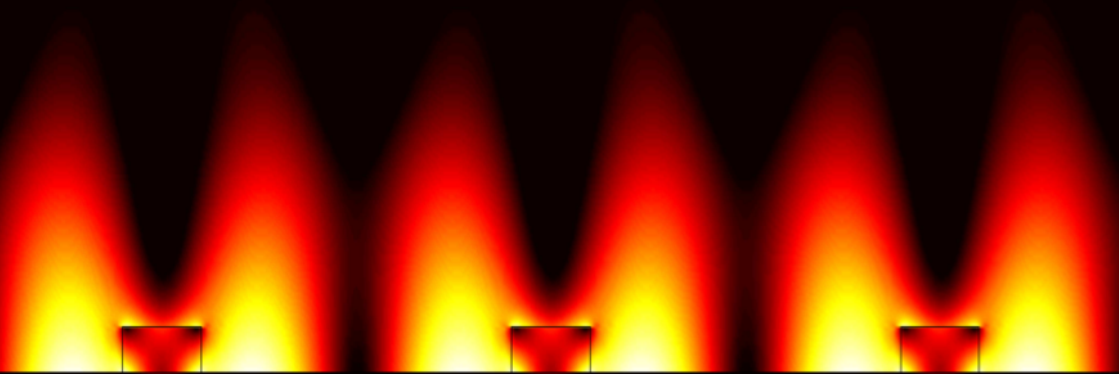


Optische Nahfeld-Wechselwirkungen
von Plasmonen mit ihrer Umgebung
Alexander Sprafke



Optische Nahfeld-Wechselwirkungen von Plasmonen mit ihrer Umgebung

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Alexander Nicolas Sprafke

aus Oberhausen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Gero von Plessen
 Universitätsprofessor Dr. Uwe Kreibitz

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Januar 2014

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Kurzfassung

Metallische Nanostrukturen weisen einzigartige optische Eigenschaften auf. Diese haben ihre Ursache in Plasmonanregungen, den resonanten und kollektiven Oszillationen der Leitungsbandelektronen im Metall. Plasmonen führen zu resonant erhöhter Lichtstreuung und -absorption, hohen Verstärkungen des optischen Nahfelds im Vergleich zum ein- bzw. abgestrahlten Lichtfeld, und starker Lokalisation von Lichtenergie auf subwellenlängen große Bereiche. Resonanzfrequenz und -breite des Plasmons sind nicht nur von der metallischen Nanostruktur selbst, sondern in besonderem Maße auch von der Umgebung der Struktur abhängig. Diese Eigenschaften machen metallische Nanostrukturen für eine Vielzahl von Anwendungen interessant, beispielsweise als neuartige Sensoren, miniaturisierte optische Elemente, und für das Lichtmanagement in LEDs oder Solarzellen. In der vorliegenden Dissertation werden die optischen Nahfeld-Wechselwirkungen von Plasmonen mit ihrer Umgebung untersucht. Es werden sowohl Oberflächenplasmonen, d. h. Elektronendichteoszillationen, die als Welle entlang einer Metalloberfläche propagieren, als auch Partikelplasmonen, also Elektronendichteoszillationen, die an ein metallisches Nanopartikel gebunden sind, behandelt.

Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich Oberflächenplasmonen in einer periodisch modulierten Umgebung. Die periodische Modulation liegt als hochbrechendes dielektrisches Gitter vor, das auf einem glatten Metallfilm aufgebracht ist. Das Gitter ermöglicht die Anregung von Oberflächenplasmonen durch Lichteinfall und beeinflusst gleichzeitig die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons stark. Insbesondere kommt es zur Ausbildung von Bandlücken, welche hier zusammen mit den Bandkanten-Moden, d. h. den Oberflächenplasmon-Moden am oberen und unteren Rand der Bandlücke, im Mittelpunkt des Interesses stehen. Experimentell und mittels rigoroser elektrodynamischer Rechnungen werden die Abhängigkeiten der plasmon-polaritonischen Dispersionsrelation von den Gitterparametern sowohl im Fern- als auch im Nahfeld untersucht. Es werden starke Abhängigkeiten gefunden. So reagiert die Bandlückenbreite äußerst sensibel auf die exakten Gitterparameter. Dies gilt ebenso für die Strahlungsdämpfung der Bandkantenmoden, die, wie hier gezeigt wird, stark variieren kann und eine wichtige Größe darstellt in Hinblick auf mögliche Anwendungen. In dieser Arbeit werden die physikalischen Ursachen dieser Effekte, die u. a. in der Kopplung mit weiteren Resonanzen der Struktur zu finden sind, diskutiert. Die Ergebnisse stellen wichtige Beiträge für das Verständnis von Oberflächenplasmonen in periodischen Strukturen dar.

Im zweiten Teil werden die Wechselwirkungen von metallischen Nanopartikeln und Dipolemittern, d. h. oszillierenden Punktdipolen, untersucht. Sowohl die Anregungsrate, welche die Energieaufnahme des Emitters aus einfallendem Licht beschreibt, als auch die strahlende Quanteneffizienz eines verlustbehafteten Emitters, die das Emissionsvermögen des Emitters beschreibt, können durch die Kopplung zwischen dem Partikelplasmons des Nanopartikels und dem Dipolemitter stark erhöht sein. In diesem Fall wirkt das Partikel als optische Nanoantenne. Dieses Phänomen könnte sich beispielsweise zur Erhöhung der Konversionseffizienz von LEDs oder Solarzellen ausnutzen lassen. In dieser Arbeit wird erstmalig der Einfluss eines scheibchenförmigen Aluminiumpartikels auf die genannten Größen detailliert untersucht. Scheibchenförmige Partikel lassen sich gegenüber kugelförmigen Nanopartikeln, deren Einfluss auf Dipolemitter schon seit einer Reihe von Jahren Gegenstand der Forschung sind, mit geringerem experimentellen Aufwand in genauer räumlicher Anordnung, in großer Zahl und großflächig auf Substraten präparieren, was als vorteilhaft für mögliche Anwendungen zu werten ist. Die Untersuchungen zeigen, dass scheibchenförmige Aluminiumpartikel kugelförmigen Silberpartikeln, die als Referenz dienen, in den meisten Fällen weit überlegen sind bezüglich ihrer anregungs- und emissionsverstärkenden Wirkung auf Dipolemitter. Im Rahmen der Diskussion wird ein Modell eingeführt, das in der Lage ist, die physikalischen Mechanismen, die hinter den gefundenen Abhängigkeiten stehen, qualitativ zu erklären. Die Ergebnisse werden anhand dieses Modells und zusätzlicher rigoroser numerischer Berechnungen dargelegt.

Abstract

Thesis title: Optical near-field interactions of plasmons with their environment

Metallic nanostructures exhibit unique optical properties. These are caused by plasmon excitations, which constitute resonant and collective oscillations of the conduction electrons of the metal. Plasmons feature resonantly enhanced light scattering and absorption, strong enhancements of the optical near field in comparison with the irradiated or emitted light, and strong localization of light energy into subwavelength volumes. Resonance frequency and width of the plasmon are not only dependent on the metallic nanostructure itself but in particular on the surroundings of the structure. These properties of metallic nanostructures may be interesting for a multitude of applications, e.g. novel sensors, miniaturized optical elements, and light management in LEDs or solar cells. In the work presented in this thesis, the optical nearfield interactions of plasmons with their environment are investigated. Here, surface plasmons, which are electron density oscillations propagating along a metal surface, as well as particle plasmons, which are electron density oscillations bound to a metallic nanoparticle, are covered.

The first part of this thesis is dedicated to surface plasmons in periodically modulated surroundings. The periodic modulation is introduced by a high-refractive index dielectric grating covering a smooth metal film. The grating enables the excitation of surface plasmons by light irradiation and at the same time strongly influences the dispersion relation of the surface plasmon. In particular, band gaps emerge which together with the band edge modes, i.e. the surface plasmon modes at the upper and lower edges of the band gap, are the focal point of this work. The dependence of the near and far field properties of the plasmon-polaritonic dispersion relation on the grating parameters are investigated experimentally, theoretically and by rigorous electrodynamic calculations. Strong dependencies are found. The band gap width responds extremely sensitively on the exact grating parameters. As will be shown here, this also applies to the radiation damping of the band edge modes, which may vary over a broad range and constitutes an important quantity with regard to potential applications. In this work, the physical causes of these effects, e.g. coupling with further resonances of the grating, are discussed. The results constitute an important contribution to the understanding of surface plasmon in periodic structures.

The interactions between metallic nanoparticles and dipole emitters, i.e. oscillating point dipoles, are investigated in the second part of this thesis. The excitation rate, which describes the gain of energy of an emitter from incoming light, as well as the radiative quantum efficiency of a lossy emitter, which describes the emission capability of an emitter, can be enhanced by the coupling between the particle plasmon of a nanoparticle and the dipole emitter. In this case, the particle acts as an optical nanoantenna. This phenomenon may be exploited, e.g., to increase the conversion efficiency of LEDs or solar cells. In this work, the influence of an aluminum nanodisk on the aforementioned quantities is investigated in detail for the first time. Disk shaped particles can be prepared in well-defined spatial arrangements, in a large number, and on large areas onto a substrate with less experimental effort than spherical particles, which is advantageous in terms of possible applications. Silver nanospheres have already been subject of much previous research in the literature and serve here as a reference. The investigations reveal that regarding excitation and emission enhancement of a dipole emitter an aluminum nanodisk outperforms a silver nanosphere in most circumstances. Within the discussion section, a model is introduced which is able to describe the physical mechanisms of the discovered dependencies qualitatively. The results are explained on the basis of this model and supporting rigorous numerical calculations.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	iv
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Plasmonik	5
2.1 Die optischen Konstanten von Materie	5
2.2 Die optischen Eigenschaften von Metallen	7
2.3 Linienform von Resonanzen	11
2.4 Dämpfungsmechanismen von Plasmonen	14
2.5 Oberflächenplasmonen	15
2.5.1 Dispersionsrelation	17
2.5.2 Materialabhängigkeiten der Dispersionsrelation	20
2.5.3 Eindringtiefe und Propagationslänge	21
2.5.4 Anregung von Oberflächenplasmonen durch Licht	23
2.5.5 Oberflächenplasmonen auf bedeckten Metalloberflächen	31
2.6 Partikelplasmonen	32
2.6.1 Partikelplasmonen sphärischer Metallnanopartikel	36
2.6.2 Abhängigkeit vom Brechungsindex des Umgebungsmediums	38
2.6.3 Größenabhängigkeit	39
2.6.4 Kopplung metallischer Nanopartikel	40
2.6.5 Nicht-sphärische metallische Nanopartikel	43
3 Polaritonische Bandstrukturen metallodielektrischer Nanogitter	47
3.1 Einleitung	47
3.2 Stand der Literatur	48
3.3 Die Matrix-Methode als qualitatives Hilfsmittel	50
3.3.1 Die Matrix-Methode und der Translationsoperator	50
3.3.2 Blochwellen und Bandstruktur	53
3.4 Bandlücken	56
3.5 Die Streumatrix-Methode	59
3.5.1 Prinzip der Streumatrix-Methode	59

3.5.2	Konvergenz des Verfahrens	61
3.6	Experimentelle Methoden	63
3.6.1	Probenpräparation	63
3.6.2	Winkelaufgelöste Reflexionsspektroskopie	68
3.7	Bandstrukturen metallodielektrischer Nanogitter	71
3.7.1	Beispiel 1: Niedriger Bedeckungsgrad	72
3.7.2	Beispiel 2: Mittlerer Bedeckungsgrad	77
3.7.3	Beispiel 3: Stark gedämpftes Oberflächenplasmon	80
3.8	Abhängigkeiten polaritonischer Bandlücken	82
3.8.1	Abhängigkeit vom Brechungsindex des Gitters	83
3.8.2	Schließen der Bandlücke	84
3.8.3	Linienbreite der symmetrischen Mode	85
3.8.4	Abhängigkeit von der Gitterstegbreite	89
3.9	Zusammenfassung der Diskussion	94
4	Nahfeldkopplung von Dipolemittern mit metallischen Nanostrukturen	101
4.1	Einleitung und Stand der Literatur	101
4.2	Spontane Emission	103
4.3	Nicht-strahlender Zerfall	105
4.4	Down-Konversion	107
4.5	Anregungsverstärkung	108
4.6	Emissionsverstärkung	110
4.7	Die Finite-Elemente-Methode	114
4.8	Die Fernfeldeigenschaften der behandelten metallischen Nanostrukturen ..	119
4.9	Modifikation der Anregungsrate	121
4.9.1	Silberkugel	121
4.9.2	Aluminiumscheibchen	123
4.9.3	Mittlerer Einfluss auf ein Emmitterensemble	124
4.10	Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz	126
4.10.1	Silberkugel	126
4.10.2	Aluminiumscheibchen	130
4.10.3	Mittlerer Einfluss auf ein Emmitterensemble	139
4.11	Gesamtmodifikation der abgestrahlten Lichtleistung	142
4.12	Zusammenfassung der Diskussion	144
5	Zusammenfassung und Ausblick	153
	Abbildungsverzeichnis	159
	Literaturverzeichnis	163

KAPITEL 1

Einleitung

Metallische Nanostrukturen weisen besondere optische Eigenschaften auf, die in makroskopischen Metallvolumina nicht zu beobachten sind. Diese Eigenschaften beruhen auf der Anregung von Plasmonen, den resonanten und kollektiven Schwingungen der freien Elektronen im Metall [1,2]. Die Physik der Plasmonen, auch Plasmonik genannt, ist ein faszinierendes Forschungsfeld. Die Erforschung der optischen Eigenschaften von Metallen ist an sich kein neuartiges Untersuchungsgebiet, jedoch ermöglichten erst die Fortschritte der Nanotechnologie und -wissenschaften das Design und insbesondere die Fabrikation und Vermessung von metallischen Strukturen mit charakteristischen Größen im Nanometerbereich. Diese Möglichkeiten schufen die Grundlage für die Forschung an neuartigen optischen Strukturen und zur Entdeckung einer Vielzahl von physikalischen Phänomenen, die auf Plasmonanregungen beruhen [2–4]. Als Konsequenz hat das wissenschaftliche Interesse an der Plasmonik in den letzten Jahren stark zugenommen, wie auch an der Entwicklung der Anzahl der Publikationen zum Themenbereich Plasmonik in Abb. 1.1 abzulesen ist. Das Interesse ist nicht nur auf die Physik beschränkt, sondern besteht auch in angrenzenden Disziplinen wie der Chemie, Biologie und den Materialwissenschaften.

Es existieren mehrere Typen von Plasmonen. In der vorliegenden Arbeit stehen Oberflächen- und Partikelplasmonen im Mittelpunkt des Interesses. Erstere sind quantisierte Elektronendichteschwingungen, die sich entlang Metalloberflächen ausbreiten [1], zweite sind quantisierte Elektronendichteschwingungen, die an ein metallisches Nanopartikel gebunden sind [2]. Beide Plasmontypen stehen fast immer in einer starken Wechselwirkung mit den Lichtmoden des Raumes, der die jeweilige Metallstruktur umgibt. Diese optische Nahfeld-Wechselwirkung führt zu den erwähnten besonderen optischen Eigenschaften. Als Beispiel soll der Lycurgus-Becher dienen, der in diesem Zusammenhang häufig zitiert wird. Hierbei handelt es sich um ein antikes Gefäß aus dem alten Rom, das aus einem Glas besteht, in welchem Gold- und Silbernanopartikel eingebettet sind. Die Partikelplasmonresonanzen dieser Partikel liegen im sichtbaren Spektralbereich und führen zu einem dichromatischen Effekt: Der Becher erscheint im Auflicht grünlich, im Durchlicht jedoch leuchtend rot, siehe auch Abb. 1.2. Dies steht

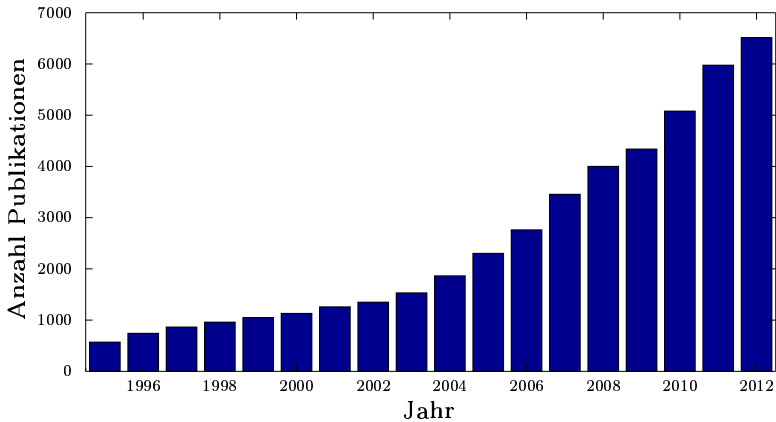


Abb. 1.1: Entwicklung der Anzahl an Publikationen pro Jahr, die im Zusammenhang mit Plasmonen stehen in den Jahren 1995-2012 (Quelle: *Web of Science*-Datenbank, Suche nach "topic=*plasmon*", Stand 9. Juni 2013).

in einem Gegensatz zu den Alltagserfahrungen mit den Metallen Gold und Silber und verdeutlicht, dass Materialien in nanostrukturierter Form gänzlich andere Eigenschaften aufweisen können als gewohnt. Neben solchen besonderen optischen Eigenschaften im Fernfeld führen die optischen Nahfeld-Wechselwirkungen der Plasmonen mit ihrer Umgebung auch zu ungewöhnlichen mikroskopischen Eigenschaften. So lässt sich elektromagnetische Lichtenergie durch die Kopplung an die Elektronendichteoszillationen des Plasmons in Volumina lokalisieren, die nur einen Bruchteil des minimalen optischen Modenvolumens in rein dielektrischen Materialien betragen [5,6]. Gleichzeitig kann für entsprechende Strukturgeometrien eine Intensitätserhöhung des optischen Nahfeldes um mehrere Größenordnungen im Vergleich zum ein- bzw. abgestrahlten Licht stattfinden [7,8]. Dementsprechend verspricht die Plasmonik, ein großes Potential für eine Vielzahl von verschiedensten Anwendungen zu bergen. So existieren Vorschläge, plasmonische Strukturen aufgrund ihrer hohen Sensitivität bezüglich ihrer Umgebung als Sensoren zu verwenden, die auf Veränderungen bis hinunter auf die Ebene einzelner Atome oder Moleküle ansprechen [9]. Die Subwellenlängen-Lokalisation elektromagnetischer Energie kann die Grundlage einer starken Miniaturisierung optischer Bauelemente sein, die möglicherweise das Abbe-Limit umgehen, welches eine natürliche Grenze in der konventionellen Optik darstellt [3,4,10]. Die erhöhten Nahfelder können nichtlineare Effekte verstärken, beispielsweise die frequenzkonvertierte Lichtemission von Seltene-Erd-Ionen oder Halbleiter-Quantenpunkten, um die Ausbeute von LEDs oder Solarzellen erhöhen [11–13].

Thema dieser Dissertation sind die optischen Nahfeld-Wechselwirkungen von Plasmonen mit ihrer Umgebung. Im ersten Teil werden Oberflächenplasmonen in einer periodisch modulierten Umgebung untersucht. Derartige Strukturen sind Kandidaten für die oben erwähnten miniaturisierten optischen Bauelemente, beispielsweise als neuartige Filter oder Wellenleiter. Die Periodizität der hier untersuchten Struktur wird durch ein dielektrisches Gitter eingeführt, das auf einer ebenen Metalloberfläche aufliegt. Dieses



Abb. 1.2: Der Lycurgus-Becher im Auflicht (links) und Durchlicht (rechts) (Photographie vom British Museum London).

stellt sicher, dass Oberflächenplasmonen in der untersuchten Struktur durch Lichteinfall angeregt werden können. Gleichzeitig führt das Gitter auch zu einer starken Modifikation der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons. Neben der Faltung der Dispersionsrelation in die erste Brillouinzone bilden sich aufgrund einer Kopplung mit der periodisch modulierten Umgebung Bandlücken in der Dispersionsrelation aus. Da es aus einem hochbrechendem Material besteht, ist der Einfluss des Gitters auf die Dispersionsrelation groß. Es wird gezeigt, dass neben der Bandlückenbreite auch die Eigenschaften der Bandkantenmoden, d. h. der Oberflächenplasmon-Moden am oberen und unteren Rand der Bandlücke, einer starken Abhängigkeit von den Gitterparametern unterliegen. So ist die spektrale Breite der Bandlücken begrenzt und kann für bestimmte Gitterkonfigurationen verschwinden. Ebenso variiert die Strahlungsdämpfung der Bandkantenmoden, d. h. die Kopplung des Oberflächenplasmons an Photonen, über einen großen Bereich. In dieser Arbeit werden diese Abhängigkeiten für ebene Metalloberflächen mit dielektrischen Gittern erstmalig experimentell sowie theoretisch im Detail untersucht. Es gelingt im Folgenden, die physikalischen Ursachen für die beobachteten Abhängigkeiten zu finden. Hierbei unterstützen rigorose elektrodynamische Berechnungen die dargelegte Argumentation. Die vorgestellten Ergebnisse stellen einen wichtigen Beitrag zum physikalischen Verständnis von Oberflächenplasmonen in periodischen Strukturen dar.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Wechselwirkung von metallischen Nanopartikeln und Dipolemittern, d. h. oszillierenden Punktdipolen, untersucht. Die Kopplung zwischen dem Partikelplasmon eines Nanopartikels und einem Dipolemitter kann zu erheblichen Modifikationen der optischen Eigenschaften des Dipolemitters führen. So kann die Anregungsrate, welche die Energieaufnahme des Emitters aus einfallendem Licht beschreibt, stark erhöht werden. Ebenso kann die strahlende Quanteneffizienz eines verlustbehafteten Emitters, die das Emissionsvermögen des Emitters beschreibt, verstärkt werden. Diese Einflüsse beruhen auf einem Transfer von elektromagnetischer Energie aus dem Fern- in das Nahfeld der Partikelplasmons und umgekehrt. Aufgrund dieser Eigenschaft werden Metallnanopartikel auch als optische Nanoantennen bezeichnet, da ihre Wirkung auf ähnlichen Prinzipien wie der von Radioantennen beruht, allerdings bei höheren Frequenzen ($\nu_{\text{Radio}} \approx 10^4 - 10^7$ Hz, $\nu_{\text{opt}} \approx 5 \cdot 10^{12}$ Hz). Sol-

che Nanoantennen könnten beispielsweise zur Erhöhung der Konversionseffizienz von LEDs oder Solarzellen ausgenutzt werden. In dieser Arbeit wird erstmalig der Einfluss eines scheibchenförmigen Aluminiumpartikels auf die beiden Größen Anregungsrate und strahlende Quanteneffizienz detailliert untersucht. Solche Untersuchungen fehlen bisher in der Literatur. Scheibchenförmige Partikel lassen sich beispielsweise gegenüber kugelförmigen Nanopartikeln, deren Einfluss auf Dipolemitter schon seit einer Reihe von Jahren Gegenstand der Forschung sind, mit weit geringerem experimentellen Aufwand in regelmäßiger Anordnung, großer Zahl und großflächig auf Substraten präparieren. Dies ist als nicht zu unterschätzender Vorteil bezüglich möglicher Anwendungen zu werten. Die Untersuchungen zeigen, dass scheibchenförmige Aluminiumpartikel kugelförmigen Silberpartikeln, die als Referenz dienen, in den meisten Fällen weit überlegen sind, indem sie höhere Anregungsraten sowie höhere strahlende Quanteneffizienzen bieten. Im weiteren wird ein simples Modell eingeführt, das in der Lage ist, die physikalischen Mechanismen, die hinter den gefundenen Abhängigkeiten stehen, qualitativ zu erklären. Die Ergebnisse werden anhand dieses Modells und zusätzlicher rigoroser numerischer Berechnungen diskutiert.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Kapitel. Nach dieser Einleitung werden im zweiten Kapitel Grundlagen der Plasmonik für das Verständnis der folgenden Ergebniskapitel zusammengefasst. Nach einer kurzen Darstellung der Wechselwirkung elektromagnetischer Felder mit Materie, insbesondere mit Metallen, wird auf die wichtigsten Eigenschaften des Oberflächenplasmons und seine Anregung durch Licht eingegangen. Nach den Oberflächenplasmonen werden die wichtigsten Eigenschaften und Abhängigkeiten des Partikelplasmons in metallischen Nanopartikeln aufgezeigt. Kapitel 3 stellt das erste Ergebniskapitel dar. Nach einer Vorstellung der theoretischen, numerischen und experimentellen Methoden werden die Eigenschaften von Oberflächenplasmonen in metallodielektrischen Gitterstrukturen vorgestellt und detailliert diskutiert. Mit Kapitel 4 folgt das zweite Ergebniskapitel. Einer kurzen Zusammenfassung über die verwendete numerische Methode und grundlegenden Überlegungen zur Fragestellung folgen Untersuchungen über den Einfluss von Metallnanopartikeln auf die Anregungs- und Emissionseigenschaften von kleinen Dipolemittern. Im fünften Kapitel werden die Ergebnisse aus den Kapiteln 3 und 4 zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf weiterführende Fragestellungen gegeben.

Grundlagen der Plasmonik

2.1 Die optischen Konstanten von Materie

Die Wechselwirkungen von Licht mit Materie –im linearen Regime sind dies im Wesentlichen Absorption und Streuung– sind stark von den Eigenschaften der beteiligten Materie abhängig [14–17]. Ist Materie, beispielsweise durch Lichteinstrahlung, einer äußeren, im Allgemeinen zeitabhängigen elektrischen Flussdichte \mathbf{D} ausgesetzt, wird im Material ein elektrisches Polarisationsfeld \mathbf{P} induziert, welches das resultierende elektrische Feld \mathbf{E} innerhalb des Materials bestimmt:

$$\varepsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{D} - \mathbf{P} \quad (2.1)$$

(elektrische Feldkonstante ε_0). Im Folgenden wird eine harmonische Zeitabhängigkeit vorausgesetzt, woraus die in der Regel übersichtlichere Abhängigkeit von der (Kreis-)Frequenz ω folgt, z.B. $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} = \mathbf{E}(\omega)$ [15].

Die Wirkung der Materialeigenschaften, die mit äußeren elektrischen Feldern bzw. Flussdichten wechselwirken, lässt sich in der Regel auf eine einzige Größe, die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$, reduzieren. Ist das Material linear¹, homogen und isotrop, lässt sich Gl. 2.1 mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ als

$$\varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) = \mathbf{D}(\omega) \quad (2.2)$$

formulieren.² Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschreibt demnach die dielektrische Antwort $\mathbf{E}(\omega)$ eines Materials auf ein äußeres Feld $\mathbf{D}(\omega)$. Allerdings lassen sich anhand $\varepsilon(\omega)$ allein keine Rückschlüsse auf die physikalischen Ursachen der jeweiligen Antwort ziehen. $\varepsilon(\omega)$ zeigt in der Nähe von Resonanzen immer ein qualitativ ähnliches Verhalten, jedoch

¹Ein Material wird als linear bezeichnet, wenn \mathbf{P} und \mathbf{E} proportional zueinander sind, eine Näherung, die für genügend geringe Feldintensitäten erfüllt ist.

²In der Literatur wird die dielektrische Funktion, insbesondere wenn sie als konstant angenommen wird, auch als relative Permittivität bezeichnet. Sie wird häufig mit ε_r abgekürzt, dann gilt $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$. In dieser Arbeit soll jedoch nur die durch Gl. 2.2 vorgegebene Nomenklatur Verwendung finden.

kann es sich bei ihnen um völlig unterschiedliche physikalische Phänomene handeln, beispielsweise um die Anregung von Phononen (typischerweise im infraroten Spektralbereich) oder um Interbandabsorption (typischerweise im nahinfraroten/sichtbaren/ultravioletten Spektralbereich).

Die korrespondierende Größe für magnetische Wechselwirkungen von Materie ist die Permeabilitätszahl $\mu(\omega)$: Ein äußeres Magnetfeld mit der magnetischen Feldstärke $\mathbf{H}(\omega)$ führt zu einer Magnetisierung $\mathbf{M}(\omega)$ der Materie, welche die resultierende magnetische Flussdichte $\mathbf{B}(\omega)$ innerhalb der Materie beeinflusst:

$$\mathbf{B}(\omega) = \mu_0 (\mathbf{H}(\omega) + \mathbf{M}(\omega)) \quad (2.3)$$

(magnetische Feldkonstante μ_0). Mit der Permeabilitätszahl $\mu(\omega)$ gilt dann für ein lineares, homogenes und isotropes Material analog:

$$\mathbf{B}(\omega) = \mu_0 \mu(\omega) \mathbf{H}(\omega) \quad (2.4)$$

Eine zu $\varepsilon(\omega)$ und $\mu(\omega)$ äquivalente Größe zur Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie ist der komplexe Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$. Es gilt:

$$\varepsilon(\omega) \cdot \mu(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) \quad (2.5)$$

Die Werte von $\varepsilon(\omega)$ und $\mu(\omega)$ folgen aus einer mikroskopischen Beschreibung von Materie, d. h. auf der Ebene von Atomen bzw. Molekülen. Der Brechungsindex \tilde{n} folgt aus einer eher phänomenologischen, makroskopischen Betrachtung von Materie, so stellt der Realteil von $\tilde{n}(\omega)$ das Verhältnis aus der Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum zur Phasengeschwindigkeit c von Licht in der betrachteten Materie dar, $\text{Re}(\tilde{n}) = c_0/c$, und beschreibt damit z. B. als Koeffizient im Snellius'schen Brechungsgesetz die Brechung von Licht an der Grenzfläche optischer Materialien [18].

Für den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Spektralbereich (nahinfrarot bis ultraviolett) sind die Frequenzen des Lichts so hoch, dass keine natürlichen Materialien existieren, die mit dem Magnetfeld des Lichts wechselwirken, d. h. es ist $\mu(\omega) = \mu = 1$. Dann reduziert sich Gl. 2.5 zu

$$\varepsilon(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) \quad (2.6)$$

$\varepsilon(\omega)$ und $\tilde{n}(\omega)$ enthalten also identische Informationen. Beide Größen sind im Allgemeinen frequenzabhängig und komplex:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2.7)$$

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (2.8)$$

Die Imaginärteile sind ein Maß für die Absorption elektromagnetischer Strahlung im betrachteten Material.³

³In der Literatur findet sich auch die Definition $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = n(\omega)(1 + i\kappa(\omega))$ mit dem Extinktionskoeffizienten k und dem Absorptionsindex κ . Um Verwechslungen mit der Wellenzahl k zu vermeiden, wird im folgenden für $\tilde{n}(\omega)$ die Definition Gl. 2.8 verwendet, d. h. hier ist κ der Extinktionskoeffizient.

Die Umrechnung der Real- und Imaginärteile der einen in die jeweils andere Größe ergibt sich mit $\varepsilon(\omega) = \tilde{n}^2(\omega)$ zu:⁴

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (2.9)$$

$$\varepsilon'' = 2n\kappa \quad (2.10)$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon')} \quad (2.11)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon')} \quad (2.12)$$

In der vorliegenden Arbeit wird vornehmlich die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ verwendet.

In der Optik lässt sich Materie in zwei Klassen unterteilen [14,16,17,19]: Dielektrika, für die $\varepsilon'(\omega) > 0$ ist, und Metalle, für die $\varepsilon'(\omega) < 0$ ist. Der Unterschied rührt von der Existenz freier Ladungsträger in Metallen (den Leitungsbandelektronen) her, während in Dielektrika ausschließlich gebundene Ladungsträger mit dem Lichtfeld wechselwirken können: Ist ein Dielektrikum einem äußeren elektrischen Feld ausgesetzt, erfahren die an die Atomkerne gebundenen Elektronen eine Auslenkung. Aufgrund der Coulombwechselwirkung mit den Atomrümpfen, die als Rückstellkraft wirkt, ist diese Auslenkung allerdings nur klein. In der dielektrischen Materie werden so Dipole induziert, welche das Polarisationsfeld $\mathbf{P}(\omega)$ verursachen. Ist die Absorption im Material vernachlässigbar, ist also $\varepsilon''(\omega)$ sehr klein, ist $\varepsilon'(\omega)$ annähernd konstant.

In Metallen jedoch liegen neben den gebundenen Elektronen delokalisierte Leitungsbandelektronen vor, welche stark mit elektromagnetischen Feldern wechselwirken. Diese auch als fast-frei bezeichneten Elektronen erfahren keinerlei Rückstellkräfte innerhalb des Metallvolumens. Die Elektronen an der Oberfläche eines Metalls können so ein äußeres Feld vollständig kompensieren und das Innere des Metalls feldfrei halten, zumindest für Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz ω_p (siehe weiter unten). Dies führt u.a. dazu, dass Licht innerhalb eines Metalls nicht propagiert, sondern zu einem hohen Maß an der Oberfläche reflektiert wird.

2.2 Die optischen Eigenschaften von Metallen

Ein in der Physik grundlegendes Modell zur Beschreibung von Metallen ist die Drude-Sommerfeld-Theorie [2,14,17,19]. In diesem Modell wird ein Metall als ein Plasma, bestehend aus schweren (positiv geladenen) Atomrümpfen und sehr viel leichteren (negativ geladenen) Elektronen, angenommen. Die als frei behandelten Elektronen erfahren bei Wechselwirkung mit elektrischen Feldern $\mathbf{E}(t)$ keinerlei Rückstellkräfte, ihre Bewegungen $\mathbf{x}(t)$ durch den Festkörper sind jedoch durch Stöße mit Atomrümpfen, Gitterdefekten, Phononen etc. mit der Rate γ_0 gedämpft:

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{x}(t)}{dt^2} + m^* \gamma_0 \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = -e\mathbf{E}(t) \quad (2.13)$$

Die Dämpfungsrate γ_0 lässt sich mit der Elektronendichte n_e , der effektiven Elektronenmasse m^* und der Elementarladung e direkt aus der Gleichstromleitfähigkeit

⁴Der Übersicht halber wird die ω -Abhängigkeit hier ausgelassen.

$\sigma = e^2 n_e / \gamma_0 m^*$ bestimmen. Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ eines Drude-Sommerfeld-Metalls ergibt sich dann zu [2,14,16,17,19]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (2.14)$$

Real- und Imaginärteil von $\varepsilon(\omega)$ lassen sich für $\omega \gg \gamma_0$ nähern zu:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \gamma_0 \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \quad (2.16)$$

ε_∞ ist ungefähr 1 und fasst nicht-resonante Einflüsse gebundener Elektronen auf die dielektrische Funktion zusammen. Die Plasmafrequenz ω_p ist die Eigenfrequenz des Elektronengases in einem unendlich ausgedehnten Metallvolumen. Sie ist durch

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (2.17)$$

gegeben [14,17]. Die Eigenschwingung des Elektronengases im Volumen ist das Volumenplasmon und ihre Schwingungsenergie ist in $\hbar\omega_p$ (\hbar : reduziertes Planksches Wirkungsquantum) gequantelt. Das Volumenplasmon ist verwandt mit dem Oberflächenplasmon und dem Partikelplasmon, die beide in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen. Während das Volumenplasmon die Eigenschwingung des Elektronengases innerhalb des Metallvolumens ist, ist das Oberflächenplasmon die Eigenschwingung des Elektronengases an der ebenen Metalloberfläche mit der Eigenfrequenz $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{2}$. Das Partikelplasmon hingegen ist die Eigenschwingung des Elektronengases in einem Metallpartikel. Die Eigenfrequenz von Metallnanokugeln, die sehr viel kleiner sind als die Wellenlänge von Licht gleicher Frequenz, ist $\omega_{pp} = \omega_p / \sqrt{3}$.⁵

Volumen- und Oberflächenplasmonen können sich als Elektronendichtewellen im Metallvolumen bzw. an der Metalloberfläche ausbreiten und weisen entsprechend eine Dispersionsrelationen $\omega = \omega(k)$ (Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$, λ : Wellenlänge) auf. Bei den oben angegebenen Eigenfrequenzen ω_p bzw. ω_{sp} handelt es sich um die Grenzwerte $\omega_p = \omega(k \rightarrow 0)$ bzw. $\omega_{sp} = \omega(k \rightarrow \infty)$. Volumen- und Oberflächenplasmonen sind immer Longitudinalwellen [1,2,20]. Es wirken keine Scherkräfte (Kräfte senkrecht zur Auslenkung) auf die Leitungsbandelektronen, die eine Wellenausbreitung als Transversalwelle ermöglichen würden. Die Rückstellkraft der Elektronendichteoszillation (Plasmonen) selbst ist Folge der Coulombwechselwirkung zwischen Bereichen höherer und niedrigerer Elektronendichte. Diese wirkt geradlinig zwischen diesen Bereichen und ermöglicht damit nur Longitudinalwellen. Hieran wird deutlich, dass Plasmonen Elektronendichteoszillationen und nicht nur Elektronenoszillationen sind. Letztere führen nicht notwendigerweise zu Bereichen unterschiedlicher Elektronendichte. Damit fehlen Ihnen die Rückstellkräften, die das Plasmon erst zu einem Resonanzphänomen machen. Ein Beispiel für nicht-resonante Elektronenoszillationen ist die im folgenden Absatz beschriebene einfache Reflexion von Licht an einer Metalloberfläche.

⁵Die Indices sp bzw. pp stehen für *surface plasmon* bzw. *particle plasmon*. Die angegebenen Formeln für ω_{sp} und ω_{pp} gelten für den Fall, dass das angrenzende Medium Vakuum ist.

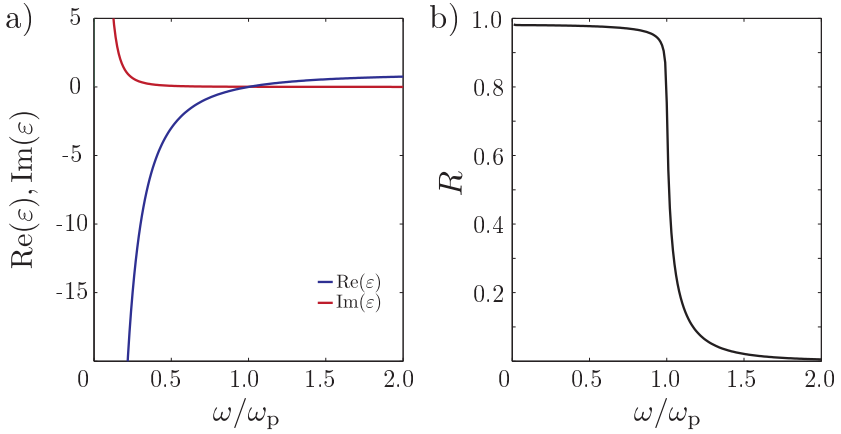


Abb. 2.1: (a) Die dielektrische Funktion (blau: Realanteil, rot: Imaginäranteil) des Drude-Sommerfeld-Metalls nach Gl. 2.14 mit $\epsilon_\infty = 1$ und $\gamma_0 = 0.01 \cdot \omega_p$. (b) Reflexionskoeffizient R des Drude-Sommerfeld-Metalls (senkrechter Einfall aus dem Vakuum).

In Abb. 2.1 (a) sind Real- und Imaginäranteile der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ des Drude-Sommerfeld-Metalls (Gl. 2.14 - 2.16) aufgetragen. Für $\epsilon_\infty = 1$ hat $\epsilon'(\omega)$ nahe ω_p einen Nulldurchgang, welcher die Frequenzbereiche trennt, in denen der Festkörper einen metallischen ($\omega < \omega_p$) bzw. einen dielektrischen ($\omega > \omega_p$) Charakter aufweist. Für $\omega < \omega_p$ und damit $\epsilon(\omega) < 0$ können die Elektronen einem oszillierenden äußeren elektrischen (Licht-)Feld folgen. Eine auf eine Metalloberfläche auftreffende Lichtwelle $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$ mit der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda \cdot \hat{\mathbf{k}}$ ($\hat{\mathbf{k}}$: Einheitsvektor, der in die Propagationsrichtung der Welle zeigt) wird im Metallvolumen exponentiell gedämpft und nur eine kurze Strecke eindringen. Ein Maß für die Eindringtiefe ist die Skin-Tiefe $\delta(\omega)$, welche angibt, nach welcher Strecke der Betrag des einfallenden Feldes auf ein $1/e$ -tel abgefallen ist [1,2,15,17]:

$$\delta(\omega) = \frac{c_0}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon'(\omega) + \epsilon_D}{\epsilon'^2(\omega)}} \quad (2.18)$$

ϵ_D ist die dielektrische Funktion des angrenzenden dielektrischen Mediums, aus dem das Licht einfällt und das hier als nicht absorbierend und mit $\epsilon_D = \text{const}$ angenommen wird. Für eine Vakuumlichtwellenlänge von beispielsweise $\lambda = 600$ nm (Rot) beträgt die Skin-Tiefe für Silber $\delta_{\text{Ag}} = 24$ nm und für Gold $\delta_{\text{Au}} = 31$ nm. Für größere Abstände von der Oberfläche kann das Metallinnere als praktisch feldfrei angenommen werden. Die schwingenden Elektronen an der Metalloberfläche sind selbst Quellen elektromagnetischer Strahlung mit der gleichen Frequenz ω wie das einfallende Lichtfeld. Dies ist der physikalische Ursprung des hohen Reflexionsgrades von Metallen. Der Reflexionskoeffizient $R = ((n-1)/(n+1))^2$ des Drude-Sommerfeld-Metalls für senkrechten Lichteinfall aus dem Vakuum ist in Abb. 2.1 (b) aufgetragen.

