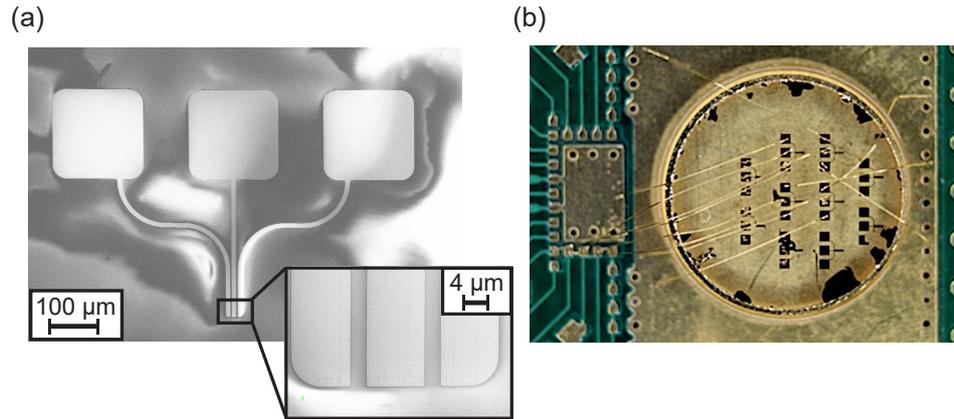


Abbildung 5.2: Ergebnis der Herstellung der Elektroden aus Gold auf Quarzglas zur feldinduzierten Frequenzverdopplung. (a) REM-Aufnahmen einer Struktur aus drei Elektroden im Abstand von $3\ \mu\text{m}$ mit Flächen zum Drahtbonds. Der Inset zeigt eine vergrößerte Aufnahme der Elektroden. (b) Gebondete Probe auf einem Probenhalter. [142]

strukturen und den daraus resultierenden Verlust der Spannungskontrolle zu verhindern, werden alle Ecken des Layouts abgerundet. Das Electra 92 wird in einem Bad aus deionisiertem Wasser entfernt. Die Probe wird in nachfolgenden Bädern aus dem Entwickler AR 600-546 für 90 s, dem Stopper AR 600-60 für 30 s und deionisiertem Wasser für 30 s entwickelt. Mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfung wird ein 10 nm dünner Chromfilm als Haftvermittler abgeschieden, gefolgt von einem 100 nm dünnen Goldfilm. Die Strukturen werden durch einen Lift-off-Prozess im Entferner AR 300-76 bei $80\ ^\circ\text{C}$ für 5 min fertiggestellt. REM-Aufnahmen einer so hergestellten Mikrostruktur sind in Abbildung 5.2 (a) zu sehen. Es werden drei $10\ \mu\text{m}$ breite Streifen als Elektroden hergestellt, die einen Abstand von $3\ \mu\text{m}$ zueinander haben. Verbunden sind die Elektroden mit jeweils $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$ großen Flächen aus Gold, die durch Drahtbonds elektrisch kontaktiert werden. Die Abbildung 5.2 (b) zeigt ein Bild der gebondeten Probe.

5.2 Simulationen

Basierend auf der grundlegenden, mathematischen Beschreibung der feldinduzierten Frequenzverdopplung in Abschnitt 2.4.3 und der Methode nach Krasnok et al. [14], die bereits für den in Kapitel 3 behandelten Vergleich zwischen plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen herangezogen und dort näher erklärt wurde, wird die effektive Polarisierung zweiter Ordnung mittels

$$P_{\text{eff},\ell}^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{m,n} \chi_{\text{eff},\ell mn}^{(2)} E_{e,m}^\omega E_{e,n}^\omega \quad (5.1)$$

berechnet. Die effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung ist hierfür mit

$$\chi_{\text{eff},lmn}^{(2)} = \frac{1}{V} \sum_{ijk} \int_V \chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{r}) \frac{E_{i(\ell)}^{2\omega}(\mathbf{r}) E_{j(m)}^{\omega}(\mathbf{r}) E_{k(n)}^{\omega}(\mathbf{r})}{E_{e,\ell}^{2\omega} E_{e,m}^{\omega} E_{e,n}^{\omega}} d^3\mathbf{r}, \quad (5.2)$$

gegeben. Es wird von einer isotropen, ortsunabhängigen Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}=2 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ [111] ausgegangen, sodass für die Suszeptibilität zweiter Ordnung

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{r}) = \chi^{(3)} \sum_{\ell} E_{\ell}^{\text{DC}}(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

gilt. Zur Bestimmung der effektiven Polarisation zweiter Ordnung werden dreidimensionale Simulationen basierend auf der Finite-Integral-Methode mit der kommerziellen Software CST Studio Suite durchgeführt. Für die x - und z -Richtung werden offene Randbedingungen gewählt, während für die y -Richtung periodische Bedingungen verwendet werden. Dies führt zu einer der Realität angenäherten Struktur mit drei unendlich langen Goldelektroden von $10 \mu\text{m}$ Breite mit $3 \mu\text{m}$ breiten Lücken auf SiO_2 -Substrat. Durch die aus den periodischen Randbedingungen resultierende, geringe Ausdehnung des Simulationsraums in y -Richtung von $1 \mu\text{m}$ und die damit erzielte Reduktion des gesamten Simulationsvolumens werden die Rechenzeiten der Simulation hochfrequenter, elektromagnetischer Felder auf akzeptable Werte von wenigen Tagen minimiert.

Für die Berechnung des statischen, elektrischen Feldes E^{DC} wird für das Gold eine elektrische Leitfähigkeit von $4,56 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ und eine statische Permittivität von $\epsilon_r=1$, für Luft eine elektrische Leitfähigkeit von 0 S m^{-1} und eine Permittivität von $\epsilon_r=1,00059$ und für das SiO_2 -Substrat ein Verlustfaktor von $\tan(\delta)=0,0004$ und eine Permittivität von $\epsilon_r=3,75$ angenommen. Die außenliegenden Elektroden werden auf ein Potential von $\phi_1=0 \text{ V}$ gesetzt, während die mittlere Elektrode auf ein variables Potential ϕ_2 gesetzt wird, sodass sich eine Spannung zwischen den Elektroden von $U=\phi_2$ und damit ein elektrisches Feld in den Lücken ausbildet. Ein solches elektrisches Feld ist in Abbildung 5.3 (a) am Beispiel einer Spannung von $U=250 \text{ V}$ zu sehen. In der Mitte zwischen den Elektroden auf Höhe der Substratoberfläche werden elektrische Feldstärken von bis zu 40 kV mm^{-1} erreicht, die in Richtung der Elektroden weiter ansteigen. Das elektrische Feld breitet sich zudem einige Mikrometer tief in das SiO_2 -Substrat aus, wobei es dabei mit einer Abklinglänge von $\tau=(3,7 \pm 0,1) \mu\text{m}$ exponentiell abnimmt (Fit der Form $y=A \cdot e^{z/\tau} + y_0$ mit korrigiertem $R^2=0,9972$) und die Stärke der SHG dem entsprechend auch reduziert werden sollte (vergleiche Gleichung (5.3)).

Für die Verteilungen der elektrischen Wechselfelder E^{ω} und $E^{2\omega}$ wird für Gold die dielektrische Funktion nach Johnson und Christy [64] und für das SiO_2 -Substrat der Brechungsindex nach Ghosh [146] verwendet. Als Umgebung wird Vakuum mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r=1$ angenommen. Angeregt wird das System über ebene Wellen bei der fundamentalen Wellenlänge $\lambda=800 \text{ nm}$ und der Wellenlänge der zweiten Har-

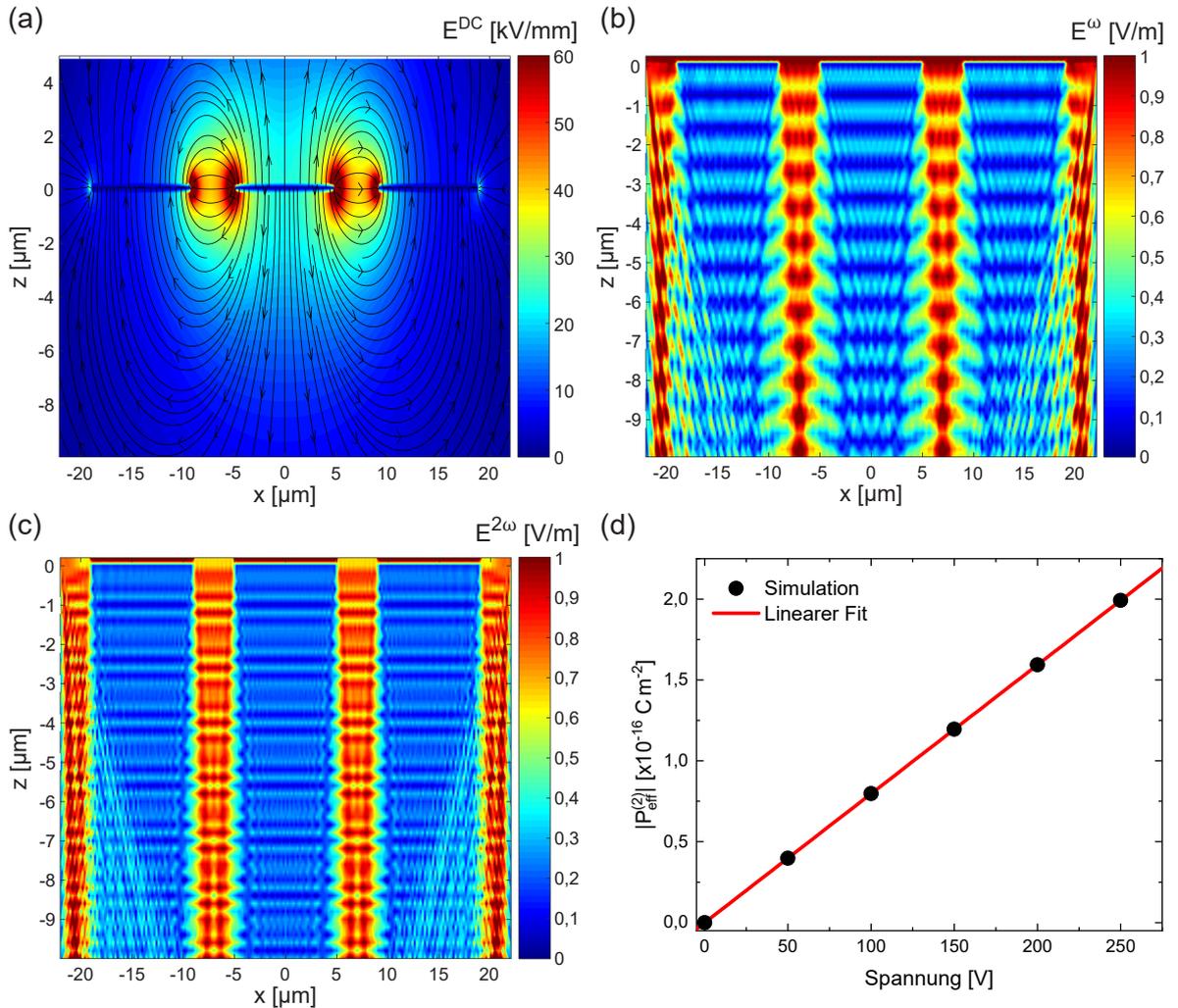


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Simulation zur Erzeugung der feldinduzierten, zweiten Harmonischen. (a) Statisches, elektrisches Feld E^{DC} für eine Spannung von 250 V mit entsprechenden Feldlinien. (b) Elektrisches Feld bei der Ausbreitung einer x -polarisierten, ebenen Welle in negative z -Richtung für die fundamentale Wellenlänge von $\lambda=800 \text{ nm}$ und (c) für die Wellenlänge der zweiten Harmonischen von $\lambda/2=400 \text{ nm}$. (d) Berechnete, effektive Suszeptibilitäten zweiter Ordnung $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$ der Mikrostruktur für unterschiedliche Spannungen. Es ergibt sich ein erwarteter, linearer Zusammenhang zwischen den Größen. Vergleiche [142].

monischen $\lambda/2=400 \text{ nm}$. Die so berechneten, elektrischen Felder sind exemplarisch für eine sich in negative z -Richtung ausbreitende, x -polarisierte, ebene Welle in Abbildung 5.3 (b) & (c) gezeigt, was auch der im nächsten Unterkapitel behandelten Messgeometrie entspricht. Die ebene Welle kann nur durch die Lücken zwischen den Elektroden in das Siliziumdioxid eindringen, da die Goldschicht ausreichend dick ist, um als Spiegel für das einfallende Licht zu wirken. Die Welle breitet sich daraufhin ungestört in dem

Siliziumdioxid aus, sodass sie aufgrund der Symmetriebrechung des statischen elektrischen Feldes E^{DC} eine zweite Harmonische anregen kann. Die Abbildung 5.3(d) zeigt die nach Gleichung (5.1) berechnete, absolute, effektive Polarisation zweiter Ordnung $|P_{\text{eff}}^{(2)}|$, die dem Maß für die Fähigkeit der Struktur zur SHG entspricht, in Abhängigkeit der angelegten Spannung und zeigt ein lineares Verhältnis zwischen den Größen. Dieses erklärt sich durch den linearen Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung und dem elektrischen Feld E^{DC} und dem linearen Zusammenhang zwischen E^{DC} und der Suszeptibilität zweiter Ordnung (vergleiche Formel (5.3)), welches wiederum linear zur effektiven Suszeptibilität ist (vergleiche Formel (5.2)), welches wiederum linear zur effektiven Polarisation zweiter Ordnung steht (vergleiche Formel (5.1)).

5.3 Experiment

Dieses Unterkapitel behandelt die experimentellen Ergebnisse für die Erzeugung der zweiten Harmonischen an der hergestellten Mikrostruktur für EFISH. Es wird zunächst der verwendete Messaufbau beschrieben, bevor die experimentellen Ergebnisse diskutiert und mit theoretischen Ergebnissen der im letzten Unterkapitel thematisierten Simulationsvorschrift verglichen werden.