Für $\omega > \omega_p$ und damit $\epsilon(\omega) > 0$ können die Leitungsbandelektronen dem oszillierenden Feld nicht mehr folgen. Der Festkörper verliert seinen metallischen Charakter

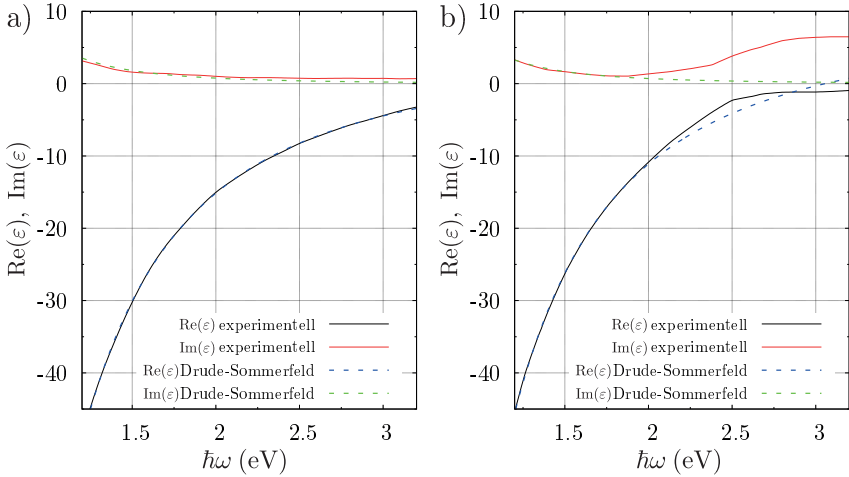


Abb. 2.2: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von (a) Silber und (b) Gold. Durchgezogene Linien sind Literaturwerte [16,21], gestrichelte Linien sind numerische Anpassungen an die Drude-Sommerfeld-Theorie nach Gl. 2.14 (Silber: $\epsilon_\infty = 4.1$, $\omega_p = 8,78$ eV, $\gamma_0 = 79$ meV. Gold (Anpassung nur bis 2 eV): $\epsilon_\infty = 8,3$, $\omega_p = 8,83$ eV, $\gamma_0 = 73$ meV).

und elektromagnetische Strahlung kann in ihn eindringen. Für reale Metalle liegt ω_p typischerweise im ultravioletten Spektralbereich. Dort finden in vielen Metallen Interbandabsorptionen statt⁶ (die in der Drude-Sommerfeld-Theorie nicht berücksichtigt werden), so dass reale Metalle in den seltensten Fällen für Lichtfrequenzen $\omega > \omega_p$ transparent sind [16,21].

Die Drude-Sommerfeld-Theorie kann durch ihre groben Näherungen experimentelle Daten realer Metalle zwar nur ungenau über den gesamten Spektralbereich wiedergeben, jedoch finden sich im infraroten und teilweise auch noch im sichtbaren Spektralbereich qualitativ gute Übereinstimmungen. In Abb. 2.2 sind die experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen von Silber [16] und Gold [21] (durchgezogene Linien) zusammen mit numerischen Anpassungen der Drude-Sommerfeld-Theorie nach Gl. 2.14 (gestrichelte Linien) an diese aufgetragen. Während die Anpassung für Silber recht gut ist, sind für Gold ab einer Photonenergie von ca. 1,8 eV Abweichungen deutlich sichtbar. Diese Abweichungen rühren her von Interbandabsorptionen gebundener Elektronen aus dem 5d-Band [2,21].

In Abb. 2.3 sind experimentell bestimmte dielektrische Funktionen aus der Literatur für Gold, Silber und Aluminium aufgetragen. Hierbei handelt es sich um die Werte, die für alle numerischen Rechnungen dieser Arbeit verwendet wurden. Im Vergleich fällt auf, dass Aluminium eine ausgeprägte Absorption im Bereich $\hbar\omega = 1,5$ eV aufweist. Diese schmalbandige Absorption ist der speziellen Bandstruktur von Aluminium geschuldet und hat seine Ursache in Interbandabsorptionen zwischen zwei parallel verlaufenden Bändern nahe der Σ -Achse in der Γ -K-W-X-Ebene [22,23] Dementsprechend schlecht

⁶Siehe Abschnitt 2.4 für eine kurze Erläuterung der Absorptionsmechanismen in Metallen

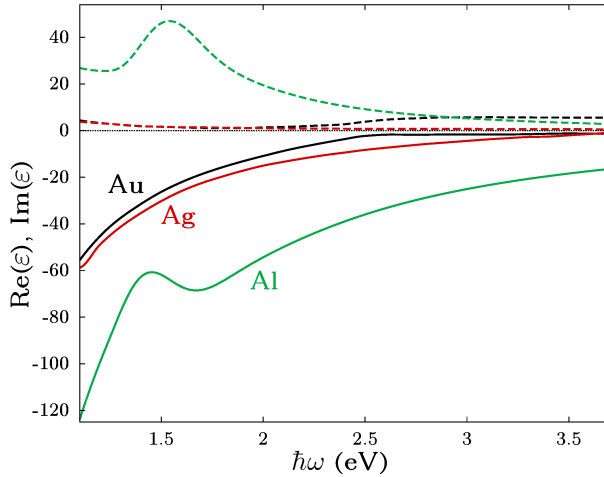


Abb. 2.3: Real- (durchgezogene Linien) und Imaginärteil (gestrichelte Linien) der dielektrischen Funktionen von Gold (schwarz), Silber (rot) und Aluminium (grün) im Vergleich.

lässt sich Aluminium für diesen Spektralbereich durch die Drude-Sommerfeld-Theorie abbilden (nicht gezeigt). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Kreisfrequenz ω in der gesamten vorliegenden Arbeit in Form des entsprechenden Energiequants des Photons $E = \hbar\omega$ mit der Einheit $[\hbar\omega] = \text{eV}$ angegeben wird.

2.3 Linienform von Resonanzen

Plasmonen lassen sich in guter Näherung als gedämpfte harmonische Schwingungen beschreiben. Einmal angeregt, wird die Amplitude des elektrischen Feldes des Plasmons mit der Zeit exponentiell mit der Zeitkonstanten T abfallen (siehe Abb. 2.4 (a)):

$$E(t) \propto e^{-\frac{t}{T}}, \quad (2.19)$$

wobei die Ortsabhängigkeit der Felder hier nicht explizit aufgeführt wird. Ein Überblick über die Dämpfungsmechanismen, die den exponentiellen Abfall bewirken, wird in Abschnitt 2.4 gegeben. Während die Schwingung eines ungedämpften harmonischen Oszillators streng monochromatisch ist, umfasst die Schwingung eines gedämpften Oszillators ein kontinuierliches Frequenzspektrum. Das Frequenzspektrum erhält man über die Fourier-Transformation. Für den Fall der schwach gedämpften Schwingung, d. h. $1/T \ll \omega_0$, ergibt sich diese zu

$$\mathcal{F}(E(t)) = E'(\omega) \propto \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + (1/T)} + \frac{1}{i(\omega_0 + \omega) + (1/T)}. \quad (2.20)$$

Von größerem Interesse ist meist das Quadrat der Amplitude $P(\omega) = E'(\omega)E'^*(\omega)$, das proportional zum Energieinhalt der Oszillation ist. $P(\omega)$ lässt sich mit Größen in Verbindung bringen, die experimentell meist zugänglicher sind als die Auslenkung der

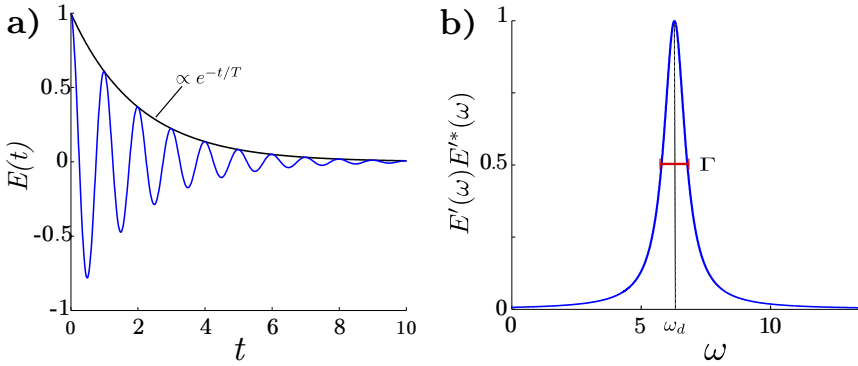


Abb. 2.4: (a) Die Auslenkung einer gedämpften Schwingung (blaue Kurve) fällt exponentiell ab (schwarze Kurve: Einhüllende). Hier ist $\omega_0 = 2\pi$ und $T = 2$ gewählt. (b) Das Frequenzspektrum $E'(\omega)E'^*(\omega)$ der gedämpften Schwingung aus (a) ist eine Lorentzlinie und wird maximal bei $\omega_d \approx \omega_0$. Die Linienbreite Γ ist ein Maß für die Dämpfung des Oszillators, hier ist $\Gamma = 1$.

Schwingung, beispielsweise mit der absorbierten Leistung im Metall oder mit der beim strahlenden Zerfall abgestrahlte Lichtleistung. Diese beiden Größen lassen sich mit den Methoden der Spektroskopie meist mit einem erheblich kleineren Aufwand bestimmen als die elektrische Feldstärke.

Mit der Näherung $\omega_0 - \omega \ll \omega_0$ ergibt sich für $P(\omega)$ die Lorentzlinie [24,25] (siehe Abb. 2.4 (b)):

$$P(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T)^2}. \quad (2.21)$$

$P(\omega)$ wird maximal bei der Eigenfrequenz der gedämpften Schwingung ω_d , oder einfach Resonanzfrequenz, die etwas kleiner ist als die Eigenfrequenz ω_0 der ungedämpften Schwingung:

$$\omega_d = \sqrt{\omega_0^2 - 1/T^2}. \quad (2.22)$$

Das Spektrum wird neben der Resonanzfrequenz durch die Linienbreite $\Gamma = \Delta\omega$ charakterisiert. In der Regel wird für die Linienbreite die Halbwertsbreite $\Delta\omega = |\omega_1 - \omega_2|$ mit $P(\omega_1) = P(\omega_2) = 1/2 \cdot P(\omega_d)$ verwendet. Der Zusammenhang mit der Zeitkonstanten T ist dann

$$\Gamma = \Delta\omega = \frac{2}{T}, \quad (2.23)$$

d. h. die Linienbreite ist einzig von der Dämpfung abhängig. Je größer die Dämpfung (kleine T), desto breiter ist die Resonanz.

Es ist zu beachten, dass die Frequenz in dieser Arbeit meist in Einheiten der Photonenenergie $\hbar\omega$ angegeben wird, dann muss Gl. 2.23 zu $\Gamma = 2\hbar/T$ modifiziert werden.

Werden Plasmonen durch ein Lichtfeld angeregt, stellt das \mathbf{E} -Feld des Lichts eine antreibende Kraft $F \propto e^{i\omega t}$ dar. Es handelt sich demnach um eine erzwungene

gedämpfte Schwingung. Im eingeschwungenen Zustand stellt das System aus Oszillator und antreibender Kraft eine stationäre und harmonische Schwingung dar. Die Frequenzabhängigkeit der sich einstellenden Amplitude E ergibt sich aus der Lösung der Bewegungsgleichung der erzwungenen gedämpften Schwingung und wird Resonanzkurve oder auch Vergrößerungsfunktion genannt:

$$E''(\omega) \propto \frac{1}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T)^2}} \quad (2.24)$$

mit dem Phasenversatz

$$\tan \phi = \frac{\omega(2/T)}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.25)$$

zwischen antreibender Kraft (einfallendem Feld) und Auslenkung (Feld des Plasmons). Das Quadrat $E''(\omega)E''^*(\omega)$ der Amplitude ist proportional zur gespeicherten Energie des schwingenden Systems und wird durch dieselben Lorentzlinie dargestellt, die durch Gl. 2.21 gegeben und in Abb. 2.4 gezeigt ist. Gedämpfte, harmonisch oszillierende Systeme unterliegen im nicht-erzwungenen und im erzwungenen Fall also einer identischen Frequenzabhängigkeit bezüglich ihres Energieinhalts $P(\omega)$.

Wenn statt der in diesem Abschnitt verwendeten Zeitkonstanten $T = T_2$ für die Auslenkung (z. B. das elektrische Feld) die Zeitkonstante T_1 für die Schwingungsenergie von Interesse ist, kann in obigen Formeln $T_1 = T_2/2$ eingesetzt werden, d. h. die Energie des Oszillators fällt doppelt so schnell ab wie seine Amplitude.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Linienformen von Plasmonen im Allgemeinen von der symmetrischen Lorentzlinienform abweichen. Ein Grund dafür ist, dass die Näherung $\omega_0 - \omega \ll \omega_0$ in Gln. 2.21 und 2.24 meist nicht erfüllt ist. So liegen die in dieser Arbeit untersuchten Plasmonresonanzen im nahinfraroten und sichtbaren Spektralbereich (ca. 1-3 eV). Die Halbwertsbreiten sind in der Größenordnung bis zu einiger 0,1 eV [2,26–28]. In der Umgebung der Resonanz (z. B. innerhalb der Halbwertsbreite) gilt dann nicht mehr $\omega_0 - \omega \ll \omega_0$. Dies hat zur Folge, dass die beobachteten Resonanzkurven nicht symmetrisch sind.

Auch ist die Zeitkonstante T für reale Metalle nicht frequenzunabhängig. Dämpfungsmechanismen, die im Drude-Sommermodell nicht berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 2.4), führen dazu, dass $T = T(\omega)$ ist und einer starken Dispersion unterliegen kann.

Ein weiterer Grund für Abweichungen von der symmetrischen Lorentzlinienform kann darin liegen, dass die zu $P(\omega)$ proportionale untersuchte Messgröße weiteren Einflüssen unterliegt. So können z. B. Transmissionsspektren von Systemen, in denen Plasmonen angeregt werden, unerwartete, stark asymmetrische Kurvenverläufe aufweisen. Diese kommen häufig durch Interferenz zustande, beispielsweise zwischen einfallender und vom Plasmon abgestrahlter Lichtwelle (vgl. Gl. 2.25). Sind die Amplituden von gleicher Größenordnung, kann diese Interferenz zu unterdrückter oder auch verstärkter Abstrahlung und einer ausgeprägten Asymmetrie der Spektren führen [29–32].

2.4 Dämpfungsmechanismen von Plasmonen

Die Dämpfungsmechanismen, die für die endliche Lebensdauer von Plasmonen verantwortlich sind, lassen sich in zwei Kategorien einteilen: nicht-strahlende und strahlende Dämpfung. Die nicht-strahlende Dämpfung findet innerhalb des beteiligten Metalls statt. Die meisten der hierfür verantwortlichen Prozesse wandeln die Schwingungsenergie des Plasmons in Wärmeenergie um. Diejenigen Prozesse, die im Volumen auftreten, werden phänomenologisch durch die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$, insbesondere durch den Imaginärteil von $\varepsilon(\omega)$, berücksichtigt [17], siehe auch Abschnitt 2.1 und 2.2.

Die kollektive Elektronenschwingung wird beispielsweise durch inelastischer Elektron-Elektron-Streuprozesse gedämpft. Dabei wird sich eine thermische Elektronenverteilung einstellen, d. h. Schwingungsenergie wird in Wärmeenergie überführt. Auch können bei derartigen Streuprozessen Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Je nachdem, ob das Elektron hierbei im Ausgangsband bleibt oder das Band wechselt, wird dies als Intra- oder Interbanddämpfung bezeichnet. In Gold z. B. spielt bis zur einer Photonenenergie von ca. $\hbar\omega = 1,8\text{ eV}$ nur die Intrabandanregung eine Rolle, für größere Photonenenergien steigt die Absorption in Gold stark an, da die Interbandabsorption vom 5d-Band in das 6sp-Band (Leitungsband) möglich wird. In diesem Frequenzbereich dominiert die Interbandabsorption die nicht-strahlende Dämpfung in Gold [2,21]. Das Elektron-Loch-Paar wird entweder strahlend, also unter Aussendung eines Photons, oder nicht-strahlend, d. h. unter Erzeugung von Phononen und damit Wärme, zerfallen. Das Plasmon kann auch durch ein- oder mehr-Photon-Prozesse einzelne Elektronen energetisch so weit anheben, dass ihre Energie größer ist als die Austrittsarbeit des Metalls. Diese Elektronen sind dann in der Lage, das Metall zu verlassen [33,34].

Die Häufigkeit von Gitterdefekten, Korngrenzen u. ä. im Metall, die stark vom Herstellungsprozess des untersuchten Systems abhängt, hat ebenfalls einen Einfluss auf die Dämpfung [35–37]. An diesen Defekten streuen die oszillierenden Elektronen, so dass die kollektive Elektronenschwingung dephasiert und damit zerfällt. In nanostrukturierter Materie hat die Oberfläche bzw. die Grenzfläche einer Struktur einen starken Einfluss auf die Dämpfung eines Plasmons [1,2], da das Oberflächen-Volumen-Verhältnis einer Nanostruktur sehr viel größer ist als das eines makroskopischen Körpers. Damit fallen der Oberfläche geschuldete Dämpfungseffekte stärker ins Gewicht als in makroskopischen Körpern. Es existieren Ansätze, die in nanostrukturierter Materie zusätzlich auftretenden Oberflächeneffekte phänomenologisch in eine modifizierte dielektrische Funktion zu integrieren [2,28,38,39]. Eine Form der nicht-strahlenden Dämpfung, die bei eingebetteten kleinen Strukturen eine Rolle spielt, ist die chemische Grenzflächendämpfung [28]. Bei dieser besetzen während der kollektiven Oszillation einzelne Elektronen temporär ($\approx 10^{-14}\text{ s}$) elektronische Zustände, die Adsorbat-Zustände, in der Grenzfläche zum angrenzenden Medium, was zu einer zusätzlichen Dephasierung des Plasmons führt.

Die Strahlungsdämpfung Γ_{rad} stellt einen weiteren Zerfallskanal dar, sobald eine Kopplung von Lichtfeld und Oberflächen- bzw. Partikelplasmon existiert. Denn wenn sich Plasmonen durch Licht anregen lassen, ist auch immer der umgekehrte Prozess möglich, d. h. das Plasmon kann durch Abstrahlen von Photonen zerfallen. Auf den strahlenden Zerfall wird für das Oberflächenplasmon in Abschnitt 2.5.4 und für das Par-

tikelpasmon in Abschnitt 2.6 näher eingegangen. Exponentielle Zerfallsprozesse besitzen eine charakteristische Zeitkonstante T_i . Wenn sie statistisch unabhängig voneinander sind, addieren sich ihre Beiträge $\Gamma_i = 2/T_i$ zur Gesamtlinienbreite

$$\Gamma_{\text{ges}} = \sum_i \Gamma_i. \quad (2.26)$$

2.5 Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen sind elektromagnetische Oberflächenmoden. Es handelt sich um Ladungsdichtewellen bzw. -schwingungen an der Grenzfläche zweier Materialien, für die $\varepsilon' = \text{Re } \varepsilon$ entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen [1,3,20,40]. Typischerweise – wie auch in der vorliegenden Arbeit – betrachtet man Oberflächenplasmonen an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche, beispielsweise auf einer Goldoberfläche an Luft bzw. Vakuum. Prinzipiell jedoch können Oberflächenplasmonen an der Oberfläche eines jeden Plasmas (z. B. das eines dotierten Halbleiters) auftreten. Das Oberflächenplasmon lässt sich als Quasipartikel auffassen, dessen Energiequant $E = \hbar\omega$ ist. Als ein solches Quasipartikel lässt sich ihm auch ein Quasiimpuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ zuordnen. Die schwingenden Ladungsverschiebungen können mit optischen Feldern, also Licht, wechselwirken. Üblicherweise wird in der Festkörperphysik das Quasiteilchen eines stark gekoppelten Systems aus einer Welle bzw. Schwingung, im vorliegenden Fall das Oberflächenplasmon, und einer Lichtwelle als Polariton bezeichnet. Obwohl streng genommen erst bei entsprechender Kopplung ein Oberflächenplasmonpolariton vorliegt, werden die Begriffe Oberflächenplasmon und Oberflächenplasmonpolariton in der Literatur und auch in dieser Arbeit synonym verwendet.

Elektromagnetische Oberflächenwellen stehen schon lange Zeit im Interesse der Forschergemeinde. So sind Oberflächenplasmonen ein Spezialfall der schon 1909 postulierten Zenneck-Sommerfeld-Wellen, die dafür verwendet wurden, die mögliche und heute genutzte Propagation langwelliger Radiowellen entlang der Erdoberfläche zu beschreiben [41,42]. Erscheinungen, die Oberflächenplasmonen im sichtbaren Spektralbereich zuzuschreiben sind, gehen auf Joseph von Fraunhofer zurück, der im Jahr 1821 metallische Beugungsgitter in der heute bekannten Form einführte und das Phänomen der Beugungsordnungen und die Gittergleichung [18,43]

$$\sin \theta_m + \sin \theta = \frac{m}{a} \lambda \quad (2.27)$$

(Ordnung $m \in \mathbb{Z}_0$, Gitterkonstante a , Lichtwellenlänge λ , Einfallswinkel θ , Austrittswinkel der m ten Beugungsordnung θ_m) beschrieb. Wood untersuchte 1902 die Beugung von Weißlicht an metallischen Beugungsgittern und fand unerwartete Intensitätsverteilungen in den Spektren von gebeugtem, p-polarisiertem Licht⁷ [44,45]. Zum einen wiesen die Spektren Bereiche hoher und niedriger Intensität auf, zum anderen traten spektral rapide Intensitätsschwankungen auf, siehe Abb. 2.5. Letztere konnte Lord Rayleigh 1907 der Umverteilung von Lichtintensität beim Öffnen bzw. Schließen von

⁷Bei p-polarisiertem Licht schwingt das \mathbf{E} -Feld des Lichts in der Ebene, die durch die Propagationsrichtung und die Grenzflächennormale aufgespannt wird.

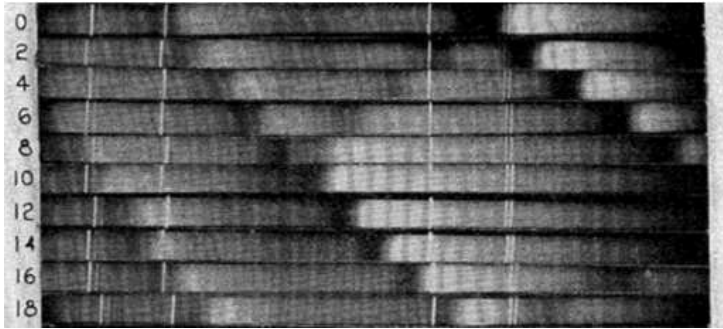


Abb. 2.5: Messungen von Wood (Ausschnitt aus Wood's Originalveröffentlichung [44]). Es handelt sich um übereinander gesetzte Photographien der -1. Beugungsordnung eines Aluminiumgitters bei verschiedenen Einfallswinkeln θ (auf der linken Seite eingetragen). Der Spektralbereich reicht von nahinfrarot (ganz rechts) bis violett (ganz links). Helle bzw. dunkle Bereiche spiegeln hohe bzw. niedrige Lichtintensitäten wider. Die Spektren weisen zur damaligen Zeit nicht erwartete Intensitätsverteilungen auf – spektral enge Einbrüche und spektral breitere Bänder. Die sehr hellen Linien in den Spektren sind Emissionslinien von Magnesium, die von der verwendeten Beleuchtungslampe stammen und Wood als Referenz zur Wellenlängenkalibration dienten.

Beugungsordnungen zuschreiben [46]. Diese Erscheinung wird heute Rayleigh- oder auch Wood-Rayleigh-Anomalie genannt.

1941 erkannte Fano, dass neben den Beugungsordnungen m , die Gl. 2.27 erfüllen, auch weitere Moden durch größere m angeregt werden können [47]. Die zugehörigen elektromagnetischen Felder dieser Moden können jedoch nicht vom Gitter in das Fernfeld propagieren, sondern sind als evaneszente Felder an die Gitterebene gebunden. Dort können sie beispielsweise Leckmoden (*leaky modes*) oder Oberflächenwellen anregen, die entlang der Gitterebene propagieren. Im Falle metallischer Gitter sind diese Oberflächenwellen Oberflächenplasmonen und ihre resonante Anregung erklärt die oben genannte Beobachtung Wood's.

Nachdem sich in der Festkörperphysik der Ansatz, Leitungsbandelektronen in Metallen als ein Plasma zu behandeln, als erfolgreich erwiesen hat und weiterentwickelt wurde [48], zeigten Experimente, dass Oberflächenplasmonen Elektronendichtewellen der delokalisierten Leitungsbandelektronen im Metall sind [49,50]. Als solche lassen sie sich sowohl mittels Licht als auch mittels Beschuss von Elektronen auf Metalloberflächen anregen. Desweiteren ließ sich nachweisen, dass die Elektronendichteoszillationen in Vielfachen des Energiequants $\hbar\omega$ auftreten.

Im Folgenden werden grundlegende Eigenschaften von Oberflächenplasmonen, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit wichtig sind, vorgestellt. Für eine detaillierte Darstellung und Herleitungen der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten sei z. B. auf Ref. [1] und Ref. [20] verwiesen.

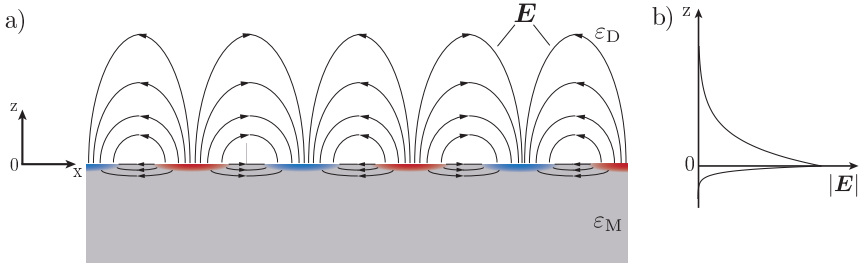


Abb. 2.6: (a) Skizzenhafte Momentaufnahme eines in x -Richtung propagierenden Oberflächenplasmons an einer Metall/Dielektrikum-Grenzfläche. Es ist $\varepsilon_{z \geq 0} = \varepsilon_D$ und $\varepsilon_{z < 0} = \varepsilon_M$. Bereiche höherer bzw. niedrigerer Elektronendichte sind blau bzw. rot gefärbt. Das \mathbf{E} -Feld liegt in der Zeichenebene, das \mathbf{H} -Feld steht senkrecht auf dieser (nicht gezeigt). (b) Die Eindringtiefe des \mathbf{E} -Felds in das Dielektrikum ist größer als in das Metall, sein Betrag $|\mathbf{E}|$ fällt exponentiell mit dem Abstand von der Grenzfläche ab.

2.5.1 Dispersionsrelation

Oberflächenplasmonen sind Ladungsdichtewellen, die entlang einer Metalloberfläche propagieren. In Abb. 2.6 ist zur Veranschaulichung ein Oberflächenplasmon skizziert, das an der Grenzfläche zwischen einem metallischen und einem dielektrischen Halbraum propagiert. Das Oberflächenplasmon ist, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, eine Longitudinalwelle.

Das elektrische Feld ist im Bereich des Metalls in z -Richtung ungefähr auf den Wert der Skin-Tiefe δ beschränkt. Die Abhängigkeit in x -Richtung ist durch die Wellenlänge λ_{sp} bzw. die Wellenzahl $k_{\text{sp}} = 2\pi/\lambda_{\text{sp}}$ des Oberflächenplasmons bestimmt⁸, welche über die Dispersionsrelation $\omega(k_{\text{sp}})$ mit der Frequenz ω in einer festen Beziehung stehen. Das aufgrund der Ladungsverschiebungen auftretende elektrische Feld \mathbf{E} ist transversaler sowie longitudinaler Natur ($E_y = 0$). Das magnetische Feld \mathbf{H} ist transversal und steht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung wie auch zu \mathbf{E} (d. h. $H_x = H_z = 0$), es handelt sich demnach um eine TM-Mode.⁹ \mathbf{E} - und \mathbf{H} -Feld eines sich in positive x -Richtung propagierenden Oberflächenplasmons lassen sich durch

$$\mathbf{E}^{\pm} = \mathbf{E}_0^{\pm} \exp[+i(k_x x \pm k_z^{\pm} z - \omega t)], \quad \mathbf{E}_0^{\pm} = (E_{0x}^{\pm}, 0, E_{0z}^{\pm}) \quad (2.28)$$

$$\mathbf{H}^{\pm} = \mathbf{H}_0^{\pm} \exp[+i(k_x x \pm k_z^{\pm} z - \omega t)], \quad \mathbf{H}_0^{\pm} = (0, H_{0y}^{\pm}, 0) \quad (2.29)$$

beschreiben, mit dem hochgestellten $+$ für den oberen ($z \geq 0$) bzw. $-$ für den unteren ($z \leq 0$) Halbraum, den Feldamplituden \mathbf{E}_0^{\pm} und \mathbf{H}_0^{\pm} und den Komponenten k_x und k_z^{\pm} des Wellenvektors \mathbf{k}_{sp} .

k_z^{\pm} ist rein imaginär, d. h. der Betrag des \mathbf{E} -Felds fällt von der Grenzfläche aus in $\pm z$ -Richtung exponentiell ab und das Oberflächenplasmon ist an die Grenzfläche gebunden, es handelt sich um eine Oberflächenmode. k_x besitzt sowohl einen realen wie

⁸Der Index sp steht für *surface plasmon* (Oberflächenplasmon)

⁹TM steht für transversal-magnetisch und bezeichnet Moden, deren Magnetfeld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung steht.

auch einen imaginären Anteil. Für ersteren gilt die für propagierende Wellen übliche Beziehung $|\operatorname{Re}(k_x)| = 2\pi/\lambda_{\text{sp}}$, während letzterer die Dämpfung beschreibt.

Die Maxwellgleichungen für ein Gebiet, welches frei von freien Ladungen ist, führen zusammen mit den Kontinuitätsgleichungen der \mathbf{E} - und \mathbf{H} -Felder unter der Annahme einer harmonischen Zeitabhängigkeit zur Dispersionsrelation der Grenzfläche zwischen zwei semi-unendlichen Halbräumen [1,3]:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_M \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}} \quad (2.30)$$

Gl. 2.30 gilt für beliebige Materialien, allerdings wurden schon die dielektrischen Funktionen des hier betrachteten Systems symbolisch eingesetzt, ε_M für das Metall und ε_D für das angrenzende Dielektrikum. Die dielektrische Funktion des Dielektrikums soll als rein reell, d. h. nicht-absorbierend, und positiv angenommen werden, während die dielektrische Funktion des Metalls i. allg. komplex ist, $\varepsilon_M = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$ (siehe Abschnitt 2.2). Für $\varepsilon'' < |\varepsilon'|$ ergeben sich Real- und Imaginärteil der komplexen Wellenzahl $k_x = k'_x + i \cdot k''_x$ zu

$$k'_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon' \varepsilon_D}{\varepsilon' + \varepsilon_D}} \quad (2.31)$$

$$k''_x = \frac{\omega}{c} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon' \varepsilon_D}{\varepsilon' + \varepsilon_D} \cdot \frac{\varepsilon''}{2\varepsilon'^2}} \quad (2.32)$$

Für die z -Komponente von \mathbf{k} gilt:

$$k_z^\pm = \sqrt{|\mathbf{k}|^2 - k_x^2} = \sqrt{\varepsilon_\pm \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}, \quad (2.33)$$

wobei ε_\pm die dielektrische Funktion des jeweiligen Halbraums ist, also $\varepsilon_+ = \varepsilon_D$ und $\varepsilon_- = \varepsilon_M$. Als Oberflächenmode muss für das Oberflächenplasmon k_z^\pm rein imaginär und $\operatorname{Im}(k_z^+) < 0$ sowie $\operatorname{Im}(k_z^-) > 0$ sein, die Beträge der Felder sollen also mit zunehmender Distanz von der Grenzfläche exponentiell abfallen. Außerdem muss k_x für ein propagierendes Oberflächenplasmon einen nicht-verschwindenden Realteil k'_x besitzen. Dies ist der Fall für $\varepsilon' < 0$ und $|\varepsilon'| > \varepsilon_D$, Bedingungen, die sich mit einem Metall erfüllen lassen [1,20].

Zur Illustration ist in Abb. 2.7 die Dispersionsrelation Gl. 2.30 für eine Drude-Metall/Dielektrikum-Grenzfläche aufgetragen (blaue Kurve). Als dielektrische Funktion für das Metall wurde ein nicht-absorbierendes Drude-Metall eingesetzt, $\varepsilon_M(\omega) = \varepsilon'_M(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$. Die dielektrische Funktion ε_D des angrenzenden Dielektrikums ist konstant ($\varepsilon_D = 1$, Vakuum bzw. Luft), und es ist $\varepsilon''_D = 0$.

Die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons liegt immer rechts von derjenigen für Licht, das im dielektrischen Halbraum propagiert, der sog. Lichtgeraden $\omega = kc/\sqrt{\varepsilon_D}$ (gelbe Linie). Die Lichtgerade trennt den strahlenden Bereich, auch *Lichtkegel* genannt (gelb-gefärbt), vom nicht-strahlenden Bereich. Die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons liegt im nicht-strahlenden Bereich. Dies ist eine Konsequenz der Forderung, dass k_z rein imaginär ist und bedeutet, dass das Oberflächenplasmon weder in den dielektrischen Halbraum abstrahlen, noch aus diesem heraus durch Lichteinstrahlung angeregt werden kann. Hierfür müsste die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons

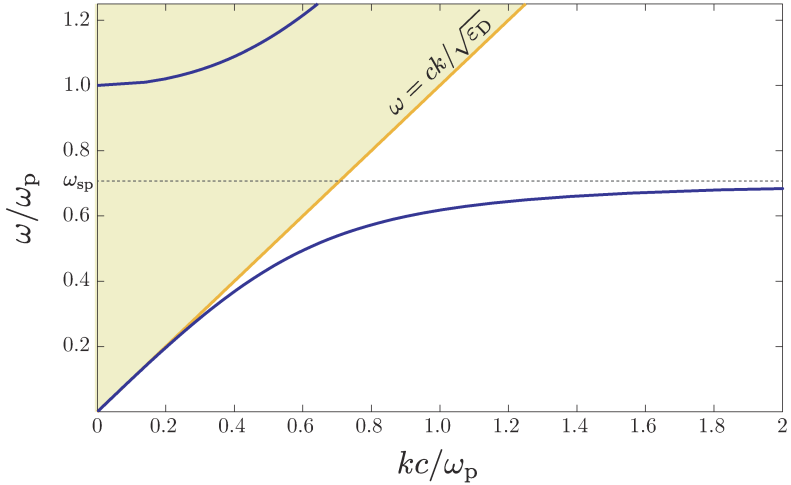


Abb. 2.7: Dispersionsrelation Gl. 2.30 (blaue Linie) für eine Drude-Metall/Dielektrikum-Grenzfläche (beide absorptionsfrei, außerdem: $\varepsilon_\infty = \varepsilon_D = 1$). Das Oberflächenplasmon befindet sich rechts von der Lichtgeraden (gelbe Linie) und schmiegt sich für große Wellenzahlen k an $\omega_{\text{sp}} = 1/\sqrt{2}$ an. Der Teil der Dispersionsrelation im gelb-gefärbten Bereich ist die Brewster-Mode.

innerhalb des Lichtkegels liegen. Um demnach eine Kopplung des Oberflächenplasmons an das Lichtfeld zu ermöglichen, muss das hier betrachtete System modifiziert werden. Dies kann beispielsweise mittels eines transparenten Prismas oder mittels eines optischen Gitters geschehen. Diese Methoden werden im späteren Verlauf erläutert.

Abb. 2.7 zeigt, dass innerhalb des Lichtkegels für $\omega > \omega_p$ eine weitere Lösung der Dispersionsrelation Gl. 2.30 existiert. In diesem Frequenzbereich hat das Drude-Sommerfeld-Metall seine metallischen Eigenschaften verloren (siehe Abschnitt 2.2). Es handelt sich um die sog. Brewster-Mode, die sich für hohe Frequenzen asymptotisch an $\omega = kc\sqrt{1 + 1/\varepsilon_D}$ anschmiegt [51]. Die Brewster-Mode ist wie auch das Oberflächenplasmon eine TM-Mode, allerdings ist sie strahlend und damit keine Oberflächenmode. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass p-polarisiertes Licht, das unter dem Brewster-Winkel $\theta_B = \arctan \sqrt{\varepsilon_D/\varepsilon_M}$ auf die Grenzfläche einfällt, keinerlei Reflexion erfährt [18]. In realen Metallen spielt die Brewster-Mode aufgrund der hohen Absorption in diesem Spektralbereich meist keine Rolle.

Die Wellenzahl k_x bzw. die Wellenlänge λ_{sp} des Oberflächenplasmons kann viel größer bzw. viel kleiner werden als diejenige von Licht gleicher Frequenz. Im Beispiel von Abb. 2.7 ist $\lambda_{\text{sp}} = \lambda_{\text{Licht}}/1,92$ für $\omega = 0,6\omega_p$. Diese Eigenschaft ist u. a. Ansatzpunkt aktueller Forschungsarbeiten mit dem Ziel, das konventionelle Abbe-Limit, welches die kleinsten mittels Licht auflösbaren Strukturen auf ca. $\lambda_{\text{Licht}}/2$ einschränkt, zu umgehen. Die Verwendung von Oberflächenplasmonen an Stelle von Lichtwellen könnte beispielsweise die Grundlage neuer Methoden der optischen Lithographie bilden, um die Herstellung noch kleinerer Strukturen zu ermöglichen. [52–54].

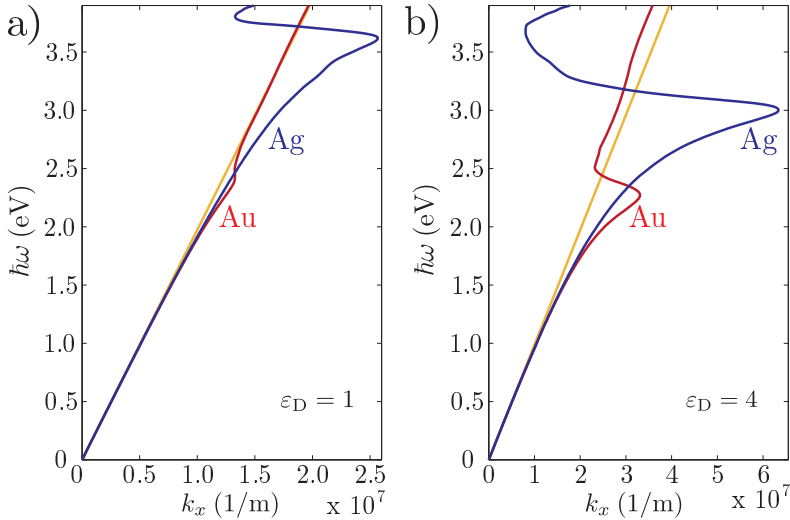


Abb. 2.8: Dispersionsrelationen (Gl. 2.30) unter Verwendung experimenteller Daten für Gold (rote Kurven) und Silber (blaue Kurven). Für den dielektrischen Halbraum ist (a) $\epsilon_D = 1$ ($n = 1$) bzw. (b) $\epsilon_D = 4$ ($n = 2$). Die Lichtgeraden (gelbe Linien) verlaufen gemäß (a) $\omega = kc$ bzw. (b) $\omega = 2kc$.

Die Asymptote, an die sich die Dispersionsrelation für große k_x anschmiegt (gepunktete Linie in Abb. 2.7), ist im Falle eines Drude-Sommerfeld-Metalls [4,51]:

$$\omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_D + 1}} \quad (2.34)$$

In der Literatur wird ω_{sp} gelegentlich Oberflächenplasmonresonanzfrequenz genannt. Dies sollte allerdings vermieden werden, da das Oberflächenplasmon nicht nur bei einer einzigen Frequenz anregbar ist, sondern, wie in diesem Abschnitt dargestellt, einer Dispersionsrelation $\omega = \omega(k)$ unterliegt.

2.5.2 Materialabhängigkeiten der Dispersionsrelation

In Abb. 2.8 sind die Dispersionsrelationen nach Gl. 2.30 unter Verwendung der experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen (siehe Abschnitt 2.2) von Silber (blaue Kurven) und Gold (rote Kurven) dargestellt. In Teilbild (a) ist für den dielektrischen Halbraum $\epsilon_D = 1$, was Vakuum bzw. Luft entspricht, in Teilbild (b) ist $\epsilon_D = 4$, was einem hochbrechenden transparenten Dielektrikum, z. B. Titandioxid, entspricht. Es ist jeweils der Realteil k'_x aufgetragen.

Abb. 2.8 zeigt eine starke Abhängigkeit der Dispersionsrelation sowohl bezüglich des verwendeten Metalls als auch vom Brechungsindex des angrenzenden Dielektrikums. Ab einer Frequenz von $h\omega = 3,65 \text{ eV}$ ($\epsilon_D = 1$) bzw. $h\omega = 3,0 \text{ eV}$ ($\epsilon_D = 4$) für Silber und $h\omega = 2,4 \text{ eV}$ ($\epsilon_D = 1$) bzw. $h\omega = 2,25 \text{ eV}$ für Gold ($\epsilon_D = 4$) weicht die Dispersionsrelation stark von der für das Drude-Sommerfeld-Metall ab (vgl. Abb. 2.7). Insbesondere

wird die Steigung der Kurven negativ, d. h. Phasen- und Gruppengeschwindigkeit des Oberflächenplasmons haben in diesem Frequenzbereich umgekehrte Vorzeichen. Dieses Verhalten entspricht einem negativen Brechungsindex für das Oberflächenplasmon und hat in der Literatur vereinzelt Interesse geweckt, um eine vergrößernde Superlinse zu implementieren [55]. Allerdings ist die intrinsische Dämpfung in diesem Frequenzbereich so groß, dass eine praktische Ausnutzung dieses Phänomens nicht praktikabel erscheint.

Für Frequenzen, welche kleiner als die im vorherigen Absatz genannten sind, ist die Wellenzahl k_x für Gold immer größer als für Silber (unabhängig vom angrenzenden Dielektrikum) und auch größer, je höherbrechend das angrenzende Dielektrikum ist (unabhängig vom Metall).

Dieses Verhalten lässt sich aus der Dispersionsrelation Gl. 2.30 bzw. Gl. 2.31, $k'_x = \omega/c\sqrt{\varepsilon'\varepsilon_D/(\varepsilon' + \varepsilon_D)}$, ableiten. Wird k'_x als Funktion von ε' aufgefasst, $k'_x = k'_x(\varepsilon')$, so ist k'_x eine streng monoton steigende Funktion. Für größere Werte von ε' (es ist $\varepsilon'_{\text{Ag}} < \varepsilon'_{\text{Au}}$ für den interessierenden Spektralbereich) muss dann k'_x größer sein (im Graphen Abb. 2.8 (a) weiter rechts liegen).¹⁰ Selbiges gilt, fasst man k'_x als Funktion von ε_D auf.

Anschaulich klar wird dies, fasst man das Oberflächenplasmon als harmonische Schwingung mit der aus der Mechanik bekannten Beziehung

$$\omega^2 = \frac{F}{ms} = \frac{D}{m} \quad (2.35)$$

(Masse des Oszillators m , Auslenkung aus der Ruhelage s , Rückstellkraft F , Federkonstante D) auf. Für den hier betrachteten Frequenzbereich ist $\varepsilon'_{\text{Ag}} < \varepsilon'_{\text{Au}}$, d. h. in Gold wird das resultierende und als Rückstellkraft F wirkende \mathbf{E} -Feld nicht ganz so groß wie in Silber. Mit Gl. 2.35 wird deutlich, dass mit der Verringerung der Rückstellkraft F bzw. der Federkonstanten D die Frequenz ω für einen gegebenen k' -Wert sinkt. Dies ist gleichbedeutend mit $k'_{\text{Ag}} < k'_{\text{Au}}$, wenn ω festgehalten wird.

Die Ladungsozillationen des Oberflächenplasmons werden durch induzierte Polarisationsladungen eines Dielektrikum, das an die Metalloberfläche angrenzt, teilweise abgeschirmt. Diese Abschirmung ist umso stärker, je größer ε_D ist. Auch hierdurch wird die Rückstellkraft F der Oszillation heruntergesetzt und die Frequenz ω für einen gegebenen k' -Wert sinkt bzw. k' muss bei gleicher Frequenz größer werden, wenn ε_D steigt.

2.5.3 Eindringtiefe und Propagationslänge

Da die z-Komponente des Wellenvektors k_z^\pm imaginär ist, fallen \mathbf{E} - sowie \mathbf{H} -Feld des Oberflächenplasmons in der Richtung senkrecht zur Grenzfläche exponentiell ab. Die Eindringtiefe des \mathbf{E} -Felds kann durch die Skin-Tiefe $\delta = \delta(\omega)$ (siehe Abschnitt 2.2) abgeschätzt werden:

$$\delta_\pm(\omega) = \frac{1}{|k_z^\pm|} = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{|\varepsilon'| + \varepsilon_D}{\varepsilon_\pm^2}} \quad (2.36)$$

¹⁰Dies gilt unter der Voraussetzungen $\varepsilon' < 0$ und $|\varepsilon'| > \varepsilon_D$.

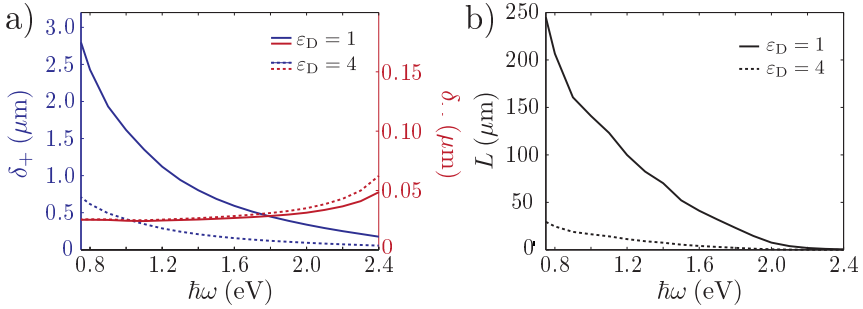


Abb. 2.9: (a) Eindringtiefen δ_{\pm} des elektrischen Feld des Oberflächenplasmons an einer Gold/Dielektrikum-Grenzfläche. Das \mathbf{E} -Feld reicht sehr viel weiter in das Dielektrikum (blaue Kurven mit zugehöriger blauer Ordinate) als in den Gold-Halbraum (rote Kurven und rote Ordinate). Die Eindringtiefe in das Dielektrikum wird kleiner, wenn statt Vakuum ($\epsilon_D = 1$, durchgezogene Kurven) ein dielektrisches Material (hier: $\epsilon_D = 4$, gestrichelte Kurven) an die Goldoberfläche angrenzt. (b) Die Propagationslänge L des Oberflächenplasmons wird bei Bedeckung der Goldoberfläche mit einem Dielektrikum (hier: $\epsilon_D = 4$, gestrichelte Kurve) im Vergleich zu derjenigen der unbedeckten Goldoberfläche ($\epsilon_D = 1$, durchgezogene Kurve) stark verkürzt.

Aufgrund der starken Abschirmung durch die hohe Ladungsträgerdichte ist δ im Metall um ein Vielfaches kleiner als im dielektrischen Medium, siehe Abb. 2.9 (a), in der δ_{\pm} für eine Gold-Oberfläche abgebildet ist. Die Eindringtiefe in das Metall δ_- (rote Kurven) wird nur wenig beeinflusst von Frequenz und ϵ_D des angrenzenden dielektrischen Halbraums. Die Eindringtiefe in diesen, δ_+ (blaue Kurven), weist jedoch eine starke Abhängigkeit sowohl von der Frequenz als auch von ϵ_D (durchgezogene Kurven: $\epsilon_D = 1$, gestrichelte Kurven: $\epsilon_D = 4$) auf. Die Abhängigkeit von ϵ_D ist in der Maxwell'schen Materialgleichung Gl. 2.2, $\mathbf{E} = \mathbf{D}/\epsilon_0\epsilon$ begründet. Das \mathbf{E} -Feld wird im höherbrechenden Dielektrikum aufgrund der induzierten Polarisationsladungen rascher abgeschirmt.

Das \mathbf{E} -Feld hat transversale wie auch longitudinale Komponenten, E_z^{\pm} und E_x^{\pm} , siehe z.B. Abb. 2.6. Das Verhältnis der Amplituden dieser Komponenten lässt sich für den dielektrischen Halbraum direkt aus den Komponenten des Wellenvektors bestimmen [1,20]:

$$\frac{E_{0z}^+}{E_{0x}^+} = i \frac{k'_x}{k'_z} = i \sqrt{\frac{|\epsilon'|}{\epsilon_D}} \quad (2.37)$$

Für kleine k'_x , wenn sich die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons nahe der Lichtgeraden befindet, reicht das \mathbf{E} -Feld weit in das Dielektrikum hinein (vgl. Abb. 2.9 (a)) und E_{0z}^+ ist im Vergleich zu E_{0x}^+ groß. Das Oberflächenplasmon wird bei diesen großen Wellenlängen zwar entlang der Grenzfläche geführt, besitzt jedoch einen stark photonischen Charakter.

Für große k'_x , d.h. hohe Frequenzen, sind E_{0z}^+ und E_{0x}^+ vergleichbar groß, womit auch die Eindringtiefe δ_+ in den dielektrischen Halbraum kleiner werden muss. Dann ist das Oberflächenplasmon auf wenige 10 nm oberhalb der Grenzfläche lokalisiert.

Diese starke Lokalisation auf z -Bereiche, die kleiner sind als jene, die konventionelle Lichtwellen gleicher Frequenz benötigen, ist eine vielversprechende Eigenschaft

von Oberflächenplasmonen und könnte z. B. die Miniaturisierung optischer Elemente ermöglichen [3,54]. Ist eine entsprechende Kopplung an das Lichtfeld vorhanden, hat die Konzentration auch eine vielfache Verstärkung des elektrischen Felds verglichen mit dem anregenden Lichtfeld zur Folge. So findet eine stark erhöhte Wechselwirkung mit der unmittelbaren Umgebung des Oberflächenplasmons statt. Dies führt z. B. zu einer hohen Empfindlichkeit der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons bezüglich Änderungen der Umgebung. Schon wenige Monolagen fremder Moleküle auf der Metalloberfläche können zu leicht detektierbaren Verschiebungen der Dispersionrelation führen. Sensoren, die auf diesem Prinzip basieren, finden in der Forschung Verwendung [56–58].

Oberflächenplasmonen sind aufgrund ohmscher Verluste im Metall gedämpft. Dies drückt sich im Imaginärteil der Wellenzahl k_x aus. Analog zur Abschwächung der Intensität I von Licht, dass in einem absorbierenden Medium propagiert (Lambert-Beersches-Gesetz),

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.38)$$

(Absorptionskoeffizient $\alpha = 2\kappa\omega/c$) lässt sich für das Oberflächenplasmon eine Propagationslänge L bestimmen. L ist die Strecke, nach der die elektrische Feldintensität $I \propto \mathbf{E}^2$ auf das $1/e$ -te abgefallen ist [1]:

$$L(\omega) = \frac{1}{2k_x''(\omega)} = \frac{c}{\omega} \frac{\varepsilon'^2}{\varepsilon''} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon' + \varepsilon_D}{\varepsilon' \varepsilon_D}} \quad (2.39)$$

In Abb. 2.9 (b) ist L für eine Goldoberfläche an Luft/Vakuum ($\varepsilon_D = 1$, durchgezogene Linie) bzw. angrenzend an einen dielektrischen Halbraum ($\varepsilon_D = 4$, gestrichelte Linie) aufgetragen. Im nahinfraroten Spektralbereich beträgt L für die Gold/Vakuum-Grenzfläche viele hundert μm , nimmt jedoch für höhere Frequenzen stark ab, wie man auch Gl. 2.39 an der $L \propto 1/\omega$ -Abhängigkeit entnehmen kann. k_x und damit auch k_x'' vergrößern sich für größere ε_D (siehe Abschnitt 2.5.2). Dies führt zu einer starken Verkürzung von L , da nach Gl. 2.39 $L \propto 1/k_x''$ ist (vergleiche hierzu die durchgezogene und die gestrichelte Linie in Abb. 2.9 (b)).

Diese (intrinsische) Dämpfung des Oberflächenplasmons schränkt seine Anwendungsmöglichkeiten z.B. als Wellenleiter insbesondere im sichtbaren Spektralbereich stark ein. Dann betragen die Propagationslängen auf Gold- und Silberoberflächen nur noch wenige $10 \mu\text{m}$ bis einige μm .

2.5.4 Anregung von Oberflächenplasmonen durch Licht

Durch Beschuss der Metalloberfläche mit geladenen Teilchen, beispielsweise mit Elektronen, passender kinetischer Energie und passenden Impulses, lassen sich Oberflächenplasmonen anregen [49,50]. Dieses Vorgehen ist allerdings mit einigem Aufwand verbunden und im Hinblick darauf, optische Komponenten zu ergänzen bzw. zu ersetzen, nicht praktikabel. Vielmehr liegt es nahe, das (oszillierende) Lichtfeld auszunutzen, um Oberflächenplasmonen anzuregen.

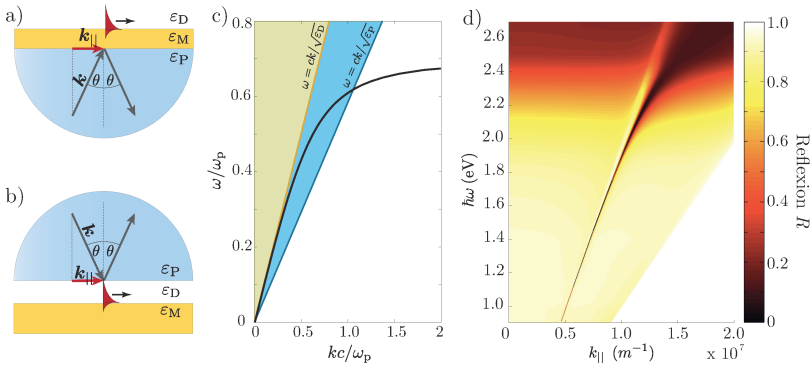


Abb. 2.10: Skizze zur (a) Kretschmann- und (b) Otto-Konfiguration. Licht mit dem Wellenvektor \mathbf{k} fällt aus einem Prisma mit ε_P unter dem Winkel θ auf einen Metallfilm und stellt entlang der Grenzfläche k_{\parallel} zur Verfügung. Das evaneszente Feld des reflektierten Lichts kann Oberflächenplasmonen an der Metall/ ε_D -Grenzfläche anregen. (c) \mathbf{k} ist im Prisma größer (gelber und blauer Bereich), als im Medium mit $\varepsilon_D < \varepsilon_P$ (gelber Bereich). Im Bereich, in dem sich Lichtkegel und Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons (schwarze Kurve) überlappen, kann eine Kopplung stattfinden. (d) Numerische Berechnung der Reflexion eines 50 nm dicken Goldfilms an Luft ($\varepsilon_D = 1$) auf einem Prisma mit $\varepsilon_P = 4$ (Kretschmann-Konfiguration). Die Reflexion ist farbkodiert aufgetragen.

Wie bereits in Abschnitt 2.5.1 erwähnt, lassen sich durch einfaches Einstrahlen von Licht auf eine glatte Metalloberfläche keine Oberflächenplasmonen anregen. Zwar können Photonen die passenden Energiequanten $E = \hbar\omega$ und damit die passende Anregungsfrequenz ω aufweisen, jedoch ist ihr Quasiimpuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ zu klein, d. h. eine Anregung würde den Impulserhaltungssatz verletzen: Der Betrag des Wellenvektors \mathbf{k} von Licht, welches in einem Medium mit der dielektrischen Funktion ε propagiert, beträgt $k = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon}$. Dem Oberflächenplasmon kann die Projektion dieses Wellenvektors parallel zur Metalloberfläche k_{\parallel} zur Verfügung gestellt werden: $k_{\parallel} = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon} \cdot \sin\theta$, wenn das Licht unter dem Einfallswinkel θ auftrifft. Der maximal übertragbare Impuls liegt demnach vor, wenn das Licht parallel zur Oberfläche ($\theta = 90^\circ$) einfällt, dann ist $k_{\parallel, \max} = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon}$. Diese Werte werden im ω - k -Diagramm durch die Lichtgerade repräsentiert (siehe auch Abb. 2.7). Der Bereich zwischen Lichtgerade und ω -Achse beschreibt k_{\parallel} für entsprechend kleinere Einfallswinkel θ . Demgegenüber beträgt die Wellenzahl des Oberflächenplasmons $k_{\text{sp}} = (\omega/c) \cdot \sqrt{\varepsilon_M \varepsilon / (\varepsilon_M + \varepsilon)}$. Ein Blick auf die Dispersionsrelation in Abb. 2.7 zeigt, dass die Wellenzahlen des Oberflächenplasmons immer größer sind als diejenigen der Lichtgeraden.

Es existieren Methoden, die trotzdem eine Kopplung zwischen dem Lichtfeld und dem Oberflächenplasmon ermöglichen. Allen ist zu eigen, dass sie die Wellenzahl des Lichts vergrößern. So werden, zumindest für bestimmte Spektralbereiche, Photonen passender Energie und passenden Impulses zur Anregung bereitgestellt, d. h. es werden Schnittpunkte der Dispersionsrelation von Licht mit derjenigen des Oberflächenplasmons erzeugt. Bei diesen Methoden handelt es sich um die Prismen- und die Gitterkopplung.

2.5.4.1 Prismenkopplung

Eine mögliche Implementierung der Prismenkopplung ist die sog. Kretschmann-Konfiguration [59]. Bei dieser propagiert das anregende Licht mit dem Wellenvektor \mathbf{k} durch ein dielektrisches Medium, typischerweise ein Prisma, und trifft unter dem Winkel θ auf einen dünnen, auf das Prisma aufgebracht Metallfilm, siehe zur Veranschaulichung Abb. 2.10 (a). Die dielektrische Funktion des Prismas ε_P muss größer sein als die des Dielektrikums, $\varepsilon_P > \varepsilon_D$, an dessen Grenzfläche zum Metall das Oberflächenplasmon angeregt werden soll. Der höhere Brechungsindex des Prismenmaterials führt zu einem flacheren Verlauf der Lichtgeraden bzw. einer Vergrößerung des Betrages von \mathbf{k} und so zu einem Schnittpunkt der Lichtgeraden mit der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons (siehe Abb. 2.10 (c)). An diesem Schnittpunkt ist die Bedingung

$$k_{||} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_P} \sin \theta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_M \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}} = k_{sp} \quad (2.40)$$

erfüllt. $k_{||}$ ist die Projektion von \mathbf{k} auf die Grenzfläche und stellt den Anteil von \mathbf{k} dar, der dem Oberflächenplasmon zur Verfügung gestellt wird. Für ausreichend dünne Metallfilme (einige 10 nm) reicht das evaneszente Feld des reflektierten Lichts von der Seite, an der es reflektiert wird, bis auf die andere Seite des Metallfilms. Für passende Lichtfrequenzen ω und Einfallswinkel θ kann das Licht resonant durch den Metallfilm hindurch tunneln und an das Oberflächenplasmon ankoppeln.

Das anregende Licht muss p-polarisiert sein bzw. zumindest eine p-polarisierte Komponente aufweisen, d. h. das \mathbf{E} -Feld muss in der Ebene schwingen, die durch seinen \mathbf{k} -Vektor und den Normalvektor der Metalloberfläche gespannt wird. Nur dann sind $k_{||}$ und die induzierte Auslenkung der Ladungsträger im Metall kollinear zueinander und der longitudinalen Natur des Oberflächenplasmons wird Rechnung getragen.

In Abb. 2.10 (d) ist die berechnete Reflexion eines dünnen Goldfilms in Kretschmann-Konfiguration farbkodiert gegen die Projektion von \mathbf{k} des einfallenden Lichts, $k_{||} \propto \sin \theta$, und die Photonenergie $\hbar\omega$ aufgetragen. Koppelt das Licht an das Oberflächenplasmon an, verringert sich die Reflexion drastisch. Die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons ist so in Abb. 2.40 (d) an dem dunkel dargestellten Bereich zu erkennen. Ab ca. $\hbar\omega = 2,2 \text{ eV}$ nimmt die Absorption von Gold stark zu, was zur Einfallswinkelunabhängigen Verringerung der Reflexion und aufgrund stärkerer Dämpfung zur Verbreiterung der Oberflächenplasmonresonanz führt.

Ist der Metallfilm zu dick, als dass eine Kopplung des evaneszenten Feldes durch den Metallfilm hindurch möglich ist, können Oberflächenplasmonen mittels der Otto-Konfiguration angeregt werden [60]. Hierbei befindet sich das Prisma auf der Seite, auf der die Anregung stattfinden soll, allerdings in einem Abstand zur Metalloberfläche von der Größenordnung der Wellenlänge des anregenden Lichts, siehe Abb. 2.10 (b). Der Zwischenraum besteht entweder aus Luft bzw. Vakuum oder einer dielektrischen Schicht, deren dielektrische Funktion ε_D kleiner sein muss als die des Prismas ε_P . Durchläuft Licht das Prisma und erfährt an der dem Metall zugewandten Prismenfläche Totalreflexion, kann das evaneszente Feld an das Oberflächenplasmon ankoppeln. Die Anregung der Otto-Konfiguration ist demnach analog zur Kretschmann-Konfiguration und es gilt Gl.

2.40. Allerdings muss für erstere das Licht durch einen dielektrischen Zwischenraum, für letztere durch einen Metallfilm tunneln.

2.5.4.2 Gitterkopplung

Eine weitere Methode, die Wellenvektoren von Licht und Oberflächenplasmon aneinander anzupassen, ist die Verwendung von diffraktiven Elementen, d. h. optischen Gittern [1]. In der vorliegenden Arbeit findet die Anregung von Oberflächenplasmonen auf diese Weise statt, und dieser Methode kommt daher eine zentrale Bedeutung zuteil.

Ist die dielektrische Funktion räumlich periodisch moduliert und ist die Gitterkonstante a dieser Modulation in der Größenordnung der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts, liegt ein optisches Gitter vor. Der Einfachheit halber wird im Folgenden ein eindimensionales Gitter betrachtet, siehe Abb. 2.11 (a). Die Gitterebene liege in der xy -Ebene, die periodische Modulation liege in x -Richtung vor. Außerdem soll die Einfallsebene des Lichts senkrecht zur Gitterebene und parallel zur Richtung der periodischen Modulation, also in der xz -Ebene, liegen.

Die periodische Modulation stellt für einfallendes Licht Streuzentren dar. Das gestreute Licht interferiert in fast alle Richtungen destruktiv, nur in Richtungen, die durch die Bragg-Bedingung

$$a(\sin \theta_m + \sin \theta) = m\lambda \quad (2.41)$$

(θ_m : Ausfallswinkel der m -ten Beugungsordnung) ausgezeichnet sind, ist der Wegunterschied der gestreuten Lichtwellen benachbarter Streuzentren ein ganzzahliges Vielfaches von λ . Dann findet konstruktive Interferenz statt und eine im umgebenden Medium propagierende Beugungsordnung existiert [18]. m gibt die Ordnung des gebeugten Lichtbündels an und entspricht dem Wegunterschied der gestreuten Wellen direkt benachbarter Streuzentren in Vielfachen der Wellenlänge. In Abb. 2.11 (a) ist dies für die -1 . Beugungsordnung in Transmission veranschaulicht.

Eine äquivalente Formulierung von Gl. 2.41 im reziproken Raum ist die Laue-Bedingung [14,61]:

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_m = m\mathbf{G} \quad (2.42)$$

(\mathbf{k}_0 bzw. \mathbf{k}_m : Wellenvektor des einfallenden Lichts bzw. der m -ten Beugungsordnung, \mathbf{G} : reziproker Gittervektor) bzw.

$$k_{0||} - k_{m||} = mG \quad (2.43)$$

(mit $G = 2\pi/a$) für den hier beschriebenen eindimensionalen Fall.¹¹ Die Laue-Bedingung lässt sich mithilfe der sog. Ewald-Konstruktion anschaulich geometrisch darstellen, was in Abb. 2.11 (b) beispielhaft für ein eindimensionales Gitter skizziert ist. Die Ewald-Konstruktion verknüpft den realen mit dem reziproken Raum. Ihr liegt zugrunde, dass dem Wellenvektor \mathbf{k} , obwohl im reziproken Raum definiert, auch im realen Raum eine Bedeutung zu kommt: \mathbf{k} legt die Richtung einer ebenen Welle, z.B. $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{E}_0 \cdot \exp i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)$, eindeutig fest.

¹¹Der Index $||$ zeigt an, dass die Projektion der entsprechenden Vektoren auf die Gitterebene gemeint ist.

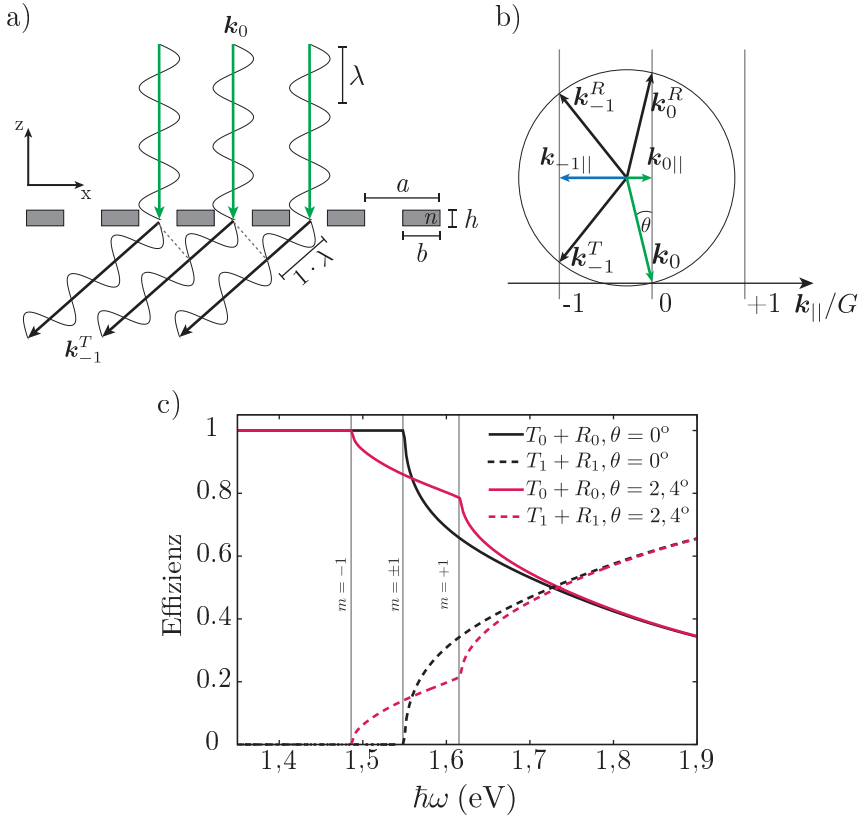


Abb. 2.11: (a) Skizze zur Bragg-Bedingung: Licht der Wellenlänge λ und des Wellenvektors \mathbf{k}_0 fällt senkrecht auf ein eindimensionales Beugungsgitter ein. Beträgt der Wegunterschied der gestreuten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches von λ , findet konstruktive Interferenz statt. Hier ist nur die -1 . Beugungsordnung in Transmission mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_{-1}^T gezeigt. (b) Ewald-Konstruktion für ein eindimensionales Gitter: Licht fällt unter dem Winkel θ ein. Die Projektion des Wellenvektors \mathbf{k}_0 auf die Gitterebene ist $\mathbf{k}_{0||}$ (grüne Pfeile). Die Laue-Bedingung ist erfüllt für die Schnittpunkte des Kreises mit Radius $r = k_0$ mit der Punkteschar $\mathbf{k}_{0||} + m\mathbf{G}$ (graue Linien). In diesem Beispiel existieren neben der Transmission und Reflexion in 0. Ordnung auch Transmission und Reflexion in die Gitterebene $\mathbf{k}_{-1||}$ ist als blauer Pfeil dargestellt. (c) Berechnete Effizienzen für ein eindimensionales Gitter: Die durchgezogenen Kurven zeigen die Summe der Transmission und Reflexion in 0. Ordnung, die gestrichelten Kurven die Summe aller Beugungsordnungen höherer Ordnung ($+1$. und -1 .) bei senkrechtem (schwarz) bzw. schrägem (rot) Einfall.

Für die Ewald-Konstruktion wird das Pfeilende des Wellenvektors des einfallenden Lichts \mathbf{k}_0 in den Ursprung des realen Raums gelegt. Der Ursprung des reziproken Raums in die Pfeilspitze [14]. Die Orientierung von realem und reziprokem Raum zueinander ist eindeutig, denn \mathbf{k}_0 ist zum einen ein Element des reziproken Raums und legt zum anderen im realen Raum eine Richtung fest. Da die Frequenz einer Lichtwelle bei elastischer Streuung bzw. Beugung konstant bleibt und $\omega = ck$ gilt, müssen mögliche Beugungsordnungen den gleichen Betrag von \mathbf{k} aufweisen wie die einfallende Welle, d.h. im Ursprung des realen Raums beginnen und auf einer Kugel mit Radius $r = k_0$, der sog. Ewald-Kugel, enden. Beugungsordnungen existieren dann, wenn dieser Kreis Punkte des reziproken Gitters schneidet, denn dann ist die Laue-Bedingung Gl. 2.42 erfüllt. Für ein eindimensionales Gitter müssen die Punkte des reziproken Gitters zu Geraden erweitert werden (in Abb. 2.11 (b) grau gezeichnet), um die Schnittpunkte zu finden.

Abb. 2.11 (c) zeigt beispielhaft berechnete Spektren von Effizienzen eines dielektrischen Gitters mit $a = 800$ nm, $b = 400$ nm, $h = 200$ nm, $n = 2, 4$ (siehe Abb. 2.11 (a) für Größenbezeichnungen). Als Effizienz bezeichnet man das Verhältnis aus der Intensität einer Beugungsordnung und der Intensität der einfallenden Welle. Die durchgezogene schwarze Kurve zeigt die Summe aller 0. Beugungsordnungen, d.h. die Transmission T_0 und Reflexion R_0 , bei senkrechtem Einfall. Bis zu einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 1,55$ eV (entspricht $\lambda = a = 800$ nm), existieren keine höheren Beugungsordnungen, aufgrund der Energieerhaltung ist $T_0 + R_0 = 1$. Für höhere Photonenenergien, im Bild der Ewald-Konstruktion bedeutet dies eine größere Ewald-Kugel, treten die ± 1 . Beugungsordnungen auf und $T_0 + R_0$ erfährt einen plötzlichen Abfall, während die Summe der Effizienzen der ± 1 . Beugungsordnungen $T_{-1} + R_{-1} + T_1 + R_1 > 0$ werden. Diese schlagartige Umverteilungen der Lichtintensitäten sind die von Wood beobachteten und nach ihm benannten Anomalien, siehe auch Abb. 2.5.

Während die $+m$ te und die $-m$ te Beugungsordnungen bei senkrechtem Lichteinfall spektral gleichzeitig auftreten, ist dies bei schrägem Einfall nicht der Fall, wie in Abb. 2.11 (c) an den roten Kurven abzulesen ist, hier gezeigt für $\theta = 2,4^\circ$. Ab ca. $\hbar\omega = 1,49$ eV öffnet sich die -1 . Beugungsordnung, dies entspricht der Ewald-Konstruktion aus Abb. 2.11 (b). Erst ab ca. $\hbar\omega = 1,62$ eV öffnet sich die $+1$. Beugungsordnung, in Abb. 2.11 (b) entspricht dies einer Vergrößerung des Radius' k_0 der Ewald-Kugel, bis sie die Gerade, die $k_{||} = +1 \cdot G$ entspricht, schneidet.

Eine wichtige Erkenntnis aus der Laue-Bedingung Gl. 2.43 ist, dass zwar der Betrag der Wellenvektoren immer $const = k_0$ ist, dies jedoch nicht für die Komponenten $k_{m||}$ entlang der Gitterebene gilt, siehe auch Abb. 2.11 (b), in der $k_{0||}$ (grün) und $k_{-1||}$ (blau) eingezeichnet sind. Das Gitter stellt dem einfallenden Licht Vielfache m des Gittervektors G bereit, in der Gitterebene liegt dann $k_{||} = k_{0||} + mG$ vor. Für solche m , die die Laue-Bedingung erfüllen, kann Licht als m te Beugungsordnung in das Fernfeld propagieren. Licht kann jedoch mittels höherer Beugungsordnungen m an weitere Moden ankoppeln, die jedoch an die Gitterebene gebunden sind: Es gilt $k_m = \sqrt{k_{m||}^2 + k_{m\perp}^2}$, und wenn $k_m < k_{m||}$ ist, (das sind Beugungsordnungen, die die Laue-Bedingung nicht erfüllen) muss $k_{m\perp}$ rein imaginär sein. Dies wiederum bedeutet, dass die elektromagnetischen Felder dieser Moden senkrecht zur Gitterebene exponentiell

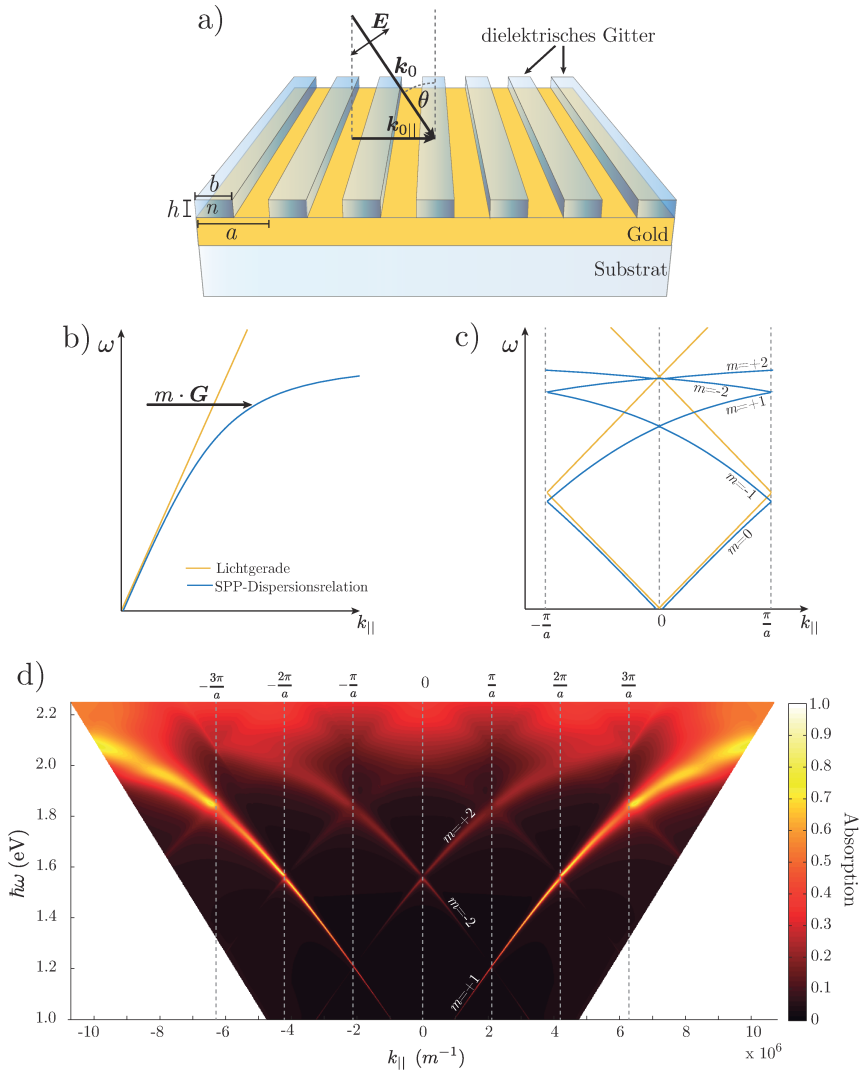


Abb. 2.12: (a) Skizze der in dieser Arbeit verwendeten Konfiguration zur Anregung von Oberflächenplasmonen: Ein optisch dicker ($d \approx 150$ nm) glatter Goldfilm, auf dem ein dielektrisches, eindimensionales Gitter aufgebracht ist. (b) k_{\parallel} des einfallenden Lichts (links von der Lichtlinie) ist zu klein, um Oberflächenplasmonen direkt anzuregen. Das Beugungsgitter jedoch kann k_{\parallel} um Vielfache von G erhöhen bzw. erniedrigen und so eine Kopplung ermöglichen. (c) Eine äquivalente und gebräuchliche Darstellung ist die Faltung der Dispersionsrelation in die 1. Brillouinzone. (d) Berechnete Absorption für eine wie in (a) gezeigte Struktur mit $a = 1500$ nm, $b = 300$ nm, $h = 50$ nm und $n = 2, 4$. Die Absorption im Goldfilm ist farbkodiert gegen die Photonenergie $\hbar\omega$ und k_{\parallel} des einfallenden Lichts aufgetragen.

abfallen müssen. Derartige Moden sind im Allgemeinen Oberflächenmoden. Eine solche Oberflächenmode ist beispielsweise das Oberflächenplasmon.

Auf diese Weise wird die Kopplung von Licht an Moden, die in der Gitterebene existieren, deren Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{k})$ aber außerhalb des Lichtkegels liegt, ermöglicht. Auf einer periodisch modulierten Metalloberfläche (siehe Abb. 2.12 (a)) lassen sich so Oberflächenplasmonen anregen, wenn die Bedingung

$$k_{||} = k_{0||} + mG = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_M \epsilon_D}{\epsilon'_M + \epsilon_D}} = k_{\text{SP}} \quad (2.44)$$

erfüllt ist, siehe zur Veranschaulichung Abb. 2.12 (b).

Eine äquivalente Formulierung ist die Faltung der Dispersionsrelation in die 1. Brillouin-Zone des optischen Gitters. Die Ränder der 1. Brillouin-Zone befinden sich bei $k_{||} = \pm\pi/a$. Faltet man die Dispersionrelation (blaue Kurve in Abb. 2.12 (c)) an jedem ihrer Schnittpunkte mit dem Brillouin-Zonenrand zurück in die 1. Brillouin-Zone, erhält man das sog. reduzierte Zonenschema. Auch die Lichtgerade lässt sich mit diesem Formalismus in die 1. Brillouin-Zone falten (gelbe Kurve). Für jede Faltung der Lichtgeraden kommt es zu Überlappungen der Volumina des ursprünglichen und des gefalteten Lichtkegels. Jede Überlappung ist gleichbedeutend mit der Existenz einer weiteren in das Fernfeld propagierenden Beugungsordnung des Gitters.

Strenggenommen ist Gl. 2.44 nicht korrekt, da es sich aufgrund der periodischen Modulation nicht mehr um eine glatte Grenzfläche zweier Halbräume handelt. Wenn allerdings die Abweichungen durch die Modulation als sehr klein angenommen werden, ist auch der Fehler entsprechend klein und es können mittels Gl. 2.44 einige wichtige qualitative Aussagen getroffen werden. Die Näherung, die periodische Störung beliebig klein werden zu lassen, wird auch als *leeres Gitter* bezeichnet [14].

In Abb. 2.12 (d) sind berechnete Absorptionsspektren eines dicken Goldfilms, der mit einem dielektrischen Gitter belegt ist, farbkodiert dargestellt. Die Absorption ist aufgetragen gegen die Photonenenergie $\hbar\omega$ und den auf die Gitterebene projizierten Wellenvektor $k_{||}$ des einfallenden Lichts. Dunkle Bereiche spiegeln eine sehr geringe Absorption wider, das Licht wird einfach reflektiert bzw. gebeugt. Die hellen Bereiche bedeuten eine hohe Absorption. Da das Oberflächenplasmon ohm'sche Verluste im Metall erleidet, zeichnen die hellen Bereiche die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons in dieser Struktur nach. Die Faltung der Dispersionsrelation in die 1. Brillouin-Zone ist deutlich sichtbar und zeigt, dass ein Beugungsgitter die Anregung von Oberflächenplasmonen mit Licht ermöglicht. Es ist auch zu erkennen, dass an manchen Kreuzungspunkten der Dispersionsrelation, z. B. wenn der $m = -2$ - und der $m = +2$ -Zweig im Zentrum der Brillouin-Zone aufeinander treffen, kleine Frequenzlücken auftreten. Diese sog. Bandlücken werden in Kapitel 3 behandelt.

Die Kopplung von Licht mit Oberflächenplasmonen läuft auch in der umgekehrten Richtung ab, d. h. ein Oberflächenplasmon, das auf einer periodisch modulierten Oberfläche propagiert, kann an eine Beugungsordnung ankoppeln. Dies stellt einen strahlenden Zerfallskanal dar. Je nach Gitterkonfiguration kann diese Strahlungsdämpfung stark erhöht oder erniedrigt werden und die Linienbreite des Oberflächenplasmons beeinflussen.

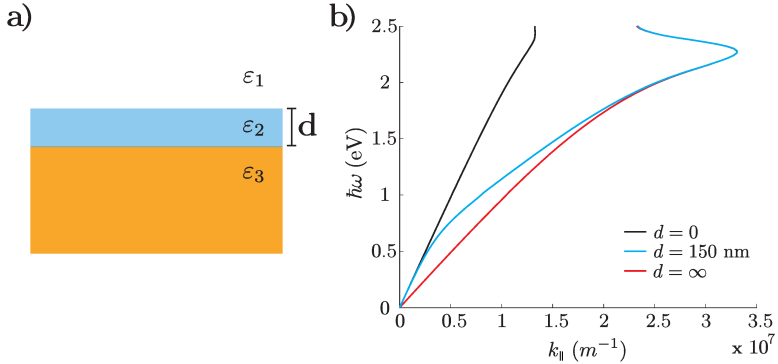


Abb. 2.13: (a) Geometrie nach Gl. 2.45: Ein dünner Film mit ϵ_2 zwischen zwei Halbräumen aus Metall mit ϵ_3 und einem Dielektrikum mit ϵ_1 . (b) Die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons auf einer Goldoberfläche, die mit einer Schicht der Dicke $d = 150$ nm und $\epsilon_2 = 4$ belegt ist (blaue Kurve), liegt zwischen derjenigen für $d = 0$ (schwarze Kurve) und $d = \infty$ (rote Kurve).

2.5.5 Oberflächenplasmonen auf bedeckten Metalloberflächen

Diese Arbeit behandelt in Kapitel 3 die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen, die an der Grenzfläche eines Metall- und eines periodisch modulierten Dielektrikum-Halbraums propagieren. Die periodische Modulation des Dielektrikums wird durch Aufbringen eines dielektrischen Gitters auf die ansonsten glatte Metalloberfläche bewerkstelligt (siehe Skizze Abb. 2.12 (a)). Das Oberflächenplasmon propagiert demnach abwechselnd an einer Metall-Vakuum-Grenzschicht und einer Metall-Dielektrikum-Grenzschicht. Letztere unterscheidet sich nicht nur durch einen anderen Brechungsindex von ersterer, sondern auch dadurch, dass das Dielektrikum eine nur endliche Höhe, die des Gittersteiges, aufweist. Die Dispersionsrelation an der Grenzschicht zweier semi-unendlicher Halbräume wurde in Abschnitt 2.5.1 behandelt. Die Dispersionsrelation zweier semi-unendlicher Halbräume, zwischen denen ein weiteres Dielektrikum mit endlicher Dicke d vorliegt, wird im Folgenden vorgestellt.