5.3.1 Messaufbau

Für die EFISH-Messungen wird ein eigens konzipierter, nichtlinearer Messaufbau, wie in Abbildung 5.4 dargestellt, verwendet. Der Aufbau besteht aus einem Titan:Saphir Femtosekunden-Oszillator, der Laserpulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm, einer Pulsdauer von etwa 50 fs und einer Wiederholrate von etwa 80 MHz aussendet. Gespeist wird er dafür mit einem 6 W starken Dauerstrichlaser einer Wellenlänge von 532 nm. Ein optischer Isolator dient der Vermeidung von unerwünschten Rückreflexionen aus den nachfolgenden optischen Elementen des Aufbaus, die durch Rückkopplung die Laserleistung beeinflussen, indem er Licht einer bestimmten Polarisationsrichtung nur in einer Richtung durchlässt. Aufgrund von Dispersionseffekten in den optischen Komponenten und hauptsächlich dem verwendeten hochkorrigierten Objektiv mit einer numerischen Apertur von $\text{NA}=0,95$ vergrößert sich die anfängliche Pulslänge nach vollständigem Durchlauf durch den Aufbau von 50 fs auf etwa 1,5 ps. Um dies zu kompensieren, werden die Laserpulse auf einen Prismenkompressor gerichtet, der einen negativen Chirp erzeugt. Dieser ist so ausgerichtet, dass nur so viel negativer Chirp erzeugt wird, wie positiver Chirp durch Dispersion im Gesamtsystem entsteht. Dadurch kann die notwendige, durchschnittliche Anregungsleistung stark reduziert und gleichzeitig die Stärke des erzeugten SHG-Signals erhöht werden. Die Leistung des Lasers wird mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte und eines Polarisationsfilters geregelt. Mit Hilfe einer weiteren $\lambda/2$ -Platte wird die Polarisationsrichtung des auf die Probe fallenden Lichtes eingestellt,

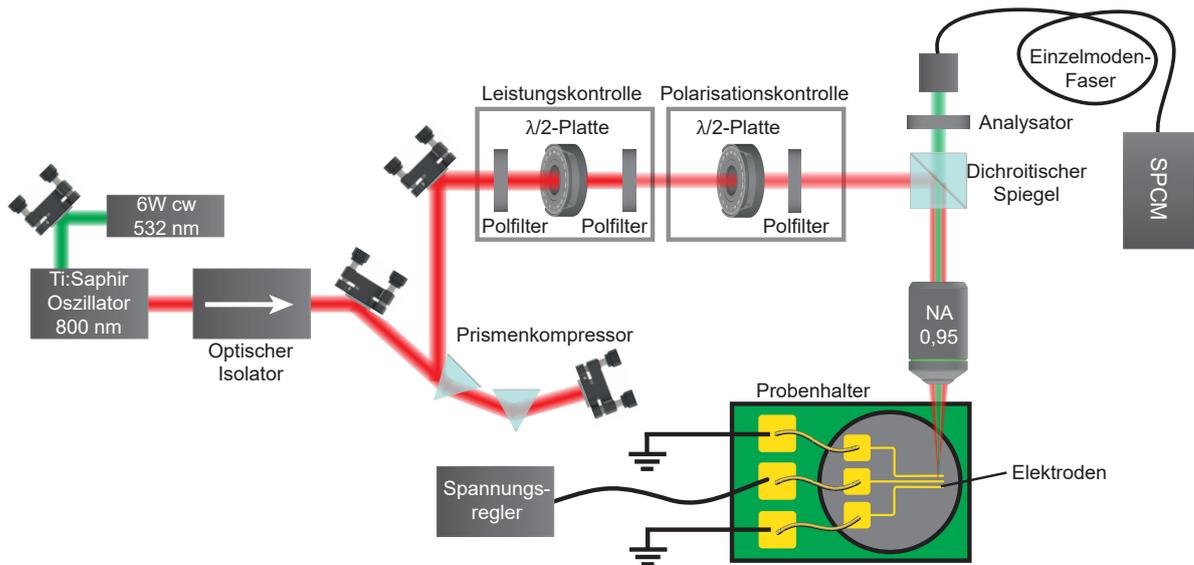


Abbildung 5.4: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der feldinduzierten Frequenzverdopplung an der hergestellten Mikrostruktur. Nach [142].

wobei ein darauf folgender Polarisationsfilter der gründlichen Ausrichtung dient. Nach der Leistungs- und Polarisationskontrolle werden die Laserpulse durch das Objektiv auf die Probe fokussiert. Die Probe kann mit Hilfe von Nanopositionierern in alle drei Raumrichtungen bewegt werden, sodass eine Anregung zwischen den Elektroden gewährleistet ist und das Licht optimal fokussiert werden kann. Die z -Auflösung des optischen Aufbaus wird auf etwa $\Delta z_{\text{FWHM}} = \frac{1,253n\lambda}{\text{NA}^2} \approx 1,6 \mu\text{m}$ geschätzt. Das von der Probe emittierte SHG-Signal wird durch das Objektiv in Rückstreugeometrie kollimiert und auf den dichroitischen Kurzpass-Strahlteiler geleitet, der das fundamentale Licht unterdrückt. Zur zusätzlichen Unterdrückung wird ein Kurzpassfilter mit einer optischen Dichte von $\text{OD}=6$ bei der fundamentalen Wellenlänge verwendet. Zur Analyse der Polarisationsrichtung der zweiten Harmonischen kann ein linearer Polarisator verwendet werden und das Signal wird zu einem Einzelmodesfaser-Koppler geleitet. Durch die Verwendung einer Einzelmodes-Faser (SM400) mit einem nominalen Faserkern von etwa $2,2 \mu\text{m}$ wird ein hohes Maß an Konfokalität innerhalb des Versuchsaufbaus erreicht. Außerdem ist zu beachten, dass die z -Auflösung des optischen Aufbaus ($\Delta z_{\text{FWHM}} \approx 1,6 \mu\text{m}$) deutlich unter der Kohärenzlänge des SHG-Prozesses von $\ell = \lambda / [2(n_{2\omega} - n_{\omega})] \approx 24 \mu\text{m}$ liegt. Daher ist die Auswirkung der Phasenfehlanpassung auf das Signal im Vergleich zu der starken Anregungsintensität innerhalb des Brennpunkts schwach und kann vernachlässigt werden. Schließlich wird das Signal über das faseroptisch gekoppelte Einzelphotonenzählmodul in Form einer Silizium-Avalanche-Photodiode (SPCM) erfasst.

Die optischen Messungen wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dies ist erforderlich, um elektrische Durchschläge über die Luft zwischen den Elektroden zu

vermeiden, die sonst bei der höchsten Spannung von 250 V beobachtet werden und zur Zerstörung der Mikrostruktur führen. Während der Experimente wird der Strom zwischen den Elektroden überwacht und zeigt, dass er zu jeder Zeit kleiner als 10 pA ist.

5.3.2 Messergebnisse

Dieser Abschnitt widmet sich der Auswertung der experimentellen Ergebnisse der EFISH-Mikrostruktur. Wie in Unterkapitel 5.2 gezeigt, kann der EFISH-Beitrag zur nichtlinearen Polarisation numerisch berechnet werden, sodass die experimentellen Daten direkt mit den numerischen Ergebnissen verglichen werden können. Abbildung 5.5 (a) zeigt die SHG-Intensität (angegeben in Zählimpulsen pro Sekunde, Abk.: cps) für eine Anregeleistung von 11 μ W und einer Integrationszeit von 1 s als Funktion der angelegten Gleichspannung im Bereich von 0 V bis 250 V. Da die Intensität des nichtlinearen Signals proportional zum Quadrat der nichtlinearen Polarisation ist, ergibt sich folgende Gleichung:

$$I_{\text{EFISH}} \propto |E^{(2)}|^2 \propto |P^{(2)}|^2 = \underbrace{|\chi^{(2)}(E^\omega)^2}_{\approx 0} + \chi^{(3)}(E^\omega)^2 E^{\text{DC}}|^2 \quad (5.4)$$

$$\rightarrow I_{\text{EFISH}} \propto |E^{\text{DC}}|^2 \quad (5.5)$$

Da das SiO_2 eine verschwindende Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)} \approx 0$ besitzt, wird für die Spannungsabhängigkeit der SHG-Intensität eine parabolische Abhängigkeit erwartet. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den numerisch erhaltenen Werten für $|P_{\text{eff}}^{(2)}|^2$ wider. Es ist zu erkennen, dass die SHG-Intensität im Experiment durch die extern angelegte Spannung gesteuert werden kann und einen ähnlichen superlinearen Anstieg zeigt. Ein Fit der Form $y = A \cdot x^b + y_0$ an die gemessene SHG-Intensität (korrigiertes $R^2 = 0,9932$) ergibt jedoch ein Potenzgesetz mit deutlich erhöhtem Exponenten $b = 3,52 \pm 0,04$ und einem Untergrund von $y_0 = (39 \pm 1)$ cps bei nicht angelegter Spannung. Für die Abweichungen im Bereich niedriger Spannungen gibt es zwei mögliche Erklärungen: Zum einen die Dunkelzählrate der verwendeten Silizium-Avalanche-Photodiode, die laut Hersteller im Bereich von 50 cps liegt, zum anderen das Vorhandensein von Oberflächenbeiträgen zum SHG-Signal. Da die experimentelle Kurve jedoch mit $y_0 = (39 \pm 1)$ cps sogar noch unter der technischen Dunkelzählrate liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Dunkelzählrate des Detektors der Hauptgrund für die Abweichungen ist.

Die experimentellen Ergebnisse weichen generell im Bereich niedriger Spannung, d.h. $U < 100$ V, von dem erwarteten Verhalten ab. In diesem Bereich ist die Verstärkung der SHG nicht so effizient wie erwartet, was in einem anfänglichen, geringen Anstieg der SHG-Intensität zu beobachten ist. Abbildung 5.5 (b) liefert eine Erklärung für dieses Verhalten und zeigt in doppelt-logarithmischer Auftragung die experimentell gemessene SHG-Intensität als Funktion der Laseranregeleistung für verschiedene, angelegte

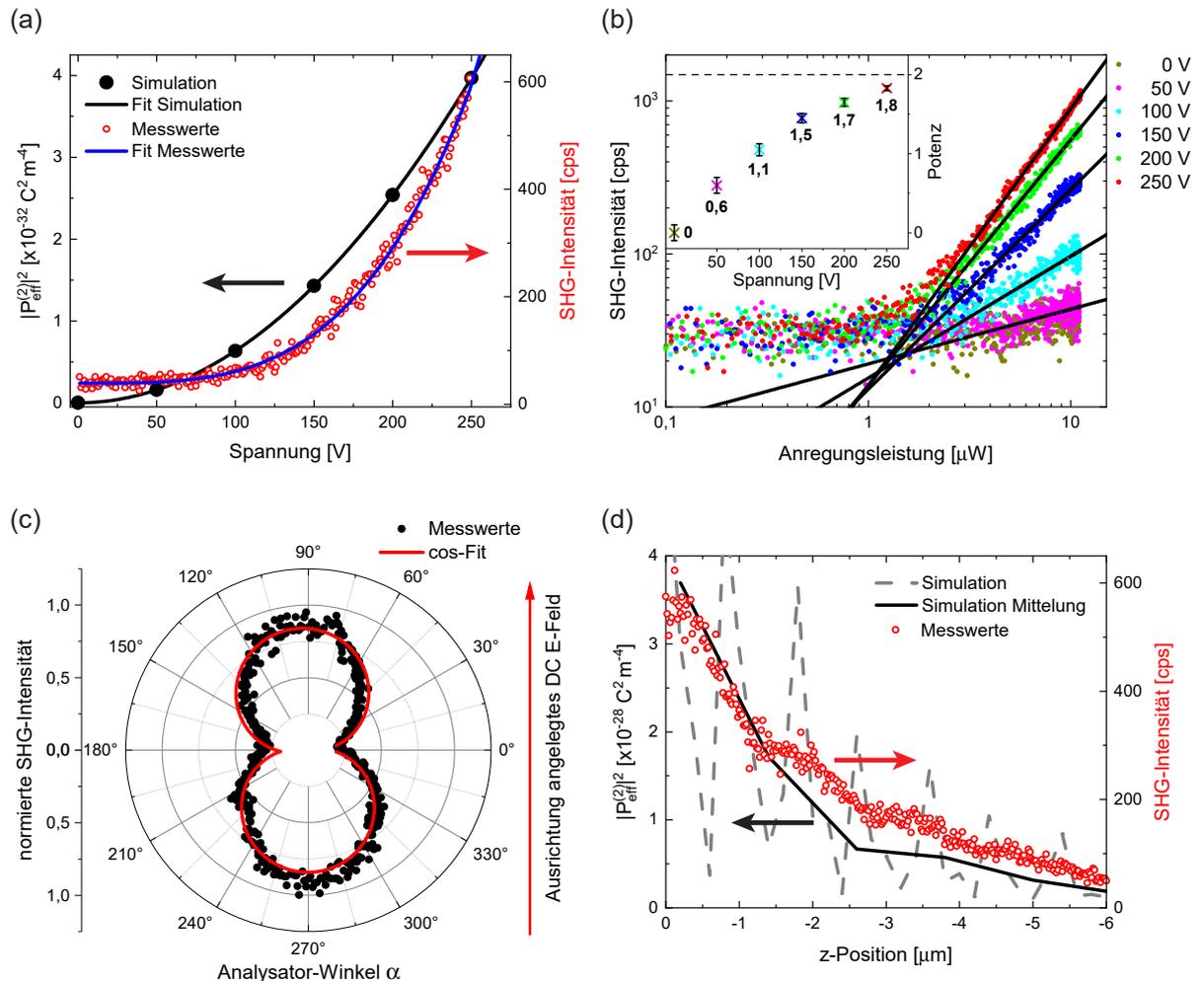


Abbildung 5.5: Experimentelle Ergebnisse zur EFISH-Mikrostruktur. (a) Intensität der zweiten Harmonischen in Abhängigkeit der angelegten Spannung bei einer Anreizleistung von $11 \mu\text{W}$ und entsprechende berechnete Polarisation $|P_{\text{eff}}^{(2)}|^2$. (b) Doppelt-logarithmische Auftragung der SHG-Intensität gegen die Anreizleistung für unterschiedliche Spannungen und die Exponenten des Potenzgesetzes. (c) Polarisationsabhängigkeit des SHG-Signals. (d) Tiefenprofil der SHG-Intensität nach dem Experiment und der Simulation. [142]