Das entsprechende Dreilagensystem ist in Abb. 2.13 (a) skizziert. Für die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen in einem solchen Dreilagensystem mit

$$\epsilon(z) = \begin{cases} \epsilon_1 & \text{für } z > d \\ \epsilon_2 & \text{für } 0 < z < d \\ \epsilon_3 & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (2.45)$$

existiert kein analytischer Ausdruck wie z. B. für die Dispersionsrelation an der Grenzfläche zweier Halbräume (Gl. 2.30) [1,62,63]. Die Dispersionsrelation ergibt sich aus der

Lösbarkeit der transzendenten Gleichung, die sich für die Nullstelle der Determinante D des entsprechenden Gleichungssystems ergibt [63]

$$D = \frac{\beta_3}{\varepsilon_3} \left[\left[1 - \frac{\varepsilon_2 \beta_1}{\varepsilon_1 \beta_2} \right] e^{-\beta_2 d} + \left[1 + \frac{\varepsilon_2 \beta_1}{\varepsilon_1 \beta_2} \right] e^{\beta_2 d} \right] - \frac{\beta_2}{\varepsilon_2} \left[\left[1 - \frac{\varepsilon_2 \beta_1}{\varepsilon_1 \beta_2} \right] e^{-\beta_2 d} - \left[1 + \frac{\varepsilon_2 \beta_1}{\varepsilon_1 \beta_2} \right] e^{\beta_2 d} \right] = 0 \quad (2.46)$$

mit

$$\beta_i = \sqrt{k^2 - \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2} \quad , \quad \text{Re } \beta_i > 0 \quad , \quad \text{Im } \beta_i \leq 0 \quad , \quad (i = 1, 2, 3). \quad (2.47)$$

Diejenigen Paare aus ω und k , die Gl. 2.46 erfüllen, stellen die gesuchte Dispersionsrelation.¹²

In Abb. 2.13 (b) ist die Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons aufgetragen, das auf einer Goldoberfläche propagiert, welche mit einer nicht-absorbierenden Schicht der Dicke $d = 150$ nm und $\varepsilon_2 = 4$ belegt ist (blaue Kurve), darüber befindet sich Vakuum ($\varepsilon_1 = 1$). Für kleine Frequenzen (bis ca. 0,5 eV) liegt die Dispersionsrelation sehr nah an derjenigen der Grenzfläche zwischen einem Gold- und einem Vakuumhalbraum (schwarze Kurve), um sich dann der Dispersionsrelation einer Grenzfläche zwischen einem Halbraum aus Gold und einem Dielektrikum mit ε_2 (rote Kurve) zu nähern. Für hohe Frequenzen (ab ca. 1,8 eV) schließlich schmiegt sie sich an diese an. Beachtet man, dass die Eindringtiefe eines Oberflächenplasmons in erster Näherung mit seiner Wellenlänge skaliert (siehe Gl. 2.36), wird dieses Verhalten anschaulich klar. Für kleine Frequenzen bzw. große Wellenlängen reichen die \mathbf{E} -Felder des Oberflächenplasmons entsprechend weit in den dielektrischen Raum hinein. Die Felder innerhalb der zusätzlichen Schicht zwischen Metall und dielektrischem Halbraum machen einen nur kleinen Anteil aus, entsprechend klein ist der Einfluss dieser Schicht auf die Dispersionsrelation. Umgekehrt verhält es sich bei hohen Frequenzen bzw. kleinen Wellenlängen. Da die Eindringtiefen dann sehr gering werden, befinden sich die \mathbf{E} -Felder des Oberflächenplasmons fast ausschließlich innerhalb der zusätzlich aufgebracht Schicht. Der Einfluss des darüber liegenden dielektrischen Halbraums wird entsprechend klein, die resultierende Dispersionsrelation ist dann fast identisch mit derjenigen einer Grenzfläche zwischen einem Halbraum aus Gold und einem Halbraum aus einem Dielektrikum mit der dielektrischen Funktion der dünnen Schicht.

2.6 Partikelplasmonen

Partikelplasmonen sind resonante und kohärente Kollektivschwingungen der Leitungsbandelektronen in Metallnanopartikeln. Insbesondere für Metallnanopartikel mit Größen zwischen wenigen nm bis zu einigen hundert nm sind Partikelplasmonen ausgeprägt

¹²Da hier komplexwertige dielektrische Funktionen ε und auch Wellenzahlen k zugelassen werden müssen, kann $D = 0$ nicht erfüllt werden. Vielmehr muss in einem zweidimensionalen numerischen Iterationsverfahren ein lokales Minimum $|D(k)| = |D|_{min}$ gefunden werden. Eine weitere Forderung an k ist, größer als $k|_{d=0}$ und kleiner als $k|_{d=\infty}$ zu sein.

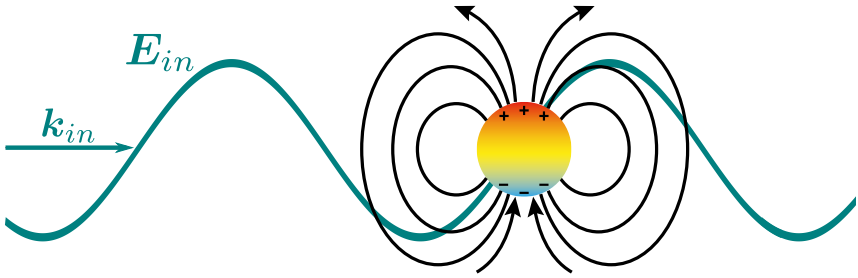


Abb. 2.14: Das elektrische Feld E_{in} einer (hier von links) einfallenden Lichtwelle mit dem Wellenvektor k_{in} bewirkt eine Verschiebung der Leitungsbandelektronen relativ zu den Atomrümpfen eines Metallnanopartikels. Mit der Ladungsverschiebung entstehen geladene Bereiche (rot bzw. blau gekennzeichnet), zwischen denen die Coulombwechselwirkung als Rückstellkraft wirkt. Ist die Schwingung resonant, wird ihr Quasiteilchen Partikelplasmon genannt. Dann sind die mit den Ladungsverschiebungen verbundenen elektrischen Felder (schwarze Linien) besonders groß. Die Wellenlänge des einfallenden Lichts ist hier verkürzt dargestellt.

und bestimmen die optischen Eigenschaften dieser Partikel wesentlich [2,19,64]. Partikelplasmonen lassen sich durch ein oszillierendes elektrisches Feld $E = E(\omega)$ anregen, z. B. durch eine Lichtwelle. Das E -Feld bewirkt eine Verschiebung der negativ geladenen Leitungsbandelektronen gegenüber den positiv geladenen Atomrümpfen des Metallpartikels. Dies führt zur Ausbildung negativ bzw. positiv geladener Oberflächenbereiche, zwischen denen die Coulombwechselwirkung als Rückstellkraft auftritt, siehe zur Veranschaulichung Abb. 2.14. Das System, bestehend aus einfallender Welle und den Leitungsbandelektronen des Metallnanopartikels, bildet demnach eine erzwungene harmonische Schwingung (siehe auch Abschnitt 2.3). Ist die Schwingung resonant, d. h. wird bei einer Frequenz nahe oder gleich der Eigenfrequenz angeregt, wird das Quasiteilchen der Schwingung als Partikelplasmon bezeichnet. Im Gegensatz zum Oberflächenplasmon, das als Oberflächenwelle entlang einer Metalloberfläche propagiert (siehe Abschnitt 2.5), ist die Schwingung des Partikelplasmons auf das Metallpartikel beschränkt, in dem es angeregt ist. Als lokalisierte Schwingung weist das Partikelplasmon keine Dispersionsrelation $\omega(k)$ auf, und es werden keine speziellen Konfigurationen wie die Prismen- oder die Gitterkopplung benötigt, um es mittels Licht anzuregen.

Die Resonanzfrequenzen von Metallnanopartikeln, z. B. aus Gold oder Silber, mit Größen von wenigen nm bis hin zu einigen hundert nm, liegen typischerweise im nah-ultravioletten, sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich [2,64,66,67]. Über das Partikelplasmon koppeln Metallnanopartikel sehr stark mit dem Lichtfeld. Dies hat zur Folge, dass Metallnanopartikel einzigartige optische Eigenschaften aufweisen, die die jeweiligen Metalle als makroskopische Körper nicht besitzen. Beispielsweise zeigen Metallnanopartikel spektral selektive und im Vergleich zu ihrer Größe stark ausgeprägte Absorptions- und Streucharakteristika. Diese verleihen Metallnanopartikeln bzw. Materialien, in denen solche eingebettet sind, ungewöhnliche Farben.

Ohne die genauen Mechanismen zu kennen, wurden die optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln schon in der Antike ausgenutzt. Spätestens seit dem 4. Jahrhundert war bekannt, dass durch die Beigabe von Metallsalzen in die Glasschmelze farbiges



Abb. 2.15: Die beeindruckenden Glasfenster der Sainte-Chapelle in Paris, erbaut im 13. Jahrhundert. Fällt Sonnenlicht unter schrägem Winkel auf die Fenster, erstrahlen sie im Innern der Kapelle in kräftigem Blau, Rot und Gelb. Für letztere beiden Farben lassen sich als Ursache für diesen Effekt Silber- und Goldnanopartikel ausmachen, die in den Fenstergläsern eingebettet sind [65]. Das Sonnenlicht regt in den Metallteilchen Partikelplasmonen an, die zu ausgeprägten und spektral selektiven Streueigenschaften führen. Der Ursprung der blauen Farbe ist noch ungeklärt.

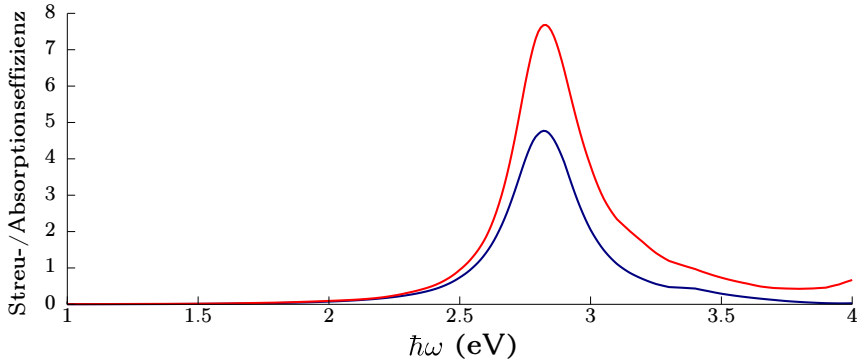


Abb. 2.16: Berechnete Streu- (blaue Kurve) und Absorptionseffizienz (rote Kurve) eines sphärischen Silberpartikels mit Durchmesser $D = 40$ nm in einem homogenen Umgebungsmedium mit $n = 1,5$.

Glas hergestellt werden konnte [68,69]. Während des Produktionsprozesses bildeten sich Metallnanopartikel im Glas. Die Partikelplasmonresonanzen dieser Nanopartikel verleihen den Gläsern teilweise prächtige Farben, die noch heute u. a. in Kirchen und Kathedralen zu bewundern sind. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist die Saint-Chapelle in Paris, siehe Abb. 2.15.

Im Spektralbereich ihrer Resonanzfrequenz können die Wechselwirkungsquerschnitte eines metallischen Nanopartikels ein Vielfaches ihres geometrischen Querschnitts betragen. Der (lineare) Wechselwirkungsquerschnitt setzt sich aus dem Absorptionsquerschnitt C_{abs} und dem Streuquerschnitt C_{sca} zusammen, ihre Summe

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}} \quad (2.48)$$

ist der Extinktionsquerschnitt [19]. Die Querschnitte C_i ($i = \text{ext}, \text{abs}, \text{sca}$) geben die Fläche an, für die der Energiefluss der einfallenden Lichtwelle gleich der Lichtleistung ist, die vom Partikel gestreut bzw. absorbiert wird.¹³

Häufig werden statt der Querschnitte C_i die Effizienzen Q_i angegeben. Die Effizienzen sind die Wechselwirkungsquerschnitte normiert auf den geometrischen Querschnitt C_{geo} des betrachteten Nanopartikels, $Q_i = C_i/C_{\text{geo}}$. Streu- und Absorptionseffizienz Q_{sca} und Q_{abs} eines sphärischen Silbernanopartikels mit Durchmesser $D = 40$ nm, das sich in einem homogenen Umgebungsmedium mit Brechungsindex $n = 1,5$ (dies entspricht z. B. dem Brechungsindex von Glas) befindet, sind in Abb. 2.16 aufgetragen. Das Partikelplasmon liegt im blauen Spektralbereich bei einer Frequenz von $\hbar\omega = 2,82$ eV und weist eine Halbwertsbreite von $\Gamma = 0,3$ eV auf.

Mit den resonanten Ladungsverschiebungen sind hohe Felder in der unmittelbaren Umgebung des Nanopartikels verbunden. Diese evaneszenten Nahfelder reichen typischer-

¹³Die Querschnitte C_i können im Resonanzfall sehr viel größer und abseits der Resonanz sehr viel kleiner als die geometrische Querschnittsfläche des Partikels sein. Dies widerspricht nicht der Energieerhaltung, sondern stellt ein Phänomen dar, das in der Wellenoptik wohlbekannt ist [19,29,70–72]. Im Gegensatz hierzu entspräche der Extinktionsquerschnitt im Bild der (bei diesen Größenordnungen nicht anwendbaren) geometrischen Optik immer dem geometrischen Querschnitt.

weise einige 10 nm von der Partikeloberfläche in das umgebende Medium und weisen ein im Vergleich zur anregenden Lichtwelle 10-100mal größeren Betrag auf. In der Literatur finden sich für bestimmte Geometrien, z. B. für Nanopartikel mit spitzen Kanten und Ecken, sogar noch größere Werte von bis zu 10^6 [7,8,73]. Die Feldenergiedichte hängt quadratisch von der Feldstärke ab, der Verstärkungsfaktor bezüglich der Feldenergiedichte in unmittelbarer Nähe solcher Partikel ist demnach sehr groß.

Die besonderen Eigenschaften des Partikelplasmons machen es für viele Disziplinen der Natur- und Ingenieurwissenschaften interessant, die von der Biologie und Medizin bis zur Chemie, Materialwissenschaften und natürlich der Physik reichen. Ebenso breit sind Forschungsschwerpunkte und potentielle Anwendungen gefächert. So wird daran geforscht, Metallnanopartikel aufgrund ihrer Streueigenschaften als multifunktionelle Mikroskopiemarker zu verwenden [74]. Die Absorptionseigenschaften und die damit verbundene stark lokalisierte Erwärmung der Umgebung des Metallnanopartikels stellt einen vielversprechenden Ansatz dar, chemische Prozesse auf nanoskalige Volumina begrenzt zu kontrollieren und neuartiger Medikamente zu entwickeln [75]. Die hohen Feldverstärkungen ermöglichen es, optische nicht-lineare Effekte zu nutzen, auch wenn nur geringe Lichtintensitäten in die Nanostruktur eingestrahlt werden [76]. Dies lässt sich zur Detektion von einzelnen Molekülen nutzen, z. B. in der SERS-Spektroskopie [77]. Auch wird erforscht, sowohl die Feldverstärkung als auch die Streu- und Abstrahleigenschaften des Partikelplasmons zu nutzen, um die Effizienz von Solarzellen zu steigern [11].

2.6.1 Partikelplasmonen sphärischer Metallnanopartikel

Die Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzen sowie die zugehörigen elektromagnetischen Felder einer idealen Kugel, die mit einer einfallenden ebenen Welle wechselwirkt, lassen sich mittels der Mie-Theorie berechnen [78]. Die Mie-Theorie bietet die exakte Lösung der Maxwell-Gleichungen für diese Problemstellung. Ihr liegt zugrunde, einfallendes und gestreutes Feld in Reihen von Kugelflächenfunktionen zu entwickeln. Für eine ausführliche Herleitung sei auf Ref. [19] und Ref. [78] verwiesen.

Da die Mie-Theorie mit geringem Aufwand zu implementieren ist, stellt sie ein universelles Werkzeug dar, um die optischen Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln vorherzusagen. Sie besitzt Gültigkeit für sphärische Partikel aus jeglichem Material und jeglicher Größe. Damit stellt sie keine Näherung dar wie –einerseits– die geometrische Optik, die jegliche Welleneigenschaften des Lichts vernachlässigt und nur für Objekte gilt, die sehr viel größer sind als die Lichtwellenlänge, und –andererseits– die Rayleigh-Streuung, die nur für Objekte gültig ist, die sehr viel kleiner als die Lichtwellenlänge sind, und keine Resonanzphänomene wie z. B. das Partikelplasmon voraussagt. Auch wenn die interessierenden Partikel keine Kugelform aufweisen, so lassen sich ihre Partikelplasmonresonanzen mit Hilfe der Mie-Theorie doch zumindest abschätzen.

Die Formelausdrücke der Mie-Theorie für die resultierenden elektromagnetischen Felder und die Streu-, Absorptions- und Extinktionskoeffizienzen sind unübersichtlich und lassen sich kaum physikalisch deuten. Deshalb sei an dieser Stelle auf die quasi-statische Näherung eingegangen, die für einige Aspekte des Partikelplasmons ein anschauliches Bild bietet [2,79]. Die quasi-statische Näherung geht von einem Partikel aus, das klein

ist gegenüber der Wellenlänge des Lichts, mit der es wechselwirkt. Die Näherung besteht in der Annahme, dass das Partikel einem zwar zeitlich oszillierenden, jedoch räumlich homogenen \mathbf{E} -Feld ausgesetzt ist. Die Phase der einfallenden Lichtwelle und damit verbundene Retardierungseffekte bleiben unberücksichtigt. Damit reduziert sich das Problem auf eines der Elektrostatik. Eine Frequenzabhängigkeit fließt einzig durch die Verwendung einer frequenzabhängigen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ des Partikelmaterials ein. Es sei darauf hingewiesen, dass die quasi-statische Näherung nur für sehr kleine (< 15 nm) Partikel gültig ist. Für größere Partikel müssen Retardierungseffekte berücksichtigt werden, die erst in der Mie-Theorie vollständig erfasst werden.

Das elektrische Feld \mathbf{E}_p innerhalb eines sphärischen Partikels ist im Rahmen der quasi-statischen Näherung im gesamten Partikelvolumen konstant und proportional zum äußeren Feld \mathbf{E}_0 :

$$\mathbf{E}_p(\omega) = \frac{3\varepsilon_D}{\varepsilon_M(\omega) + 2\varepsilon_D} \mathbf{E}_0 \quad (2.49)$$

mit der als nicht-absorbierend und konstant angenommenen dielektrischen Funktion ε_D des Umgebungsmediums und der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon_M(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ des Partikelmaterials. Für

$$\varepsilon'(\omega) \approx -2\varepsilon_D \quad (2.50)$$

wird \mathbf{E}_p maximal und es liegt eine Resonanz vor. Bei dieser handelt es sich um das Partikelplasmon. Die Resonanzfrequenz ω_{pp} wird durch die Bedingung Gl. 2.50 näherungsweise bestimmt. Für ein Nanopartikel aus einem Drude-Metall, das sich im Vakuum ($\varepsilon_D = 1$) befindet, ist $\omega_{pp} = \omega_p/\sqrt{3}$.

Die Halbwertsbreite der Resonanz ergibt sich zu [79,80]

$$\Gamma = 2\varepsilon''^2(\omega) \left(\left. \frac{d\varepsilon'(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_{pp}} \right)^{-1}. \quad (2.51)$$

Die absorbierte Lichtleistung ist (im linearen Regime und für $\mu_r = 1$) im Allgemeinen proportional zum absorbierenden Volumen V und dem Quadrat des elektrischen Feldes in diesem Volumen [15]:

$$P_{\text{abs}} = \omega \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 V |\mathbf{E}|^2 \quad (2.52)$$

Mit entsprechender Normierung ergibt sich die Absorptionseffizienz Q_{abs} für ein sphärisches Partikel mit Durchmesser D zu

$$Q_{\text{abs}} = 12D \frac{\omega}{c} \cdot \frac{\varepsilon''(\omega) \varepsilon_D^{3/2}}{(\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2(\omega)}, \quad (2.53)$$

für die dieselbe Resonanzbedingung Gl. 2.50 gilt wie für das elektrische Feld \mathbf{E}_p innerhalb des Partikels.

Auch die Streueffizienz Q_{sca} lässt sich im Rahmen der quasi-statischen Näherung bestimmen. Mithilfe der Maxwell'schen Materialgleichungen Gln. 2.1 und 2.2 ist die

Polarisation \mathbf{P} innerhalb des Partikels bekannt. Das Integral von \mathbf{P} über das Partikelvolumen V ergibt das Dipolmoment \mathbf{p} , das durch das äußere Feld \mathbf{E}_0 im Partikel induziert wird:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0, \quad (2.54)$$

mit der Polarisierbarkeit α . Für ein sphärisches Partikel ist

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0\epsilon_D D^3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_D}. \quad (2.55)$$

Ein oszillierender Dipol $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\omega)$ emittiert elektromagnetische Wellen [15]. Seine abgestrahlte Lichtleistung P_{sca} beträgt (SI-Einheitensystem)

$$P_{\text{sca}} = \frac{\sqrt{\epsilon_D}\omega^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \cdot |\mathbf{p}|^2. \quad (2.56)$$

Normiert man P_{sca} auf die Intensität der einfallenden Lichtwelle und den geometrischen Querschnitt des Partikels, erhält man mit Gln. 2.54 und 2.55 die Streueffizienz Q_{sca} eines sphärischen Partikels:

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3} \frac{\epsilon_D^2 \omega^4}{c^4} D^4 \cdot \frac{(\epsilon'(\omega) - \epsilon_D)^2 + \epsilon''^2(\omega)}{(\epsilon'(\omega) + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon''^2(\omega)} \quad (2.57)$$

Q_{sca} ist genau wie Q_{abs} und \mathbf{E}_p maximal für die Resonanzbedingung Gl. 2.50.

Anhand der Ergebnisse der Mie-Theorie und der quasi-statischen Näherung werden in den folgenden Abschnitten kurz einige wichtige Aspekte des Partikelplasmons in metallischen Nanopartikeln vorgestellt. Obwohl die gezeigten Berechnungen zu den vorgestellten Eigenschaften nur für sphärische Partikel exakt sein werden, lassen sie sich qualitativ auch auf nicht-sphärische Partikel übertragen.

2.6.2 Abhängigkeit vom Brechungsindex des Umgebungsmediums

In Abb. 2.17 (a) und (b) sind mittels der Mie-Theorie berechnete Streu- und Absorptionseffizienzen Q_{sca} und Q_{abs} eines sphärischen Silbernanopartikels mit Durchmesser $D = 40 \text{ nm}$ farbkodiert gegen die Frequenz und den Brechungsindex $n_D = \sqrt{\epsilon_D}$ des Umgebungsmediums aufgetragen. Wie oben beschrieben und an den hellen Bereichen der Auftragung zu erkennen ist, werden Q_{sca} und Q_{abs} bei der Partikelplasmonfrequenz maximal. Für größere Brechungsindizes wird die Resonanzfrequenz offensichtlich kleiner. Dieses Verhalten lässt sich an der Resonanzbedingung Gl. 2.50, $\epsilon'(\omega) \approx -2\epsilon_D$, ablesen, wenn man sich zusätzlich den Verlauf der dielektrischen Funktion ϵ_M eines Metalls (hier: Silber) vor Augen führt (siehe z. B. Abb. 2.2). Je größer der Brechungsindex n_D ist, desto größer muss der Betrag von $\epsilon'(\omega)$ sein. Dies ist bei Metallen für kleinere Frequenzen der Fall.

Analog zur Argumentation für die Materialabhängigkeiten des Oberflächenplasmons (Abschnitt 2.5.2) wird dieses Verhalten anschaulich klar, wenn man das Partikelplasmon als harmonische Schwingung mit der aus der Mechanik bekannten Beziehung

$$\omega_0^2 = \frac{F}{ms} = \frac{D}{m} \quad (2.58)$$

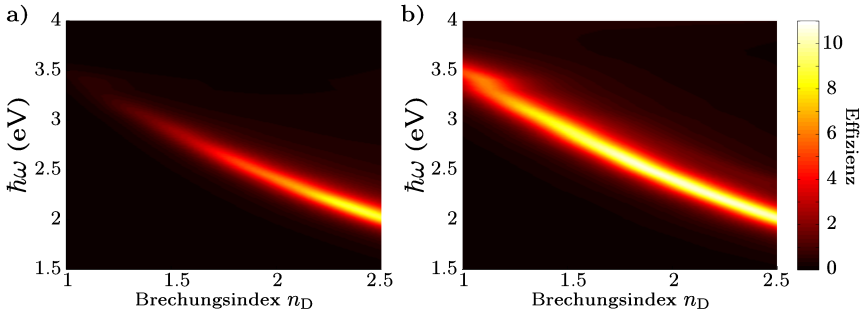


Abb. 2.17: (a) Streu- und (b) Absorptionseffizienz Q_{sca} und Q_{abs} eines sphärischen Silberpartikels mit Durchmesser $D = 40$ nm in Abhängigkeit vom Brechungsindex n_{D} des (homogenen) Umgebungsmediums. Die Berechnung erfolgte mittels der Mie-Theorie. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen mit dem Brechungsindex ist deutlich erkennbar.

(Eigenfrequenz ω_0 der Schwingung, Masse m des Oszillators, Auslenkung aus der Ruhelage s , Rückstellkraft F , Federkonstante D) für das Federpendel auffasst. Die Coulombkraft zwischen den entgegengesetzt geladenen Bereichen im Partikel wird durch die im Umgebungsmedium induzierten Polarisationsladungen teilweise abgeschirmt (siehe Abschnitt 2.1). Je größer ε_{D} ist, desto stärker ist die Abschirmung und umso kleiner ist die Federkonstante D bzw. die Rückstellkraft F der Oszillation. Damit wird nach Gl. 2.58 auch die Eigenfrequenz ω herunter gesetzt.

Abb. 2.17 zeigt auch, dass die Höhe der Streueffizienz Q_{sca} bei der Resonanzfrequenz einer viel stärkeren Abhängigkeit von ε_{D} als die Absorptionseffizienz Q_{abs} unterliegt. Die Ursache hierfür lässt sich in den allgemeinen Formeln zur absorbierten und abgestrahlten Lichtleistung eines oszillierenden Dipols P_{abs} bzw. P_{sca} (Gln. 2.52 bzw. 2.56) finden. Während P_{abs} in erster Linie vom Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Partikels ε'' abhängt, welche sich im betrachteten Spektralbereich nur wenig ändert, ist P_{sca} hauptsächlich von der dielektrischen Funktion des Umgebungsmediums ε_{D} abhängig.

2.6.3 Größenabhängigkeit

In Abb. 2.18 (a) und (b) sind die mittels der Mie-Theorie berechneten Streu- und Absorptionseffizienzen Q_{sca} und Q_{abs} eines sphärischen Silbernanopartikels farbkodiert gegen die Frequenz und seinen Durchmesser D aufgetragen. Das Umgebungsmedium hat hier den Brechungsindex $n = 1,5$.

Für kleinere Partikeldurchmesser (hier: bis zu ca. $D = 40$ nm) dominiert die Absorption die optischen Eigenschaften des Partikels. Für größere Partikel verhält es sich umgekehrt, die Streuung dominiert. Dies lässt sich qualitativ an der unterschiedlichen D - bzw. V -Abhängigkeit der Ausdrücke für die Streu- und Absorptionseigenschaften der quasi-statischen Näherung (Gln. 2.53 und 2.57) ablesen. Während die Absorption proportional zu V des Partikels ist, ist die Streuung proportional zu V^2 .

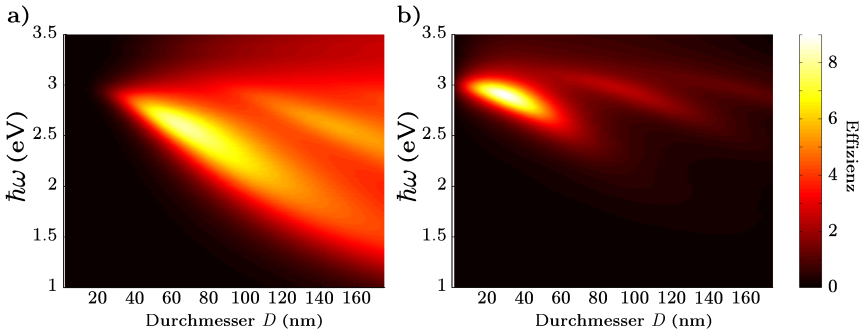


Abb. 2.18: (a) Streu- und (b) Absorptionseffizienz Q_{sca} und Q_{abs} sphärischer Silberpartikel in Abhängigkeit vom Durchmesser D . Die Berechnung erfolgte mittels der Mie-Theorie. Der Brechungsindex des Umgebungsmedium ist $n = 1,5$. Je größer das Partikel, umso kleiner ist die Resonanzfrequenz der Dipolmode. Außerdem werden für größere Partikeldurchmesser auch Moden höherer Ordnung angeregt, die bei höheren Frequenzen liegen. Neben der Dipolmode sind die Quadrupol- und die Oktupolmode zu erkennen, letztere nur in der Absorptionseffizienz (b).

Die Spektren in Abb. 2.18 zeigen auch, dass die Plasmonresonanz zu kleineren Frequenzen verschiebt, wenn sich der Partikeldurchmesser vergrößert. Dies lässt sich nicht mehr durch die quasi-statische Näherung deuten, da nach dieser die Resonanzfrequenz unabhängig von der Partikelgröße ist. Der Grund für diese Verschiebung sind zum einen Retardierungseffekte, die der Rückstellkraft der Schwingung entgegenwirken, und zum anderen die stark ansteigende Strahlungsdämpfung, die eine Folge der ansteigenden Streueffizienz Q_{sca} ist. Sowohl die Verringerung der Rückstellkraft als auch die zusätzliche Dämpfung bewirken eine Verringerung der Resonanzfrequenz. Die zusätzliche Dämpfung führt zusätzlich zu einer deutlich sichtbaren Verbreiterung der Resonanzkurve (siehe auch Abschnitt 2.3).

Auffällig ist in Abb. 2.18 das Auftreten weiterer Resonanzen. Neben der bisher besprochenen Dipolmode treten bei höheren Frequenzen Moden höherer Ordnung auf. Speziell in der Absorptionseffizienz Q_{abs} (Abb. 2.18(b)) lässt sich in der hier gezeigten Rechnung ab einem Partikeldurchmesser von ca. $D = 70$ nm die Quadrupol-, und ab ca. $D = 130$ nm die Oktupolmode ausmachen. Die Moden höherer Ordnung sind in der Streueffizienz Q_{sca} schwierig zu erkennen, da die Dipolmode sowohl am effizientesten abstrahlt, als auch aufgrund der zusätzlichen Strahlungsdämpfung stark verbreitert ist und die höheren Moden in den Streuspektren überdeckt. Da die Anregung von Moden höherer Ordnung durch eine ebene Welle erst durch Retardierungseffekte ermöglicht wird, werden diese durch die quasi-statische Näherung nicht erfasst. In Abb. 2.19 ist der (zeitlich gemittelte) Betrag des \mathbf{E} -Feldes $E = \sqrt{\mathbf{E}\mathbf{E}^*}$ einer (a) Dipolmode sowie einer (b) Quadrupolmode eines Silbernanopartikels gezeigt.

2.6.4 Kopplung metallischer Nanopartikel

Über ihre elektrischen Felder können die Partikelplasmonen unterschiedlicher Partikel miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkung beeinflusst sowohl die Resonanzfrequenz

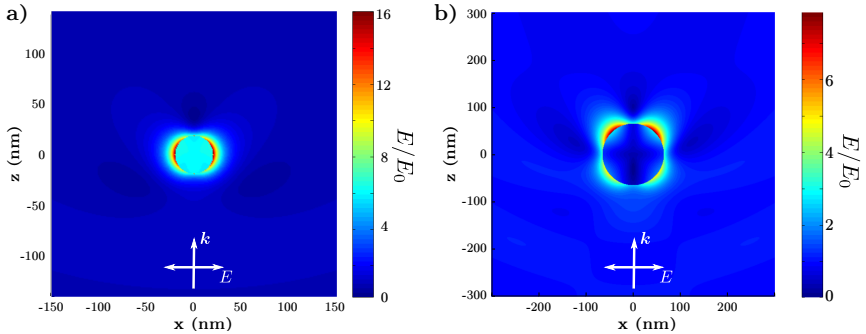


Abb. 2.19: Elektrische Feldverteilung eines sphärischen Silberpartikels bei Anregung durch eine ebene Welle, welche in $+z$ -Richtung propagiert und in x -Richtung polarisiert ist. Aufgetragen ist der zeitgemittelte Betrag des gesamten \mathbf{E} -Feldes in Vielfachen der Amplitude E_0 der einfallenden Welle. Der Brechungsindex des Umgebungsmediums ist $n=1,5$. (a) zeigt die Dipolmode. Es ist $\hbar\omega=2,82$ eV und das Partikel hat einen Durchmesser von $D=40$ nm. In (b) ist die Quadrupolmode gezeigt, hier ist $\hbar\omega=2,72$ eV und $D=130$ nm. Die Rechnungen für beide Teilbilder wurden freundlicherweise von Florian Hallermann, 1. Physikalisches Institut A, RWTH Aachen, durchgeführt und zur Verfügung gestellt

als auch die Linienbreite des Plasmons. Ist dies der Fall, können die Plasmonoszillationen der einzelnen Partikel nicht mehr als unabhängig voneinander angenommen werden, sondern müssen vielmehr als ein schwingfähiges System gekoppelter Oszillatoren angenommen werden. In Abb. 2.20 (a) ist die Extinktionseffizienz Q_{ext} eines Systems aus zwei sphärischen Goldnanopartikeln mit $D=15$ nm in Abhängigkeit von ihrem Abstand d voneinander aufgetragen. Der Brechungsindex des Umgebungsmediums ist $n=1,33$. Das Licht fällt senkrecht zur Verbindungsachse ein und ist unpolariert.

Für größere Abstände, z. B. $d=100$ nm, ist Q_{ext} dieses Kugeldimers (fast) identisch mit den Einzelpartikelspektren, da die einzelnen Partikelplasmonen weit voneinander entfernt sind und kaum miteinander wechselwirken. Kommen sich die Partikel näher, sind drastische Veränderungen in den Spektren zu erkennen. Auffällig ist die Aufspaltung der Resonanz für Abstände $d < 20$ nm. Es handelt sich um eine Nahfeldkopplung. Diese Aufspaltung ist der im Vergleich zur einzelnen Kugel geringeren Symmetrie des Systems aus zwei Kugeln geschuldet. Während bei der Einzelkugel alle Einfallsrichtungen und Polarisations Ebenen gleichwertig sind, gilt dies nicht mehr für ein Kugeldimer. Der Symmetriebruch, der durch das Hinzufügen einer weiteren Kugel vollzogen wird, führt zu unterscheidbaren Moden, die in diesem System anschwingen können. Diese Aufspaltung ist auch als Plasmonhybridisierung bekannt [81,82]. Für den hier gezeigten Fall, dass das Licht senkrecht zur Verbindungsachse einfällt, lassen sich zwei zueinander orthogonale, d. h. unabhängige, Schwingungsmoden finden. In den eingefügten Zeichnungen in Abb. 2.20 (a) sind die jeweiligen Moden skizziert. Die Schwingungsmode, bei der die Elektronen parallel zur Verbindungsachse oszillieren, wird longitudinale Mode genannt, die andere Mode heisst dementsprechend transversale Mode.¹⁴

¹⁴Wenn das Licht entlang der Verbindungsachse einfällt, lässt sich für das hier betrachtete System noch eine weitere transversale Mode finden (hier nicht gezeigt).

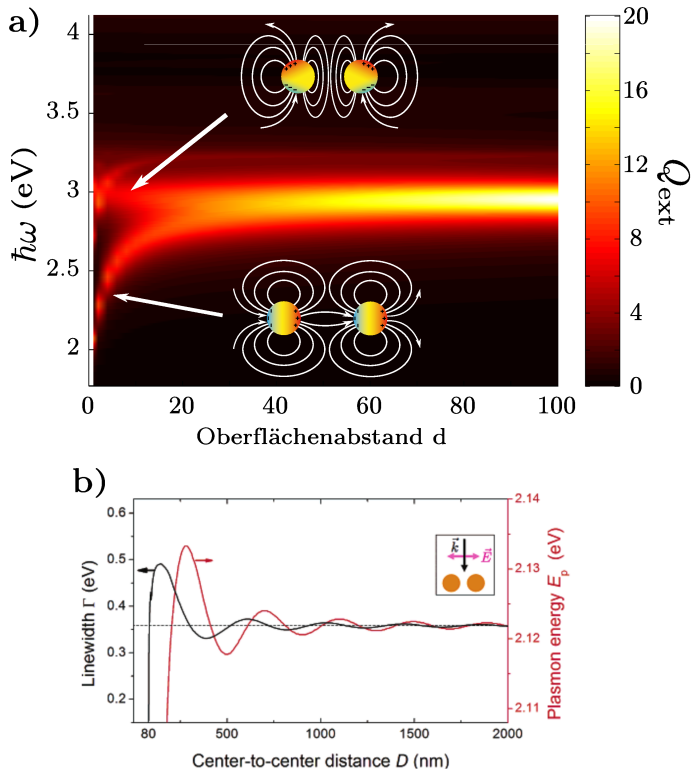


Abb. 2.20: (a) Extinktionseffizienz $Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{sca}}$ eines Systems aus zwei Goldnanokugeln ($D = 15$ nm) in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand d der beiden Oberflächen. Das Licht fällt als unpolarisierte ebene Welle senkrecht zur Verbindungsachse ein, das Umgebungsmedium hat den Brechungsindex $n = 1,33$. Für Abstände $d < 20$ nm koppeln die Partikel über ihr Nahfeld und die Plasmonfrequenz spaltet sich in zwei Resonanzfrequenzen auf, die sich zueinander senkrecht schwingenden Moden zuordnen lassen (siehe eingefügte Skizzen in (a)). Die Rechnungen für Teilbild (a) wurden freundlicherweise von Malte Linn, 1. Physikalisches Institut A, RWTH Aachen, durchgeführt und zur Verfügung gestellt. (b) Linienbreite und Resonanzfrequenz eines Systems aus zwei Goldnanokugeln ($D = 80$ nm, Brechungsindex des Umgebungsmediums $n = 1,51$) in Abhängigkeit vom gegenseitigen Mittelpunktsabstand. Auch im Fernfeld kann eine Kopplung stattfinden. Diese äußert sich in einem oszillierenden Verlauf von Linienbreite und Resonanzfrequenz. (a) und (b) wurden mittels der generalisierten Mie-Theorie berechnet, Teilbild (b) wurde Ref. [27] entnommen.

Die beiden Moden weisen unterschiedliche Resonanzfrequenzen auf, da die Kopplung eine Veränderung der Rückstellkräfte der jeweiligen Schwingung bewirken. Die Rückstellkräfte können sowohl verstärkt als auch geschwächt werden. Im Falle der longitudinalen Mode stehen sich (bis auf den Zeitpunkt des Nulldurchgangs der Schwingung) immer entgegengesetzte Ladungen auf den beiden einander zugewandten Flächen der beiden Partikel gegenüber. Feldlinien des \mathbf{E} -Feldes, die von der positiven Ladungsanhäufung ausgehen, können nun statt auf den negativen Ladungsanhäufungen desselben Partikels auf jenen des anderen Partikels enden (siehe auch skizzenhafte Darstellung in Abb. 2.20). Die longitudinale Mode erfährt somit für kleine Abstände eine starke Schwächung der Rückstellkraft der Schwingung, weshalb ihre Resonanzfrequenz stark zu kleineren Frequenzen verschiebt. Die Rückstellkräfte der transversalen Mode werden geringfügig verstärkt. Ihre Resonanzfrequenz weist eine vergleichsweise geringe Verschiebung zu höheren Frequenzen auf. Mit der Änderung der Rückstellkräfte sind auch veränderte Verteilungen des elektrischen Feldes verbunden. So kann das \mathbf{E} -Feld zwischen den Partikeln für die longitudinale Mode sehr groß –bis zu dem 10^4 -fachen des anregenden \mathbf{E} -Feldes– werden [73].

Auch die Linienbreiten der Resonanzen werden durch der Kopplung beeinflusst. Die nicht-strahlende Dämpfung bleibt im wesentlichen unberührt, jedoch kann die strahlende Dämpfung großen Veränderungen unterliegen. Die Abstrahleigenschaften sind stark von der sich einstellenden Ladungsverteilung auf den Partikeloberflächen und dem damit verbundenen (oszillierenden) elektrischen Dipolmoment \mathbf{p} abhängig.

Für Abstände $d > 20$ nm ist bei einer Photonenenergie von ca. $\hbar\omega = 3,2$ eV ein weiteres, schwächer ausgeprägtes Extinktionsmaximum zu erkennen. Hierbei handelt es sich um die Quadrupolmode. Für $d < 20$ nm koppeln auch die Quadrupolmoden der beiden Partikel miteinander und es kommt auch hier zu einer Aufspaltung. Im Allgemeinen können alle auftretenden Momente miteinander wechselwirken.

Stark streuende Partikel, z. B. Goldkugeln mit einem Durchmesser von $D = 80$ nm, können auch über größere Abstände (mehrere μm) miteinander wechselwirken [27]. Es handelt sich um eine Fernfeldkopplung, die Nahfelder sind für diese Abstände längst abgeklungen. Je nach Abstand der Partikel voneinander können die abgestrahlten elektromagnetischen Felder eines Partikels die Elektronenoszillation des jeweils anderen Partikels verstärken oder aber ihr entgegenwirken. Die Fernfeldkopplung ist demnach neben dem Abstand auch von der Wellenlänge des abgestrahlten Lichtfeldes abhängig. Dies führt zu einem oszillierenden Verhalten von Resonanzfrequenz und Linienbreite in Abhängigkeit vom Abstand, vgl. Abb. 2.20 (b).

2.6.5 Nicht-sphärische metallische Nanopartikel

Im Gegensatz zu sphärischen metallischen Nanopartikeln weisen nicht-sphärisch geformte metallische Nanopartikel im Allgemeinen mehrere Partikelplasmonresonanzfrequenzen auf. Analog zu dem Beispiel des Kugelpaares im vorigen Abschnitt 2.6.4 folgt dies aus der geringeren Symmetrie dieser Formen im Vergleich zur Kugelform. Während eine Kugel naturgemäß eine Kugelsymmetrie aufweist, werden nicht-sphärisch geformte Partikel immer eine geringere Symmetrie aufweisen. In nicht-sphärisch geformten me-

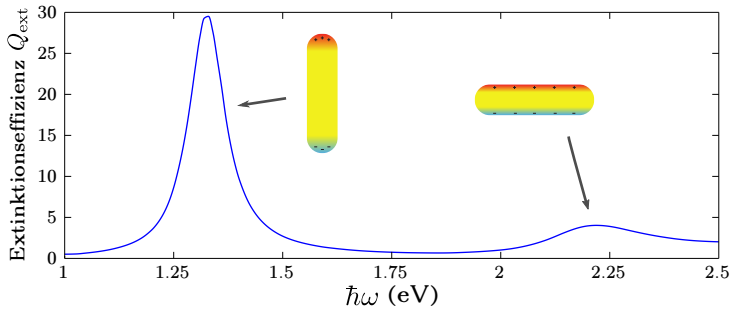


Abb. 2.21: (a) Extinktionseffizienz Q_{ext} eines stäbchenförmigen Goldnanopartikels (Länge 100 nm, Durchmesser 30 nm, Brechungsindex des Umgebungsmedium $n = 1,5$). Das Licht fällt als unpolarisierte ebene Welle senkrecht zur Längsachse ein. Die jeweiligen Schwingungsmoden, die bei den beiden Maxima angeregt werden, sind in den eingefügten Zeichnungen skizziert. Die Rechnung wurde mit der Finite-Elemente-Methode vorgenommen.

tallischen Partikeln ergeben sich damit für unterschiedliche Schwingungsrichtungen der Leitungsbandleitonen unterschiedliche Resonanzbedingungen wie z. B. unterschiedlich starke Rückstellkräfte und Ladungsverteilungen. Infolgedessen unterscheiden sich sowohl Resonanzfrequenz als auch Linienbreite der jeweiligen Moden [83].

In Abb. 2.21 ist als Beispiel die berechnete Extinktionseffizienz Q_{ext} eines stäbchenförmigen Nanopartikels gezeigt. Die Form des Partikels entspricht einem Zylinder mit einem Radius von $r = 15$ nm, auf dessen Enden Halbkugeln gleichen Radius' aufgesetzt sind. Die Gesamtlänge des Partikels beträgt 100 nm. Das Licht fällt unpolarisiert senkrecht zur Längsachse ein. Die Extinktionseffizienz weist zwei Resonanzen auf, die sich den Moden, die in den eingefügten Zeichnungen skizziert sind, zuordnen lassen. Die niederfrequente Mode wird als Langachsen-, die höherfrequente als Kurzachsenmode bezeichnet. Im Falle der Langachsenmode sind die positiv bzw. negativ geladenen Bereiche, die mit der Leitungsbandleitonenoszillation des Partikelplasmons auftreten, weiter voneinander entfernt als im Fall der Kurzachsenmode. Damit ist die als Rückstellkraft wirkende Coulombwechselwirkung, die mit dem Abstandsquadrat der Ladungen abfällt, für die Langachsenmode kleiner als für die Kurzachsenmode. Daraus folgt, dass die Resonanzfrequenz ersterer kleiner ist als jene letzterer.

Über die Form des metallischen Nanopartikels lassen sich die Eigenschaften des Partikelplasmons stark beeinflussen. Sind beispielsweise Partikelmaterial und dielektrische Umgebung vorgegeben, lassen sich im Falle des Nanostäbchens die Resonanzfrequenzen des Partikelplasmons über die Länge des Partikels (genauer: über das Verhältnis von Länge zu Durchmesser) einstellen [83]. Insbesondere Formen mit spitzen Ecken weisen eine hohe Sensitivität bezüglich ihrer exakten Geometrie auf. In der Regel weisen Moden, deren Ladungsanhäufungen in diesen Ecken liegen, eine niedrigere Resonanzfrequenz auf, je spitzer die Ecken sind [64]. Die geringen Krümmungsradien der spitzen Ecken bewirken aufgrund des Blitzableiter-Effekts (*engl.* lightning rod effect) lokal besonders hohe elektrische Felder in der Umgebung der Struktur [84,85]. Die hiermit verbundene

starke Wechselwirkung mit der Umgebung lässt sich z. B. für die SERS-Spektroskopie nutzen [86].

Polaritonische Bandstrukturen metallodielektrischer Nanogitter

3.1 Einleitung

Analog zur elektronischen Bandstruktur in einem kristallinen Festkörper können sich in einem optischen Medium, welches polaritonische Anregungen zulässt und periodisch moduliert ist, polaritonische Bandstrukturen ausbilden. In diesem Kapitel werden die polaritonischen Bandstrukturen und insbesondere die Eigenschaften der Bandlücken von Oberflächenplasmonpolaritonen in eindimensional periodischen Systemen behandelt.

In einem Festkörperkristall bildet sich aufgrund von Bragg-Streuung der elektronischen Wellenfunktion am periodischen Coulombpotential der Atomrümpfe eine elektronische Bandstruktur aus [14]. In periodischen optischen Medien findet ebenfalls Bragg-Streuung statt. In solchen Medien stellt der periodisch modulierte Brechungsindex Streuzentren für elektromagnetische Wellen bereit, so dass sich eine photonische Bandstruktur ausbilden kann. Ist das betrachtete System rein dielektrisch, wird es photonischer Kristall genannt. Bei der formalen Behandlung photonischer Kristalle werden Konzepte wie beispielsweise das der elektronischen Blochwellen, Bandstruktur und Bandlücke auf elektromagnetische Wellen übertragen.

Photonische Kristalle erhalten seit ihrer Einführung durch Yablonovitch und John eine hohe Aufmerksamkeit in der Forschungsgemeinde [87,88]. Zwar waren periodische optische Medien schon zuvor bekannt, jedoch wurde erst durch diese Arbeiten das Potential dieser Systeme erkannt. Die Aufmerksamkeit rührt her von der Möglichkeit, Licht auf bis dato unbekannte Weise zu kontrollieren [89]. Hierzu gehören beispielsweise die Lichtlokalisation und Lichtführung auf der Größenordnung der Lichtwellenlänge und die gezielte Manipulation der photonischen Zustandsdichte [90–92]. Insbesondere letztere Eigenschaft lässt auf neuartige Materialien mit besonderen optischen Eigenschaften

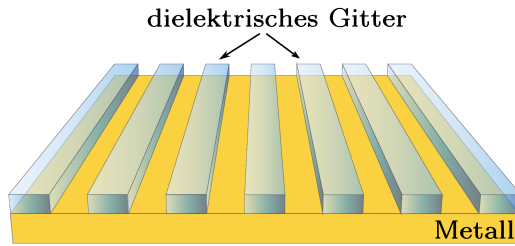


Abb. 3.1: Skizze der Struktur, die in diesem Kapitel im Interesse steht: Ein Metallfilm, der mit einem dielektrischen Gitter bedeckt ist. Die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons, das entlang der Metalloberfläche und senkrecht zu den Gitterstegen propagiert, wird durch die periodische Modulation beeinflusst, die das Gitter verursacht. Das System wird eine polaritonische Bandstruktur aufweisen.

hoffen. Diese Materialien können z. B. auf bestimmte Anwendungen hin maßgeschneiderte Bandlücken aufweisen, die in natürlichen (homogenen) Materialsystemen nicht auftreten.

In einem periodischen metallodielektrischen System können neben den rein photonischen Moden auch Oberflächenplasmonpolaritonen, also Moden, die aufgrund einer Kopplung von Licht mit Elektronendichteschwingungen auftreten, angeregt werden. Ein solches System heißt deshalb auch plasmon-polaritonischer Kristall. Die gleichen Mechanismen, die bei photonischen Kristallen greifen, führen in plasmon-polaritonischen Kristallen zur Ausbildung einer polaritonischen Bandstruktur. Damit werden die Möglichkeiten der photonischen Kristalle um die Eigenschaften des Oberflächenplasmons erweitert. Hierzu gehören u. a. die starke Lokalisation von Lichtenergie und die erhöhten elektromagnetischen Felddichten des Plasmons (siehe Kapitel 2).

Das System, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, ist in Abb. 3.1 skizziert. Es handelt sich um eine glatte Metalloberfläche, die mit einem dielektrischen Gitter belegt ist. Das Oberflächenplasmon, das entlang der Metalloberfläche propagiert, erfährt aufgrund des Gitters einen periodischen Wechsel seiner dielektrischen Umgebung. Infolgedessen wird seine Dispersionsrelation im Vergleich zu derjenigen der entsprechenden homogenen Konfigurationen (Metall-/dielektrischer Halbraum und Metall-/dünne Schicht/dielektrischer Halbraum) stark modifiziert. Wie zu Eingang dieses Kapitels erläutert, wird sich eine polaritonische Bandstruktur ausbilden. Für bestimmte Frequenzen kann das System polaritonische Bandlücken aufweisen. Diese stehen im Mittelpunkt dieses Kapitels. Insbesondere soll untersucht werden, wie groß die Bandlücken unter Verwendung hochbrechender dielektrischer Materialien werden können. Die verwendeten hochbrechenden Dielektrika sind ZrO_2 und TiO_2 . Ihr Brechungsindex n im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich variiert je nach Präparationsparametern zwischen $n = 2,0$ und $2,5$.

3.2 Stand der Literatur

Schon bevor der Begriff photonischer bzw. polaritonischer Kristall in der Forschungsgemeinde etabliert wurde, zeigten Raether *et al.*, dass die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen auf metallischen Gittern Bandlücken aufweisen können [1]. Ar-

beiten mit einem Schwerpunkt auf plasmon-polaritonischen Bandstrukturen stammen von Kitson *et al.* [93–95]. In diesen Untersuchungen wurden ein- wie zweidimensionale Systeme behandelt, in denen die Periodizität durch eine Modulation der Topologie der Metalloberfläche realisiert wurde. Die Bandlücken in diesen Systemen befanden sich im nahinfraroten und sichtbaren Spektralbereich und betragen zwischen wenigen meV und bis zu 190 meV. Erwähnenswert ist hierbei, dass ihre zweidimensionalen Systeme auch eine omnidirektionale Bandlücke der Breite $E_{\text{gap}} = \hbar\Delta\omega = 90 \text{ meV}$ aufwiesen [94].

Auch in der neueren Literatur werden fast ausschließlich Systeme untersucht, in denen die Metalloberflächentopologie selbst moduliert ist, die demnach ein- oder zweidimensionale metallische Gitter darstellen [96–98]. Besondere Aufmerksamkeit erhielten dabei Metallfilme, die periodisch mit subwellenlängen-großen Löchern strukturiert sind [99–101]. Die Ursachen dieses Phänomens sind noch nicht geklärt. Eine verbreitetes Erklärungsmodell führt Oberflächenplasmonen an, die durch Lichteinstrahlung auf einer Seite des Metallfilms angeregt werden, durch die Löcher hindurch auf die andere Seite propagieren und dort wieder in Lichtmoden zerfallen. Dieser Mechanismus führt zu einer unerwartet hohen Lichttransmission der Schichten (sog. extraordinary Transmission). Es gibt allerdings auch Arbeiten, die dies auf eine Kopplung von evaneszenten Lichtwellen auf den beiden Seiten des Metallfilms zurückführen. Die extraordinary Transmission findet hiernach auch ohne das Oberflächenplasmon statt, sie wird im sichtbaren/nahinfraroten Spektralbereich allerdings durch die Anregung von Oberflächenplasmonen zusätzlich verstärkt [102].

Die experimentell gefundenen Bandlückenweiten von Kitson *et al.* wurden in den oben genannten Arbeiten nicht übertroffen. Es sollte allerdings nicht unerwähnt bleiben, dass der Schwerpunkt dieser Arbeiten nur vereinzelt auf die Bandlückenbreite gelegt wurde.

Eine weitere wichtige Klasse periodischer polaritonischer Strukturen stellen Systeme dar, in denen gekoppelte Anregungen vorliegen. So können beispielsweise Oberflächenplasmonen oder Wellenleitermoden mit (lokalisierten) Partikelplasmonen Mischanregungen ausbilden [103–105]. In den Arbeiten von Giessen *et al.* treten in solchen Systemen neben der Aufspaltung aufgrund Bragg-Streuung noch zusätzliche Rabi-Aufspaltungen auf. Obwohl letztere eine Aufspaltung von bis zu 250 meV aufweisen, werden sie durch weitere Moden überlagert, so dass sich die resultierende Bandlücke auf 30 meV beschränkt.

Systeme ähnlich denen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden und aus glatten Metallfilmen bestehen, die mit einem dielektrischen Gitter bedeckt sind, wurden bisher nur wenig erforscht [106–111]. Smolyaninov *et al.* haben gezeigt, dass sie sich als fluoreszenzverstärkende Substrate eignen [108], auch wurden sie von derselben Arbeitsgruppe als plasmonische Wellenleiter sowie als Metamaterial mit negativem Brechungsindex in Betracht gezogen [55,112,113].

Die polaritonischen Bandstrukturen in Systemen bestehend aus einem Silberfilm, der mit einem Gitter mit dem Brechungsindex $n = 1,5$ belegt ist, wurden von Yoon *et al.* und Han *et al.* untersucht [106,109]. Während die Rechnungen von letzterer Arbeitsgruppe Bandlücken von weniger als 20 meV zum Ergebniss hatten, konnte erstere

Arbeitsgruppe auch experimentell eine Bandlücke der Breite $E_{\text{gap}} = 134 \text{ meV}$ nachweisen.

3.3 Die Matrix-Methode als qualitatives Hilfsmittel

In diesen Abschnitten wird ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Dispersionsrelation und die elektromagnetischen Feldverteilungen von Oberflächenplasmonen in Strukturen, die in diesem Kapitel im Fokus stehen (Abb. 3.1), qualitativ bestimmt werden können. Der vorgestellte Formalismus ist angelehnt an die Matrix-Methode nach Yeh [114,115]. Die Matrix-Methode nach Yeh ist als analytische Methode exakt für elektromagnetische ebene Wellen, die in rein dielektrischen Medien mit stufenmoduliertem Brechungsindex eindimensionaler Periodizität propagieren (siehe Skizze in Abb. 3.2). Formal ähnelt sie dem Kronig-Penney-Modell aus der Quantentheorie von Elektronen in Kristallgittern [116].

Die Matrix-Methode ist für den hier behandelten Fall (Abb. 3.1) nicht exakt. Zum einen werden das einfallende Licht und die im (oberen) dielektrischen Halbraum propagierenden Beugungsordnungen nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, dass das Oberflächenplasmon auf der Metalloberfläche propagiert und keine Kopplung mit diesen Moden stattfindet. In der Realität ist die Kopplung eine Folge der periodischen Modulation und ermöglicht erst die Anregung von Oberflächenplasmonen in dieser Struktur durch Lichteinfall (siehe Abschnitt 2.5.4). Umgekehrt stellt diese Kopplung einen strahlenden Zerfallskanal für das Oberflächenplasmon dar. Diese Effekte haben einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Dispersionsrelation und die Linienform des Oberflächenplasmons. Zum anderen weicht die hier vorgestellte Matrix-Methode von der exakten Lösung ab, da nicht alle Kontinuitätsgleichungen erfüllt werden. Das hier behandelte System ist im Vergleich zu dem von Yeh *et al.* behandelten ungleich komplexer (vgl. Abb. 3.1 und Abb. 3.2). Eine exakte Behandlung ist nur im Rahmen rigoroser numerischer Methoden möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird von der in Abschnitt 3.5 eingeführten Streumatrix-Methode als rigoroser numerischen Methode mit quantitativ exakten Ergebnissen ausgiebig Gebrauch gemacht. Die Streumatrix-Methode gibt jedoch die Dispersionsrelation nur indirekt wider und muss anhand von Fernfeldspektren abgelesen werden. Der im folgenden vorgestellte Formalismus in Anlehnung an die Matrix-Methode nach Yeh bietet ein qualitatives Bild, das helfen wird, die Ergebnisse der Streumatrix-Methode zu interpretieren.

3.3.1 Die Matrix-Methode und der Translationsoperator

Der Übersichtlichkeit halber wird im Folgenden für den dielektrischen Halbraum Luft bzw. Vakuum angenommen ($\varepsilon = 1$), das Gitter soll aus einem nicht-absorbierenden dielektrischen Material mit $\varepsilon = \varepsilon_{\text{D}}$ bestehen. Der räumliche Verlauf der dielektrischen Funktion des im Interesse stehenden Systems mit der Höhe der Gitterstege h , der Gitterstegbreite b und der Gitterkonstanten a (vgl. Abb. 3.3) ist damit für $0 \leq z \leq h$

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} \varepsilon_{\text{D}} & \text{für } 0 < x \leq b \\ 1 & \text{für } b < x \leq a \end{cases} \quad (3.1)$$

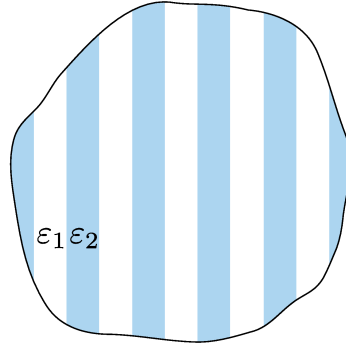


Abb. 3.2: Ausschnitt aus einem optischen Medium mit stufenmodulierter eindimensionaler periodischer Dielektrizitätskonstante ε . Ein solches System wird auch als (eindimensionaler) photonischer Kristall bezeichnet.

und ist periodisch in x -Richtung

$$\varepsilon(x + ma) = \varepsilon(x) \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{Z}_0. \quad (3.2)$$

Für $z > h$ ist $\varepsilon = 1$ und für $z < 0$ ist $\varepsilon = \varepsilon_M$. Die Einheitszelle dieser periodischen Struktur lässt sich demnach in zwei Bereiche unterteilen. Zum einen ist dies der Bereich, in dem die Metalloberfläche an Vakuum bzw. Luft angrenzt (im Folgenden L -Bereich genannt), zum anderen ist dies der mit den Gitterstegen bedeckte Bereich (im Folgenden D -Bereich genannt).

Das elektrische Feld $\mathbf{E} = \mathbf{E}(x, z, \omega)$ des Oberflächenplasmons in einem der beiden Bereiche lässt sich als Superposition einer in positive x - und einer in negative x -Richtung propagierenden Welle darstellen. Die komplexen Amplituden der beiden Wellen seien l^+ und l^- im L -Bereich und d^+ und d^- im D -Bereich. Im L -Bereich der m ten Einheitszelle lässt sich das elektrische Feld beispielsweise als

$$\mathbf{E}_L(x, z) = l_m^+ e^{i(k_{L,x}(x-ma) + k_{L,z}z)} + l_m^- e^{-i(k_{L,x}(x-ma) - k_{L,z}z)} \quad (3.3)$$

schreiben¹, mit den Komponenten $k_{L,x}$ und $k_{L,z}$ des Wellenvektors k_L des Oberflächenplasmons für die Grenzfläche zweier homogener Halbräume, in diesem Fall aus Metall und aus Vakuum (siehe Abschnitt 2.5.1).²

Für die Komponenten des Wellenvektors einer jeglichen elektromagnetischen Welle mit dem Wellenvektor \mathbf{k} in einem optischen Medium mit der dielektrischen Funktion ε gilt [15]

$$k_x^2 + k_z^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{c_0^2}, \quad (3.4)$$

¹Es wird eine harmonische Zeitabhängigkeit $\propto e^{i\omega t}$ angenommen, die im Folgenden nicht explizit angegeben wird.

²Da $k_{L,z}$ im oberen bzw. unteren Halbraum nicht identisch ist, gilt die Darstellung in Gl. 3.3 nur für jeweils einen der beiden Halbräume. Das Oberflächenplasmon ist eine Oberflächenmode, d. h. $k_{L,z}$ im oberen wie im unteren Halbraum rein imaginär.

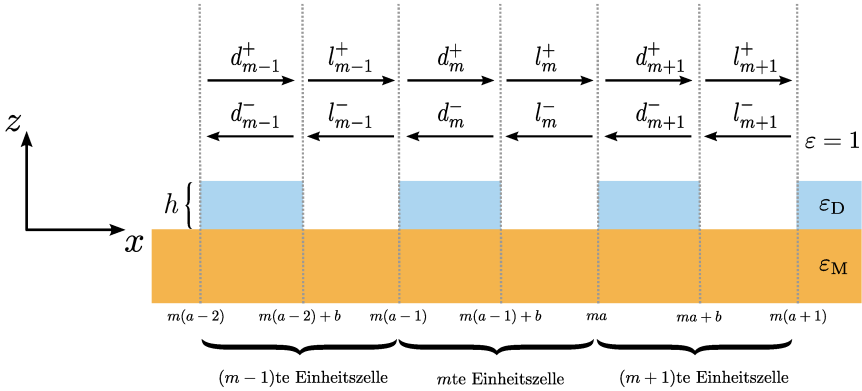


Abb. 3.3: Der räumliche Verteilung der dielektrischen Funktion und die Amplituden l^\pm und d^\pm der m ten und benachbarten Einheitszellen.

d. h. k_z wird durch k_x eindeutig festgelegt.³ Es wird $z = 0$ gesetzt, um die explizite z -Abhängigkeit von \mathbf{E}_L nicht weiter mitführen zu müssen.

Auch sind die x - und z -Komponenten des \mathbf{E} -Feldes des Oberflächenplasmons, $E_{L,x}$ und $E_{L,z}$, nicht unabhängig voneinander (siehe Abschnitt 2.5.3). Für die Amplituden gilt nach Gl. 2.37

$$\frac{l_z^\pm}{l_x^\pm} = i \frac{k'_{L,x}}{k_{L,z}}. \quad (3.5)$$

Zusätzlich besteht ein Phasenversatz zwischen $E_{L,x}$ und $E_{L,z}$ von $\pi/2$ (Die Maxima/Minima von $E_{L,x}$ liegen immer genau zwischen jenen von $E_{L,z}$, vgl. z. B. mit Abb. 2.6). Somit reicht es, desweiteren nur die x -Komponente von \mathbf{E}_L zu behandeln, was die Darstellung weiter vereinfacht.

Mit $E_L(x) \equiv E_{L,x}(x, z = 0)$, $k_L \equiv k_{L,x}$ und $l^\pm \equiv l_x^\pm$ reduziert sich die Darstellung des \mathbf{E} -Feldes im L -Bereich der m ten Einheitszelle damit auf

$$E_L(x) = l_m^+ e^{ik_L(x-ma)} + l_m^- e^{-ik_L(x-ma)} \quad \text{mit} \quad k_L = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\epsilon_M}{\epsilon_M + 1}}. \quad (3.6)$$

Eine analoge Behandlung für den D -Bereich führt zu

$$E_D(x) = d_m^+ e^{ik_D(x-ma)} + d_m^- e^{-ik_D(x-ma)}, \quad (3.7)$$

wobei k_D die Wellenzahl des Oberflächenplasmons auf bedeckten Metalloberflächen ist (siehe Abschnitt 2.5.5).

Die Amplituden l^\pm und d^\pm sind aufgrund der Kontinuitätsgleichungen für das \mathbf{E} - und \mathbf{H} -Feld nicht unabhängig voneinander [15]. Setzt man die Felder Gln. 3.6 und 3.7 an den Stellen $x = ma$ und $x = b + ma$ über die Kontinuitätsgleichungen miteinander in

³Gl. 3.4 gilt für den vorliegenden Fall, dass \mathbf{k} in der xz -Ebene liegt. Die allgemeinere Form von Gl. 3.4 lautet $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \epsilon\omega^2/c_0^2$.

Beziehung, erhält man ein Gleichungssystem. Wird dieses in einer Matrixschreibweise formuliert, lässt sich nach einigen Umformungen

$$\begin{pmatrix} d_m^+ \\ d_m^- \end{pmatrix} = \frac{1}{2\varepsilon_D} \begin{pmatrix} \left(\frac{k_D}{k_L} + 1\right) e^{i(k_D - k_L)a} & \left(\frac{k_D}{k_L} - 1\right) e^{i(k_D + k_L)a} \\ \left(\frac{k_D}{k_L} - 1\right) e^{-i(k_D + k_L)a} & \left(\frac{k_D}{k_L} + 1\right) e^{-i(k_D - k_L)a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_m^+ \\ l_m^- \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

finden [114,115].

Weiter ergibt sich, dass l^\pm der $(m-1)$ ten und der m ten Einheitszelle miteinander verknüpft sind. Die verknüpfende Matrix wird als Translationsoperator \mathbb{T}_L bezeichnet:

$$\begin{pmatrix} l_{m-1}^+ \\ l_{m-1}^- \end{pmatrix} = \mathbb{T}_L \begin{pmatrix} l_m^+ \\ l_m^- \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Die Matrixelemente von $\mathbb{T}_L = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$ ergeben sich für den hier beschriebenen Fall zu [114,115]

$$A = e^{-ik_L a} \left[\cos k_D b - \frac{1}{2} i \left(\frac{\varepsilon_D k_L}{k_D} + \frac{k_D}{\varepsilon_D k_L} \right) \right] \quad (3.10)$$

$$B = e^{ik_L a} \left[-\frac{1}{2} i \left(\frac{\varepsilon_D k_L}{k_D} + \frac{k_D}{\varepsilon_D k_L} \right) \sin k_D b \right] \quad (3.11)$$

$$C = e^{-ik_L a} \left[\frac{1}{2} i \left(\frac{\varepsilon_D k_L}{k_D} + \frac{k_D}{\varepsilon_D k_L} \right) \sin k_D b \right] \quad (3.12)$$

$$D = e^{ik_L a} \left[\cos k_D b + \frac{1}{2} i \left(\frac{\varepsilon_D k_L}{k_D} + \frac{k_D}{\varepsilon_D k_L} \right) \right]. \quad (3.13)$$

Sind die Amplituden l_0^\pm in der Einheitszelle $m=0$ bekannt, so lassen sich mittels

$$\begin{pmatrix} l_m^+ \\ l_m^- \end{pmatrix} = \mathbb{T}_L^{-m} \begin{pmatrix} l_0^+ \\ l_0^- \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

die Amplituden l_m^\pm einer jeden folgenden Einheitszelle m berechnen. Ein Ausdruck für l_0^\pm wird u. a. im folgenden Abschnitt gegeben. Mit Gl. 3.8 sind dann auch die Amplituden d_m^\pm festgelegt.⁴ Mit den Gln. 3.3 - 3.5 lässt sich so das \mathbf{E} -Feld in der Struktur bestimmen.

3.3.2 Blochwellen und Bandstruktur

Nach dem Floquet-Theorem ist eine Welle, die in einem periodisch modulierten Medium propagiert, von der Form einer Blochwelle

$$E_K(x, K) = E_K(x) e^{iKx} \quad (3.15)$$

⁴ Statt Gl. 3.8 zu verwenden, ließe sich neben \mathbb{T}_L auch der Translationsoperator \mathbb{T}_D , welcher d^\pm der $(m-1)$ ten und der m ten Einheitszelle verknüpft, aufstellen. \mathbb{T}_D und \mathbb{T}_L sind nicht identisch, besitzen allerdings dieselbe Spur. Für \mathbb{T}_D müssen in Gln. 3.10-3.13 die Ersetzungen $k_L \rightarrow k_D$, $k_D \rightarrow k_L$, $b \rightarrow a - b$ und $\varepsilon_D \rightarrow 1/\varepsilon_D$ vorgenommen werden.

wobei

$$E_K(x+a) = E_K(x) \quad (3.16)$$

die gleiche Periodizität wie das Medium aufweist. $K = K(\omega)$ ist die Blochwellenzahl, d. h. die Wertepaare $K(\omega)$ und ω stellen die Dispersionsrelation der Welle dar. Im Rahmen der Matrixschreibweise des letzten Abschnitts lässt sich Gl. 3.16 für den L -Bereich als

$$\begin{pmatrix} l_m^+ \\ l_m^- \end{pmatrix} = e^{iKa} \begin{pmatrix} l_{m-1}^+ \\ l_{m-1}^- \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

schreiben. Ein Vergleich von Gl. 3.9 mit Gl. 3.17 führt zum Eigenwertproblem

$$\mathbb{T}_L \begin{pmatrix} l_m^+ \\ l_m^- \end{pmatrix} = e^{-iKa} \begin{pmatrix} l_m^+ \\ l_m^- \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

e^{-iKa} ist damit ein Eigenwert von \mathbb{T}_L . Der zugehörige Eigenvektor

$$\begin{pmatrix} l_0^+ \\ l_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ e^{-iKa} - A \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

legt die Amplituden l_0^\pm fest [114]. Mit Gl. 3.19 sind nun alle Größen gegeben, um das \mathbf{E} -Feld zu veranschaulichen (siehe vorherigen Abschnitt).

Der Eigenwert e^{-iKa} bestimmt die Bandstruktur, denn aus diesem folgen K und ω der Dispersionsrelation des (periodischen) Mediums. Da \mathbb{T}_L unimodular ist, lässt sich $K(\omega)$ aus der Spur von \mathbb{T}_L bestimmen [117]:

$$K(\omega) = \frac{1}{a} \arccos \left(\frac{1}{2}(A + D) \right). \quad (3.20)$$

In Abb. 3.4 (a) und (b) ist beispielhaft eine Dispersionsrelation für eine Struktur aufgetragen, die für die vorliegende Arbeit typisch ist. Abb. 3.4 (a) zeigt den Realteil von K , (b) den Imaginärteil. Zusätzlich ist in Abb. 3.4 (c) und (d) für ausgewählte Punkte (I und II) der Dispersionsrelation die zeitgemittelte elektrische Feldverteilung $E = |\mathbf{E}(x, z)| = \sqrt{\mathbf{E}\mathbf{E}^*}$ gezeigt. In der Einheitszelle ganz links wurden für die Amplituden des Oberflächenplasmons die Eigenwerte der Struktur nach Gln. 3.19 und 3.8 eingesetzt, die folgenden Einheitszellen wurden mithilfe des Translationsoperators berechnet. An der Unstetigkeit von E für $z > h$ an den Übergängen zwischen L - und D -Bereich erkennt man, dass die Felder physikalisch nicht ganz korrekt sind und der entwickelte Formalismus damit gewisse Unzulänglichkeiten aufweist. Der Formalismus gibt, wie eingangs erwähnt, qualitative Ergebnisse. Diese werden helfen, die Vorgänge in periodischen Strukturen und auch die exakten Ergebnisse der Streumatrix-Methode, die im späteren Verlauf erläutert wird, zu verstehen.

Wie in Abschnitt 2.5.4.2 erläutert, bewirkt die Periodizität des Mediums eine Faltung der Dispersionrelation in die 1. Brillouin-Zone. Da bezüglich der Achse $K = 0$ außerdem

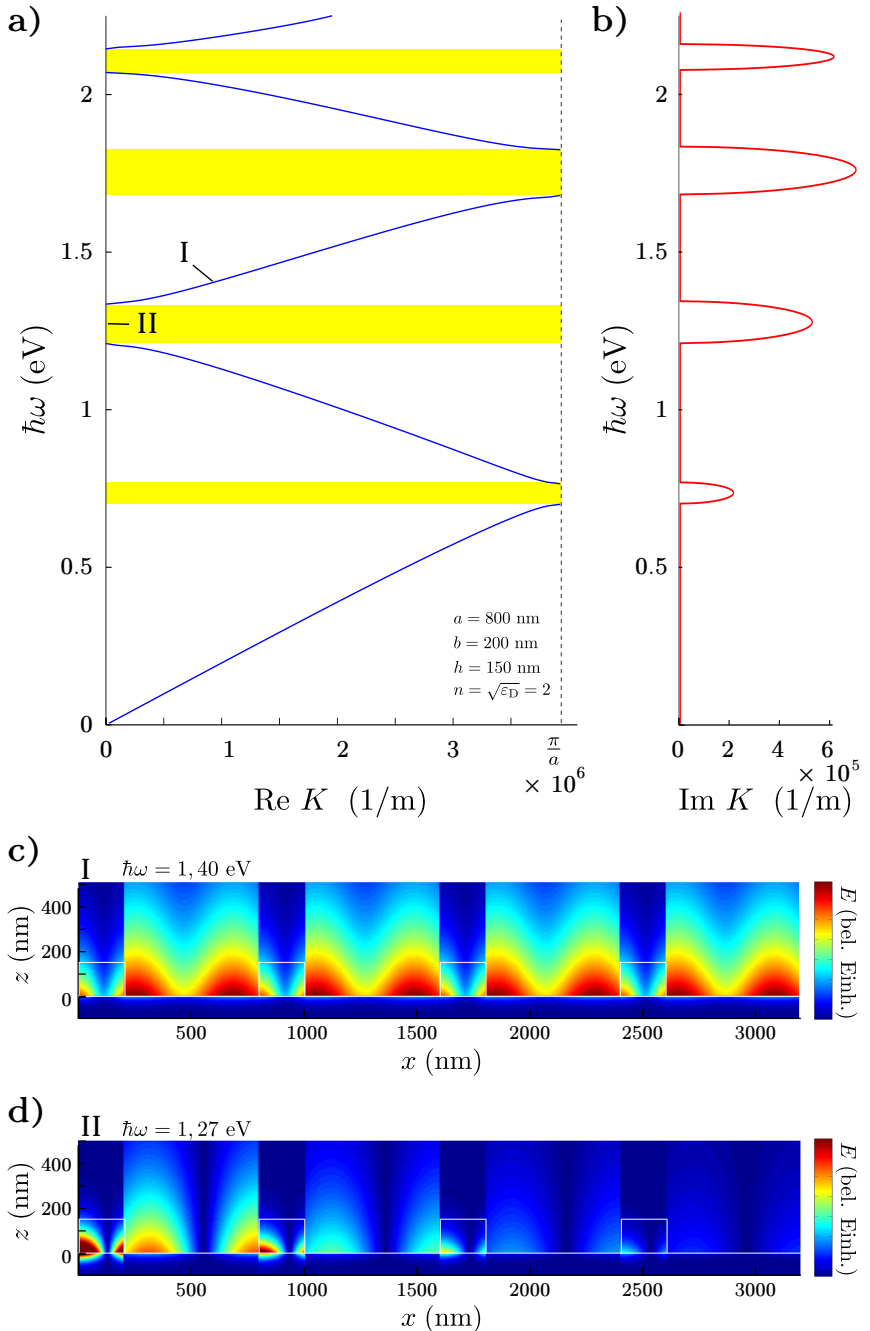


Abb. 3.4: (a) Real- und (b) Imaginärteil der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons für eine Geometrie, wie sie für die vorliegende Arbeit typisch ist (siehe z. B. Abb. 3.3), mit der Gitterkonstanten $a = 800 \text{ nm}$, der Gittersteghöhe $b = 150 \text{ nm}$, der Gitterstegbreite $b = 200 \text{ nm}$ und dem Brechungsindex des dielektrischen Gitters $n = \sqrt{\varepsilon_D} = 2$. Das Metall ist Gold. Die polaritonischen Bandlücken sind in (a) gelb markiert. Das elektrische Feld $E(\mathbf{r})$ ist für den Punkt I in (c) und den Punkt II in (d) aufgetragen. Die Propagationsrichtung ist von links nach rechts. Dass E an der Grenze zwischen L -

eine Spiegelsymmetrie besteht, ist die Darstellung des Bereichs von $K = 0$ bis $K = \pi/a$ ausreichend.

Das reduzierte Zonenschema in Abb. 3.4 (a) zeigt, dass Bereiche erlaubter Frequenzen auftreten, die Bänder, die durch Bereiche verbotener Frequenzen (gelb markierte Bereiche), die Bandlücken, getrennt sind. In Abschnitten mit $|1/2(A + D)| < 1$ ist K reell. Dies entspricht erlaubten Frequenzen und damit Blochwellen, die durch die Struktur propagieren. Die Feldverteilung eines entsprechenden Oberflächenplasmons ist in Abb. 3.4 (c) aufgetragen.

Von großem Interesse sind die Bereiche an den Symmetriepunkten $K = 0$ und $K = \pi/a$ (der Notation aus der Festkörperphysik folgend auch Γ - und X -Punkt genannt). An den Symmetriepunkten spaltet die Dispersionsrelation auf. Es gilt $|1/2(A + D)| > 1$ und K besitzt imaginäre Anteile, siehe Abb. 3.4 (b). Dieses Regime (in Abb. 3.4 (d) gelb markiert) bildet die (polaritonischen) Bandlücken. Hier sind die Blochwellen aufgrund des Imaginärteils von K evaneszent, d. h. sie propagieren nicht durch die Struktur, sondern sind auf der Längenskala $1/\text{Im } K$ exponentiell gedämpft, wie auch an der Feldverteilung in Abb. 3.4 (d) zu erkennen ist.

3.4 Bandlücken

Um den physikalischen Ursprung polaritonischer Bandlücken zu klären, ist es hilfreich, sich die elektrische Feldverteilungen der Moden knapp ober- bzw. unterhalb der Bandlücke, d. h. an den Bandkanten, anzusehen. Im Folgenden soll dies anhand der Struktur geschehen, deren Dispersionsrelation in Abb. 3.4 (a) gezeigt ist. Die Feldverteilungen der oberen und unteren Bandkante der Bandlücke, die um $\hbar\omega_0 = 0,73 \text{ eV}$ zentriert ist, sind in Abb. 3.5 (a) und (b) dargestellt. Diese Bandlücke ist die spektral niedrigste, hat eine Breite von $E_{\text{gap}} = 65 \text{ meV}$ und liegt am Rand der Brillouin-Zone. An diesem ist die (Bloch-) Wellenzahl $K = \pi/a$, d. h. die Wellenlänge der Blochmode beträgt genau das Doppelte der Gitterkonstanten, $\lambda_K = 2a$. Die Phase der Mode ist somit an die Geometrie der Struktur angepasst (*engl.: phase matching*).

An den Grenzflächen der Gitterstege tritt immer eine teilweise Reflexion der Phasenfronten der auftreffenden Wellen auf. An den Symmetriepunkten im K -Raum führen diese Reflexionen aufgrund der Phasen Anpassung der Blochmode an die periodische Struktur entweder zu konstruktiver Interferenz und damit zur Ausbildung stehender Wellen (auch Bragg-Reflexion genannt) oder aber zu destruktiver Interferenz und damit zur Auslöschung der Welle.

Einerseits müssen die stehenden Wellen als Eigenmoden die Symmetrie der Struktur widerspiegeln⁵. Andererseits ist die Propagation der Phasenfronten innerhalb des L - bzw. D -Bereichs durch die Wellenzahlen k_L und k_D festgelegt. Es existieren genau zwei Möglichkeiten, diese Anforderungen zu erfüllen, und diese werden durch die Mode der unteren und der oberen Bandkante realisiert [89,117,118]. Für die erste Bandlücke sind die Bäuche

⁵Für die vorliegende eindimensionale Periodizität handelt es sich um eine Spiegelsymmetrie bezüglich des Zentrums des D - bzw. L -Bereichs.

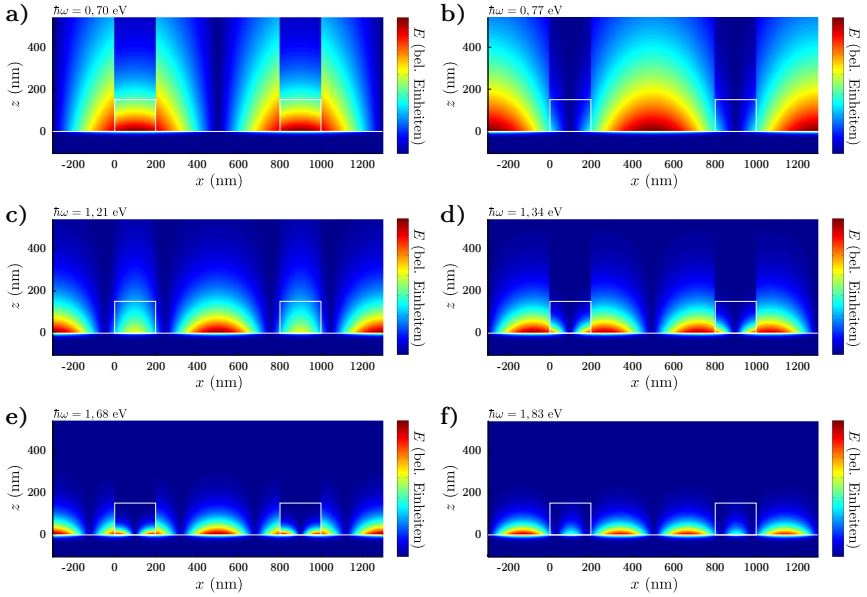


Abb. 3.5: Elektrisches Feld $E = |\mathbf{E}| = \sqrt{\mathbf{E}\mathbf{E}^*}$ an den Bandkanten für die Struktur, deren Dispersionsrelation in Abb. 3.4 (a) dargestellt ist. Die linke ((a), (c), (e)) bzw. rechte ((b), (d), (f)) Spalte zeigt das elektrische Feld an der unteren bzw. oberen Bandkante der (spektral) ersten, zweiten und dritten Bandlücke.

der elektrischen Feldverteilung der unteren Bandkante immer im D -Bereich zentriert (Abb. 3.5 (a)). Bei der oberen Bandkante sind sie im L -Bereich zentriert (Abb. 3.5 (b)).

Moden mit Frequenzen aus der Bandlücke können die verlangte Symmetrie nicht aufweisen und interferieren deshalb destruktiv. Dies hat zur Folge, dass keine Moden mit diesen Frequenzen innerhalb der Struktur existieren können. Trifft eine Welle mit einer Frequenz aus der Bandlücke von außen in x -Richtung auf die Struktur ein, wird sie vollständig an dieser reflektiert. Ihre Felder werden nur wenige Einheitszellen in die Struktur hinein ragen (Abb. 3.4 (d)).

Immer wenn die Dispersionsrelation auf einen Symmetriepunkt trifft (hier: $K = 0$ und $K = \pi/a$), findet Bragg-Reflexion statt und die Dispersionsrelation kann aufspalten und eine Bandlücke ausbilden. Für höhere Frequenzen muss für jede weitere Bandlücke eine weitere halbe Wellenlänge, d. h. ein weiterer Bauch des elektrischen Feldes, in einer Einheitszelle untergebracht werden (vgl. Abb. 3.5). Numeriert man die Bandlücken von niedrigen zu hohen Frequenzen mit p , weisen die Moden der Bandkanten auch p Bäuche je Einheitszelle auf.

Unter Berücksichtigung der Dispersionsrelation der einzelnen Bereiche innerhalb einer Einheitszelle sowie der geforderten Symmetrie tendiert eine Mode dazu, ihr elektrisches Feld in Bereichen mit hohem ε zu konzentrieren. Diese Formulierung lässt sich durch das

Variationstheorem für elektromagnetische Felder näher spezifizieren [89]. Jenes besagt, dass jede elektromagnetische (Eigen-) Mode i das Energiefunktional (auch Rayleigh-Quotient genannt)

$$U_{f,i} = \frac{\int d^3\mathbf{r} |\nabla \times \mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2}{\int d^3\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2} \quad (3.21)$$

minimiert. Gleichzeitig muss eine Mode i orthogonal zu allen spektral tiefer liegenden Moden j sein:

$$\int d^3\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_i^* \mathbf{E}_j = 0. \quad (3.22)$$

Das Energiefunktional Gl. 3.21 wird kleiner, je stärker das elektrische Feld \mathbf{E} in Bereichen mit hohem ε konzentriert ist (Maximierung des Nenners) und je weniger Oszillationen (Bäuche) \mathbf{E} aufweist (Minimierung des Zählers).