Gleichspannungen. Die durchgehenden Linien stellen lineare Regressionen an die experimentellen Daten dar, die zur Bestimmung der Exponenten des Potenzgesetzes durchgeführt werden. Es ist anzumerken, dass die Abbildungen 5.5 (a) und 5.5 (b) leicht unterschiedliche maximale Zählraten aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Messungen nicht an genau der gleichen Position auf der Mikrostruktur aufgenommen werden konnten. Die bei kleinen Anreizleistungen gemessene SHG-Intensität zeigt wieder die bereits gemessene Dunkelzählrate des Detektors. Die aus den linearen Regressionen erhaltenen Exponenten zeigen ein von der Spannung abhängiges Verhalten,

wobei unter einer Spannung von 100 V zunächst ein sublinearer Verlauf beobachtet wird, bevor ein superlineares Verhalten auftritt. Der Exponent steigt mit höherer Spannung und nähert sich dem theoretisch erwarteten Wert von 2 an (siehe Inset der Abbildung 5.5 (b)), sodass der anfängliche, geringe Anstieg der SHG-Intensität in Abbildung 5.5 (a) erklärt werden kann. Der Grund hierfür ist jedoch nicht vollständig klar. Wenn ein konstantes, elektrisches Feld und ein von der Anregungsleistung unabhängiges $\chi^{(3)}$ angenommen werden, so wird dieses Verhalten nicht erwartet. Eine mögliche Ursache sind zusätzliche Polarisierungen im SiO₂, die erst bei höheren Spannungen auftreten. Diese Erklärung erscheint plausibel, insbesondere wenn man bedenkt, dass die morphologische Mikrostruktur des SiO₂ nicht charakterisiert ist.

Da das angelegte, elektrische Feld hauptsächlich zwischen den Metallelektroden ausgerichtet ist (x -Richtung in Abbildung 5.3) erwartet man, dass das resultierende, frequenzverdoppelte Licht entlang dieser Richtung linear polarisiert ist. Um dies zu überprüfen, wird der Polarisationszustand des emittierten Lichtes mittels eines Analysators vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 (c) dargestellt. Das emittierte Licht ist in der Tat stark parallel zur Richtung des angelegten elektrischen Gleichfeldes polarisiert und zeigt den erwarteten kosinusartigen Verlauf (Fit: korrigiertes $R^2=0,9096$). Damit kann bestätigt werden, dass es sich bei dem gemessenen Signal tatsächlich um durch EFISH generiertes Licht handelt und keine weiteren polarisationsunabhängigen, nichtlinearen Phänomene wie Oberflächeneffekte zum SHG-Signal beitragen bzw. diese vernachlässigbar klein sind.

Die Gleichungen (5.1)-(5.3) zeigen, dass alle elektrischen Felder E^{DC} , E^ω , $E^{2\omega}$ auf komplexe Weise zum resultierenden EFISH-Signal beitragen. Die Simulationen dieser elektrischen Felder in den Abbildungen 5.3 (a)-(c) zeigen, dass alle Felder mit unterschiedlichen Längenskalen in dem SiO₂-Substrat abklingen. Es ist daher nicht sofort ersichtlich, in welchen Bereichen des Materials das nichtlineare Signal erzeugt wird. Um die Tiefenabhängigkeit des EFISH-Signals zu untersuchen, wird ein Scan entlang der z -Achse durchgeführt, indem der Brennpunkt des Objektivs durch das Substrat bewegt und die Signalintensität der zweiten Harmonischen aufgezeichnet wird. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 (d) dargestellt. Wie erwartet, ist die höchste SHG-Intensität in der Nähe der Substratoberfläche zu finden, wo das statische, elektrische Feld am stärksten ist. Zu größeren Tiefen hin wird ein exponentieller Abfall der SHG-Intensität mit einer charakteristischen Abklinglänge von $(2,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (korrigiertes $R^2=0,9781$) gemessen. Durch Unterteilung des Simulationsraums in Bereiche mit sechs verschiedenen z -Werten und Berechnung von $|P_{\text{eff}}^{(2)}|^2$ für jeden einzelnen dieser Bereiche, ist es möglich, auch diese experimentellen Daten mit der Theorie zu vergleichen. Hierbei ist eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu sehen, wobei die berechnete Abklinglänge von $|P_{\text{eff}}^{(2)}|^2$ mit $(1,7 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (korrigiertes $R^2=0,9914$) nur minimal kleiner ausfällt. Wie aus Abbildung 5.3 (b) & (c) ersichtlich ist, sind die Abklinglängen für die Felder E^ω und $E^{2\omega}$ deutlich größer, sodass wie erwartet angenommen werden kann, dass die Feldver-

teilung des statischen, elektrischen Feldes mit der Abklinglänge von $(3,7 \pm 0,1)$ μm das tiefenabhängige Gesamtverhalten dominiert.

5.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die vorgestellte Mikrostruktur erfolgreich zur Erzeugung von EFISH in Quarzglas genutzt werden kann und die volle, dynamische Kontrolle des SHG-Prozesses durch die an den Elektroden angelegte Spannung ermöglicht. Messungen des Polarisationszustandes der erzeugten zweiten Harmonischen, die eine Polarisation entlang der Ausrichtung des statischen, elektrischen Feldes ergeben, bestätigen dabei, dass neben dem EFISH-Prozess keine weiteren Prozesse wie Oberflächeneffekte beitragen bzw. dass sie vernachlässigt werden können. Leistungsabhängige Messungen zeigen ein unerwartetes Verhalten des Potenzgesetzes, das nicht vollständig erklärt werden kann. So zeigen die Exponenten ein sublineares Verhalten bei Spannungen unter 100 V bevor dieses superlinear wird und die Exponenten mit steigender Spannung sich dem für alle Spannungen geltenden, theoretischen Wert von 2 nähern. Als Grund hierfür werden zusätzliche Polarisierungen im SiO_2 genannt, die erst bei höheren Spannungen auftreten und aufgrund der nicht charakterisierten, morphologischen Mikrostruktur des SiO_2 plausibel sind. Aufgrund dessen kann der theoretisch vorhergesagte und durch numerische Berechnungen bestätigte, parabolische Zusammenhang nur näherungsweise beobachtet werden. Andererseits zeigen die numerischen Simulationen eine gute Übereinstimmung der exponentiellen Abklingkonstante mit dem experimentellen Wert des Tiefenscans, für den der Fokus des Lasers durch die Probe bewegt wird. Gestützt durch die Simulationen kann gezeigt werden, dass die Feldverteilung des statischen, elektrischen Feldes dieses tiefenabhängige Gesamtverhalten vorschreibt. Insgesamt könnte die hier vorgestellte numerische Methode damit eine Möglichkeit liefern, zukünftige EFISH-Bauelemente für ihre jeweiligen Aufgabengebiete anzupassen und weiter zu optimieren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich unterschiedliche Methoden zur effizienten Verstärkung nichtlinearer optischer Effekte durch Mikro- und Nanostrukturen untersucht werden. Dies beinhaltet die gezielte Herstellung der Mikro- und Nanostrukturen mittels Methoden der Nanofabrikation wie die Elektronenstrahlolithografie und das reaktive Ionenätzen. Simulationen mittels der Finite-Integral-Methode ermöglichten es, die jeweiligen Strukturen auf ihre optischen Eigenschaften zu analysieren, sodass deren optische Antwort und Funktionsweise genauer beleuchtet werden konnte und gleichzeitig eine vorzeitige Optimierung ermöglicht wurde. Diese numerischen Berechnungen haben eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Daten des linearen und nichtlinearen optischen Verhaltens.

Der in dieser Arbeit erbrachte Vergleich zwischen plasmonischen und dielektrischen Nanoantennen liefert einen guten Überblick über die Effektivität beider Antennenarten für die effiziente Verstärkung nichtlinearer Signale. So erreichen die dielektrischen Nanoantennen aus ZnO einen ähnlichen, maximalen Verstärkungsfaktor von 190 in Relation zu der wie-gewachsenen ZnO-Dünnschicht, aus denen sie hergestellt wurden, wie ihr plasmonisches Gegenstück, welches auf der Oberfläche dieser ZnO-Dünnschicht fabriziert wurde. Diese Verstärkung erklärt sich zum einen aus der resonanten, elektrischen Felderhöhung bei Anregung der Mie-Resonanzen bei den dielektrischen Antennen bzw. des lokalisierten Oberflächenplasmons bei den plasmonischen Antennen. Zum anderen wird eine Umverteilung der elektrischen Feldkomponenten benötigt, um überhaupt SHG in dem hier verwendeten c-achsenorientierten ZnO und der genutzten Transmissionsgeometrie zu erzeugen. Beides ist bei den jeweiligen Resonanzen der Antennen gegeben, wie die Finite-Integral-Rechnungen der elektrischen Felder zeigen. Speziell für die plasmonischen Antennen gibt eine rein theoretische Betrachtung der Resonanzwellenlänge mittels der Formel nach Novotny die experimentell gemessene Verschiebung der Resonanzwellenlänge mit variierender Antennenlänge korrekt wieder. Finite-Integral-Rechnungen zeigen qualitativ eine gute Übereinstimmung des nichtlinearen optischen Verhaltens für beide Antennenarten, schreiben jedoch quantitativ den plasmonischen Antennen eine etwa zweimal größere Verstärkung zu. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation erklärt sich durch die fehlende Berücksichtigung von Oberflächeneffekten zur Erzeugung von SHG in den Simulationen, die durch die größere Oberfläche des dielektrischen Nanoantennenfeldes ebenfalls größer ausfallen sollte. Leistungsabhängige Messungen decken die deutlich kleineren Zerstörungsschwellen der plasmonischen Antennen auf, die

aufgrund der starken Absorption in dem Metall, aus dem sie bestehen, auftreten. Die absorptionsbedingte Erwärmung der Antennen führt hier zu einer Deformation der Antennen, sodass deren Resonanzwellenlänge verschoben wird und was zu einer Reduktion des SHG-Signals führt. Diese tritt bereits bei Spitzenflächenleistungen von $0,25 \text{ GW cm}^{-2}$ auf, während die dielektrischen Antennen bis hin zu $1,18 \text{ GW cm}^{-2}$ ein praktisch unverändertes Verhalten zeigen und wahrscheinlich aufgrund ihres nicht absorbierenden Charakters noch größeren Anregungsleistungen standhalten können. Die erbrachten Ergebnisse sind bedeutsam für Anwendungen, bei denen sperrige klassische optische Elemente ersetzt werden sollen, um engen Platzverhältnissen gerecht zu werden. Jedoch zeigen selbst nichtlineare Metaoberflächen auf dem neusten Stand der Forschung bisher noch kleinere Konversionseffizienzen als konventionelle nichtlineare Kristalle. Nichtsdestotrotz erlauben immer günstigere und kleinere, optische Detektoren, dass nichtlinear erzeugtes Licht detektiert werden kann, wenn genügend starke Lichtquellen verwendet werden. Deshalb bieten sich dielektrische Nanoantennen aufgrund ihrer höheren Zerstörungsschwelle im Vergleich zu ihrem plasmonischen Gegenstück für die weitere Forschung im Bereich der nichtlinearen Optik an. Aber auch genau der Effekt der Erwärmung von plasmonischen Antennen, der für die nichtlineare Optik limitierend ist und grundsätzlich versucht wurde, zu minimieren, gewinnt in den vergangenen zwei Jahrzehnten an Interesse. Das Thermoplasmonik getaufte Forschungsgebiet sieht einen großen Nutzen von plasmonischen Antennen speziell in der Biologie und Medizin, wo es in der Hyperthermie-Behandlung, Krebs-Therapie, Sterilisation und Desinfektion Anwendung finden soll [147].