Für die untere Bandkante der ersten Bandlücke ist dieses Verhalten anhand Abb. 3.5 (a) deutlich zu erkennen. Die zugehörige obere Bandkante (Abb. 3.5 (b)) weist die gleiche Anzahl an Bäuchen des elektrischen Feldes auf, muss diese aufgrund der Orthogonalitätsrelation Gl. 3.22 jedoch anders positionieren. An Stellen, an denen die Mode der unteren Bandkante Bäuche aufweist, besitzt die Mode der oberen Bandkante Knoten und umgekehrt.

Die Moden der Bandlücken höherer Ordnung weisen ein analoges Verhalten auf. Allerdings müssen diese, um orthogonal zu allen spektral niedrigeren Moden zu sein, jeweils einen Bauch (eine halbe Wellenlänge) pro Einheitszelle mehr aufweisen, als die Moden der vorherigen Bandlücke (Abb. 3.5 (c)-(f)).

Es lässt sich zeigen, dass eine Mode i umso niederfrequenter ist, je kleiner das zugehörige Energiefunktional $U_{f,i}$ ist [89]. Daraus lässt sich ableiten, dass der spektrale Abstand zwischen unterer und der oberer Bandkante $\Delta\omega$ normiert auf die Mittenfrequenz ω_0 der Bandlücke, die relative Bandlückenweite $\Delta\omega/\omega_0$, umso größer ist, je größer der Kontrast von ε zwischen dem L - und dem D -Bereich ist. Außerdem wird die Größe des Bereichs, der von den jeweiligen ε ausgefüllt wird, eine wesentliche Rolle spielen. In einer ersten Näherung und für kleine Modulationen gilt [89]:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \propto \frac{\Delta\varepsilon}{\hat{\varepsilon}} \cdot \frac{\int_{V_D} d^3\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2}{\int_{V_{EZ}} d^3\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2} \quad (3.23)$$

($\Delta\varepsilon = \varepsilon_D - \varepsilon_L, \hat{\varepsilon} = 0,5(\varepsilon_L + \varepsilon_D)$, V_{EZ} bzw. V_D : Volumen einer Einheitszelle bzw. des D -Bereichs, \mathbf{E} ist hier die elektrische Feldverteilung der betreffenden Mode im idealisierten Leergitter). Der erste Bruch der rechten Seite von Gl. 3.23 stellt den relativen Kontrast von ε dar, zweiterer den Anteil von $\int \varepsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$ im Bereich mit hohem ε . Diese Überlegung begründet den in der vorliegenden Arbeit verfolgten Ansatz, große plasmon-polaritonische Bandlücken durch den Einsatz hochbrechender dielektrische Gitter zu erhalten.

3.5 Die Streumatrix-Methode

Die Fernfeldspektroskopie, unter die auch die in dieser Arbeit genutzte Reflexionsspektroskopie zählt, ist eine gebräuchliche Methode, um die optischen Eigenschaften polaritonischer Kristalle zu bestimmen. Die gemessenen Spektren werden mit Ergebnissen der Streumatrix-Methode verglichen, welche in diesem Abschnitt kurz erläutert werden soll.⁶ In dieser Arbeit wird eine Implementation der Streumatrix-Methode von Tikhodeev et. al verwendet, die uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde und im Folgenden kurz angerissen wird. Für eine ausführlichere Beschreibung sei an dieser Stelle auf Ref. [119,120] verwiesen.

3.5.1 Prinzip der Streumatrix-Methode

Im Folgenden wird der Übersicht halber von einer eindimensionalen Periodizität in x -Richtung ausgegangen, die räumliche Verteilung der dielektrischen Funktionen und weitere Größen sind Abb. 3.6 zu entnehmen. Die (Transmissions- und Reflexions-) Fernfeldspektroskopie der hier untersuchten Systeme stellen im Rahmen der Streumatrix-Methode ein Streuproblem dar. Eine ebene Welle mit gegebener Frequenz ω fällt auf ein lateral unendlich ausgedehntes und mit der Gitterkonstanten a periodisch moduliertes Medium endlicher Dicke h , das zwischen zwei Halbräumen eingebettet ist.

Ziel der Streumatrix-Methode ist es, eine für die Struktur charakteristische Streumatrix \mathbb{S} zu finden, so dass

$$\mathbf{B}_{\text{aus}} = \mathbb{S}\mathbf{B}_{\text{in}}, \quad (3.24)$$

wobei \mathbf{B}_{ein} und \mathbf{B}_{aus} die Amplituden der elektrischen Felder der ein- bzw. ausfallenden Beugungsordnungen repräsentieren.

Die untersuchte Struktur wird die einfallende Welle mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_{in} = (k_x, k_y, k_z)$ mit $k_{in} = \varepsilon_1 k_0$ und $k_0 = \omega/c$ aufgrund seiner periodischen Modulation mit Beugungsordnungen koppeln. Wie in Abschnitt 2.5.4.2 erläutert, entstehen die Beugungsordnungen durch die vektorielle Addition von \mathbf{k}_{in} und $m \in \mathbb{Z}_0$ Vielfachen des reziproken Gittervektors

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_x. \quad (3.25)$$

Die Wellenvektoren der Beugungsordnungen in Transmission sind

$$\mathbf{k}_m^T = \left(k_x + mG, k_y, -\sqrt{\varepsilon_{\text{sub}} k_0^2 - (k_x + mG)^2 - k_y^2} \right), \quad (3.26)$$

in Reflexion sind sie

$$\mathbf{k}_m^R = \left(k_x + mG, k_y, \sqrt{\varepsilon k_0^2 - (k_x + mG)^2 - k_y^2} \right). \quad (3.27)$$

Nur Beugungsordnungen, die die Bragg-Bedingung erfüllen, propagieren in das Fernfeld (siehe Abschnitt 2.5.4.2). Alle höheren Beugungsordnungen sind an die periodische

⁶Die Streumatrix-Methode ist in der Literatur auch als rigoros gekoppelte Wellen-Ansatz (*engl.: rigorous coupled wave approach*), kurz: RCWA, oder als Fourier-Modal-Theorie bekannt.

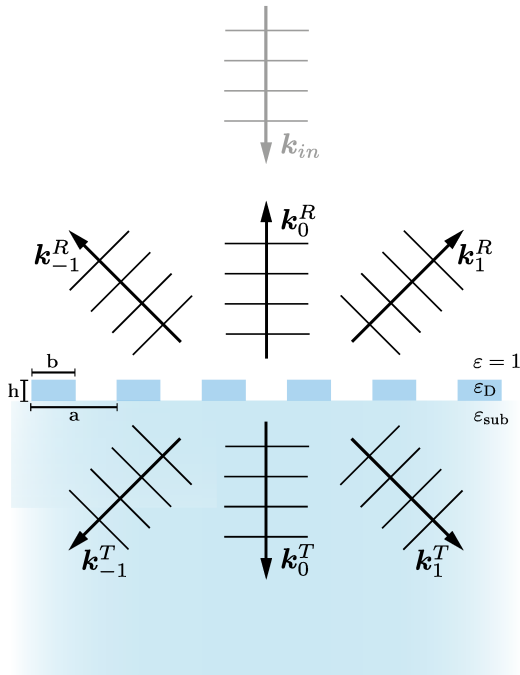


Abb. 3.6: Die Streumatrix-Methode ermöglicht die Berechnung von Fernfeldeigenschaften wie Transmission und Reflexion. Wesentlich ist die Zerlegung der elektromagnetischen Felder in eine Reihe ebener Wellen, natürlicherweise sind dies die Beugungsordnungen des Gitters. Neben den in das Fernfeld propagierenden Beugungsordnungen werden auch höhere Beugungsordnungen (in der Skizze nicht enthalten) berücksichtigt.

Struktur gebunden und ragen evaneszent in die umgebenen Halbräume hinein, können allerdings Moden in der Struktur anregen, die ohne die periodische Modulation nicht zugänglich wären. Daher müssen die evaneszenten Beugungsordnungen für eine korrekte Behandlung berücksichtigt werden. Die Amplituden aller gestreuten Wellen lassen sich durch m numerieren und in dem Vektor \mathbf{B}_{aus} zusammenfassen. Der entsprechende Vektor \mathbf{B}_{in} für die einfallende Welle besitzt nur einen Eintrag ungleich null. Für $m \rightarrow \infty$, d. h. unter Berücksichtigung unendlich vieler Beugungsordnungen, löst die Streumatrix-Methode die Maxwell-Gleichungen exakt. Für die numerische Berechnung jedoch kann nur eine endliche Anzahl an reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{G}_m = m \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_x \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm m_{\text{max}} \quad (3.28)$$

berücksichtigt werden.

Die Maxwellgleichungen [15]

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (3.29)$$

und

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (3.30)$$

führen unter der Annahme einer harmonischen Zeitabhängigkeit $\propto e^{i\omega t}$ der Felder zu der zu lösenden Gleichung [119]

$$\Delta \mathbf{E} + \nabla(\nabla \mathbf{E}) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D}. \quad (3.31)$$

Im Rahmen der Streumatrix-Methode wird die untersuchte Struktur in Schichten parallel zur xy -Ebene eingeteilt. Die Struktur in Abb. 3.6 beispielsweise ließe sich in drei Schichten einteilen, den oberen und den unteren Halbraum sowie die periodisch modulierte Schicht. Zunächst wird für jede einzelne Schicht Gl. 3.31 separat gelöst. Das \mathbf{E} -Feld wird hierbei als eine Summe ebener Wellen angesetzt. Hierfür stellen im Fall periodischer Strukturen die (propagierenden und evaneszenten) Beugungsordnungen eine natürliche Wahl dar:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} \mathbf{E}_{\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} \quad (3.32)$$

Auch die elektrische Flussdichte wird im weiteren als Fourierzerlegung dargestellt:

$$\mathbf{D}_{\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \mathbf{E}_{\mathbf{G}'} \quad (3.33)$$

mit

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{V_{\text{EZ}}} \int_{\text{EZ}} \varepsilon(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} dV, \quad (3.34)$$

wobei V_{EZ} das Volumen einer Einheitszelle ist. Ebenso fließt $\varepsilon(\mathbf{r})$ einer jeden Schicht als Fourierreihe in die Berechnung ein:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.35)$$

Im nächsten Schritt werden die gefundenen Lösungen von Gl. 3.31 der einzelnen Schichten iterativ aneinander angepasst, so dass die geeigneten Kontinuitätsgleichungen erfüllt werden. Dies stellt sicher, dass die Gesamtlösung konsistent ist. Ist dies geschehen, lässt sich die vollständige Streumatrix \mathbb{S} der Struktur aufstellen. Für eine gegebene einfallende Welle lassen sich nun mit Gl. 3.24 die Amplituden der Beugungsordnungen, die die spekularen Transmissions- und Reflexionskoeffizienten mit einschließen, berechnen. Ebenso können die elektromagnetischen Felder innerhalb der Struktur dargestellt werden. Dies erweist sich als sehr nützlich, um die Moden, die zu den speziellen optischen spektralen Eigenschaften führen, zu untersuchen.

3.5.2 Konvergenz des Verfahrens

Eingangswerte in die Implementation nach Tikhodeev *et al.* sind die Parameter der Geometrie, die Frequenz und Einfallswinkel der einfallenden Welle sowie die (frequenzabhängigen) dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien. Ein weiterer wichtiger Eingangswert ist die Anzahl der zu berücksichtigenden Beugungsordnungen $N_G = 2m_{\text{max}} + 1$.

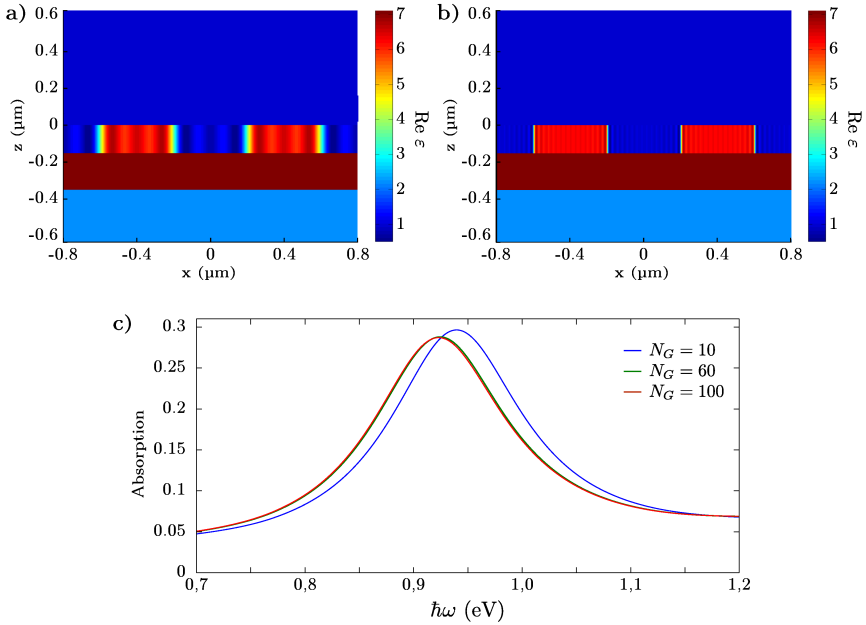


Abb. 3.7: Je höher die Anzahl der berücksichtigten Beugungsordnungen N_G , desto genauer lässt sich die periodische Struktur abbilden. (a) und (b) zeigen beispielhaft die Verteilung von $\text{Re } \varepsilon$ (Gitterkonstante $a = 800$ nm, Gittersteghöhe $h = 150$ nm, Gitterstegbreite $b = 400$ nm, durchgehender Goldfilm der Dicke $d = 200$ nm, oberer bzw. unterer angrenzender Halbraum: Luft bzw. Glas). In (a) ist $N_G = 10$, in (b) ist $N_G = 60$. (c) zeigt die Absorption der in (a) bzw. (b) gezeigten Struktur für $N_G = 10$ (blau), $N_G = 60$ (grün) und $N_G = 100$ (rot).

Je höher N_G gewählt wird, desto genauer ist die Berechnung. Jedoch skaliert die Rechenzeit mit N_G^3 , so dass ein Wert für N_G gefunden werden muss, der einen kleinen Fehler des Ergebnisses bei annehmbarer Rechenzeit ermöglicht.

Einen ersten Anhaltspunkt über die Genauigkeit liefert die Darstellung der Fourierzerlegten räumlichen Verteilung von $\varepsilon(\mathbf{r})$ (Gl. 3.7) im Realraum. Abb. 3.7 (a) und (b) zeigen $\varepsilon(\mathbf{r})$ einer Struktur, die für die vorliegende Arbeit typisch ist. Für $N_G = 10$ wird der periodische Teil der Struktur (das dielektrische Gitter), der abrupte Übergänge zwischen dem Gittermaterial mit ε_D und Luft/Vakuum mit $\varepsilon = 1$ beinhaltet, nur mäßig abgebildet (Abb. 3.7(a)). Mit steigendem N_G wird diese Approximation besser. Wichtig ist, dass die Kanten der Struktur hinreichend scharf erscheinen (vgl. Abb. 3.7(b)). Da periodische metallische Strukturen meist einen größeren Sprung von $\varepsilon(\mathbf{r})$ zwischen den sich abwechselnden Bereichen aufweisen als rein dielektrische periodische Strukturen, konvergieren erstere in der Regel langsamer als letztere, d. h. N_G muss für metallische periodische Strukturen höher gewählt werden.

Die Genauigkeit in Abhängigkeit von N_G pflanzt sich bis in die elektromagnetischen Felder als Lösungen des Streumatrix-Problems und damit bis zu den berechneten

Fernfeldspektren fort. Für die Berechnungen der Fernfeldeigenschaften wird im Rahmen dieser Arbeit $N_G = 60$ gesetzt. Ein Vergleich von Spektren für verschiedene N_G und ansonsten identischen Parametern zeigt, dass die Abweichungen für größere N_G unter 1% liegen (siehe Abb. 3.7 (c)).

3.6 Experimentelle Methoden

3.6.1 Probenpräparation

Das zentrale Verfahren für die Herstellung der polaritonischen Kristalle ist in dieser Arbeit die Elektronenstrahlolithographie [121]. Die Elektronenstrahlolithographie ist heutzutage ein Standardverfahren zur Herstellung von Nanostrukturen. Im Vergleich zu anderen Methoden, beispielsweise der optischen Lithographie, weist sie eine hohe Flexibilität bezüglich der herzustellenden Strukturen, gepaart mit einer sehr hohen Auflösung, auf. In der Grundlagenforschung findet sie breite Verwendung, um Modellsysteme mit Strukturgrößen im Nanometerbereich herzustellen. Jedoch ist die Elektronenstrahlolithographie auf relativ kleine Bereiche ($< 0.25 \text{ mm}^2$) beschränkt und damit nicht großflächig einsetzbar. Auch ist sie als sequentielle Methode im Vergleich zu parallelen Methoden wie der optischen Lithographie vergleichsweise langsam. Aufgrund dieser nachteiligen Eigenschaften findet sie in der industriellen Fertigung kaum Anwendung.

Fabrikationsschritte

Eine Übersicht über die Fabrikationsschritte zur Herstellung der Probensysteme ist in Abb. 3.8 (I)-(IX) gezeigt. Als Substrate werden polierte Silizium-Wafer-Stücke verwendet. Diese besitzen eine glatte Oberfläche, was sich vorteilhaft auf die Oberfläche der im weiteren Schritt deponierten Goldschicht auswirkt. Da die Goldschicht optisch dick ($d > 150 \text{ nm}$) ist, haben die optischen Eigenschaften des Wafers keinen Einfluss auf die Messergebnisse. Aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit lassen sich Silizium-Wafer ohne weiteres für die Elektronenstrahlolithographie verwenden.

(I) Nach einer Reinigungsprozedur (Ultraschallbad in Aceton, Propanol und Reinstwasser, jeweils für 10 min und anschließendes Trockenblasen mit hochreinem Stickstoff) wird mittels (II) Elektronenstrahlverdampfen ein Goldfilm der Dicke $d = 150 \text{ nm}$ aufgebracht. Optional kann vorher noch eine wenige nm dünne Haftschrift aus Chrom aufgebracht werden. Es ist bekannt, dass Gold ohne eine solche Haftschrift schlecht auf Silizium haftet. Da die Probe in den weiteren Schritten jedoch keinen hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt ist, wird eine zusätzliche Haftschrift nicht zwingend benötigt.

(III) Im nächsten Schritt wird der Elektronenstrahllack aufgebracht. Dieser besteht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und wird mittels Rotationsbeschichtung (*engl. spin coating*) auf die Probe aufgeschleudert. Es wird ein positiver 950k-Lack der Firma *Allresist* verwendet, d. h. die PMMA-Molekülketten des Lacks haben eine durchschnittliche Masse von 950.000 atomaren Masseneinheiten. Die Dicke der PMMA-Schicht lässt sich durch die Dauer der Rotation und die Rotationsgeschwindigkeit einstellen. Hier wird nach einer 5-

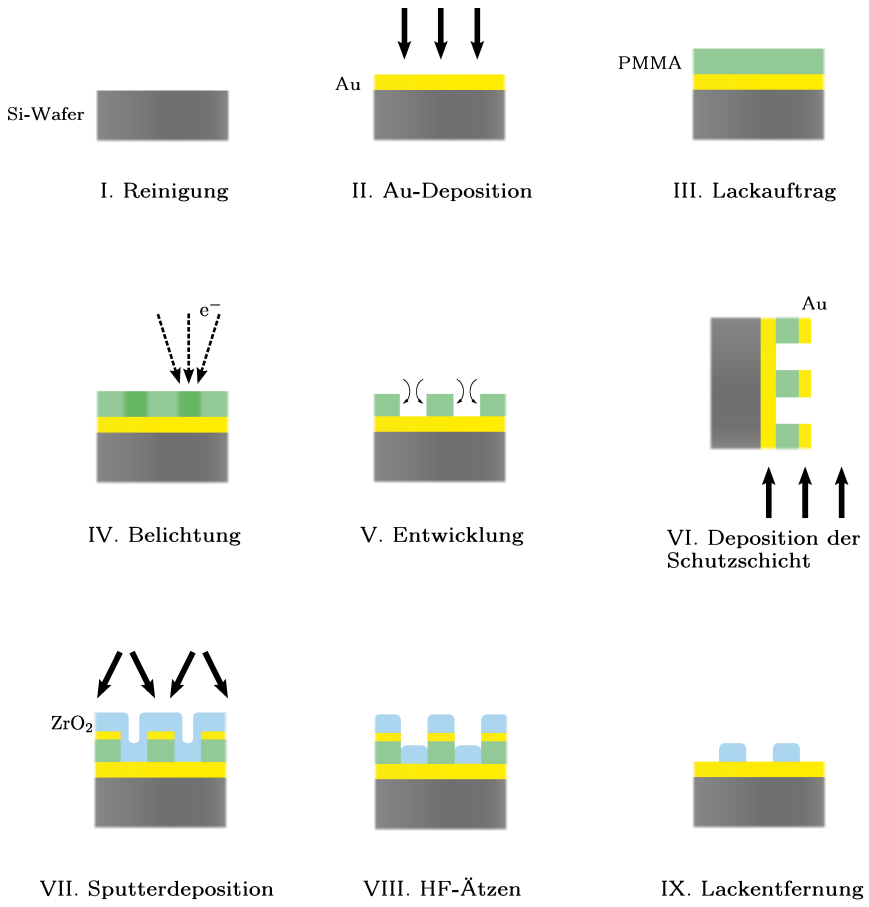


Abb. 3.8: Übersicht über die Fabrikationschritte zur Herstellung der Probensysteme. Weitere Erläuterungen sind im Text zu finden.

sekündigen Vorbeschleunigung von 500 U/min für 30 s eine Rotationsgeschwindigkeit von 5000 U/min aufrecht erhalten. Die resultierende Schicht ist 250 nm dick. Im Anschluss wird die Probe für 2 min auf einer 175°C heißen Platte ausgehärtet.

(IV) Im Folgenden wird die Elektronenstrahlolithographie angewandt. Hierfür wird die Probe in einem Rasterelektronenmikroskop einem Elektronenstrahl ausgesetzt. In Analogie zur optischen Lithographie wird dieser Schritt auch Belichtung genannt. Vor der Belichtung muss die Geometrie der zu belichtenden Bereiche einem Computerprogramm übergeben werden. Bei Ausführung des Programms werden die entsprechenden Bereiche mit dem Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops computergesteuert abgefahren.

(V) Die Molekülketten der PMMA-Schicht werden durch den Energieeintrag der auftreffenden Elektronen (hier: $E_{\text{kin}} = 30 \text{ kV}$) verkürzt. Bereiche, die dem Elektronenstrahl ausgesetzt waren, besitzen in einem speziellen Lösungsmittel, dem Entwickler, eine sehr viel höhere Löslichkeit als unbelichtete Bereiche. Im Entwicklungsschritt (hier: 60 s in einem Entwickler auf Propanolbasis der Firma *Allresist*) werden die belichteten Bereiche herausgelöst. Auf diese Weise erhält man eine Maske für die folgende Materialdeposition.

Das Material, das durch die Maske auf die Probe aufgebracht wird, bildet nach Abschluss aller Fabrikationsschritte das dielektrische Gitter. Als dielektrisches Material werden die Übergangsmetalloxide TiO_2 und ZrO_2 gewählt, da sie einen hohen Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes und der geringen Depositionsrate eignet sich das Elektronenstrahlverdampfen nicht, um Schichten aus diesen Materialien auf die Probensysteme aufzubringen. Die Proben erhitzen sich während des Depositionsvorgangs so stark, dass die PMMA-Schicht beschädigt wird. Infolgedessen wurde das Verfahren der Kathodenzerstäubung, auch Sputterdeposition⁷ genannt, angewandt. Bei dieser steigt die Temperatur der Probe ebenfalls an, jedoch nur um wenige 10 K. Wie sich gezeigt hat, übersteht die PMMA-Schicht diesen Temperaturanstieg problemlos. Die Sputterdeposition ist ein mächtiges Verfahren zur Herstellung dünner Schichten [122]. Neben dem Vorteil, großflächig homogene dünne Schichten zu produzieren, bietet sie auch die Möglichkeit, Eigenschaften, wie beispielsweise die Stöchiometrie und die Oberflächenrauigkeit der Schichten, zu kontrollieren.

Beim hier verwendeten Gleichstrom-Sputterdepositionsverfahren werden in einer Vakuumkammer Argonionen durch ein elektrisches Feld auf einen Block des zu zerstäubende Materials (das Target) beschleunigt. Mit ihrer kinetischen Energie schlagen die Argonionen Atome bzw. Moleküle aus dem Target heraus, die daraufhin in die Gasphase treten, u. a. auf der Probe kondensieren und dort eine dünne Schicht ausbilden. Die Sputterdeposition geschieht im Gegensatz zur Deposition durch Verdampfen nicht im Vakuum, sondern in einer Atmosphäre aus Argon. Die Targetteilchen weisen damit eine vergleichsweise geringe freie Weglänge auf, infolgedessen sie nicht geradlinig, sondern in einem statistischen Diffusionsprozess auf das Probensubstrat gelangen.

⁷ aus dem engl.: *to sputter* - zerstäuben

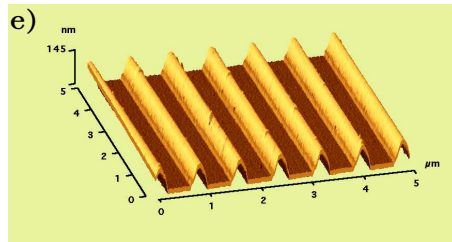
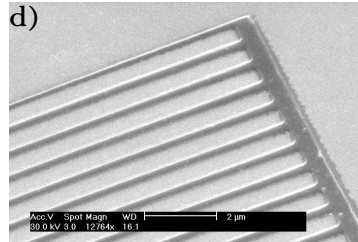
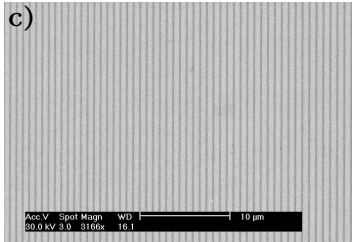
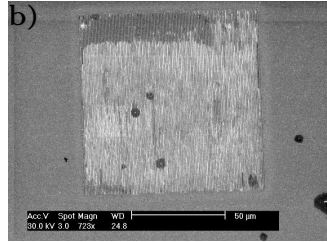
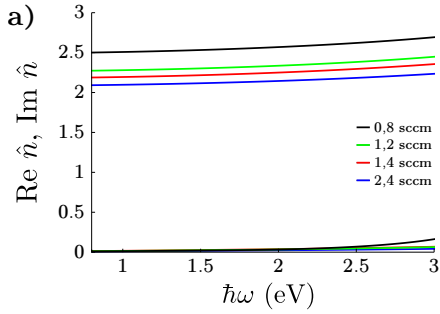


Abb. 3.9: (a) Real- und Imaginärteil des Brechungsindex' des gesputterten ZrO_2 bei unterschiedlichen Sauerstoffflüssen. Die Kurven bei Werten größer 2 sind der Realteil, bei den Kurven nahe 0 handelt es sich um den Imaginärteil. Die Angabe des Sauerstoffflusses in die Sputterkammer erfolgt in der Einheit Standard-Kubikzentimeter pro Minute (sccm). (b)-(d) Beispielhafte Rasterelektronen- und (e) Rasterkraftmikroskopiemessungen zur Fabrikation plasmon-polaritonischer Kristalle. (b) Ohne Goldschutzschicht wird die PMMA-Schicht während der Sputterdeposition unbrauchbar. (c)-(e) Mithilfe der Goldschutzschicht vor und Flussäurebehandlung nach der Sputterdeposition lassen sich mittels Elektronenstrahlithographie die gewünschten Nanostrukturen herstellen.

Da das Targetmaterial elektrisch leitfähig sein muss, wird ein metallisches Titan- bzw. Zirkoniumtarget verwendet. Es wird zusätzlich Sauerstoff in die Kammer eingelassen, welcher mit dem Metall reagiert, so dass die entsprechenden Oxide auf der Probe aufwachsen. Durch sorgfältiges Einstellen des Sauerstoffflusses kann die Stöchiometrie und damit der Brechungsindex der resultierenden Schicht in einem gewissen Rahmen variiert werden.⁸ Wird zusätzlich noch Stickstoff in die Atmosphäre hinzugegeben, wird dieser Effekt interessanterweise noch verstärkt [123,124]. Abb. 3.9 (a) zeigt den Brechungsindex dünner ZrO_2 -Filme, die bei unterschiedlichen Sauerstoff-Gasflüssen deponiert wurden. Es ist zu erkennen, dass der Brechungsindex umso größer ist, je geringer der Sauerstoffanteil in der Atmosphäre ist. Damit geht ein Anstieg der Absorption (Imaginärteil des Brechungsindex \tilde{n}) im Spektralbereich ab einer Photonenenergie von ca. $\hbar\omega = 2,4 \text{ eV}$ einher. Diese zusätzliche Absorption stört jedoch nicht bei der Vermessung der optischen Eigenschaften der plasmon-polaritonischen Kristalle, da aufgrund der ab ca. $\hbar\omega = 1,8 \text{ eV}$ einsetzenden Absorption von Gold in diesem Spektralbereich ohnehin nur sehr stark gedämpfte Oberflächenplasmonen angeregt werden können.

Die reaktive Sputterdeposition lässt sich nicht ohne weitere Maßnahmen mit dem Verfahren der Elektronenstrahlithographie kombinieren. Ein Teil der Sauerstoffmoleküle innerhalb der Kammeratmosphäre wird durch Stöße mit den Argonionen ionisiert. Wie diese erfahren die Sauerstoffionen ebenfalls eine Beschleunigung im elektrischen Feld. Jedoch werden die Sauerstoffionen aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung in die entgegengesetzte Richtung, d. h. zum Probensubstrat hin, beschleunigt. Dort reagieren sie heftig mit den PMMA-Molekülen, was weitere Verarbeitungsschritte unmöglich macht. (VI) Um diesen Umstand zu beheben, wird vor der Sputterdeposition ein dünner Goldfilm auf die PMMA-Schicht gedampft. Dieser dient als Schutz vor den einfallenden Sauerstoffionen. Da kein Gold in die Bereiche deponiert werden darf, die die lithographische Struktur definieren, wird die Probe senkrecht zur üblichen Ausrichtung in der Aufdampfkammer befestigt. Bei der Deposition durch Verdampfen verlässt das Material in guter Näherung geradlinig und unter einem kleinen Öffnungswinkel den Tiegel, in dem es erhitzt wurde. Auf diese Weise gelangt kein Gold in die freien Flächen, während sich auf dem PMMA eine dünne Goldschicht niederschlägt. Messungen haben ergeben, dass die Schutzschicht ca. 10 nm dick ist, wenn die Dicke des Goldfilms auf einer konventionell aufgehängten Probe 100 nm erreicht.

(VII) Nach Aufbringen der Schutzschicht wird eine Schicht der Dicke 150 nm aus TiO_2 bzw. ZrO_2 auf die Probe gesputtert. Da die Materialdeposition nicht geradlinig und senkrecht zur Probenoberfläche, sondern isotrop erfolgt, bildet sich eine durchgehende Schicht auf die Probe. Jedoch ist nur der Teil erwünscht, der auf der unteren (dicken) Goldschicht aufliegt. Um im letzten Fabrikationsschritt alle ungewollten Schichten entfernen zu können, muss die Verbindung der TiO_2 - bzw. ZrO_2 -Schicht zwischen dem Anteil, der auf der durchgehenden Goldschicht und dem Anteil, der auf der Schutzschicht liegt, getrennt werden. (VIII) Dies geschieht durch nass-chemisches Ätzen der Probe in 2%iger Flußsäure. Gold und PMMA reagieren nicht mit der Flußsäure, TiO_2 bzw. ZrO_2 jedoch werden mit einer Ätzrate von ca. 1-2 nm/s aufgelöst. Da die Verbindungsstelle dünner ist als der Anteil, der später das dielektrische Gitter bildet, lässt sich für eine

⁸Dies bedeutet, dass das Material der gewonnenen Schichten genau genommen als TiO_x und ZrO_x (mit $x \in [1,8 \ 2,2]$) bezeichnet werden müsste.

geeignete Ätzdauer (hier: 30 s) erstere aufgelösen, während von letzterer ausreichend viel stehenbleibt .

(IX) Im letzten Fabrikationsschritt wird die Probe in Aceton gelegt (engl: *lift-off*). Dieses löst die PMMA-Schicht auf und entfernt damit alle überflüssigen Strukturen auf dieser. In manchen Fällen muss für eine restlose Entfernung das Aceton auf 50°C erhitzt werden. Nun liegt die gewünschte Struktur vor: Ein durchgehender, optisch dicker Goldfilm, bedeckt mit einem hochbrechenden, dielektrischen Gitter. Abb. 3.9 (c)-(e) zeigen exemplarisch Rasterelektronen- und Rasterkraftmikrographen von Strukturen, die nach der beschriebenen Prozedur hergestellt wurden.

Es zeigte sich, dass sowohl sehr niedrige als auch sehr hohe Bedeckungsgrade b/a (Gitterkonstante a , Gitterstegbreite b) nicht herstellbar sind. Im ersteren Fall ($b/a \lesssim 0,15$) blieben die Gitterstege nicht auf der Goldoberfläche stehen, im letzteren Fall ($b/a \gtrsim 0,85$) konnte der PMMA-Lack zwischen den Gitterstegen inklusive Schutzschicht nicht entfernt werden.

Obwohl die Sputterdeposition eine feine Einstellung der Schichtdicke einer homogenen dünnen Schicht zulässt, trifft dies nicht auf die Steghöhe der gesputterten Gitter zu. Eine Ursache ist in den Abschattungseffekten der PMMA-Maske zu finden. Aufgrund der isotropen Materialdeposition beim Sputterverfahren ist die resultierende Schichtdicke innerhalb der strukturierten Bereiche abhängig von der Geometrie der Maske. Zusätzliche Unsicherheiten kommen durch das nass-chemische Ätzen mit Flußsäure hinzu. Trotz nominell identischen Parametern zeigten sich je nach Probenreihe unterschiedliche Ätzraten. Aufgrund dieser Einflüsse variierte die reale Gittersteghöhe h zwischen 80 und 140 nm (Sollwert: 150 nm).

3.6.2 Winkelaufgelöste Reflexionsspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentell die Fernfeldeigenschaften des Probensystems vermessen. Es können keine Transmissionsmessungen vorgenommen werden, da das Probensystem einen optischen dicken Goldfilm beinhaltet. Stattdessen wird die 0. Beugungsordnung in Reflexion, d. h. die spekulare Reflexion, aufgenommen. Die Reflexionsspektren werden stark durch die Anregung von Oberflächenplasmonen beeinflusst. Durch Variation des Einfallswinkels wird auch $k_{||}$ (die Projektion des Wellenvektors des einfallenden Lichts in die Gitterebene, siehe auch Abschnitt 2.5.4.2) verändert. Die winkelaufgelöste Reflexionsspektroskopie ermöglicht damit, die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons zu bestimmen.

3.6.2.1 Messaufbau

Der Aufbau ermöglicht die Messung der Reflexion unter verschiedenen Einfallswinkeln. Eine schematische Darstellung des Aufbaus findet sich in Abb. 3.10.

Als (Weiß-)Lichtquelle dient eine 100 W-Halogenlampe der Firma *Müller-Elektronik*. *Optik* (Modell *LHX 100*). Ihr Licht wird kollimiert und durch nachfolgende Fokussierung auf den Kern (Durchmesser 200 μm) einer Lichtleitfaser in diese eingekoppelt. Vor dem

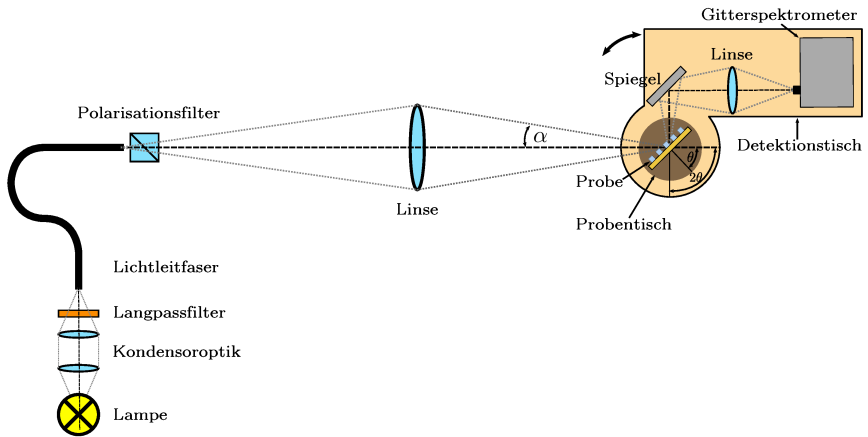


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Aufbaus für die winkelaufgelöste Reflexionsspektroskopie.

Fasereingang ist ein Langpassfilter ($\lambda_{\text{Trans}} < 530 \text{ nm}$) angebracht. Die Einschränkung des verwendeten Spektralbereichs durch diesen verhindert die Überlappung verschiedener Beugungsordnungen innerhalb des verwendeten Gitterspektrometers und so eine Verfälschung der Messergebnisse. Nach dem Austritt aus dem Faserende durchläuft das Licht einen Glan-Thompson-Polarisationsfilter. Dieser stellt sicher, dass das Licht p-polarisiert auf die Probe einfällt (hier: parallel zur Tischebene).

Über eine Linse wird das Licht auf die Probe fokussiert. Die laterale Ausdehnung des Fokus' (die Bildgröße B) sollte nicht größer als der strukturierte Bereich der Probe ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) sein. Der Faserausgang besitzt einen Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ (die Gegenstandsgröße G), die Abbildung muss dementsprechend verkleinernd sein. Für die winkelaufgelöste Reflexionsspektroskopie sollte das Licht außerdem möglichst parallel auf die Probe treffen, um einen kleinen Fehler bezüglich des Einfallswinkels θ zu erhalten. Ein bildseitig kleiner Öffnungswinkel α lässt sich mit einer großen Bildweite b bei kleinem (Linsen-) Aperturdurchmesser D realisieren. Bei der Linsenauswahl für die beiden Anforderungen geringe Bildgröße B und kleiner Öffnungswinkel α ist zusätzlich die nutzbare Länge $L = 2,3 \text{ m}$ des optischen Tisches zu beachten. Mithilfe der aus der geometrischen Optik bekannten Beziehungen [18]

$$\frac{1}{g} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}, \quad \text{und} \quad \frac{B}{G} = \frac{b}{g} \quad (3.36)$$

(Gegenstandsweite g) sowie der Bedingung $g + b \leq L$ wurde eine achromatische Linse mit einer Brennweite von $f = 0,5 \text{ m}$ ausgewählt. Mit $b = 0,75 \text{ m}$, und $g = 1,5 \text{ m}$ erhält man einen Lichtfleck der Größe $B = 100 \mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche. Mit einem (effektiven) Aperturdurchmesser von $D = 20 \text{ mm}$ beträgt der Öffnungswinkel $\alpha = 2 \arctan(D/2b) = 1,5^\circ$. Eine Linsenhalterung ermöglicht eine laterale Verschiebung der Linse senkrecht zur optischen Achse.

Die Probe wird senkrecht zur Tischebene in die Halterung des Probenstisches eingebaut. Der Probenstisch besteht aus einer Kombination aus einem Goniometerpaar und einem xyz -Lineartisch (in Abb. 3.10 nicht gezeigt), die wiederum auf einem motorisierten, computergesteuerten Rotationstisch befestigt sind. Die Goniometer und der xyz -Lineartisch ermöglichen die Ausrichtung der Probe sowohl bezüglich der optischen Achse als auch bezüglich der Drehachse des Rotationstisches.

Die Detektionseinheit fängt das von der Probe reflektierte Licht ein und ist auf einem weiteren Rotationstisch angebracht, der baugleich zum ersten ist. Dieser zweite Tisch ist so angebracht, dass die Drehachsen beider Tische übereinstimmen. Die Detektionseinheit besteht aus einem Silberspiegel, der das reflektierte Licht auf eine Linse lenkt. Die Linse fokussiert das Licht auf den Eingang eines kleinen Gitterspektrometers (*USB 2000* der Firma *Ocean Optics*), welches über einen Computer auslesbar ist.

Mit einer Rotation des Probenstisches um den Winkel θ verändert sich der Einfallswinkel des Lichts auf die Probe um $\Delta\theta$. Da für die spekulare Reflexion der Ausfallswinkel immer gleich dem Einfallswinkel ist, muss der Detektionstisch dann um den Winkel 2θ rotiert werden. Ein Aufbau wie der vorliegende wird deshalb auch θ - 2θ -Aufbau genannt.

3.6.2.2 Kalibration des Aufbaus und Messprozedur

Die Kalibration des Aufbaus stellt einen wichtigen Schritt dar, um korrekte Messergebnisse zu erhalten. Neben der Winkelkalibration beider Rotationstische muss insbesondere sichergestellt sein, dass sich der Lichtfokus zusammen mit der untersuchten Struktur sowohl auf der optischen Achse des einfallenden Strahls als auch auf der Drehachse des Probenstisches befinden.

Zu Beginn wird eine Kalibrationsprobe in die Probenhalterung eingebaut und das Licht auf diese fokussiert. Die Kalibrationsprobe sollte stark diffus streuen, um den Lichtfleck gut erkennen zu können, und muss dieselbe Dicke wie die zu vermessende Probe aufweisen. Da es sich bei den Proben substraten um Silizium-Wafer handelt, bietet es sich an, ebenfalls einen solchen zu verwenden und derart einzubauen, dass seine unpolierten Rückseite dem Lichtstrahl zugewandt ist. Die meiste Zeit während der Kalibration muss der auf die Probe fokussierte Lichtfleck beobachtet werden. Zur Beobachtung ist ein einfaches mobiles Mikroskop mit 25-facher Vergrößerung behilflich.

Im nächsten Schritt muss die Probenoberfläche senkrecht zur optischen Achse ausgerichtet werden. Hierzu wird die Kalibrationsprobe umgedreht, so dass seine polierte und damit spiegelnde Oberfläche vom Licht getroffen wird. Nun wird der einfallende Lichtstrahl mit dem reflektierten zur Deckung gebracht. Eine vertikale Abweichung lässt sich durch den Neigungswinkel korrigieren, welcher mittels den Goniometern des Probenstisches einzustellen ist. Eine horizontale Abweichung lässt sich durch Rotation des Probenstisches korrigieren. In diesem Schritt wird gleichzeitig der Winkel des Probenstisches kalibriert; die gefundene Einstellung stellt $\theta = 0^\circ$ dar.