Um eine möglichst hohe nichtlineare Konversionseffizienz zu erreichen, wurde eine Fano-resonante dielektrische Metaoberfläche aus Silizium untersucht. Die hergestellten Metaoberflächen liefern dabei enorme Verstärkungsfaktoren des THG-Signals von bis zu 862 im Vergleich zu der unstrukturierten a-Si-Dünnschicht, die auf eine maximal bestimmte Konversionseffizienz von $3,1 \times 10^{-7}$ bei einer Spitzenleistungsdichte von $1,2 \text{ GW cm}^{-2}$ führt. Die derzeitige, maximale gemessene Konversionseffizienz in einer Fano-resonanten Metaoberfläche beläuft sich auf $1,2 \times 10^{-6}$ bei einer höheren Spitzenleistungsdichte von $3,2 \text{ GW cm}^{-2}$, sodass das hier vorgestellte Design vergleichbar zum derzeitigen Stand der Forschung ist. Finite-Integral-Rechnungen, die eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten aufweisen, zeigen, dass die beobachtete Fano-Resonanz über einen weiten Größenparameterbereich erhalten bleibt. Genaue Analyse zeigt dabei, dass neben der Kopplung der elektrischen Dipolmode und magnetischen Quadrupolmode zu einer Fano-Resonanz zusätzlich die elektrische Quadrupolmode unter richtigen Größenparametern spektral mit dieser Fano-Resonanz wechselwirkt. Diese multimodale Fano-Resonanz ist Grund für die theoretisch vorhergesagte und im Experiment erzielte, enorme Verstärkung des THG-Signals. Die hier erbrachte Effizienz bei der Generation von nichtlinearen Signalen ist ein wichtiger Faktor für die weitere Forschung, wie oben bereits erwähnt. So können nichtlineare dielektrische Metaoberflächen erste Anwendungen im Bereich der Femtosekundenlaser finden, da diese hohe Spitzenleistungen aufweisen

und die Messung von Pulseigenschaften nichtlineare Prozesse erfordert [3]. Eine in dieser Arbeit nicht behandelte weiterführende Funktion von Metaoberflächen ist die Manipulation der Phase des Lichtes, wodurch Effekte wie Strahllenkung [15], Fokussierung [16] und Multiplexing in der Holografie [17, 18] ermöglicht werden. In Verbindung mit der bereits in einigen Arbeiten gezeigten Fähigkeit, den nichtlinearen optischen Effekt der parametrischen Fluoreszenz, bei der aus einem Photon zwei Photonen geringerer Energie entstehen, zu verstärken und das Spektrum des Photonenpaares zu kontrollieren [148, 149], liefert die mögliche Phasenmanipulation dieser beiden Photonen eine interessante Forschungsfrage. Dies könnte besonders für die Quanteninformationstechnologie von Interesse sein aufgrund der quantenmechanischen Verschränkung beider Photonen. Attraktiv für das rein optische Computing ist weiterhin die Modulation von Licht durch eine weitere Lichtquelle, die die optischen Eigenschaften einer Metaoberfläche so weit ändert, dass die resultierende Verschiebung der Resonanzen eine Änderung der Transparenz bewirkt und somit das Schalten von Licht mit Licht erlaubt [150].

Eine Möglichkeit, Licht zu schalten, ist über das in dieser Arbeit erbrachte Design zur feldinduzierten Frequenzverdopplung untersucht worden. Dieses basiert auf einem statischen elektrischen Feld, welches durch eine zwischen zwei Elektroden angelegte Spannung in SiO_2 erzeugt wird und der damit erzielte Symmetriebruch nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung erlaubt. Das bereits für den Vergleich zwischen plasmonischen und dielektrischen Antennen genutzte, simulationsgestützte Verfahren zur theoretischen Berechnung der Generation der zweiten Harmonischen liefert auch hier eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. So kann gezeigt werden, dass der exponentielle Abfall der gemessenen zweiten Harmonischen bei einem Tiefenscan durch das Abklingen des statischen, elektrischen Feldes vorgeschrieben wird. Eine weiterreichende Untersuchung sollte dem Potenzgesetz zwischen der verwendeten Anregungsleistung und der erreichten Leistung der zweiten Harmonischen gelten. Hier zeigt sich für kleine Spannungen ein sublineares Verhalten unter einer Spannung von 100 V bevor ein superlinearer Zusammenhang auftritt, der sich mit steigender Spannung dem erwarteten Verhältnis annähert. Grundsätzlich kann jedoch gesagt werden, dass die Struktur erfolgreich zur Erzeugung von EFISH getestet worden ist. Materialien wie das hier verwendete SiO_2 , bei denen $\chi^{(2)}$ verschwindet und $\chi^{(3)}$ ungleich Null ist, bieten ein enormes Potenzial, da der EFISH-Prozess vollständig durch ein externes elektrisches Feld gesteuert werden kann. Besonders das verwendete SiO_2 ist dabei von großem Interesse, da es gut in die Siliziumphotonik integriert werden kann. Die in dieser Arbeit behandelten statischen DC-Felder lassen sich unter Berücksichtigung von RC-Zeitkonstanten und einer geeigneten RF-Kopplung der elektrischen Signale zudem problemlos auf AC-Anwendungen übertragen. Zusammen mit der Tatsache, dass SHG ein instantaner Prozess ist, und die Verfügbarkeit von ultraschnellen Femtosekundenlasern erlauben es außerdem beispielsweise, diesen Effekt für eine völlig untergrundfreie, nichtlineare, elektro-optische Abtastung ultraschneller, elektrischer Transienten auszunutzen, die nur durch die Puls-

breite des Anregungslasers begrenzt ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die experimentellen Resultate dieser Arbeit ein vielversprechender Ausgangspunkt für eine große Anzahl an Anwendungen ist. Aus diesem Grund wird der Forschungszweig der nichtlinearen Optik auch weiterhin von großer Bedeutung bleiben und viele neue Arbeiten mit Bezug darauf liefern.

Anhang

A1 Bestimmung von optischen Konstanten

Die Ellipsometrie ist ein Messverfahren, das in der Materialforschung und Oberflächenphysik zur Bestimmung der komplexen, dielektrischen Funktion von Materialien und der Dicke von dünnen Schichten eingesetzt wird. Das gemessene Signal ist die Änderung der Polarisation bei der Wechselwirkung der einfallenden Strahlung eines bekannten Zustands mit der Materialstruktur. Dieses Licht wird bei der gerichteten Reflexion an einer Grenzfläche im Allgemeinen elliptisch polarisiert, wie aus den Fresnel'schen Formeln hervorgeht. Die Polarisationsänderung wird durch das Amplitudenverhältnis Ψ und die Phasendifferenz Δ quantifiziert. Diese Größen hängen über $\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta)$ mit den Reflexionskoeffizienten r_p und r_s der Fresnel'schen Formeln zusammen, sodass angepasste Modelle das optische Verhalten der untersuchten Schichten wiedergeben. Für diese Arbeit diente eine Xenonbogenlampe in Kombination mit einem Gittermonochromator als Lichtquelle. Das Licht wird mit einer Silizium/(In,Ga)As-Photodiode gemessen, sodass Messungen im Bereich von 350 nm bis 1600 nm möglich sind.

A1.1 Die Zinkoxid-Dünnschicht

Für die Modellierung der ZnO-Dünnschicht wird ein Kramers-Kronig-konsistentes Verfahren mittels Basis-Splines verwendet, bei dem die optische Funktion mit Hilfe von glockenförmigen Basisfunktionen für jeden Messpunkt angefügt wird. Zur Modellierung des Saphirsubstrats wird eine Material-Datenbank verwendet. Die resultierenden Verläufe des Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten sind in Abbildung A1 dargestellt.

A1.2 Die Silizium-Dünnschicht

Das Glassubstrat wurde nach einem Cauchy-Modell der Form

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}$$

modelliert, für das λ in μm angegeben wird. Für die a-Si-Dünnschicht wird ein Cody-Lorentz-Modell verwendet, welches speziell für die Auswertung von ellipsometrischen

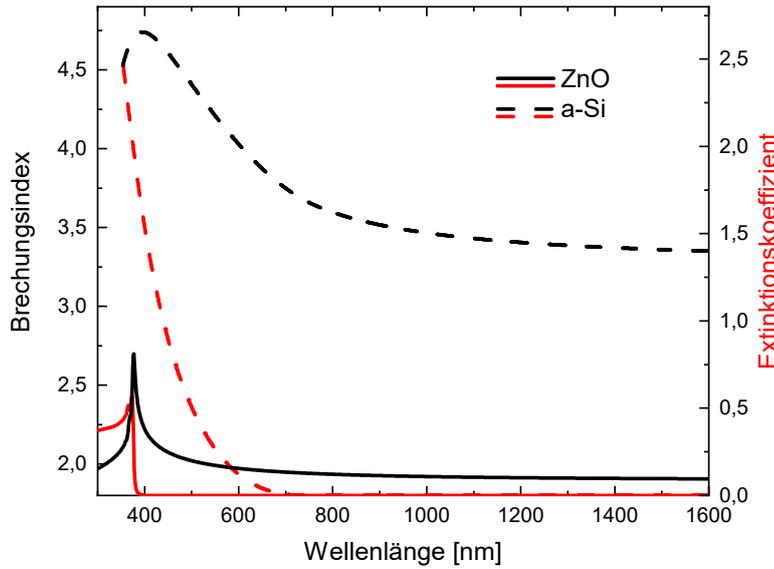


Abbildung A1: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient der für die in dieser Arbeit genutzten ZnO-Dünnschicht und a-Si-Dünnschicht.

Daten von a-Si durch Ferlauto et al. [151] entwickelt wurde und für das

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} \frac{E_t G(E_t) L(E_t)}{E} \exp\left(\frac{E-E_t}{E_u}\right), & 0 < E \leq E_t \\ G(E) L(E) = \frac{(E-E_g)^2}{(E-E_g)^2 + E_p^2} \frac{A E_0 \Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, & E > E_t \end{cases}$$

gilt ($E_1 = E_t L(E_t) G(E_t)$). Der Realteil ε_1 wird wie üblich durch eine Kramers-Kronig-Transformation bestimmt. Um die Genauigkeit des Modells weiter zu verbessern, wird die Oberflächenrauheit des a-Si-Films unter Verwendung der Effektiv-Medium-Näherung mit 50% Volumeneinschluss von mit Luft gefülltem Hohlraum modelliert. Die Fit-Parameter sind in Tabelle A1 aufgeführt. Abbildung A1 zeigt die resultierenden Verläufe des Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten.

Glas - Cauchy-Modell

A_n	B_n	C_n
1,4316	0,01571	-0,00181

Amorphes Silizium (a-Si) - Cody-Lorentz Modell

$E_{1,offset}$	A	E_0	Γ	E_g	E_p	E_t	E_u
-0,53402	88,767	4,3407	2,9351	1,6981	1,0951	0,089385	1

Tabelle A1: Fit-Parameter der Auswertung von ellipsometrischen Daten für die a-Si-Dünnschicht auf Glas.

A2 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie an der ZnO-Dünnschicht

Bei der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie wird die Struktur von kristallinen Materialien mit Hilfe der Röntgenbeugung an deren Kristallebenen vermessen. Für die in diese Arbeit hergestellte ZnO-Dünnschicht wird ein ω - 2θ -Scan angefertigt, bei dem die Röntgenquelle und der Detektor gleichzeitig um den Winkel ω relativ zur Probenoberfläche gedreht werden. Abbildung A2 zeigt die gemessene Intensität in Abhängigkeit des Winkels 2θ . Neben den Peaks des Saphirsubstrats sind intensivere bzw. ähnlich intensive Peaks zu beobachten, die den (000 2)- bzw. (000 4)-Reflexen von ZnO zugeordnet werden können. Weniger intensive Reflexe des ZnO besitzen eine um zwei bis drei Größenordnungen kleinere Intensität, sodass das stark bevorzugte c-achsenorientierte Wachstum von ZnO auf dem c-achsenorientierten Saphirsubstrat bestätigt werden kann.

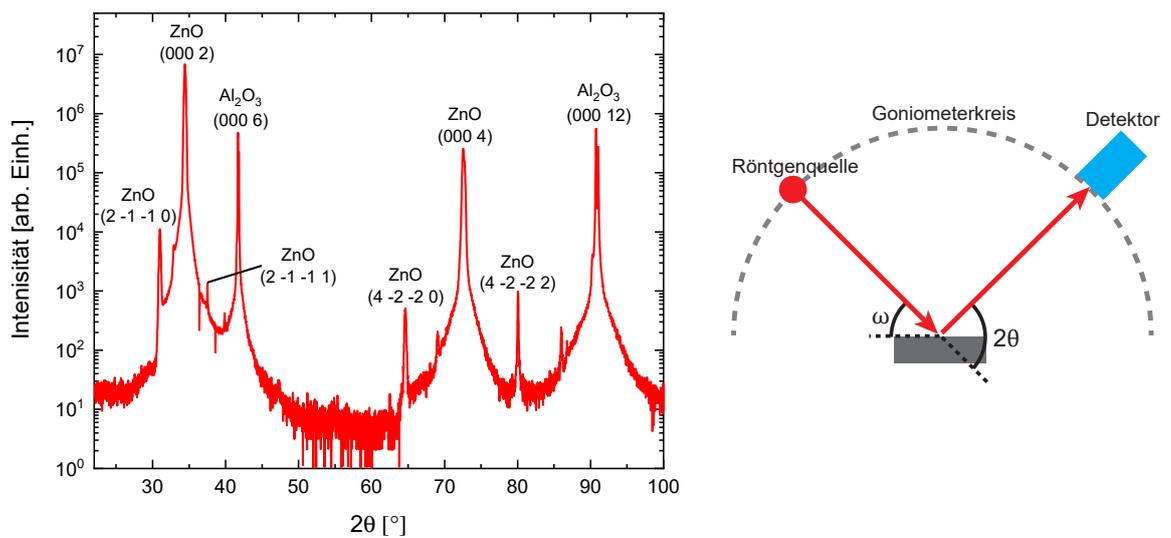


Abbildung A2: ω - 2θ -Scan mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie an der hergestellten ZnO-Dünnschicht.

A3 Experimentelle Daten der dielektrischen Antennen aus ZnO einer Höhe von 1100 nm

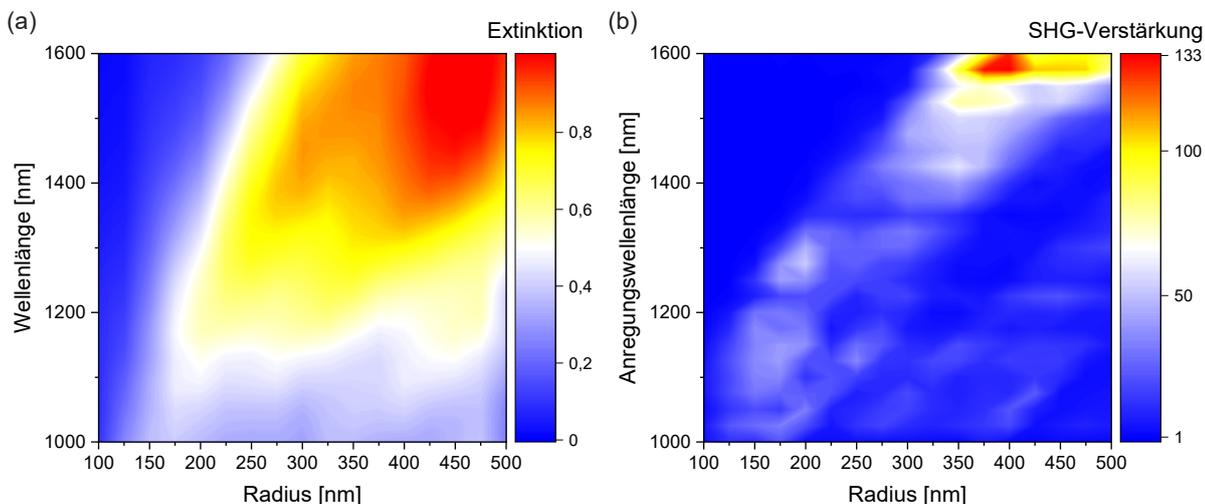


Abbildung A3: Experimentell bestimmte (a) Extinktionsspektren und (b) Verstärkung der SHG für dielektrische Antennen aus ZnO einer Höhe von $H=1100$ nm bei Variation des Antennenradius.

Wie zuvor bei den dielektrischen Antennen einer Höhe von $H=800$ nm zeigt ein Vergleich der experimentellen Extinktionsspektren (Abbildung A3 (a)) mit den Verstärkungen der SHG (Abbildung A3 (b)) für Antennen einer Höhe von $H=1100$ nm, dass die Abnahme der Extinktion bei kleinen Radien im Bereich großer Wellenlängen direkt im Zusammenhang mit einer Reduktion der SHG-Verstärkung steht. Auch hier spiegelt sich dies nur bedingt im Bereich großer Radien und mittlerer bis kleiner Wellenlängen wider, da hier eine Reduktion der SHG-Verstärkung jedoch eine gleichbleibend starke Extinktion beobachtet wird.

Literatur

- [1] P. A. Franken u. a. „Generation of Optical Harmonics“. In: *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961), S. 118–119. DOI: 10.1103/PhysRevLett.7.118 (siehe S. 1).
- [2] T. H. Maiman. „Stimulated Optical Radiation in Ruby“. In: *Nature* 187 (1960), S. 493–494. DOI: 10.1038/187493a0 (siehe S. 1).
- [3] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Elsevier, 2020. ISBN: 9780128110027 (siehe S. 1, 28, 29, 34–36, 107).
- [4] E. I. Blount und J. R. Klauder. „Recovery of Laser Intensity from Correlation Data“. In: *J. Appl. Phys.* 40.7 (1969), S. 2874–2875. DOI: 10.1063/1.1658092 (siehe S. 1).
- [5] Jean-Claude M. Diels u. a. „Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy“. In: *Appl. Opt.* 24.9 (1985), S. 1270–1282. DOI: 10.1364/AO.24.001270 (siehe S. 1).
- [6] G. Ramos-Ortiz u. a. „Third-order optical autocorrelator for time-domain operation at telecommunication wavelengths“. In: *Appl. Phys. Lett.* 85.2 (2004), S. 179–181. DOI: 10.1063/1.1771809 (siehe S. 1).
- [7] Rick Trebino u. a. „Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating“. In: *Rev. Sci. Instrum.* 68.9 (1997), S. 3277–3295. DOI: 10.1063/1.1148286 (siehe S. 1).
- [8] G. Steinmeyer u. a. „Frontiers in Ultrashort Pulse Generation: Pushing the Limits in Linear and Nonlinear Optics“. In: *Science* 286.5444 (1999), S. 1507–1512. DOI: 10.1126/science.286.5444.1507 (siehe S. 1).
- [9] A. Femius Koenderink, Andrea Alù und Albert Polman. „Nanophotonics: Shrinking light-based technology“. In: *Science* 348.6234 (2015), S. 516–521. DOI: 10.1126/science.1261243 (siehe S. 1).
- [10] Nikolay I. Zheludev und Yuri S. Kivshar. „From metamaterials to metadevices“. In: *Nat. Mater.* 11 (2012), S. 917–924. DOI: 10.1038/nmat3431 (siehe S. 1).
- [11] Shuqi Chen u. a. „Phase Manipulation of Electromagnetic Waves with Metasurfaces and Its Applications in Nanophotonics“. In: *Adv. Opt. Mater.* 6.13 (2018), S. 1800104. DOI: 10.1002/adom.201800104 (siehe S. 1, 39).
- [12] Thomas Pertsch und Yuri Kivshar. „Nonlinear optics with resonant metasurfaces“. In: *MRS Bull.* 45.3 (2020), S. 210–220. DOI: 10.1557/mrs.2020.65 (siehe S. 1, 39).

- [13] Alexander S. Solntsev, Girish S. Agarwal und Yuri S. Kivshar. „Metasurfaces for quantum photonics“. In: *Nat. Photonics* 15 (2021), S. 327–336. DOI: 10.1038/s41566-021-00793-z (siehe S. 1, 39).
- [14] Alexander Krasnok, Mykhailo Tymchenko und Andrea Alù. „Nonlinear metasurfaces: a paradigm shift in nonlinear optics“. In: *Mater. Today* 21.1 (2018), S. 8–21. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.06.007 (siehe S. 1, 39, 54, 95).
- [15] Guixin Li u. a. „Continuous control of the nonlinearity phase for harmonic generations“. In: *Nat. Mater.* 14.6 (2015), S. 607–612. DOI: 10.1038/nmat4267 (siehe S. 2, 107).
- [16] Christian Schlickriede u. a. „Imaging through Nonlinear Metalens Using Second Harmonic Generation“. In: *Adv. Mater.* 30.8 (2018), S. 1703843. DOI: 10.1002/adma.201703843 (siehe S. 2, 107).
- [17] Weimin Ye u. a. „Spin and wavelength multiplexed nonlinear metasurface holography“. In: *Nat. Commun.* 7.1 (2016), S. 11930. DOI: 10.1038/ncomms11930 (siehe S. 2, 107).
- [18] Euclides Almeida, Ora Bitton und Yehiam Prior. „Nonlinear metamaterials for holography“. In: *Nat. Commun.* 7.1 (2016), S. 12533. DOI: 10.1038/ncomms12533 (siehe S. 2, 107).
- [19] Viktor Myroshnychenko u. a. „Modelling the optical response of gold nanoparticles“. In: *Chem. Soc. Rev.* 37 (9 2008), S. 1792–1805. DOI: 10.1039/B711486A (siehe S. 2, 39).
- [20] Martti Kauranen und Anatoly V. Zayats. „Nonlinear plasmonics“. In: *Nat. Photonics* 6 (2012), S. 737–748. DOI: 10.1038/nphoton.2012.244 (siehe S. 2, 39).
- [21] S. Linden u. a. „Collective Effects in Second-Harmonic Generation from Split-Ring-Resonator Arrays“. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (1 2012), S. 015502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.015502 (siehe S. 2, 39).
- [22] Gustavo Grinblat. „Nonlinear Dielectric Nanoantennas and Metasurfaces: Frequency Conversion and Wavefront Control“. In: *ACS Photonics* 8.12 (2021), S. 3406–3432. DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c01356 (siehe S. 2).
- [23] C. Golla, N. Weber und C. Meier. „Zinc oxide based dielectric nanoantennas for efficient nonlinear frequency conversion“. In: *J. Appl. Phys.* 125.7 (2019), S. 073103. DOI: 10.1063/1.5082720 (siehe S. 2, 40, 61).
- [24] Sheng Liu u. a. „Resonantly Enhanced Second-Harmonic Generation Using III–V Semiconductor All-Dielectric Metasurfaces“. In: *Nano Lett.* 16.9 (2016), S. 5426–5432. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01816 (siehe S. 2).
- [25] Cheng Wang u. a. „Metasurface-assisted phase-matching-free second harmonic generation in lithium niobate waveguides“. In: *Nat. Commun.* 8.9 (2017), S. 2098. DOI: 10.1038/s41467-017-02189-6 (siehe S. 2).

-
- [26] Wenyan Tong u. a. „Enhanced third harmonic generation in a silicon metasurface using trapped mode“. In: *Opt. Express* 24.17 (2016), S. 19661–19670. DOI: 10.1364/OE.24.019661 (siehe S. 2, 74).
- [27] Gustavo Grinblat u. a. „Enhanced Third Harmonic Generation in Single Germanium Nanodisks Excited at the Anapole Mode“. In: *Nano Lett.* 16.7 (2016), S. 4635–4640. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01958 (siehe S. 2).
- [28] Yuanmu Yang u. a. „Nonlinear Fano-Resonant Dielectric Metasurfaces“. In: *Nano Lett.* 15.11 (2015), S. 7388–7393. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02802 (siehe S. 2, 27, 73, 74, 91).
- [29] Chen Yan, Kuang-Yu Yang und Olivier JF Martin. „Fano-resonance-assisted metasurface for color routing“. In: *Light Sci. Appl.* 6.7 (2017), e17017. DOI: 10.1038/lsa.2017.17 (siehe S. 2).
- [30] Luca Carletti u. a. „Giant Nonlinear Response at the Nanoscale Driven by Bound States in the Continuum“. In: *Phys. Rev. Lett.* 121 (3 2018), S. 033903. DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.033903 (siehe S. 2).
- [31] Yao Liang u. a. „Bound States in the Continuum in Anisotropic Plasmonic Metasurfaces“. In: *Nano Lett.* 20.9 (2020), S. 6351–6356. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c01752 (siehe S. 2).
- [32] Gustavo Grinblat u. a. „Efficient Third Harmonic Generation and Nonlinear Subwavelength Imaging at a Higher-Order Anapole Mode in a Single Germanium Nanodisk“. In: *ACS Nano* 11.1 (2017), S. 953–960. DOI: 10.1021/acsnano.6b07568 (siehe S. 2).
- [33] Gui-Ming Pan u. a. „Plasmonic anapole states of active metamolecules“. In: *Photonics Res.* 9.5 (2021), S. 822–828. DOI: 10.1364/PRJ.416256 (siehe S. 2).
- [34] Varvara Zubuyuk u. a. „Resonant dielectric metasurfaces in strong optical fields“. In: *APL Mater.* 9.6 (2021), S. 060701. DOI: 10.1063/5.0048937 (siehe S. 2).
- [35] O. A. Aktsipetrov u. a. „Optical second-harmonic generation induced by a dc electric field at the Si–SiO₂ interface“. In: *Opt. Lett.* 19.18 (1994), S. 1450–1452. DOI: 10.1364/OL.19.001450 (siehe S. 3, 93).
- [36] O.A. Aktsipetrov u. a. „Separation of bulk and surface nonlinear contributions at Si(001)-SiO₂ interface by electric-field-induced second-harmonic generation spectroscopy“. In: *European Quantum Electronics Conference*. Optica Publishing Group, 1996 (siehe S. 3, 93).
- [37] J. I. Dadap u. a. „Femtosecond carrier-induced screening of dc electric-field-induced second-harmonic generation at the Si(001)–SiO₂ interface“. In: *Opt. Lett.* 22.12 (1997), S. 901–903. DOI: 10.1364/OL.22.000901 (siehe S. 3, 93).
- [38] P. Godefroy u. a. „Electric field induced second harmonic generation spectroscopy on a metal-oxide-silicon structure“. In: *Appl. Phys. Lett.* 68.14 (1996), S. 1981–1983. DOI: 10.1063/1.115646 (siehe S. 3, 93).

- [39] E. Timurdogan u. a. „Electric field-induced second-order nonlinear optical effects in silicon waveguides“. In: *Nat. Photonics* 11 (2017), S. 200–206. DOI: 10.1038/nphoton.2017.14 (siehe S. 3, 93).
- [40] Albert Canagasabey u. a. „High-average-power second-harmonic generation from periodically poled silica fibers“. In: *Opt. Lett.* 34.16 (2009), S. 2483–2485. DOI: 10.1364/OL.34.002483 (siehe S. 3, 94).
- [41] N. Mukherjee, R. A. Myers und S. R. J. Brueck. „Dynamics of second-harmonic generation in fused silica“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 11.4 (1994), S. 665–669. DOI: 10.1364/JOSAB.11.000665 (siehe S. 3, 94).
- [42] Werner Zulehner, Bernd Neuer und Gerhard Rau. „Silicon“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2000. ISBN: 9783527306732. DOI: 10.1002/14356007.a23_721 (siehe S. 6).
- [43] Bahram Jalali und Sasan Fathpour. „Silicon Photonics“. In: *J. Light. Technol.* 24.12 (2006), S. 4600–4615. DOI: 10.1109/JLT.2006.885782 (siehe S. 6).
- [44] R. Soref und J. Larenzo. „All-silicon active and passive guided-wave components for $\lambda = 1.3$ and $1.6 \mu\text{m}$ “. In: *IEEE J. Quantum Electron.* 22.6 (1986), S. 873–879. DOI: 10.1109/JQE.1986.1073057 (siehe S. 6).
- [45] V. Almeida u. a. „All-optical control of light on a silicon chip“. In: *Nature* 431 (2004), S. 1081–1084. DOI: 10.1038/nature02921 (siehe S. 6).
- [46] R. Dekker u. a. „Ultrafast nonlinear all-optical processes in silicon-on-insulator waveguides“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40.14 (2007), R249. DOI: 10.1088/0022-3727/40/14/R01 (siehe S. 6).
- [47] Maxim R. Shcherbakov u. a. „Enhanced Third-Harmonic Generation in Silicon Nanoparticles Driven by Magnetic Response“. In: *Nano Lett.* 14.11 (2014), S. 6488–6492. DOI: 10.1021/nl503029j (siehe S. 6, 91).
- [48] Bernhard Reineke u. a. „Silicon Metasurfaces for Third Harmonic Geometric Phase Manipulation and Multiplexed Holography“. In: *Nano Lett.* 19.9 (2019), S. 6585–6591. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b02844 (siehe S. 6).
- [49] Ivan Shutsko. „Physical properties of n-doped hydrogenated silicon thin film as back and front surface field in Silicon Heterojunction Solar Cells“. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum, 2016 (siehe S. 6).
- [50] Stefan Ewald Geißendörfer. „Numerische Simulation von Dünnschichtsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium: Modelvalidierung und Einflüsse der Substrattopographie auf die elektrischen Solarzelleneigenschaften“. Dissertation. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2012 (siehe S. 6).
- [51] Carsten Schinke u. a. „Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon“. In: *AIP Adv.* 5.6 (2015), S. 067168. DOI: 10.1063/1.4923379 (siehe S. 7, 37).