Durch den folgenden Schritt wird sicher gestellt, dass sowohl die optische Achse als auch die Probenoberfläche mit der (hier ortsfesten) Drehachse des Probenstisches

übereinstimmen. Die Kalibrationsprobe wird wieder umgedreht, d. h. mit ihrer streuenden Oberfläche dem einfallenden Licht zugewandt eingebaut. Die Grundidee in diesem Schritt ist die Folgende: Trifft die optische Achse die Drehachse und liegt letztere in der Probenoberfläche, so wird die Position des Lichtflecks auf der Probenoberfläche konstant sein bei Rotation des Probenstisches. Umgekehrt wird der Lichtfleck auf der Probenoberfläche bei einer Rotation des Tisches wandern, solange diese beiden Anforderungen nicht erfüllt sind.

Ein Versatz der optischen Achse gegenüber der Drehachse lässt sich durch laterale Verschiebung der abbildenden Linse korrigieren. Abweichungen der Probenoberfläche von der Drehachse werden durch Verschieben der Probenoberfläche (in Richtung der Oberflächennormalen) mithilfe des xyz -Verschiebetisches korrigiert. Der Probenstisch wird um ständig wechselnde Winkel rotiert, so dass der Winkel θ ständig zwischen den Winkeln $\theta = -35^\circ$ bis $+35^\circ$ variiert. Solange die Kalibration nicht abgeschlossen ist, wird der Lichtfleck auf der Probenoberfläche wandern. Mithilfe geometrischer Betrachtungen lassen sich aus der Beobachtung des Lichtflecks Informationen über die Art des Versatzes gewinnen. Die Abweichungen werden iterativ korrigiert, bis die Position des Lichtfleck auf der Probenoberfläche konstant bleibt.

Abschließend ist der Winkel des Detektionstisches relativ zur optischen Achse zu kalibrieren. Unter Verwendung der spiegelnden Seite der Kalibrationsprobe wird unter einem bestimmten Einfallswinkel θ der Detektionstisch soweit rotiert, bis das reflektierte Licht durch das Spektrometer erfasst wird. Dieser Winkel ist mit dem Detektorwinkel 2θ zu identifizieren. Die optischen Komponenten auf dem Detektionstisch (Spiegel und Linse) werden so eingestellt, dass das Signal im Spektrometer maximal ist.

Nach Abschluss der Kalibration kann die Vermessung einer Struktur beginnen. Nach Einbau der Probe läuft die Messung automatisiert ab. Beginnend bei kleinen Winkeln θ wird ein Reflexionsspektrum aufgenommen. Hiernach wird der Probenstisch um den Winkel $\Delta\theta = 0,2^\circ$, der Detektionstisch um $2\Delta\theta = 0,4^\circ$ weiter rotiert und eine erneute Messung wird durchgeführt.

Der kleinstmögliche Einfallswinkel θ_{\min} , für den ein Reflexionsspektrum aufgenommen werden kann ist $\theta_{\min} \approx 2,5^\circ$. Für kleinere Winkel decken Teile des Detektionsarms den einfallenden Strahl ab. Der größtmögliche Winkel θ_{\max} beträgt $\theta_{\max} = 70^\circ$. Für größere Winkel wird die beleuchtete Fläche auf der Probenoberfläche aufgrund des schrägen Einfalls zu groß und damit der Anteil des Reflexionssignals der zu vermessenden Struktur am insgesamt aufgenommenen Signal zu klein.

3.7 Bandstrukturen metallodielektrischer Nanogitter

In diesem Abschnitt werden exemplarisch experimentell bestimmte Bandstrukturen dreier Probensysteme vorgestellt. Diese werden durch Vergleichsrechnungen ergänzt, die mittels der Streumatrix-Methode durchgeführt wurden.

3.7.1 Beispiel 1: Niedriger Bedeckungsgrad

Abb. 3.11 zeigt experimentell ermittelte sowie berechnete Spektren eines metallodielektrischen Nanogitters. Der Metallfilm besteht aus Gold, das dielektrische Gitter aus TiO_2 . Die Gitterkonstante wurde während der Elektronenstrahlolithographie zu $a = 800$ nm angesetzt. Wird Laserlicht bekannter Wellenlänge λ unter einem Einfallswinkel θ so auf die Gitterstruktur eingestrahlt, dass die -1 . Beugungsordnung in Reflexion und der einfallende Strahl zusammenfallen (sog. Littrow-Konfiguration), lässt sich die reale Gitterkonstante über den Zusammenhang

$$a = \left| \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right| \quad (3.37)$$

bestimmen. Für die hier gezeigte Struktur ergab sich damit $a = 790$ nm. Die Gittersteghöhe wurde mittels Rasterkraftmikroskopie zu $h = 73$ nm bestimmt. Für die Gitterstegbreite b wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop $b = 200$ nm ermittelt.

Reflexionsspektren dieser Struktur wurden für Einfallswinkel von $\theta = 2,4^\circ$ bis $\theta = 70^\circ$ in $\Delta\theta = 0,2^\circ$ -Schritten aufgenommen. Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.11 (a) zeigen die experimentell bestimmte Reflexion der Struktur für eine Auswahl verschiedener Einfallswinkel θ . Um eine Übersicht über alle Reflexionsspektren zu erhalten, wird in Abb. 3.11 (b) die Reflexion graukodiert gegen die Photonenenergie des einfallenden Lichts und gegen die Projektion des Wellenvektors des einfallenden Lichts auf die Gitterebene k_{\parallel} aufgetragen. k_{\parallel} wird aus dem Einfallswinkel θ bestimmt, es gilt

$$k_{\parallel} = k_0 \sin \theta \quad \text{mit} \quad k_0 = \frac{\omega}{c}. \quad (3.38)$$

In der so erhaltenen Reflexionskarte äußert sich die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons als Bereiche geringer Reflexion (dunkle Bereiche). An den Symmetriepunkten $k_{\parallel} = 0$ und $k_{\parallel} = \pi/a = 3,98 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ spaltet die Dispersionsrelation auf und Bandlücken sind zu erkennen, die bei $\hbar\omega = 1,46 \text{ eV}$ und $1,95 \text{ eV}$ zentriert sind. Für kleine k_{\parallel} sind keine Daten vorhanden, da für die entsprechend kleinen Einfallswinkel keine Reflexionsspektren aufgenommen werden können (siehe Abschnitt 3.6.2).

Für die Berechnungen mittels der Streumatrixmethode wurden für die dielektrische Funktion von Gold Literaturwerte verwendet [21], der Brechungsindex des verwendeten TiO_2 wurde ellipsometrisch zu $n = 2,1$ bestimmt. Bis auf die Gitterstegbreite konnten die eingangs genannten geometrischen Parameter übernommen werden. Die beste Übereinstimmung der Berechnungen mit dem Experiment ergaben sich für eine Gitterstegbreite von $b = 160$ nm und damit einem Füllfaktor von $f = 0,2$. Es hat sich gezeigt, dass das verwendete Rasterelektronenmikroskop die lateralen Größen je nach Vergrößerung um 10-20% überschätzt, so dass der für die Berechnung verwendete Wert für b vertretbar ist.

Die gestrichelten Kurven in Abb. 3.11 (a) stellen berechnete Reflexionsspektren dar, während die Spektren aus dem Experiment als durchgezogene Kurven ebenfalls eingezeichnet sind. Es lässt sich für alle θ bzw. k_{\parallel} eine gute Übereinstimmung feststellen. In Abb. 3.11 (c) ist die entsprechende Reflexionskarte gezeigt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die geometrischen Probenparameter bei der Berechnung der Spektren des Probensystems immer konstant blieben, d.h. es wurden keine weiteren Anpassungen

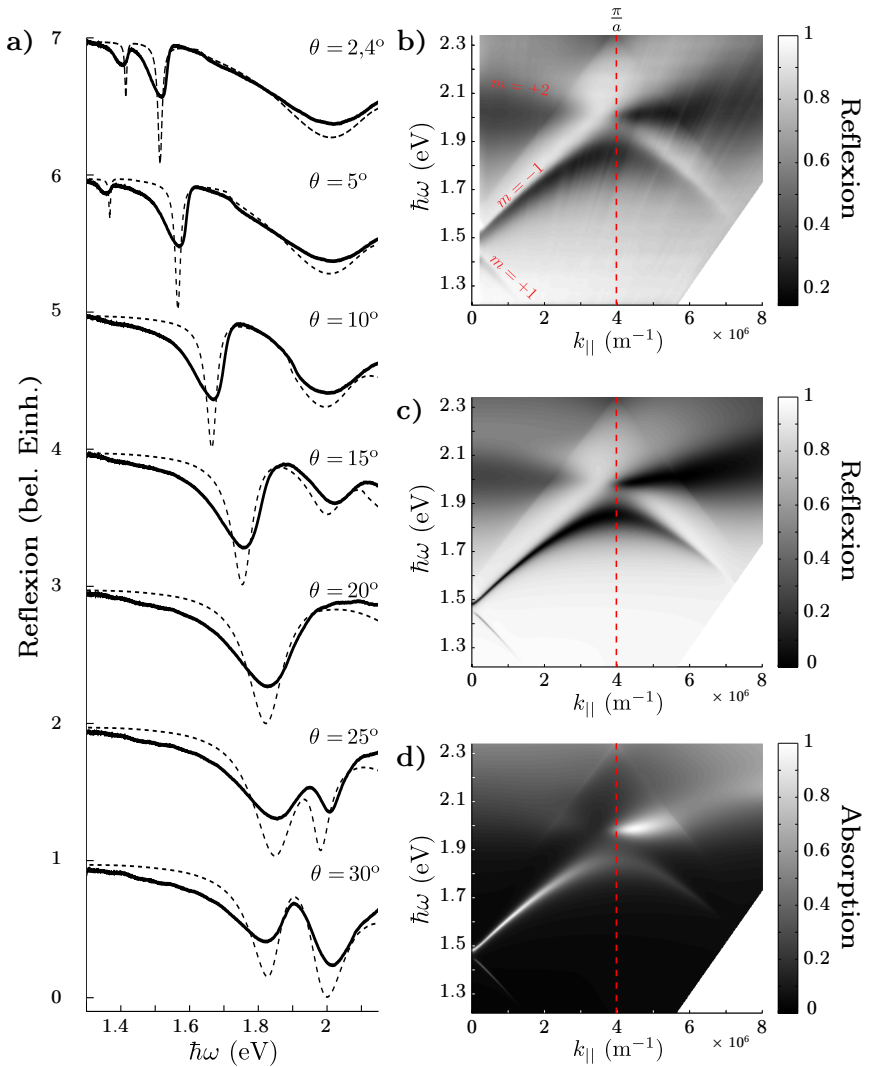


Abb. 3.11: (a) Experimentelle Reflexionsspektren (durchgezogene Linien) im Vergleich zu mittels der Streumatrix-Methode berechneten Reflexionsspektren (gestrichelte Linien) für unterschiedliche Einfallswinkel θ . (b) Experimentell ermittelte Reflexionskarte. (c) Berechnete Reflexionskarte. (d) Berechnete Absorptionskarte. Der Rand der 1. Brillouinzone $k_{||} = \pi/a$ ist in (b)-(d) mit einer gestrichelten roten Linie gekennzeichnet.

der Parameter bei unterschiedlichen θ bzw. $k_{||}$ vorgenommen, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erreichen. Unter diesem Gesichtspunkt wird insbesondere die spektrale Position der Reflexionsminima sehr gut reproduziert, siehe Abb. 3.11 (a).

Breite und Ausprägung der Resonanzen jedoch weichen von den experimentellen Werten ab. In den Messungen sind die Reflexionsminima immer breiter und die Reflexion erreicht nicht so geringe Werte wie in den Berechnungen. In den Berechnungen wird eine einfallende ebene Welle mit festem θ angenommen. Im Experiment fällt das Licht aufgrund des endlichen Öffnungswinkel α mit Einfallswinkeln aus dem Intervall $\theta \pm \alpha/2$ ein. Die gemessenen Spektren stellen demnach eine Mittelung der Reflexionseigenschaften über dieses Winkelintervall dar. Aufgrund der θ -Abhängigkeit der spektralen Position der Minima sind die Reflexionsminima im Experiment daher breiter und weniger stark ausgeprägt. Weitere Gründe für die beobachteten Abweichungen sind in der Auflösung des Spektrometers und in der Kalibration des Aufbaus zu suchen. Ebenfalls spielt die endliche Größe der Struktur und des Lichtflecks eine Rolle [61,125,126]. In den Berechnungen sind die Strukturen und die einfallende ebene Welle in lateraler Richtung unendlich ausgedehnt. Ein weiterer Grund für die Abweichungen ist, dass das dielektrische Gitter der fabrizierten Struktur nur in erster Näherung eine perfekte Rechteckmodulation aufweist, wie es in den Berechnungen angenommen wird (siehe z.B. Abb. 3.9 (e)).

Insgesamt zeigt sich hier und im Weiteren eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und den numerischen Ergebnissen der Streumatrix-Methode. Da die Messungen die Richtigkeit der Berechnungen bestätigen, wird die Streumatrix-Methode in dieser Arbeit ausgiebig genutzt, um eine Vielzahl von Parametern zu variieren, ohne die aufwendige Probenpräparation durchlaufen zu müssen. Auch kann die Streumatrix-Methode Größen ausgeben, die durch die vorliegenden experimentellen Möglichkeiten nicht zur Verfügung stehen, z. B. die Verteilung des elektrischen Nahfeldes in den Strukturen oder Absorptionsspektren, aber Einblicke in die zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen erlauben.

Die numerischen Rechnungen haben neben der Reflexion auch die Absorption der Struktur als Ergebnis. Im späteren Verlauf wird sich zeigen, dass die Reflexion nicht notwendigerweise ein Minimum aufweist, wenn das einfallende Licht das Oberflächenplasmon anregt. Um den Verlauf der Dispersionsrelation und damit auch die Bandlücken zu untersuchen, sollte daher statt der Reflexion die Absorption betrachtet werden. Die Absorption wird bei Anregung des Oberflächenplasmons immer ein (lokales) Maximum aufweisen, da die teilweise Umwandlung der Schwingungsenergie der Elektronendichtefluktuationen des Plasmons in Wärmeenergie unvermeidbar ist. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnungen ist es vertretbar, die numerischen Ergebnisse für weitere Untersuchungen miteinzubeziehen.

Anhand der Absorptionskarte lassen sich die Bandlückenbreiten der untersuchten Struktur bestimmen. Die spektral niedrigste Bandlücke ist mittels Gitterkopplung nicht zugänglich. Das Gitter kann eine Kopplung erst ab jenem Teil der Dispersionsrelation

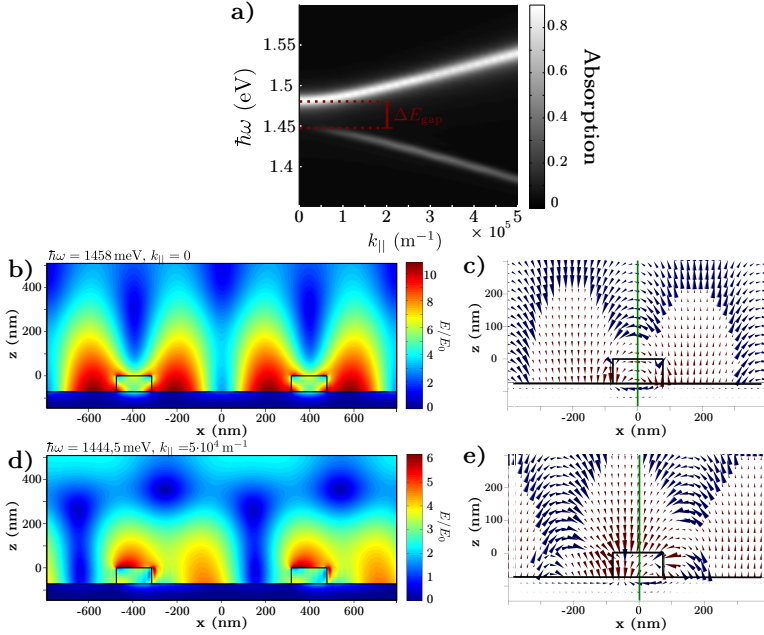


Abb. 3.12: (a) Dispersionsrelation am Brillouinzonezentrum. (b) (Zeitgemittelte) Elektrisches Feld E der oberen Bandkante in Einheiten der Feldstärke der einfallenden Welle. (c) Momentaufnahme des E -Feldes. Die Kegelgröße skaliert mit E , der Übersichtlichkeit halber sind hohe Werte herunterskaliert und in rot dargestellt. (d) und (e) zeigen die entsprechenden Größen für die untere Bandkante.

ermöglichen, der bei Faltung in die 1. Brillouinzone in den Lichtkegel $k < \omega/c$ fällt.⁹ In der Bandstruktur in Abb. 3.11 sind die 2. ($k_{||} = 0$ und zentriert um $\hbar\omega = 1,46$ eV) und die 3. Bandlücke ($k_{||} = \pi/a$ und zentriert um $\hbar\omega = 1,95$ eV) zu beobachten. Erstere besitzt eine Breite von $\Delta E_{\text{gap}} = 45$ meV, zweitere eine Breite von $\Delta E_{\text{gap}} = 135$ meV.

Abb. 3.12 (a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Dispersionsrelation in der Umgebung der Bandlücke im Zentrum der Brillouinzone. In den Teilbildern (b) und (d) ist die mit der Streumatrix-Methode berechnete elektrische Feldverteilung der oberen und der unteren Bandkantenmode dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 3.5 (c) und (d) bestätigt, dass die Vorhersagen des in Abschnitt 3.3 entwickelten Modells qualitativ zutreffen. An den Bandkanten bilden sich stehende Wellen mit je zwei Bäuchen des elektrischen Feldes pro Einheitszelle aus. Die beiden Moden unterscheiden sich beide bezüglich der Positionierung ihrer Bäuche bzw. Knoten. Hier besitzt die höherfrequente Mode einen Knoten im Gittersteg (Abb. 3.12 (b)), während die niederfrequente Mode dort einen Bauch aufweist (Abb. 3.12 (d)).

⁹Eine äquivalente Formulierung ist, dass der kleinste zur Verfügung stehende reziproke Gittervektor $G = 2\pi/a$ in diesem Spektralbereich zu groß ist und die Bedingung zur Anregung des Oberflächenplasmons nicht erfüllt werden kann, da $k_{||} + G > k_{\text{sp}}$.

Auffällig ist, dass die untere Mode für $k_{||} < 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ umso schwächer ausgeprägt ist, je näher sie $k_{||} = 0$ kommt. Für $k_{||} = 0$ verschwindet sie schließlich völlig. Dies bedeutet nicht, dass dort kein Oberflächenplasmon existiert, vielmehr lässt es sich nicht durch eine von außen einfallende Lichtwelle anregen. Abb. 3.12 (c) und (d) zeigen das vektorielle \mathbf{E} -Feld zum Zeitpunkt, an dem sein Betrag über den dargestellten Bereich integriert am größten ist. Die Kegel zeigen die Richtung von \mathbf{E} an und ihre Länge skaliert mit dem Betrag von \mathbf{E} (hohe Feldstärken nahe der Metalloberfläche sind herunterskaliert, um die Graphen übersichtlich zu halten). Die Mode der oberen Bandkante (Abb. 3.12 (c)) lässt erkennen, dass ihre E_x -Komponente spiegelsymmetrisch ist bzgl. derselben Ebene, zu der auch die Geometrie eine Spiegelsymmetrie aufweist (Symmetrieebene als grüne Linie gekennzeichnet): $E_x(x) = E_x(-x)$. Die Mode der unteren Bandkante jedoch weist eine Antisymmetrie auf: $E_x(x) = -E_x(-x)$.

Für $k_{||} = 0$ ist $\theta = 0$, d. h. das anregende Licht fällt senkrecht zur Oberfläche ein. Das \mathbf{E} -Feld ist dann nur in seiner E_x -Komponente ungleich null, welche in diesem Fall translationsinvariant und damit auch spiegelsymmetrisch in x -Richtung ist. Als spiegelsymmetrisch antreibende Kraft kann das einfallende Licht damit in einer spiegelsymmetrischen Struktur nur Moden anregen, die ebenfalls spiegelsymmetrisch bzgl. ihrer E_x -Komponente sind. Die nicht-anregbaren antisymmetrischen Moden heißen deshalb auch optisch inaktiv.

Zur Anregung der antisymmetrischen Mode reicht es, das antreibende Feld asymmetrisch zu gestalten, so dass weder Symmetrie ($E_x(x) = E_x(-x)$) noch Antisymmetrie ($E_x(x) = -E_x(-x)$) herrscht. Dieser Fall liegt vor, sobald der Einfallswinkel $\theta \neq 0$ ist. Die Berechnungen für Abb. 3.12 (d) und (e) sind für eine kleine Wellenzahl $k_{||} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1} \neq 0$ durchgeführt worden, um die antisymmetrische Mode zu veranschaulichen. Infolgedessen weisen diese Graphen im Vergleich zu Abb. 3.12 (b) und (c) kleine aber sichtbare Asymmetrien auf.

Abb. 3.13 (a) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Dispersionsrelation am Rand der Brillouinzone. In den Teilbildern (b) und (d) sind die mit der Streumatrix-Methode berechneten elektrischen Felder der oberen und der unteren Bandkantenmode dargestellt. Hier sind die Feldverteilungen nicht auf Anbieh mit denen der Matrix-Methode aus Abschnitt 3.3 zu vergleichen (siehe Abb. 3.5 (e) und (f)). Dies liegt daran, dass hier neben den elektrischen Feldern des Oberflächenplasmons auch die einfallende Welle und ihre spekulare Reflexion in das Gesamtfeld mit einfließen. Beide propagieren nicht senkrecht zur Gitterebene, sondern fallen unter einem schrägen Winkel ein bzw. aus. Zusätzlich propagiert zusätzlich die -1 . Beugungsordnung in das Fernfeld. So ist beispielsweise für die untere Bandkante $\theta = -\theta_R = 25,01^\circ$. Der Einfallswinkel zur Anregung einer Mode am Brillouinzonrand entspricht immer dem der Littrow-Konfiguration (einfallende und gebeugte Welle laufen antiparallel zueinander), so dass die -1 . Beugungsordnung ebenfalls unter dem Winkel $\theta_{-1} = 25,01^\circ$ propagiert. Die elektrischen Felder der einfallenden Welle, der spekulär reflektierten Welle und der -1 . Beugungsordnung überlagern das Feld des Oberflächenplasmons, so dass sich eine recht komplexe Feldverteilung ergibt.

Um diese zu vereinfachen, wurden für die Darstellung in Abb. 3.13 (c) und (d) die Beiträge der (in das Fernfeld) propagierenden Felder (für $z \geq h$) vom Gesamtfeld abgezogen. Übrig bleiben die in z -Richtung evaneszenten Feldanteile, die das Oberflä-

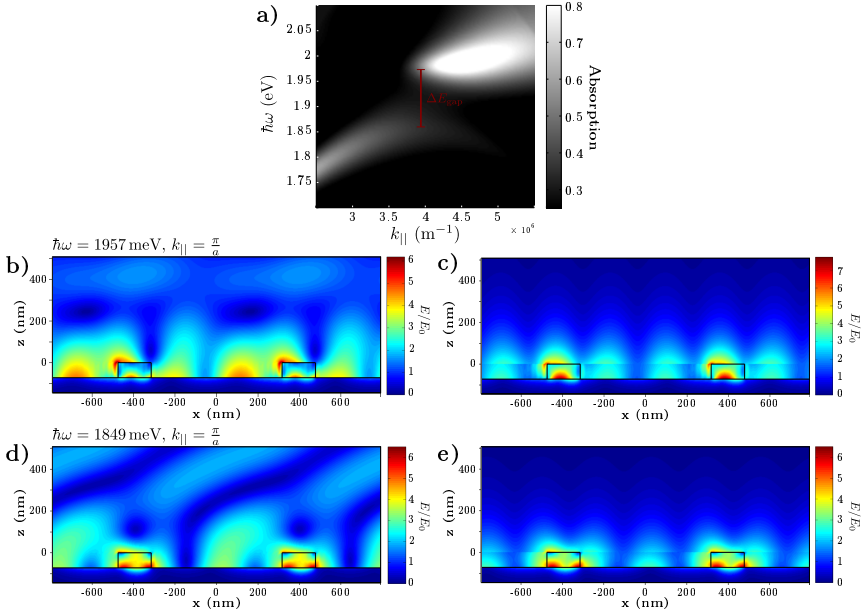


Abb. 3.13: (a) Dispersionsrelation am Brillouinzone-Rand. (b) Vollständiges elektrisches Feld E der Mode der oberen Bandkante. (c) Elektrische Feldverteilung dieser Mode ohne die Beiträge der (propagierenden) 0. und -1. Beugungsordnungen. (d) und (e) zeigen die entsprechenden Größen für die Mode der unteren Bandkante. Die propagierenden Beugungsordnungen werden in (c) und (d) nur für $z \geq h$ (h : Höhe der Gitterstege) vom Gesamtfeld abgezogen, so dass für $z = h$ eine Unstetigkeit auftritt.

chenplasmon ausmachen.¹⁰ So sind die im Modell der Matrix-Methode vorhergesagten stehenden Wellen mit drei Bäuchen des elektrischen Feldes pro Einheitszelle zu erkennen (vgl. Abb. 3.5 (e) und (f)). Die Mode der unteren Bandkante hat eine deutlich größere Konzentration des elektrischen Feldes innerhalb des Gittersteiges als die Mode der oberen Bandkante, was die Wirkung des Variationstheorem Gl. 3.21 verdeutlicht (siehe Abschnitt 3.4).

3.7.2 Beispiel 2: Mittlerer Bedeckungsgrad

Abb. 3.14 (a) zeigt die gemessene Reflexionskarte einer Probe (Goldfilm, TiO_2 -Gitter), die einen Bedeckungsgrad von $f = 0,52$ aufweist. Mit Methoden aus dem vorigen Abschnitt 3.7.1 wurde die Gitterkonstante zu $a = 790$ nm, die Gitterstegbreite zu $b = 410$ nm und die Gittersteghöhe zu $h = 110$ nm bestimmt. In Abb. 3.14 (b) ist eine mit diesen Parametern berechnete Reflexionskarte abgebildet. In weiteren Vergleichsrechnungen wurden diese Parameter variiert, die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung wurde jedoch für die genannten Parameter gefunden. So stimmen in beiden

¹⁰Die Unstetigkeiten, die in dieser Darstellung bei $z = 0$ zu beobachten sind, rühren daher, dass die Kontinuitätsgleichungen nur mit bei der Berücksichtigung des vollständigen Feldes erfüllt werden.

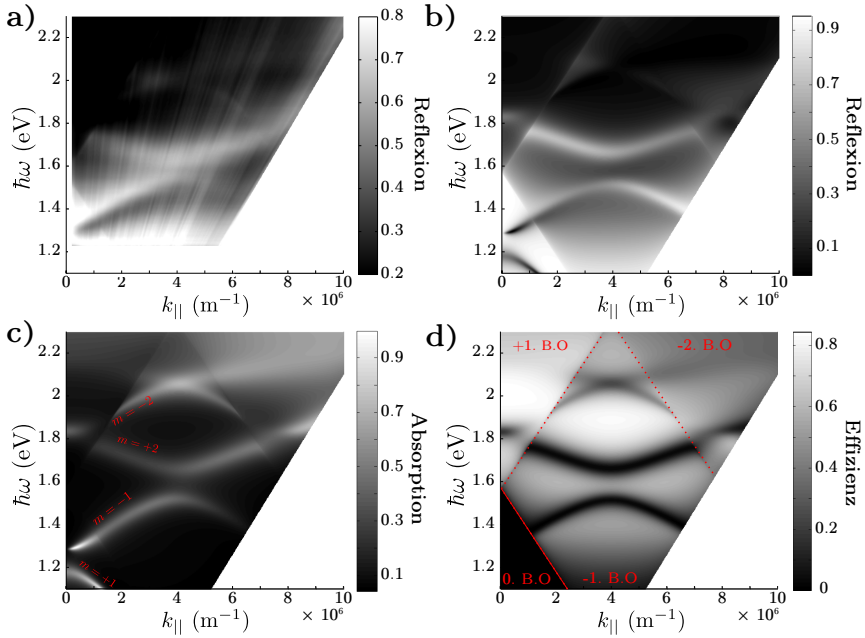


Abb. 3.14: (a) Experimentell ermittelte Reflexionskarte einer Probe mit mittlerem Bedeckungsgrad. Mittels der Streumatrix-Methode berechnete (b) Reflexions-, (c) Absorptions- und (d) Effizienzkarte. Letztere zeigt die Summe der Intensitäten der -1 -, 1 und -2 . Beugungsordnung normiert auf die Intensität der einfallenden Welle. Innerhalb der durch die rot gepunkteten Linien abgetrennten Bereiche sind die in rot eingetragenen Beugungsordnungen (B.O.) diejenigen höchster Ordnung, die in das Fernfeld propagieren.

Graphen die scharf abgegrenzten Bereiche überein, die Teile der Lichtkegel von Beugungsordnungen darstellen. Auch stehen die spektralen Positionen der Charakteristika der jeweiligen Reflexionspektren in guter Übereinstimmung. Wie im vorigen Beispiel ist die Linienbreite dieser Charakteristika im Experiment jedoch wieder deutlich größer als in der Berechnung (für eine Diskussion über die Ursachen hierfür siehe Abschnitt 3.7.1) Zusätzlich ist in der experimentellen Reflexionskarte eine Struktur heller Streifen auszumachen. Hierbei handelt es sich um Messartefakte, die durch die Berechnungen natürlich nicht reproduziert werden.

Auffällig ist, dass die Reflexion über einen großen Bereich sehr viel kleiner ist als für die Probe mit geringem Bedeckungsgrad (vgl. Abb. 3.11). Dies ist auf die hohe Effizienz dieser Gitterstruktur, das einfallende Licht in höhere Beugungsordnungen zu koppeln, zurückzuführen. Hier sind die Grenzen besonders deutlich zu erkennen, ab denen sich eine Beugungsordnung öffnet bzw. schließt, d. h. propagierend bzw. evaneszent wird (rot gepunktete Linien in Abb. 3.11(d)). Das Phänomen, dass diese Grenzen in den Spektren als scharfe Kanten auftreten, heisst Rayleigh-Anomalie (siehe auch Abschnitt 2.5.4.2).

Die polaritonische Dispersionsrelation lässt sich anhand der Absorptionskarte ablesen. Der im Vergleich zur vorherigen Probe höhere Bedeckungsgrad führt zu einem höheren effektiven Brechungsindex des an die Goldoberfläche grenzenden dielektrischen Halbraums. Infolgedessen wird die Dispersionsrelation in diesem Probensystem insgesamt um ca. 300 meV zu kleineren Frequenzen verschoben (Abb. 3.14 (c)). Einerseits befindet sich nun der $m = -1$ -Zweig in einem Spektralbereich, der hier experimentell nicht mehr zugänglich ist, andererseits wird der $m = -2$ -Zweig und die zwei spektral nächsthöheren Kreuzungspunkte der Dispersionsrelation mit den Symmetriepunkten der 1. Brillouinzone (bei $k_{\parallel} = 0$ bzw. $k_{\parallel} = \pi/a = 3,98 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$) sichtbar. Anhand der Absorptionskarte lassen sich für dieses Probensystem Bandlücken von 110 meV (Kreuzungspunkte der $m = +1/ - 1$ -Zweige) und 140 meV (Kreuzungspunkte der $m = -1/ + 2$ -Zweige) ermitteln. An den beiden höherfrequenten Kreuzungspunkten spaltet die Dispersionsrelation nicht auf. Die Gründe hierfür werden im späteren Verlauf dieser Arbeit am Beispiel des Kreuzungspunktes der $m = +1/ - 1$ -Zweige geklärt (siehe Abschnitt 3.8.2).

Im Bereich, in dem neben der spekularen Reflexion (0. Beugungsordnung) auch die -1 . Beugungsordnung in das Fernfeld propagiert, äußert sich die Anregung des Oberflächenplasmons im Gegensatz zu einem Probensystem mit niedrigem bzw. hohem Bedeckungsgrad interessanterweise nicht durch ein (lokales) Minimum der Reflexion, sondern durch ein (lokales) Maximum (Abb. 3.14 (a) und (b)). Dies ist auf die äußerst geringe Reflexion von Strukturen mit mittlerem Bedeckungsgrad zurückzuführen, sobald neben der 0. Beugungsordnung Beugung höherer Ordnung möglich wird, was in der Reflexionskarte Abb. 3.14 (a) bzw. (b) an den großen dunklen Bereichen (geringe Reflexion) abzulesen ist. Hier wird das einfallende Licht zum größten Teil in die -1 . Ordnung gebeugt, erkennbar an den hellen Bereichen der Effizienzkarte Abb. 3.14 (d). Erlaubt die Gitterkopplung die Anregung des Oberflächenplasmons, kann das einfallende Licht an jenes statt an die -1 . Beugungsordnung ankoppeln und ist demnach an einem Minimum der Effizienz der -1 . Beugungsordnung erkennbar, siehe Abb. 3.14 (d). Das einfallende Licht ist demnach sowohl an die -1 . Beugungsordnung als auch an das Oberflächenplasmon gekoppelt. Letzteres bedeutet gleichzeitig, dass das Oberflächenplasmon bei seinem strahlenden Zerfall in die die 0. Beugungsordnung abstrahlen wird, was die Maxima in den Reflexionskarten Abb. 3.14 (a) bzw. (b) erklärt. Von diesem Phänomen, dem Auftreten von Reflexionsmaxima in den Spektren dielektrischer Gitter auf glatten Metallfilmen aufgrund der Anregung von Oberflächenplasmonen, ist in der Literatur bisher noch nicht berichtet worden.

Im Vergleich zur Struktur mit geringem Bedeckungsgrad ist hier statt der unteren Bandkante die obere Bandkante der Bandlücke zwischen dem $m = -1$ - und dem $m = +1$ -Zweig optisch inaktiv. Die Darstellung der Feldverteilungen lässt erkennen, dass hier die Mode der oberen Bandkante eine antisymmetrische Feldverteilung aufweist (Abb. 3.15 (b),(c)), während die Mode der unteren Bandkante symmetrisch ist (Abb. 3.15 (d),(e)). Der Argumentation aus dem vorigen Abschnitt folgend ist es damit ersterer nicht möglich, bei senkrechtem Lichteinfall angeregt zu werden. Deutlicher als im Fall der Probe mit geringem Bedeckungsgrad ist, dass sich diese Abhängigkeit ebenfalls auf die Linienbreite der Resonanzen auswirkt. Eine Anpassung des Absorptionsspektrums für $k_{\parallel} = 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ an die Summe zweier Lorentzlinien ergibt, dass die symmetrische Mode eine $\Gamma_{\text{sym}}/\Gamma_{\text{a.sym}} = 72 \text{ meV}/18 \text{ meV} = 4,5$ -fach höhere Dämpfung als die antisym-

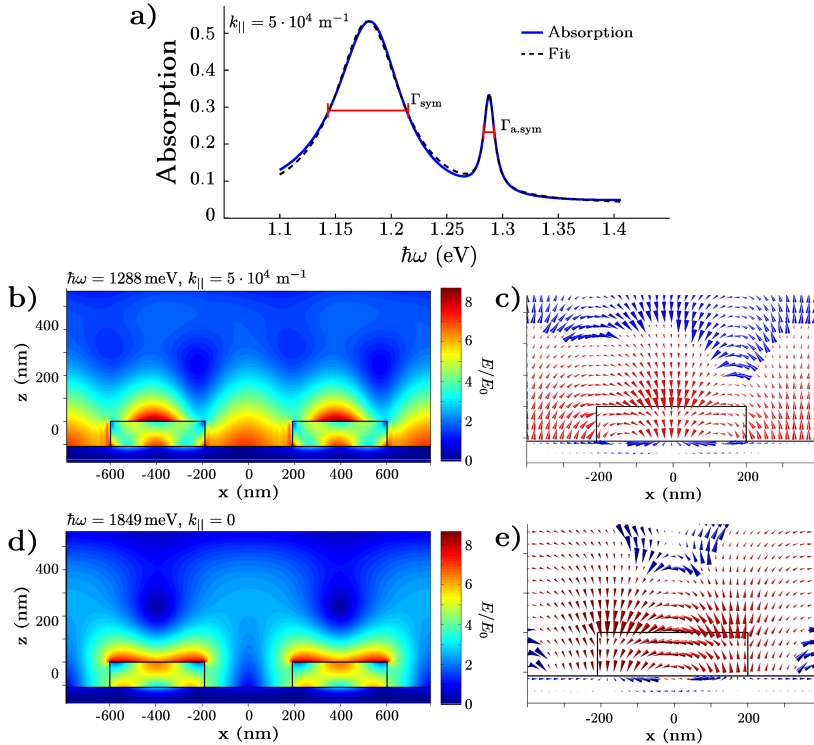


Abb. 3.15: (a) Berechnetes Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) mit Lorentz-Anpassung (gestrichelte Linie) nahe $k_{||} = 0$. Feldverteilung und vektorielle Darstellung von \mathbf{E} der (b),(c) antisymmetrischen Mode bzw. (d),(e) symmetrischen Mode.

metrische Mode aufweist. Unter der gerechtfertigten Annahme, dass sich die intrinsische Dämpfung im Metall über den betrachteten Spektralbereich nur wenig ändert, ist dieser Unterschied der verstärkten bzw. verminderten Strahlungsdämpfung zu zuschreiben. Die geringe Kopplung der antisymmetrischen Mode mit dem Lichtfeld bei kleinem $k_{||}$ bzw. θ ist gleichbedeutend mit einer geringen Strahlungsdämpfung. Die Mode wird dann auch subradiant genannt. Genau andersherum verhält es sich bei der symmetrischen Mode, welche aufgrund der starken Kopplung mit dem Lichtfeld stark strahlungsfedämpft ist und superradiant genannt wird. Auf die erhöhte Strahlungsdämpfung wird in Abschnitt 3.8.3 näher eingegangen.

3.7.3 Beispiel 3: Stark gedämpftes Oberflächenplasmon

Abb. 3.16 (a) bzw. (b) zeigen die gemessene bzw. berechnete Reflexionskarte eines Probensystems mit $a = 743 \text{ nm}$, $b = 220 \text{ nm}$, $h = 100 \text{ nm}$. Gittermaterial ist hier gesputtertes ZrO_2 mit einem Brechungsindex von $n = 2,5$. Im Vergleich ist die quantitative

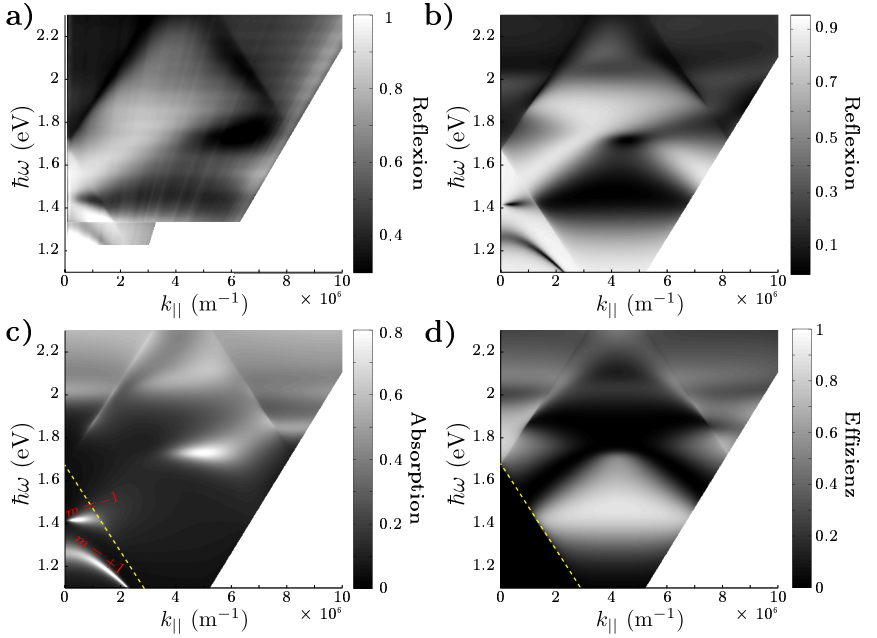


Abb. 3.16: (a) Experimentell ermittelte Reflexionskarte. Bei $\hbar\omega = 1,35$ nm befindet sich ein experimentell bedingtes Artefakt, auch wurden für $\hbar\omega < 1,35$ eV und $k_{||} > 3 \cdot 10^6$ m⁻¹ keine Daten aufgenommen. Berechnete (b) Reflexions-, (c) Absorptions- und (d) Effizienzkarte (Summe der Intensitäten der -1 , 1 und -2 . Beugungsordnung normiert auf die Intensität der einfallenden Welle).

Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung jedoch schlechter als in den vorherigen Beispielen. So trifft der $m = +1$ -Zweig die $k_{||} = 0$ -Achse im Experiment bei $\hbar\omega = 1350$ meV, in der Berechnung jedoch bei $\hbar\omega = 1260$ meV. Die Abweichungen können ihre Ursachen darin haben, dass der Brechungsindex des dielektrischen Gitters im Experiment einen kleineren Wert aufweist als angenommen. Während die scharfen Begrenzungen der Lichtkegel der jeweiligen Beugungsordnungen von Experiment und Berechnung sehr gut übereinstimmen, existieren Abweichungen in der spektralen Struktur innerhalb dieser Bereiche. Beispielsweise sind in den numerischen Ergebnissen in der Umgebung von $k_{||} = 4 \cdot 10^6$ m⁻¹ und $\hbar\omega = 2$ eV Bandstrukturen zu finden, die in den Messungen nicht zu erkennen sind. Wie in den vorigen Beispielen sind die meisten Maxima bzw. Minima im Experiment spektral verbreitert im Vergleich zu den Rechnungen. Vermutlich führt diese Verbreiterung ebenfalls dazu, dass die erwähnten Bandstrukturen im Experiment nicht zu finden sind.