-
- [52] W. Fuhs. „Amorphous Hydrogenated Silicon, a-Si:H“. In: *Silicon: Evolution and Future of a Technology*. Hrsg. von P. Siffert und E. F. Krimmel. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, S. 123–137. ISBN: 9783662098974. DOI: 10.1007/978-3-662-09897-4_7 (siehe S. 7, 8).
- [53] R. A. Street. *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, 1991. ISBN: 9780521371568 (siehe S. 8).
- [54] Edmund Optics GmbH. $\lambda/10$ -Quarzglasfenster. URL: <https://www.edmundoptics.de/p/75mm-dia-3mm-thick-uv-ar-coated-lambda-10-fused-silica-window/38794/> (besucht am 07.12.2022) (siehe S. 8, 9).
- [55] Heraeus Conamic. *Eigenschaften von Quarzglas*. URL: https://web.archive.org/web/20221207090833/https://www.heraeus.com/de/hca/fused_silica_quartz_knowledge_base_1/properties_1/properties_hca.html#tabs-608478-1 (besucht am 07.12.2022) (siehe S. 9).
- [56] Micheal Hofstätter. „Modellierung des elektrischen Verhaltens von Varistoren“. Dissertation. Montanuniversität Leoben, 2013 (siehe S. 9).
- [57] H. Morkoç und Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH, 2009. ISBN: 9783527408139 (siehe S. 9, 10).
- [58] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer und A. Waag. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer Berlin, 2010. ISBN: 9783642264047 (siehe S. 10).
- [59] T. Guillet u. a. „Laser emission with excitonic gain in a ZnO planar microcavity“. In: *Appl. Phys. Lett.* 98.21 (2011), S. 211105. DOI: 10.1063/1.3593032 (siehe S. 10).
- [60] T. Guillet u. a. „Polariton lasing in a hybrid bulk ZnO microcavity“. In: *Appl. Phys. Lett.* 99.16 (2011), S. 161104. DOI: 10.1063/1.3650268 (siehe S. 10).
- [61] Tien-Chang Lu u. a. „Room temperature polariton lasing vs. photon lasing in a ZnO-based hybrid microcavity“. In: *Opt. Express* 20.5 (2012), S. 5530–5537. DOI: 10.1364/OE.20.005530 (siehe S. 10).
- [62] K. Postava u. a. „Spectroscopic ellipsometry of epitaxial ZnO layer on sapphire substrate“. In: *J. Appl. Phys.* 87.11 (2000), S. 7820–7824. DOI: 10.1063/1.373461 (siehe S. 10, 11, 52).
- [63] Hisashi Yoshikawa und Sadao Adachi. „Optical Constants of ZnO“. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36.10R (1997), S. 6237. DOI: 10.1143/JJAP.36.6237 (siehe S. 10, 11).
- [64] P. B. Johnson und R. W. Christy. „Optical Constants of the Noble Metals“. In: *Phys. Rev. B* 6 (12 1972), S. 4370–4379. DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370 (siehe S. 11, 12, 52, 96).
- [65] Harald Ibach und Hans Lüth. *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2007. ISBN: 9783540660743 (siehe S. 11, 12).
-

- [66] D. E. Aspnes, E. Kinsbron und D. D. Bacon. „Optical properties of Au: Sample effects“. In: *Phys. Rev. B* 21 (8 1980), S. 3290–3299. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.3290 (siehe S. 12).
- [67] Craig F. Bohren und Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, Ltd, 1998. ISBN: 9783527618156. DOI: 10.1002/9783527618156.ch4 (siehe S. 12–14, 16, 17, 19, 22).
- [68] J. W. Strutt. „LVIII. On the scattering of light by small particles“. In: *Lond. Edinb. Dublin philos. mag. j. sci.* 41.275 (1871), S. 447–454. DOI: 10.1080/14786447108640507 (siehe S. 12).
- [69] F. W. Went. „Blue Hazes in the Atmosphere“. In: *Nature* 187 (1960), S. 641–643. DOI: 10.1038/187641a0 (siehe S. 13).
- [70] Gustav Mie. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“. In: *Ann. Phys.* 330.3 (1908), S. 377–445. DOI: 10.1002/andp.19083300302 (siehe S. 13, 15).
- [71] F. Papoff und B. Hourahine. „Geometrical Mie theory for resonances in nanoparticles of any shape“. In: *Opt. Express* 19.22 (2011), S. 21432–21444. DOI: 10.1364/OE.19.021432 (siehe S. 13).
- [72] C. Gigli. „Second Harmonic generation and control in dielectric metasurfaces“. Dissertation. Université de Paris, 2021 (siehe S. 13).
- [73] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1998. ISBN: 9780471309321 (siehe S. 14, 16).
- [74] David J. White und Pamela L. Overfelt. „Poynting’s Theorems and Their Relationship to Antenna Power, Q, and Bandwidth“. In: *Office of Naval Research NAWCWPNS Technical Publication* 8419 (1999) (siehe S. 14).
- [75] Katja Höflich, Ulrich Gösele und Silke Christiansen. „Are Volume Plasmons Excitable by Classical Light?“ In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (8 2009), S. 087404. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.087404 (siehe S. 20).
- [76] Stefan Alexander Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007. ISBN: 9780387331508 (siehe S. 21).
- [77] Jörg Merlein. „Lineare und nichtlineare Nanoplasmonik“. Dissertation. Universität Konstanz, 2008 (siehe S. 21).
- [78] Vladimir Shalaev und Satoshi Kawata. *Nanophotonics with Surface Plasmons*. Elsevier, 2006. ISBN: 9780444528384 (siehe S. 21).
- [79] Nilesh Kumar Pathak u. a. „A Perspective on Plasmonics within and beyond the Electrostatic Approximation“. In: *Plasmonics*. Hrsg. von Tatjana Gric. Rijeka: IntechOpen, 2018. Kap. 2. DOI: 10.5772/intechopen.81038 (siehe S. 21).
- [80] Thomas A. Milligan. *Modern Antenna Design*. McGraw-Hill Companies, 1985. ISBN: 9780070423183 (siehe S. 22).

-
- [81] Christophe Fumeaux u. a. „Measurement of the resonant lengths of infrared dipole antennas“. In: *Infrared Phys. Technol.* 41.5 (2000), S. 271–281. DOI: 10.1016/S1350-4495(00)00047-5 (siehe S. 22).
- [82] F. Neubrech u. a. „Resonances of individual metal nanowires in the infrared“. In: *Appl. Phys. Lett.* 89.25 (2006), S. 253104. DOI: 10.1063/1.2405873 (siehe S. 22).
- [83] Lukas Novotny. „Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas“. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (26 2007), S. 266802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.266802 (siehe S. 22).
- [84] Ugo Fano u. a. „On the absorption spectrum of noble gases at the arc spectrum limit“. In: *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 110.6 (2005), S. 583. DOI: 10.6028/jres.110.083 (siehe S. 23).
- [85] Ettore Majorana und Ennio Arimondo. „Theory of the incomplete P’ triplets“. In: *Ettore Majorana Scientific Papers: On occasion of the centenary of his birth*. Hrsg. von Giuseppe Franco Bassani. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, S. 91–110. DOI: 10.1007/978-3-540-48095-2_6 (siehe S. 23).
- [86] Hans Beutler. „Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen $^2P_3^{2/0}$ und $^2P_1^{2/0}$ “. In: *Zeitschrift der Physik* 93 (1935), S. 177–196. DOI: 10.1007/BF01365116 (siehe S. 23).
- [87] Yong S Joe, Arkady M Satanin und Chang Sub Kim. „Classical analogy of Fano resonances“. In: *Phys. Scr.* 74.2 (2006), S. 259. DOI: 10.1088/0031-8949/74/2/020 (siehe S. 24).
- [88] Mikhail V. Rybin u. a. „Switching from Visibility to Invisibility via Fano Resonances: Theory and Experiment“. In: *Sci. Rep.* 5.87742 (2015). DOI: 10.1038/srep08774 (siehe S. 26).
- [89] Yuanmu Yang u. a. „All-dielectric metasurface analogue of electromagnetically induced transparency“. In: *Nat. Commun.* 5.5753 (2014). DOI: 10.1038/ncomms6753 (siehe S. 27, 85).
- [90] Polina P. Vabishchevich u. a. „Enhanced Second-Harmonic Generation Using Broken Symmetry III–V Semiconductor Fano Metasurfaces“. In: *ACS Photonics* 5.5 (2018), S. 1685–1690. DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01478 (siehe S. 27, 74).
- [91] B. Beier u. a. „Second harmonic generation of the output of an AlGaAs diode oscillator amplifier system in critically phase matched LiB3O5 and β -BaB2O4“. In: *Appl. Phys. Lett.* 71.3 (1997), S. 315–317. DOI: 10.1063/1.119559 (siehe S. 31).
- [92] L. E. Myers u. a. „Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO3“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 12.11 (1995), S. 2102–2116. DOI: 10.1364/JOSAB.12.002102 (siehe S. 32).
- [93] Gang Wang, George K. L. Wong und John B. Ketterson. „Redetermination of second-order susceptibility of zinc oxide single crystals“. In: *Appl. Opt.* 40.30 (2001), S. 5436–5438. DOI: 10.1364/AO.40.005436 (siehe S. 33).

- [94] Robert C. Miller. „Optical Second Harmonic Generation in Piezoelectric Crystals“. In: *Appl. Phys. Lett.* 5.1 (1964), S. 17–19. DOI: 10.1063/1.1754022 (siehe S. 33).
- [95] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, 1984. ISBN: 9780471430803 (siehe S. 33).
- [96] M. C. Larciprete u. a. „Characterization of second and third order optical nonlinearities of ZnO sputtered films“. In: *Appl. Phys. B* 82 (2006), S. 431–437. DOI: 10.1007/s00340-005-2022-z (siehe S. 33, 34).
- [97] Gang Wang u. a. „Large second harmonic response in ZnO thin films“. In: *Appl. Phys. Lett.* 80.3 (2002), S. 401–403. DOI: 10.1063/1.1435065 (siehe S. 33, 34, 37).
- [98] H. Cao u. a. „Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films“. In: *Appl. Phys. Lett.* 73.5 (1998), S. 572–574. DOI: 10.1063/1.121859 (siehe S. 33).
- [99] Uwe Neumann u. a. „Second-harmonic efficiency of ZnO nanolayers“. In: *Appl. Phys. Lett.* 84.2 (2004), S. 170–172. DOI: 10.1063/1.1639939 (siehe S. 33).
- [100] Nick K. Hon, Richard Soref und Bahram Jalali. „The third-order nonlinear optical coefficients of Si, Ge, and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ in the midwave and longwave infrared“. In: *J. Appl. Phys.* 110.1 (2011), S. 011301. DOI: 10.1063/1.3592270 (siehe S. 37, 78, 93).
- [101] Tatiana Amotchkina u. a. „Characterization of e-beam evaporated Ge, YbF_3 , ZnS, and LaF_3 thin films for laser-oriented coatings“. In: *Appl. Opt.* 59.5 (2020), A40–A47. DOI: 10.1364/AO.59.000A40 (siehe S. 37).
- [102] Konstantinos Papatryfonos u. a. „Refractive indices of MBE-grown $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ternary alloys in the transparent wavelength region“. In: *AIP Adv.* 11.2 (2021), S. 025327. DOI: 10.1063/5.0039631 (siehe S. 37).
- [103] Ichiro Shoji, Takashi Kondo und Ryoichi Ito. „Second-order nonlinear susceptibilities of various dielectric and semiconductor materials“. In: *Opt. Quantum Electron.* 34.34 (2002), S. 797–833. DOI: 10.1023/A:1016545417478 (siehe S. 37).
- [104] W. C. Hurlbut u. a. „Multiphoton absorption and nonlinear refraction of GaAs in the mid-infrared“. In: *Opt. Lett.* 32.6 (2007), S. 668–670. DOI: 10.1364/OL.32.000668 (siehe S. 37).
- [105] Attilio Zilli u. a. „Frequency Tripling via Sum-Frequency Generation at the Nanoscale“. In: *ACS Photonics* 8.4 (2021), S. 1175–1182. DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00112 (siehe S. 37).
- [106] J. R. DeVore. „Refractive Indices of Rutile and Sphalerite“. In: *J. Opt. Soc. Am.* 41.6 (1951), S. 416–419. DOI: 10.1364/JOSA.41.000416 (siehe S. 37).
- [107] Xiaowei Guan u. a. „Compact titanium dioxide waveguides with high nonlinearity at telecommunication wavelengths“. In: *Opt. Express* 26.2 (2018), S. 1055–1063. DOI: 10.1364/OE.26.001055 (siehe S. 37).

-
- [108] W. L. Bond. „Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals“. In: *J. Appl. Phys.* 36.5 (1965), S. 1674–1677. DOI: 10.1063/1.1703106 (siehe S. 37).
- [109] A. Zappettini u. a. „Wavelength dependence of the third order non-linear coefficient in hydrothermally grown ZnO crystals“. In: *Phys. Status Solidi C* 1.4 (2004), S. 997–1000. DOI: 10.1002/pssc.200304274 (siehe S. 37).
- [110] I. H. Malitson. „Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica“. In: *J. Opt. Soc. Am.* 55.10 (1965), S. 1205–1209. DOI: 10.1364/JOSA.55.001205 (siehe S. 37, 78).
- [111] Ulrich Gubler und Christian Bosshard. „Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ “. In: *Phys. Rev. B* 61 (16 2000), S. 10702–10710. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.10702 (siehe S. 37, 93, 96).
- [112] A. Fiore u. a. „Electric field induced interband second harmonic generation in GaAs/AlGaAs quantum wells“. In: *Appl. Phys. Lett.* 67.25 (1995), S. 3765–3767. DOI: 10.1063/1.115376 (siehe S. 37).
- [113] Thomas A. Germer u. a. „Depletion-electric-field-induced second-harmonic generation near oxidized GaAs(001) surfaces“. In: *Phys. Rev. B* 55 (16 1997), S. 10694–10706. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.10694 (siehe S. 37).
- [114] Nils Weber u. a. „Double resonant plasmonic nanoantennas for efficient second harmonic generation in zinc oxide“. In: *Phys. Rev. B* 95 (20 2017), S. 205307. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.205307 (siehe S. 40).
- [115] Maximilian Protte u. a. „Strong nonlinear optical response from ZnO by coupled and lattice-matched nanoantennas“. In: *J. Appl. Phys.* 125.19 (2019), S. 193104. DOI: 10.1063/1.5093257 (siehe S. 40).
- [116] Ruth Volmert, Nils Weber und Cedrik Meier. „Nanoantennas embedded in zinc oxide for second harmonic generation enhancement“. In: *J. Appl. Phys.* 128.4 (2020), S. 043107. DOI: 10.1063/5.0012813 (siehe S. 40).
- [117] Peter Schlupp. „Funktionelle amorphe Dünnschichten: Bauelemente auf Basis von Zink-Zinn-Oxid“. Dissertation. Universität Leipzig, 2017 (siehe S. 42).
- [118] Allresist. *Haftfestigkeit des AR 300-80*. URL: <https://web.archive.org/web/20221221101929/https://www.allresist.de/prozesschemikalien-haftvermittler-haftfestigkeit-ar300-80/> (besucht am 21.12.2022) (siehe S. 44).
- [119] *CST STUDIO SUITE*, *www.3ds.com*. Johnston, Vereinigte Staaten: Dassault Systèmes Simulia Corp., 2020 (siehe S. 51).
- [120] Irving H. Malitson. „Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire“. In: *J. Opt. Soc. Am.* 52.12 (1962), S. 1377–1379. DOI: 10.1364/JOSA.52.001377 (siehe S. 52).

- [121] Shuren Hu u. a. „Experimental realization of deep-subwavelength confinement in dielectric optical resonators“. In: *Sci. Adv.* 4.8 (2018), eaat2355. DOI: 10.1126/sciadv.aat2355 (siehe S. 53, 54).
- [122] Ye Luo u. a. „On-Chip Hybrid Photonic–Plasmonic Light Concentrator for Nanofocusing in an Integrated Silicon Photonics Platform“. In: *Nano Letters* 15.2 (2015), S. 849–856. DOI: 10.1021/nl503409k (siehe S. 53).
- [123] Hatice Altug, Dirk Englund und Jelena Vučković. „Ultrafast photonic crystal nanocavity laser“. In: *Nat. Phys.* 2.7 (2006), S. 484–488 (siehe S. 54).
- [124] Arseniy I. Kuznetsov u. a. „Optically resonant dielectric nanostructures“. In: *Science* 354.6314 (2016), aag2472. DOI: 10.1126/science.aag2472 (siehe S. 61).
- [125] Alexander Krasnok u. a. „Towards all-dielectric metamaterials and nanophotonics“. In: *Metamaterials X*. Bd. 9502. SPIE. 2015, S. 950203. DOI: 10.1117/12.2176880 (siehe S. 61).
- [126] Dmitry I. Yakubovsky u. a. „Optical constants and structural properties of thin gold films“. In: *Opt. Express* 25.21 (2017), S. 25574–25587. DOI: 10.1364/OE.25.025574 (siehe S. 64).
- [127] G. Baffou, R. Quidant und C. Girard. „Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology“. In: *Appl. Phys. Lett.* 94.15 (2009), S. 153109. DOI: 10.1063/1.3116645 (siehe S. 66).
- [128] Alexander O. Govorov und Hugh H. Richardson. „Generating heat with metal nanoparticles“. In: *Nano Today* 2.1 (2007), S. 30–38. DOI: 10.1016/S1748-0132(07)70017-8 (siehe S. 66).
- [129] Zachary J. Coppens u. a. „Probing and Controlling Photothermal Heat Generation in Plasmonic Nanostructures“. In: *Nano Lett.* 13.3 (2013), S. 1023–1028. DOI: 10.1021/nl304208s (siehe S. 66).
- [130] Benedek J. Nagy u. a. „Near-Field-Induced Femtosecond Breakdown of Plasmonic Nanoparticles“. In: *Plasmonics* 15 (2020), S. 335–340. DOI: 10.1007/s11468-019-01043-3 (siehe S. 69).
- [131] Elizaveta V. Melik-Gaykazyan u. a. „Selective Third-Harmonic Generation by Structured Light in Mie-Resonant Nanoparticles“. In: *ACS Photonics* 5.3 (2018), S. 728–733. DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01277 (siehe S. 73).
- [132] Andrey E. Miroshnichenko u. a. „Nonradiating anapole modes in dielectric nanoparticles“. In: *Nat. Commun.* 6.8069 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9069 (siehe S. 73).
- [133] Mikhail V. Rybin u. a. „High- Q Supercavity Modes in Subwavelength Dielectric Resonators“. In: *Phys. Rev. Lett.* 119 (24 2017), S. 243901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.243901 (siehe S. 73).
- [134] Omar A. M. Abdelraouf u. a. „Multistate Tuning of Third Harmonic Generation in Fano-Resonant Hybrid Dielectric Metasurfaces“. In: *Adv. Funct. Mater.* 31.48 (2021), S. 2104627. DOI: 10.1002/adfm.202104627 (siehe S. 74).

-
- [135] Hanzhe Liu u. a. „Enhanced high-harmonic generation from an all-dielectric metasurface“. In: *Nat. Phys.* 14.48 (2018), S. 1006–1010. DOI: 10.1038/s41567-018-0233-6 (siehe S. 74).
- [136] David Hähnel, Jens Förstner und Viktor Myroshnychenko. „Efficient nonlinear wavefront shaping by dielectric metasurfaces“. In: *arXiv* (2022). DOI: 10.48550/ARXIV.2209.15384 (siehe S. 74, 79).
- [137] *COMSOL Multiphysics*, www.comsol.com. Stockholm, Schweden: COMSOL AB, 2020 (siehe S. 78).
- [138] Allen Taflove und S. Hagness. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, 3rd edition*. Bd. 2062. 2005. ISBN: 9781580538329. DOI: 10.1016/B978-012170960-0/50046-3 (siehe S. 79).
- [139] Kerry J. Vahala. „Optical Microcavities“. In: *Nature* 424 (2003), S. 839–846. DOI: 10.1038/nature01939 (siehe S. 85).
- [140] Gianni Q. Moretti u. a. „Introducing a Symmetry-Breaking Coupler into a Dielectric Metasurface Enables Robust High-Q Quasi-BICs“. In: *Adv. Photonics Res.* 3.12 (2022), S. 2200111. DOI: 10.1002/adpr.202200111 (siehe S. 91).
- [141] M A Vincenti u. a. „Stacked chalcogenide metasurfaces for third harmonic generation in the UV range“. In: *New J. Phys.* 24.3 (2022), S. 035005. DOI: 10.1088/1367-2630/ac599c (siehe S. 91).
- [142] Alex Widhalm u. a. „Electric-field-induced second harmonic generation in silicon dioxide“. In: *Opt. Express* 30.4 (2022), S. 4867–4874. DOI: 10.1364/OE.443489 (siehe S. 93–95, 97, 99, 101).
- [143] Raman Kashyap. „Phase-matched periodic electric-field-induced second-harmonic generation in optical fibers“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 6.3 (1989), S. 313–328. DOI: 10.1364/JOSAB.6.000313 (siehe S. 94).
- [144] Raman Kashyap u. a. „Phase-matched second-harmonic generation by periodic poling of fused silica“. In: *Appl. Phys. Lett.* 64.11 (1994), S. 1332–1334. DOI: 10.1063/1.111925 (siehe S. 94).
- [145] R. A. Myers, N. Mukherjee und S. R. J. Brueck. „Large second-order nonlinearity in poled fused silica“. In: *Opt. Lett.* 16.22 (1991), S. 1732–1734. DOI: 10.1364/OL.16.001732 (siehe S. 94).
- [146] Gorachand Ghosh. „Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals“. In: *Opt. Commun.* 163.1 (1999), S. 95–102. DOI: 10.1016/S0030-4018(99)00091-7 (siehe S. 96).
- [147] Guillaume Baffou, Frank Cichos und Romain Quidant. „Applications and challenges of thermoplasmonics“. In: *Nat. Mater.* 19.9 (2020), S. 946–958. DOI: 10.1038/s41563-020-0740-6 (siehe S. 106).
- [148] Tomás Santiago-Cruz u. a. „Photon Pairs from Resonant Metasurfaces“. In: *Nano Lett.* 21.10 (2021), S. 4423–4429. DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c01125 (siehe S. 107).
-

- [149] Matthew Parry u. a. „Enhanced generation of nondegenerate photon pairs in nonlinear metasurfaces“. In: *Adv. Photonics* 3.5 (2021), S. 055001–055001. DOI: 10.1117/1.AP.3.5.055001 (siehe S. 107).
- [150] Zhanghua Han und Yangjian Cai. „All-optical self-switching with ultralow incident laser intensity assisted by a bound state in the continuum“. In: *Opt. Lett.* 46.3 (2021), S. 524–527. DOI: 10.1364/OL.415531 (siehe S. 107).
- [151] A. S. Ferlauto u. a. „Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics“. In: *J. Appl. Phys.* 92.5 (2002), S. 2424–2436. DOI: 10.1063/1.1497462 (siehe S. 110).

Abbildungsverzeichnis

2.1	(a) Kristallgitter von c-Si (links) und a-Si:H (rechts) (nach [49]). (b) Energieverlauf des Leitungs- und Valenzbandes im Ortsraum und Energie-Zustandsdichte-Diagramm für c-Si und a-Si:H (nach [50]).	6
2.2	Brechungsindex (schwarz) und Extinktionskoeffizient (rot) einer für diese Arbeit gewachsenen a-Si:H Dünnschicht, bestimmt mittels Ellipsometrie. Im Vergleich dazu die durch Schinke et al. [51] gemessenen optischen Eigenschaften von c-Si (gestrichelt).	7
2.3	Transmission eines $\lambda/10$ -Quarzglasfensters von 10 mm Dicke (nach [54]).	8
2.4	Einheitszelle der Wurtzit-Struktur von ZnO, die neben der möglichen Natriumchlorid- und Zinkblende-Struktur die thermodynamisch stabilste ist. Außerdem ist die rautenförmige Basis der primitiven Einheitszelle zu sehen. [56]	9
2.5	Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von ZnO nach Postava et al. [62]. Im Vergleich dazu die durch Yoshikawa et al. gemessenen Daten für die aufgrund von Doppelbrechung auftretenden Brechungsindizes [63].	10
2.6	Real- (schwarze Kreise) und Imaginärteil (rote Kreise) der dielektrischen Funktion von Gold nach Johnson und Christy [64]. Der Fit ist mit Hilfe des Drude-Sommerfeld-Modells entstanden.	11
2.7	Allgemeine schematische Skizze zur Streuung von Licht an Nanopartikeln (nach [67] und [72]). Die einfallende, elektromagnetische, ebene Welle \vec{E}_e/\vec{H}_e wird an einem willkürlichen Nanopartikel gestreut, sodass im Fernfeld das gestreute Licht \vec{E}_s/\vec{H}_s wahrgenommen werden kann.	13
2.8	Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit einer Kugel nach der Theorie von Mie. Das einfallende Licht \vec{E}_e/\vec{H}_e wird an der Kugel gestreut, sodass sich ein gestreutes Feld \vec{E}_s/\vec{H}_s und ein Feld \vec{E}_i/\vec{H}_i innerhalb der Kugel ausbildet.	16
2.9	Streuereffizienz (schwarz) einer Kugel mit Brechungsindex $n=3,75$ und Radius $a=100$ nm (links) und einer Kugel mit Brechungsindex $n=2,1$ und Radius $a=160$ nm (rechts) in Vakuum mit $n_0=1$ mit entsprechender Zerlegung in die einzelnen Mie-Moden.	20
2.10	Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit einer plasmonischen Kugel. Die einlaufende elektromagnetische Welle induziert ein elektrisches Dipolmoment innerhalb des Metalls, das synchron mit der Welle schwingt, sodass die Metallsphäre Dipolstrahlung aussendet.	21

2.11	Modell zur Veranschaulichung einer Fano-Resonanz in der klassischen Mechanik. Das System besteht aus zwei Federpendeln mit unterschiedlicher Masse, Eigenfrequenz und Dämpfung, die mittels einer dritten Feder gekoppelt sind.	23
2.12	Reelle Amplitude (schwarz) und Phasenverschiebungswinkel (rot) für (a) einen Oszillator mit seiner Eigenfrequenz, (b) des ersten Oszillators bei einem gekoppelten System mit einer Fano-Resonanz und (c) des zweiten Oszillators bei einem gekoppelten System.	25
2.13	Numerische Ergebnisse für einen dielektrischen, Mie-resonanten Zylinder ($\varepsilon=60$) in Luft ($\varepsilon=1$) mit einer optischen Fano-Resonanz. Zu sehen sind die Streueffizienz Q_{sca} und die magnetische Feldkomponente H_z außerhalb und innerhalb des Zylinders. [88]	26
2.14	Experimentell realisierte Metaoberfläche aus zwei unterschiedlichen Nanoantennen aus Silizium als Analogon zur elektromagnetisch induzierten Transparenz. [89]	27
2.15	Schematische Darstellung linearer und nichtlinearer optischer Effekte. Im linearen Regime ändert sich die Frequenz von Licht bei Propagation durch ein Medium nicht. Bei SHG verdoppelt ein nichtlineares Medium die Frequenz. Bei THG wird die Frequenz verdreifacht.	28
3.1	Schematische Darstellung der plasmonischen Nanoantennen aus Gold auf einer ZnO-Dünnschicht (links) und der dielektrischen Nanoantennen aus ZnO auf Saphir Al_2O_3 (rechts) zur Erzeugung der zweiten Harmonischen.	39
3.2	Schematische Skizze einer Anlage für die gepulste Laserdeposition. Ein fokussierter Laserstrahl erzeugt aus dem abzuscheidenden Quellmaterial einen Plasmakegel, der auf ein Substrat gerichtet ist und damit eine Gasphasenabscheidung ermöglicht. [117]	42
3.3	Schematische Skizze der Schritte bei der Herstellung der plasmonischen Nanoantennen aus Gold auf Zinkoxid mit der Elektronenstrahlolithografie, dem Elektronenstrahlverdampfen und dem Lift-off-Verfahren.	44
3.4	Ergebnis der Herstellung der plasmonischen Nanoantennen aus Gold auf Zinkoxid mit (a) Ausschnitten der Lithografiemasken zweier Antennenfelder und (b) REM-Aufnahmen dieser Felder.	46
3.5	Schematische Skizze der Schritte bei der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus Zinkoxid auf Saphir mit der Elektronenstrahlolithografie und dem anisotropen, reaktiven Ionenätzen.	48
3.6	Ergebnis der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus Zinkoxid mit (a) Ausschnitten der Lithografiemasken zweier Antennenfelder und (b) REM-Aufnahmen dieser Felder.	51
3.7	Vorangehende Simulationen der elektrischen Feldverstärkung bei Mie-Resonanzen in einer dielektrischen Nanoantenne und der Dipolresonanz einer plasmonischen Nanoantenne (a) im gesamten Simulationsraum und (b) wellenlängenabhängig an definierten Orten.	53

3.8	Simulationsgestützte Berechnung der absoluten, effektiven Polarisierung zweiter Ordnung $ P_{\text{eff}}^{(2)} $ in Abhängigkeit der Wellenlänge für dielektrische und plasmonische Nanoantennen im Vergleich zu der elektrischen Feldverstärkung der fundamentalen elektromagnetischen Welle.	56
3.9	Simulationsgestützte Berechnung der absoluten, effektiven Polarisierung zweiter Ordnung $ P_{\text{eff}}^{(2)} $ für die dielektrischen und plasmonischen Nanoantennen. Die Abbildungen links zeigen das maximale $ P_{\text{eff}}^{(2)} $ im betrachteten Wellenlängenbereich in Abhängigkeit der jeweiligen Größenparameter. . .	57
3.10	Aufbau zur nichtlinearen Spektroskopie der hergestellten Antennenfelder. Eine $\lambda/2$ -Platte erlaubt zudem, die Auswirkung des Polarisationswinkels des fundamentalen Lichtes auf das nichtlineare Signal zu untersuchen. . .	60
3.11	Experimentell bestimmte Extinktionsspektren für (a) dielektrische Nanoantennen aus ZnO bei Variation des Antennenradius und für (b) plasmonische Antennen bei Variation der Antennenlänge.	62
3.12	(a) Spektroskopisch nichtlineare Messungen der dielektrischen Nanoantennen (links) und der plasmonischen Nanoantennen (rechts) im Vergleich zur (b) Simulation und zum (c) Extinktionsverhalten.	65
3.13	Leistungsabhängige Messungen zur Bestimmung der Schadensschwelle von (a) dielektrischen und (b) plasmonischen Antennen mit (c) der gemessenen relativen Differenz und (d) Kameraaufnahmen des SHG-Signals nach Schädigung.	68
3.14	Polarisationsabhängige Messung der SHG-Intensität für die plasmonischen Nanoantennen und entsprechender Fit der Form $y=A \cdot \cos^4(\alpha)$	70
4.1	Schematische Darstellung der Fano-resonanten Metaoberfläche aus amorphem Silizium für die effiziente Erzeugung der dritten Harmonischen, die mit bloßem Auge gesehen werden kann.	73
4.2	Schematische Skizze der Schritte bei der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus Silizium auf Glas mit der Elektronenstrahlolithografie, einem Lift-off-Verfahren und anisotropem, reaktivem Ionenätzen.	75
4.3	Ergebnis der Herstellung der dielektrischen Nanoantennen aus amorphem Silizium mit (a) dem Ausschnitt einer Lithografiemaske eines Antennenfeldes und (b) REM-Aufnahmen hergestellter Antennen.	77
4.4	Numerische Ergebnisse des optischen Verhaltens der a-Si-Metaoberfläche für unterschiedliche Durchmesser d_x und d_y bei einer Anregungswellenlänge von 1560 nm.	80
4.5	Wellenlängenabhängige, numerische Ergebnisse des optischen Verhaltens der a-Si-Metaoberfläche für ausgewählte Größenparameter entlang der MQ/Fano deklarierten Linie aus Abbildung 4.4(a).	82
4.6	Wellenlängenabhängige, numerische Ergebnisse des optischen Verhaltens der a-Si-Metaoberfläche für unterschiedliche (a) d_y bzw. (b) d_x bei einem konstanten $d_x=740$ nm bzw. $d_y=550$ nm.	83
4.7	Aufbau für leistungsabhängige Messungen und zur Bestimmung der Konversionseffizienz bei nichtlinearen, optischen Prozessen.	84

4.8	Experimentelle Ergebnisse des linearen (links) und nichtlinearen (rechts) Verhaltens der (a) hergestellten Metaoberflächen aus a-Si und (b) entsprechende Simulationsergebnisse als Vergleich.	86
4.9	Experimentelle Ergebnisse des linearen (links) und nichtlinearen (rechts) Verhaltens der (a) hergestellten Metaoberflächen aus a-Si und (b) entsprechende Simulationsergebnisse als Vergleich.	89
4.10	Leistungsabhängige Messung eines (a) Antennenfeldes zur Bestimmung der Konversionseffizienz und (b) der wie-gewachsenen Dünnschicht. Zudem sind (c) polarisationsabhängige Messungen und (d) die Verstärkung bei kleinschrittiger Variation der Antennendimensionen gezeigt.	90
5.1	Schematische Darstellung der Struktur zur feldinduzierten Frequenzverdopplung in Quarzglas. Nach [142].	93
5.2	Ergebnis der Herstellung der Elektroden aus Gold auf Quarzglas zur feldinduzierten Frequenzverdopplung mit (a) REM-Aufnahmen einer Struktur und (b) der gebondeten Probe auf einem Probenhalter. [142]	95
5.3	Ergebnisse der Simulation zur Erzeugung der feldinduzierten, zweiten Harmonischen mit (a) dem statischen, elektrischen Feld E^{DC} , (b) dem elektrischen Feld bei Ausbreitung einer ebenen Welle mit 800 nm und (c) 400 nm. Zudem zeigt (d) $ P_{\text{eff}}^{(2)} $ in Abhängigkeit der Spannung. Vergleiche [142].	97
5.4	Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der feldinduzierten Frequenzverdopplung an der hergestellten Mikrostruktur. Nach [142].	99
5.5	Experimentelle Ergebnisse zur EFISH-Mikrostruktur mit der SHG-Intensität in Abhängigkeit (a) der Spannung im Vergleich zu $ P_{\text{eff}}^{(2)} ^2$, (b) der Leistung für unterschiedliche Spannungen, (c) der Polarisation und (d) der Tiefe nach Experiment und Simulation. [142]	101
A1	Brechungsindex und Extinktionskoeffizient der für die in dieser Arbeit genutzten ZnO-Dünnschicht und a-Si-Dünnschicht.	110
A2	ω -2 θ -Scan mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie an der hergestellten ZnO-Dünnschicht.	111
A3	Experimentell bestimmte (a) Extinktionsspektren und (b) Verstärkung der SHG für dielektrische Antennen aus ZnO einer Höhe von $H=1100$ nm bei Variation des Antennenradius.	112

Tabellenverzeichnis

2.1	Parametrisierung der Summationsindizes j und k aus Formel (2.53) für die Frequenzverdopplung zur Vereinfachung von $\chi_{ijk}^{(2)}$ nach $\chi_{im}^{(2)}$. [3]	29
2.2	Gemessene Werte für die Tensorkomponenten der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ für Zinkoxid. Angegeben ist jeweils, ob es sich bei der Probe um einen Volumenkristall oder eine Dünnschicht handelt, deren Herstellungsmethode und welche Anregungswellenlänge verwendet wurde.	33
2.3	Parametrisierung der Summationsindizes j, k und ℓ aus Formel (2.72) für die Frequenzverdreifachung zur Vereinfachung von $\chi_{ijkl}^{(3)}$ nach $\chi_{in}^{(3)}$. [3]	36
2.4	Lineare und nichtlineare optische Eigenschaften unterschiedlicher Materialien. Gezeigt sind die Brechungsindizes und die nichtlinearen Suszeptibilitäten zweiter und dritter Ordnung $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ bei jeweils einer Wellenlänge.	37
3.1	Parameter des PLD-Prozesses zur Herstellung der Dünnschicht aus Zinkoxid.	43
A1	Fit-Parameter der Auswertung von ellipsometrischen Daten für die a-Si-Dünnschicht auf Glas.	110

Publikationsliste und Konferenzbeiträge

Publikationsliste

- *A Multi-Mode Super-Fano Mechanism for Enhanced Third Harmonic Generation in Silicon Metasurfaces*
David Hähnel, **Christian Golla**, Maximilian Albert, Thomas Zentgraf, Viktor Myroshnychenko, Jens Förstner und Cedrik Meier
Light: Science & Applications (akzeptiert am 28.01.2023)
- *Influence of Gold Nanoantennas on the Photoluminescence of Silicon Nanocrystals*
Ronja Köthemann, **Christian Golla**, Hong Qu und Cedrik Meier
Photonics 9.12 (2022), 985, doi: 10.3390/photonics9120985
- *Electric-field-induced second harmonic generation in silicon dioxide*
Alex Widhalm, **Christian Golla**, Nils Weber, Peter Mackwitz, Artur Zrenner und Cedrik Meier
Optics Express 30.4 (2022), 4867-4874, doi: 10.1364/OE.443489
- *Optical properties of silicon oxynitride films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition*
Rebecca Aschwanden, Ronja Köthemann, Maximilian Albert, **Christian Golla** und Cedrik Meier
Thin Solid Films 736 (2021), 138887, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138887
- *Optical in-situ temperature management for high-quality ZnO molecular beam epitaxy*
Maximilian Albert, **Christian Golla** und Cedrik Meier
Journal of Crystal Growth 557 (2021), 126009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2020.126009
- *Strong nonlinear optical response from ZnO by coupled and lattice-matched nanoantennas*
Maximilian Protte, Nils Weber, **Christian Golla**, Thomas Zentgraf und Cedrik Meier
Journal of Applied Physics 125.19 (2019), 193104, doi: 10.1063/1.5093257
- *Zinc oxide based dielectric nanoantennas for efficient nonlinear frequency conversion*
Christian Golla, Nils Weber und Cedrik Meier
Journal of Applied Physics 125.7 (2019), 073103, doi: 10.1063/1.5082720

Konferenzbeiträge

- *Semiconductor-based dielectric nanoantennas for nonlinear applications*
Christian Golla, Nils Weber und Cedrik Meier
Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung Workshop (2018),
Vortrag

Danksagung

Mit dieser Danksagung möchte ich meine tiefste Dankbarkeit und Wertschätzung zum Ausdruck bringen. Ohne die großartige Unterstützung und Ermutigung all derjenigen, die ich hier namentlich erwähnen möchte, hätte ich es nicht geschafft, diese Dissertation zu verfassen. Dieser Dank gilt:

- Prof. Dr. Cedrik Meier für die wertvolle Möglichkeit, als Teil seiner Arbeitsgruppe an dieser Dissertation zu arbeiten, und für seine außerordentliche Unterstützung und Hilfestellung während des gesamten Prozesses und meiner Zeit als Student.
- Prof. Dr. Thomas Zentgraf für die Rolle als Zweitgutachter und -betreuer dieser Arbeit und für den Zugang zum Optiklabor, ohne den die nichtlinearen Messungen nicht möglich gewesen wären.
- Prof. Dr. Stefan Schumacher und Dr. Laura Padberg, die sich bereit erklärt haben, Teil der Prüfungskommission zu sein und diese Arbeit zu bewerten.
- allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die tolle Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre während meiner Zeit als Doktorand. Besonderer Dank gilt hier Ronja Köthemann und Maximilian Albert für die zahlreichen wertvollen Diskussionen und die engagierte Zusammenarbeit.
- Arbeitskollegen anderer Arbeitsgruppen, die bei Fragen stets zur Verfügung standen. Besonderer Dank gilt Dr. Bernhard Reineke Matsudo für die Gespräche zum Thema Nanostrukturierung.
- der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Marius Grundmann der Universität Leipzig für die Benutzung ihrer PLD-Anlage zum Wachstum von ZnO-Schichten. Besonderer Dank gilt dabei seinen Mitarbeitern Dr. habil. Holger von Wenckstern und Clemens Petersen für die Einführung in die Anlage und die weitere Hilfestellung.
- meinen Eltern Gabriela und Andrzej Golla und meinen Geschwistern Thomas und Johanna Golla für ihr Verständnis und ihren Zuspruch in den letzten Jahren. Meinem Bruder Thomas Golla danke ich ebenfalls für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- zuallerletzt meiner Partnerin Ronja Köthemann für ihre Liebe, Geduld und Unterstützung trotz eigener Promotion, außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit, aber vor allem für unsere gemeinsame Zeit.