Im Bereich nahe des Brillouinzoneuzentrums, in dem nur die 0. Beugungsordnung offen ist (links von der gelb gestrichelten Linie in Abb. 3.16 (c)), ist die Anregung des Oberflächenplasmons als Minimum in der Reflexion und als Maximum in der Absorption zu erkennen. Im Bereich, in dem neben der 0. auch die -1 . Beugungsordnung auftritt, weist die Reflexion ebenfalls Minima auf, die auf die Anregung des Oberflächenplasmons

und eine verhältnismäßig große Bandlücke am Brillouinzone-Rand ($k_{\parallel} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$) schließen lassen. Die Absorptionskarte Abb. 3.16 (c) zeigt jedoch, dass die Absorption des $m = -1$ -Zweigs an der Grenze, ab dem sich die -1 . Beugungsordnung öffnet (rechts der gelb gestrichelten Linie), abrupt abnimmt und innerhalb dieses Bereiches nicht mehr zu erkennen ist. Stattdessen nimmt die Effizienz in diesem Bereich hohe Werte an (rechts der gelb gestrichelten Linie in Abb. 3.16 (d)). Dort kann neben der 0. Beugungsordnung (spekulare Reflexion) die -1 . Beugungsordnung in das Fernfeld abstrahlen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass das Oberflächenplasmon aufgrund starker Ankopplung an die -1 . Beugungsordnung einer starken Strahlungs-dämpfung unterliegt und infolgedessen eine so große Linienbreite aufweist, dass es in den Spektren nicht mehr auszumachen ist. Die starke Strahlungs-dämpfung wirkt allerdings nur bis zum nächsten Symmetriepunkt, dem Brillouinzone-Rand ($k_{\parallel} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$). Bei einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 1,72 \text{ eV}$ wird die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons in der Absorptionskarte wieder sichtbar (Abb. 3.16 (c)). Ähnliche Beobachtungen wurden von Park *et al.* gemacht [127]. In ihrer Forschungsarbeit fanden sie durch numerische Berechnungen, dass die Anregung von Oberflächenplasmonen (durch Prismenkopplung) in dielektrischen Gittern auf dünnen Silberfilmen auch zu einer verstärkten Effizienz höherer Beugungsordnungen führen kann. Allerdings waren die dort vorgestellten Effizienz-erhöhungen um einen Faktor 10-100 kleiner, als die hier gefundenen.

3.8 Abhängigkeiten polaritonischer Bandlücken

Im vorigen Abschnitt hat sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Ergebnissen der Streumatrix-Methode gezeigt. In diesem Abschnitt werden weitere Berechnungen vorgestellt, um die Abhängigkeiten der Dispersionsrelation, insbesondere der Bandlücken, von den Parametern des Proben-systems zu untersuchen.

Die Beispiele des vorigen Abschnitts lassen komplexe Zusammenhänge zwischen den Probenparametern und den resultierenden Dispersionsrelationen und Fernfeldeigenschaften vermuten. Um die Komplexität der Abhängigkeiten übersichtlich zu halten, werden in den im Folgenden vorgestellten Rechnungen nur die Gitterparameter Brechungsindex n des Gitters und Gitterstegbreite b (bzw. Bedeckungsgrad f) variiert. Für die übrigen Parameter des Proben-systems wird immer ein optisch dicker Goldfilm angenommen, der von einem dielektrischen Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 800 \text{ nm}$ und der Gittersteghöhe $h = 150 \text{ nm}$ bedeckt ist. Das anregende Licht fällt aus dem Vakuum ($n = 1$) auf die Struktur ein.

Um die wesentlichen Abhängigkeiten und auftretenden Mechanismen zu untersuchen, wird die erste Bandlücke betrachtet, die mit den Methoden der (Fernfeld-) Spektroskopie zugänglich ist, d. h. die Bandlücke zwischen dem $m = +1$ - und dem $m = -1$ -Zweig im Zentrum der Brillouinzone ($k_{\parallel} = 0$). Zum Abschluss wird noch kurz auf die nächsthöhere Bandlücke eingegangen, welche zwischen dem $m = -1$ - und dem $m = +2$ -Zweig am Brillouinzone-Rand ($k_{\parallel} = \pi/a$) auftritt.

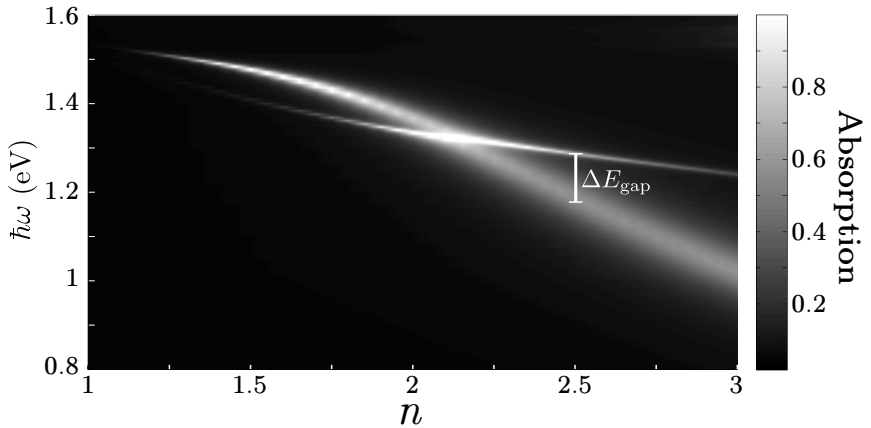


Abb. 3.17: Absorption nahe des Zentrums der Brillouinzone ($k_{||} = 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$) in Abhängigkeit vom Brechungsindex n des dielektrischen Gitters (Metall: Gold, $a = 800 \text{ nm}$, $h = 150 \text{ nm}$, $b = 200 \text{ nm}$).

3.8.1 Abhängigkeit vom Brechungsindex des Gitters

In Abb. 3.17 ist die Absorption nahe des Zentrums der Brillouinzone in Abhängigkeit vom Brechungsindex n des dielektrischen Gitters bei konstanter Gitterstegebreite $b = 200 \text{ nm}$ dargestellt. Da die antisymmetrische Mode für genau $k_{||} = 0$ durch eine von außen einfallende Welle nicht angeregt werden kann, wurde $k_{||} = 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ gewählt. Man erkennt die antisymmetrische Mode in Abb. 3.17 (a) als schmale Resonanz. Bei der Resonanz mit deutlich größerer Linienbreite handelt es sich um die symmetrische Mode (vgl. Abschnitt 3.7.2). Der spektrale Abstand der beiden Moden stellt die Bandlückenbreite ΔE_{gap} der Bandlücke zwischen dem $m = -1$ - und dem $m = +2$ -Zweig der polaritonischen Dispersionsrelation dar. Beide Moden verschieben zu niedrigeren Frequenzen, je höher der Brechungsindex n des dielektrischen Gitters ist. Dies ist zu erwarten, da sich mit steigendem Brechungsindex der Gitterstege auch der gemittelte Brechungsindex des dielektrischen Halbraums über der Metalloberfläche vergrößert. Dies wiederum hat die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Oberflächenplasmons zu niedrigeren Frequenzen zur Folge (siehe auch Abschnitt 2.5.2).

Schon für kleine Brechungsindizes spaltet die Dispersionsrelation auf. Die Bandlücke erreicht für einen Brechungsindex von $n = 1,5$ (z. B. SiO_2 oder PMMA) eine Größe von $\Delta E_{\text{gap}} = 63 \text{ meV}$. Wider Erwarten jedoch wird ΔE_{gap} für steigendes n wieder kleiner, bis die beiden Moden bei $n = 2,15$ spektral aufeinander liegen. Bei einem weiteren Anstieg von n spalten die Moden wieder auf und ΔE_{gap} vergrößert sich mit n . Für die gewählte Konfiguration ergibt sich für einen Brechungsindex von $n = 2,5$, welcher ungefähr den experimentell höchsten erreichbaren Wert im sichtbaren Spektralbereich darstellt, eine Bandlückenweite von $\Delta E_{\text{gap}} = 90 \text{ meV}$.

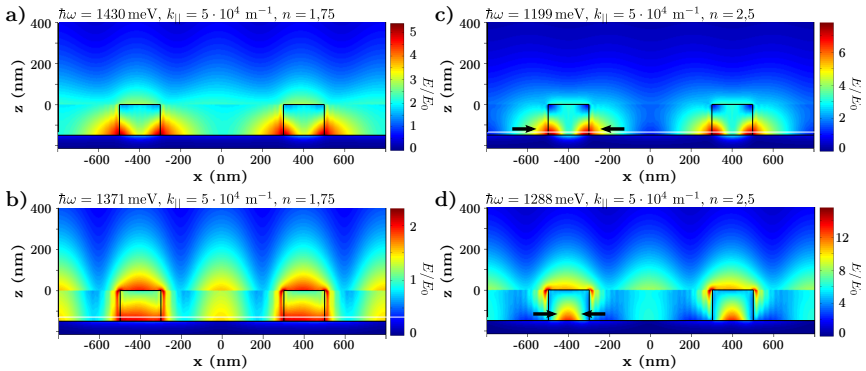


Abb. 3.18: Elektrische Feldverteilungen der Moden der Bandkanten im Brillouinzonezentrum in Abhängigkeit des Brechungsindex des Gitters. Für (a) und (b) ist $n = 1,75$, für (c) und (d) ist $n = 2,5$. Für den höheren Brechungsindex konzentrieren sich die Felder stärker innerhalb der Gitterstege, angedeutet durch die schwarzen Pfeile in (c) und (d). Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden für $z > h$ die Felder der in das Fernfeld propagierenden Moden vom Gesamtfeld subtrahiert, wodurch es zu den sichtbaren Unstetigkeiten bei $z = h$ kommt.

3.8.2 Schließen der Bandlücke

Dass die Bandlückenbreite ΔE_{gap} mit steigendem Brechungsindex n nicht notwendigerweise größer wird, sondern sich die Bandlücke schließt und einen Kreuzungspunkt der Bänder aufweist, lässt sich durch eine Untersuchung der elektrischen Feldverteilung der symmetrischen und der antisymmetrischen Moden klären. Abb. 3.18 (a) und (b) zeigen das elektrische Feld E der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Mode bei einem Brechungsindex $n = 1,75$ (links vom Kreuzungspunkt in Abb. 3.17). Um eine bessere Übersicht zu erhalten, wurden wie in den in vorigen Abschnitten die Beiträge der ins Fernfeld propagierenden Wellen, d. h. einfallende Lichtwelle sowie spekulär reflektierte Welle, vom Gesamtfeld abgezogen. Wie schon in Abschnitt 3.7.2 erläutert, hat die symmetrische Mode ihre Feldmaxima in der Nähe der Gitterstegwände, während die Feldmaxima der antisymmetrischen Mode im Gittersteg und im Bereich zwischen zwei Stegen zentriert sind. Abb. 3.18 (c) und (d) zeigen die entsprechenden Feldverteilungen für einen Brechungsindex $n = 2,5$ (rechts vom Kreuzungspunkt). Im Vergleich fällt auf, dass sich infolge des höheren Brechungsindex größere Anteile des elektrischen Felds in den Bereich des Gitterstegs befinden, in Abb. 3.18 (c) und (d) durch schwarze Pfeile angedeutet. Dies führt nach dem Variationstheorem 3.21 zu einer niedrigeren Frequenz dieser Moden. Da die symmetrische Mode ihre Bäuche an den Gitterstegwänden hat, ist dieser zusätzliche Anteil für diese Mode größer als für die antisymmetrische Mode, welche dort Knoten aufweist. Infolgedessen ist die Frequenzänderung ersterer größer als für letztere, so dass die bei kleinem n höherfrequente symmetrische Mode ab einem bestimmten n (hier: $n = 2,15$) niederfrequenter ist als die antisymmetrische Mode. Dieses hier beobachtete Verhalten, die Umkehrung der spektralen Positionen der symmetrischen und der antisymmetrischen Mode bei Variation des Brechungsindex des dielektrischen Gitters, wurde in der Literatur noch nicht beschrieben.

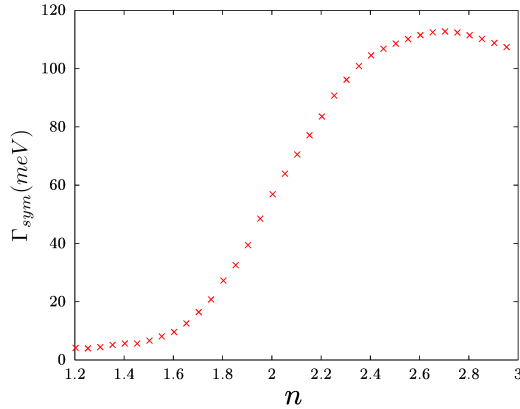


Abb. 3.19: Die Linienbreite Γ_{sym} der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone in Abhängigkeit vom Brechungsindex n des Gittermaterials. Γ_{sym} wurde aus Anpassungen der Spektren aus Abb. 3.17 an eine Lorentzlinienform entnommen.

3.8.3 Linienbreite der symmetrischen Mode

In Abb. 3.19 ist die Linienbreite Γ_{sym} der symmetrischen Mode, die aus Anpassungen der Absorptionsspektren aus Abb. 3.17 an die Summe zweier Lorentzlinien extrahiert wurde, gegen den Brechungsindex n des Gittermaterials aufgetragen. Mit steigendem n verbreitert sich die Absorptionslinie signifikant, beispielsweise von $\Gamma = 22$ meV für $n = 1,75$ auf $\Gamma = 110$ meV für $n = 2,5$. Dies lässt sich nur durch eine vergrößerte Strahlungsdämpfung des Oberflächenplasmons erklären. Die ohmsche Dämpfung des Plasmons im Metall steigt zwar an, wenn der Brechungsindex des angrenzenden dielektrischen Halbraums erhöht wird, da ein hochbrechendes Dielektrikum eine Umverteilung des elektrischen Feldes bewirkt, so dass sich der Anteil im Metall vergrößert im Vergleich für ein niedrigbrechendes Dielektrikum (siehe Abschnitt 2.5.3). Jedoch ist der zusätzliche Beitrag zur Linienbreite selbst für die Konfiguration Halbraum aus Gold/dielektrischer Halbraum mit $n = 2,5$ in diesem Spektralbereich kleiner als 5 meV. Einen Eindruck von der vergrößerten Strahlungsdämpfung gewinnt man bei Betrachtung des zeitgemittelten Poynting-Vektors

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{Re} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*), \quad (3.39)$$

welcher die zeitgemittelte elektromagnetische Energieflussdichte und ihre Richtung beschreibt [15]. In Abb. 3.20 ist der Poynting-Vektor der symmetrischen Mode für $n = 1,75$ (kleine Strahlungsdämpfung) und $n = 2,5$ (große Strahlungsdämpfung) dargestellt. Der Beitrag der einfallenden Lichtwelle wurde abgezogen, um die Abstrahlung des Systems zurück in den oberen Halbraum betrachten zu können. Es handelt sich um dieselben Situation, für welche die elektrische Feldverteilungen in Abb. 3.18 (a) und (c) gezeigt sind. Da die einfallende Welle eine räumlich konstante Intensität besitzt, muss die Lichtenergie umverteilt werden. Der Energietransport durch das Oberflächenplasmon von den Zwischenräumen in Richtung der Gitterstege ist in beiden Teilbildern von Abb. 3.20 nahe der Metalloberfläche gut zu erkennen. Die Auskopplung der Energie zurück in den oberen Halbraum unterscheidet sich in den beiden Fälle stark. Für den

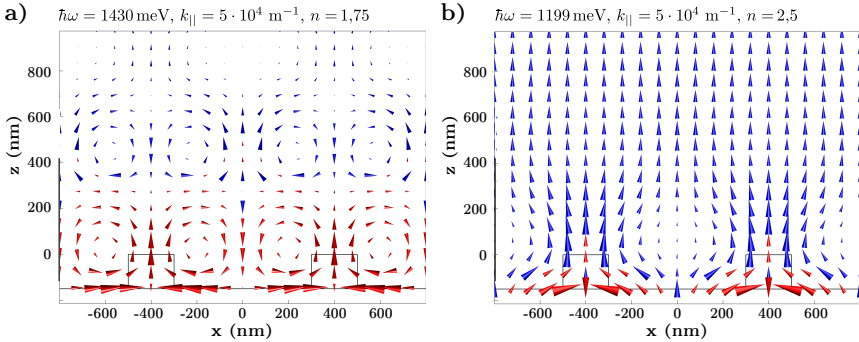


Abb. 3.20: Vektorielle Darstellung des Poynting-Vektors $\langle \mathbf{S} \rangle$ (ohne den Beitrag der einfallenden Welle) der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone für (a) $n = 1,75$ und (b) $n = 2,5$. Die Kegelgröße ist proportional zu $|\langle \mathbf{S} \rangle|$. Der Übersichtlichkeit halber sind die Kegel für hohe Beträge herunterskaliert und in rot dargestellt.

niedrigen Brechungsindex bilden sich mehrere Wirbel des Poynting-Vektors, die eine effektive Auskopplung elektromagnetischer Energie aus dem System heraus verhindern. So ist in Abb. 3.20 (a) zu erkennen, wie ein Teil des Energieflusses, der die Struktur an den Gitterstegen nach oben hin verlässt, durch Wirbel links und rechts der Stege wieder der polaritonischen stehenden Welle zugeführt wird. Ein gänzlich anderes Bild zeigt das System bei einem höheren Brechungsindex (Abb. 3.20 (b)). $\langle \mathbf{S} \rangle$ weist hier keine Wirbel auf. Der Energiefluss weist nicht nur genau über den Gitterstegen, sondern über die gesamte Einheitszelle, in positive z -Richtung und kann die Struktur fast ungehindert verlassen. Nur genau zwischen den Stegen bei $x = 0$ unterliegt er einer geringen Störung, allerdings besitzt $\langle \mathbf{S} \rangle$ auch hier eine positive z -Komponente, was einem strahlenden Verlust an Feldenergie der Plasmonschwingung in den oberen Halbraum entspricht. Die in den Spektren beobachtete unterschiedlich hohe Strahlungsdämpfung bei unterschiedlichem Brechungsindex drückt sich in diesem Unterschied von $\langle \mathbf{S} \rangle$ aus. Offenbar wird die Wirbelbildung und damit das Zurückführen von elektromagnetischer Feldenergie in die Plasmonschwingung umso stärker unterdrückt, je stärker das elektrische Feld im Bereich mit höherem Brechungsindex ist. Diese Vermutung wird durch den Graphen in Abb. 3.19 unterstützt. Der Verlauf von Γ_{sym} weist die größte Steigung auf, wenn sich die Bandkanten in der Nähe des Kreuzungspunktes befinden (zwischen $n = 1,75$ und 2.3). Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt, ändert sich gerade in diesem Bereich der Anteil des elektrischen Feldes innerhalb eines Gittersteges besonders stark.

Um der physikalischen Ursache der erhöhten Strahlungsdämpfung auf den Grund zu gehen, wird im Folgenden ein System mit verhältnismäßig breiten Gitterstegen $b = 600 \text{ nm}$ betrachtet, d. h. der Füllfaktor beträgt $f = 3/4$. Dies stellt sicher, dass die Bäuche des elektrischen Feldes der symmetrischen Mode sich auch schon bei kleinen Brechungsindices n innerhalb der Gitterstege befinden und mit steigendem n kein Kreuzungspunkt (Eintritt der Bäuche in einen Gittersteg) zu erwarten ist. So wird der Einfluss der Gitterstegbreite auf die Strahlungsdämpfung minimiert. In Abb. 3.21 (a) ist die Linienbreite Γ_{sym} aus Anpassungen der Absorptionsspektren dieser Struktur für $k_{||} = 0$ an eine Lorentzlinie in Abhängigkeit vom Brechungsindex n des dielektrischen Gitters

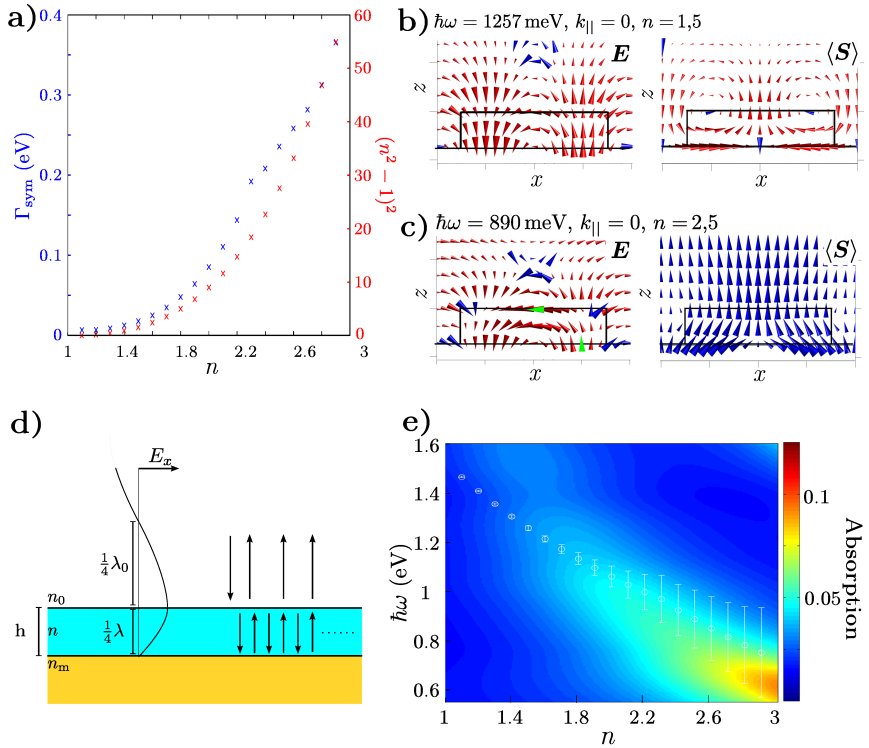


Abb. 3.21: (a) Linienbreite der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone in Abhängigkeit vom Brechungsindex n des Gitters (blaue Kreuze, es ist $a = 800$ nm, $h = 150$ nm, $b = 600$ nm). (b) Vektorielle Darstellung von \mathbf{E} und $\langle \mathbf{S} \rangle$ für $n = 1,5$ und (c) $n = 2,5$. Für $\langle \mathbf{S} \rangle$ wurde der Beitrag der einfallenden Welle abgezogen. (d) Skizzenhafte Darstellung einer stehenden Welle in einer dielektrischen Schicht, die auf einer Seite an ein Metall, auf der anderen Seite an Luft grenzt (links). Das reflektierte Licht ist das Ergebnis einer Vielfach-Reflexion innerhalb der Schicht (rechts). (e) Resonanzfrequenz (weiße Kreise) der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone aufgetragen gegen den Brechungsindex n des dielektrischen Gitters. Die Fehlerbalken bilden die Linienbreite der Mode ab. Gleichzeitig ist die Absorption des in (d) gezeigten homogenen Schichtsystems ($h = 150$ nm) farbkodiert dargestellt.

aufgetragen (blaue Kreuze). Dieses System weist eine extreme Verbreiterung der Plasmonlinie auf, so beträgt die Linienbreite beispielsweise für $n = 2,5$ mit $\Gamma_{\text{sym}} = 235 \text{ meV}$ mehr als das 13fache als für $n = 1,5$ ($\Gamma_{\text{sym}} = 17,5 \text{ meV}$). Magnusson *et al.* fanden, dass der Anstieg der Linienbreite einer Wellenleitermode in einer rein dielektrischen Gitterstruktur durch die Ankopplung an das Fernfeld mit $(n^2 - 1)^2$ skaliert [128]. Dies scheint auch für die Oberflächenplasmonmoden in der hier untersuchten Struktur zu gelten, wie die Auftragung dieser Größe in Abb. 3.21 (a) (rote Kreuze) zeigt. Der zeitgemittelte Poynting-Vektor $\langle S \rangle$ in Abb. 3.21 (b) und (c) spiegelt die stark unterschiedlichen Strahlungsverluste des Systems wider. Für $n = 1,5$ sind, ähnlich der Beobachtung des vorherigen Absatzes, Wirbel der Energieflussdichte zu beobachten, während für $n = 2,5$ die elektromagnetische Feldenergie anscheinend fast ungehindert in den oberen Halbraum abgestrahlt wird.

Zusätzlich sind in Abb. 3.21 (b) und (c) Momentaufnahmen des E -Felds zum Zeitpunkt der größten Feldstärke dargestellt. Bei genauerer Betrachtung ist die Feldverteilung von E für den Fall des höheren Brechungsindex $n = 2,5$ ungewöhnlich. Durch einen Vergleich der beiden grün gekennzeichneten Kegel lässt sich feststellen, dass die maximale x - und die maximale z -Komponente des elektrischen Feldes des Oberflächenplasmons ungefähr gleich groß sind, $E_x^0/E_z^0 \approx 1$. Ein solches Verhältnis wird allerdings erst für hohe Frequenzen nahe $\omega_p/\sqrt{2}$ erwartet (siehe Abschnitt 2.5.3). Mittels Gl. 2.37 lässt sich berechnen, dass das Verhältnis $E_x^0/E_z^0 = 0,24$ für $n = 1,5$ und $= 0,26$ für $n = 2,5$ betragen sollte.¹¹ Die hier beobachtete hohe E_x -Komponente lässt vermuten, dass eine weitere Resonanz auftritt. Bei dieser Resonanz handelt es sich um eine Fabry-Perot-Resonanz, bei der die dielektrische Schicht das Resonanzvolumen stellt und die untere und die obere Grenzfläche als Spiegel dienen. Während E_x an der Grenzfläche zu Gold einen Phasensprung um π erleidet, tritt an der Grenzfläche zu Luft aufgrund $n > 1$ kein Phasensprung auf [18]. Die Bedingung für konstruktive Interferenz innerhalb der Schicht mit der Höhe h lautet für eine Lichtwelle mit der Vakuumwellenlänge λ_0 damit

$$2hn \frac{2\pi}{\lambda_0} + \pi = 2\pi m \quad \text{mit } m \in \mathbb{N} \quad (3.40)$$

$$\Rightarrow \lambda_0 = \frac{4hn}{2m - 1}. \quad (3.41)$$

Die niederfrequenteste konstruktive Interferenz ($m = 1$) liegt demnach dann vor, wenn eine viertel Wellenlänge in die dielektrische Schicht hineinpasst, $\lambda/4 = n\lambda_0/4 = h$, siehe linke Seite von Abb. 3.21 (d). Zwar stellt die Grenzfläche der Schicht mit Metall (hier: Gold) einen guten Spiegel dar, dies trifft jedoch nicht für die Grenzfläche der Schicht mit Luft zu. Der Reflexionskoeffizient beträgt beispielsweise für $n = 2,5$ nur $R = |2,5 - 1/2, 5 + 1|^2 = 18\%$. Dies hat zur Folge, dass diese geometrische Resonanz breitbandig und nur schwach ausgeprägt ist [18].

Die Reflexion einer Metalloberfläche, die mit einer dünnen dielektrischen Schicht bedeckt ist, wird für Licht mit einer Wellenlänge, die Bedingung 3.40 erfüllt, geringfügig absinken, da die resonanzbedingte erhöhte Energiedichte im Resonatorvolumen auch eine erhöhte Absorption im Metall verursacht. Um das Reflexionsspektrum eines solchen

¹¹Hierbei wurde statt einer dünnen Schicht ein dielektrischer Halbraum mit entsprechendem n angenommen, der an eine Goldoberfläche angrenzt. Die Werte für eine dünne Schicht werden sich demnach sogar noch weniger unterscheiden.

Systems korrekt zu bestimmen, müssen die Vielfachreflexionen an den beiden Grenzflächen berücksichtigt werden (siehe rechte Seite in Abb. 3.21 (d)). Die Reflexion $R = rr^*$ beläuft sich für senkrechten Lichteinfall zu

$$r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{i\Delta\phi}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\Delta\phi}}, \quad (3.42)$$

mit

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot 2hn, \quad r_{12} = \frac{n-1}{n+1}, \quad r_{12} = \frac{n_m - n}{n_m + n}, \quad (3.43)$$

wobei $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$ ist [18]. Die Absorption $A = 1 - R$ einer Goldoberfläche, die mit einer dünnen Schicht mit dem Brechungsindex n und der Höhe $h = 150$ nm belegt ist, zeigt Abb. 3.21 (f) farbkodiert in Abhängigkeit von n und der Photonenenergie $\hbar\omega$ des einfallenden Lichts. Die Bereiche erhöhter Absorption rühren her von der Einkopplung von Lichtenergie in den Resonator, d. h. in die dünne Schicht. Eine Überprüfung ergibt, dass die Absorptionsmaxima mit der Bedingung für die konstruktive Interferenz Gl. 3.40 exakt übereinstimmen. Ebenfalls sind im Graphen Abb. 3.21 (e) die Resonanzfrequenzen der symmetrischen Mode als weiße Kreise eingetragen. Die Fehlerbalken geben die Halbwertsbreite der Resonanzen wider. Deutlich ist zu erkennen, dass das Oberflächenplasmon einer umso höheren Strahlungsdämpfung unterliegt, je (spektral) näher es sich an der Fabry-Perot-Resonanz befindet und je stärker dieses ausgeprägt ist. Das Oberflächenplasmon koppelt offensichtlich mit der Fabry-Perot-Resonanz.

Mit diesem Ergebniss lassen sich die Felddarstellungen von \mathbf{E} und $\langle S \rangle$ im Falle hoher Strahlungsdämpfung deuten (Abb. 3.21 (c)). Fabry-Perot- und Oberflächenplasmonresonanz koppeln über die E_x -Komponente miteinander und verstärken diese. E_x ist in der Umgebung der Grenzfläche eines Steges zu Luft maximal, was der Feldverteilung der Fabry-Perot-Resonanz entspricht. Dies erklärt das viel höhere Verhältnis E_x/E_z im Fall der stark strahlungsgedämpften Mode im Vergleich zur schwach strahlungsgedämpften Mode. Auch wird damit die verminderte Wirbelbildung anschaulich klar. Da hier \mathbf{H} immer senkrecht zur Zeichenebene steht, ist $\langle S \rangle \perp \mathbf{E} \perp \mathbf{H}$ und damit $\langle S \rangle_z / \langle S \rangle_x \propto E_x/E_z$, d. h. ist E_x/E_z größer, wird der elektromagnetische Energiefluss in einem höheren Maße in (positive) z -Richtung gelenkt. So wird die vom Plasmon in den Fabry-Perot-Resonator eingebrachte Feldenergie effizient in den oberen Halbraum abgestrahlt. Da hier die Gitterstege als Resonanzvolumen dienen, ist im weiteren einleuchtend, warum die Energiestromdichte direkt über den Stegen am größten bzw. zentral über den Zwischenbereichen am kleinsten ist, vgl. beispielsweise Abb. 3.20. Die Ankopplung des Oberflächenplasmons an die Fabry-Perot-Resonanz stellt einen zusätzlichen strahlenden Zerfallskanal dar. Die Lebensdauer des Oberflächenplasmons wird hierdurch deutlich verkürzt, was sich als Verbreiterung seiner Resonanzlinie bemerkbar macht. Die in diesem Abschnitt dargelegte Kopplung wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Sie stellt ein wichtiges Ergebnis für das Verständnis von den Dämpfungsmechanismen von Oberflächenplasmonen im hier betrachteten System dar.

3.8.4 Abhängigkeit von der Gitterstegbreite

Abb. 3.22 zeigt die Absorption nahe des Zentrums der Brillouinzone in Abhängigkeit von der Gitterstegbreite b bei einem konstanten Brechungsindex $n = 2,5$. Wieder wurde

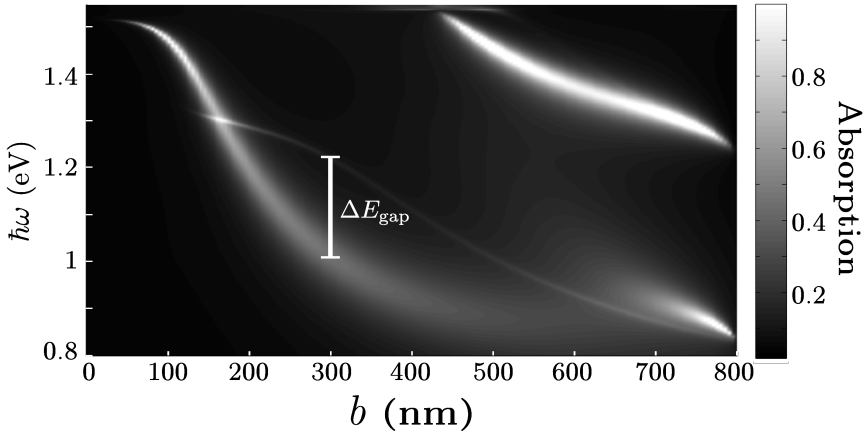


Abb. 3.22: Absorption nahe des Zentrums der Brillouinzone ($k_{\parallel} = 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Gitterstegbreite b des dielektrischen Gitters (Metall: Gold, $a = 800 \text{ nm}$, $h = 150 \text{ nm}$, $n = 2,5$).

$k_{\parallel} = 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ gewählt, da die antisymmetrische Mode für $k_{\parallel} = 0$ optisch inaktiv ist. Die beiden Absorptionslinien, die in Abhängigkeit von b den gezeigten Spektralbereich abdecken, sind die Bandkanten der Bandlücke im Interesse (die Bandlücke zwischen dem $m = -1$ - und dem $m = +1$ -Zweig der Dispersionsrelation). Die schmale Resonanz ist die antisymmetrische Mode, die breite Resonanz ist die symmetrische Mode. Die Absorptionslinie, die ab ca. $b = 450 \text{ nm}$ bei $\hbar\omega = 1,5 \text{ eV}$ sichtbar wird, ist eine Bandkante der spektral übernächsten Bandlücke zwischen dem $m = -2$ - und dem $m = +2$ -Zweig.

Bis zu einer Stegbreite von ca. $b = 400 \text{ nm}$ weist die Abhängigkeit der Bandkanten Ähnlichkeiten zu jener vom Brechungsindex n des Gittermaterials auf. Schon für schmale Gitterstege mit $b < 100 \text{ nm}$ spalten die beiden Moden auf, um kleine Bandlücken mit $\Delta E_{\text{gap}} < 100 \text{ meV}$ zu bilden. Wieder ist die symmetrische Mode zu Beginn bei höheren Frequenzen als die antisymmetrische Mode, jedoch kreuzen beide für $b = 165 \text{ nm}$, d. h. sie vertauschen ihre spektrale Lage relativ zueinander. Die Ursache für den Kreuzungspunkt ist von derselben Art wie diejenige, die bei der oben diskutierten Variation des Brechungsindex des Gittermaterials in Erscheinung tritt, siehe Abb. 3.23. Die symmetrische Mode weist Bäuche ihres elektrischen Feldes nahe den Gitterstegwänden auf (Abb. 3.23 (a)), während die antisymmetrische Mode dort Knoten aufweist (Abb. 3.23 (b)). Infolgedessen erhöht sich bei Verbreiterung der Gitterstege der Anteil des elektrischen Feldes innerhalb der Stege für die symmetrische Mode in einem höheren Maß (Abb. 3.23 (c)) als für die antisymmetrische Mode (Abb. 3.23 (d)). Damit nimmt auch die Modenfrequenz ersterer schneller ab als diejenige letzterer, so dass beide für eine bestimmte Gitterstegbreite (hier: $b = 165 \text{ nm}$) dieselbe Frequenz aufweisen. Für größere b weisen die beiden Moden wieder verschiedene Frequenzen auf, wobei nun die antisymmetrische Mode die obere Bandkante bildet. Dieser Wechsel ihrer spektralen Lage relativ zueinander wurde auch im Experiment beobachtet. Für das untersuchte Probensystem in Beispiel 1 ($b = 160 \text{ nm}$, Abschnitt 3.7.1) befand sich noch die symmetrische Mode oberhalb der antisymmetrischen

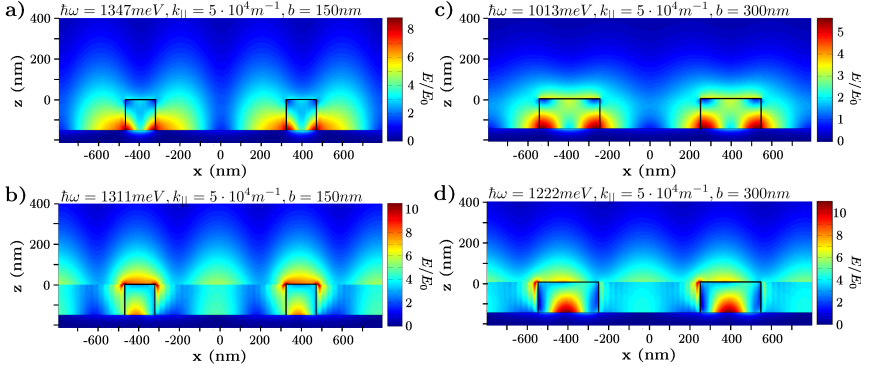


Abb. 3.23: Elektrische Feldverteilungen der Moden der Bandkanten im Brillouinzonezentrum in Abhängigkeit von der Gitterstegbreite. Für (a) und (c) ist $b = 180\text{ nm}$, für (b) und (d) ist $b = 300\text{ nm}$. Für die symmetrische Mode, Teilbild (a) und (c), kommt für einen breiteren Gittersteg ein größerer Anteil des elektrischen Feldes innerhalb eines Steges hinzu als für die antisymmetrische Mode, Teilbild (b) und (d). Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden für $z > h$ die Felder der in das Fernfeld propagierenden Moden vom Gesamtfeld subtrahiert, so dass eine Unstetigkeit bei $z = h$ auftritt.

Mode (Abb. 3.12). Für die in Beispiel 2 untersuchte Probe ($b = 410\text{ nm}$, Abschnitt 3.7.3, gleicher Brechungsindex n wie in Beispiel 1) war es umgekehrt (Abb. 3.15).

Die Bandlückenweite wird in diesem Beispiel maximal $\Delta E_{\text{gap}} = 210\text{ meV}$ für $b = 320\text{ nm}$. Ab dieser Gitterstegbreite verkleinert sich die Bandlücke wieder. Da die beiden Bäuche des elektrischen Feldes der symmetrischen Mode sich für diese Stegbreite (fast) vollständig innerhalb des Gittersteiges befinden und kaum außerhalb jener, verändert sich ihre Modenfrequenz nur noch wenig bei Vergrößerung von b . Stattdessen wird der Bauch der antisymmetrischen Mode, der zwischen den Gitterstegen zentriert ist (siehe Abb. 3.23 (b) und (d)), einen steigenden Anteil im Gittersteg aufweisen. Infolgedessen unterliegt nun die antisymmetrische Mode einer starken Änderung ihrer Resonanzfrequenz (zu niedrigeren Frequenzen hin). Die unterschiedlich große Frequenzänderung beider Moden führt zu der spektralen Annäherung der beiden Moden für $b < 300\text{ nm}$.

Die Resonanzlinie der symmetrischen Mode verbreitert sich stark für steigende b , siehe Abb. 3.24 (a), in welcher die Linienbreite aus einer Anpassung der Spektren aus Abb. 3.22 an eine Lorentzlinie aufgetragen ist. So weist die Resonanz beispielsweise für $b = 100\text{ nm}$ eine Linienbreite von $\Gamma_{\text{sym}} = 15\text{ meV}$ auf. Für $b = 500\text{ nm}$ hat sich die Linienbreite mit $\Gamma_{\text{sym}} = 138\text{ meV}$ mehr als fast verneunfacht. Eine Betrachtung des Poynting-Vektors $\langle \mathbf{S} \rangle$ zeigt, dass derselbe Effekt zu beobachten ist, der auch für die erhöhte Strahlungsdämpfung bei steigendem Brechungsindex des Gittermaterials auftritt, siehe Abb. 3.24 (b) und (c). Für kleine Stegbreiten b weist $\langle \mathbf{S} \rangle$ Wirbel auf, die einen Teil des Energieflusses zurück in die Plasmonschwingung führen (Abb. 3.24 (b)), während für größere b keine solche Wirbel zu erkennen sind. Als Ursache wird hier die in Abschnitt 3.8.3 besprochene Kopplung mit der Fabry-Perot-Mode in den Gitterstegen verantwortlich gemacht. Zum einen wird die Strahlungsdämpfung für breitere Stege größer, da mit der Stegbreite auch das Resonatorvolumen der Fabry-Perot-Mode steigt.

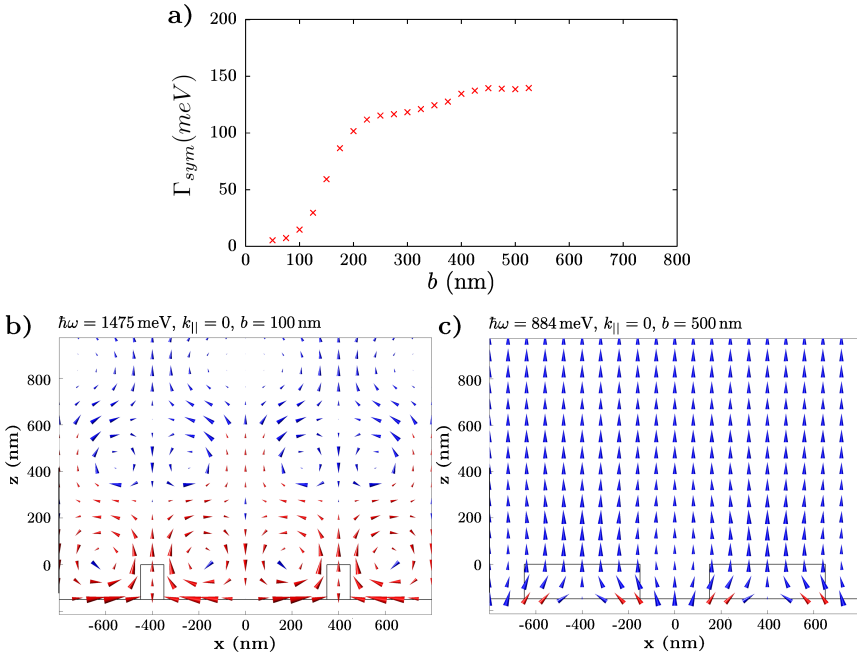


Abb. 3.24: (a) Die Linienbreite Γ_{sym} der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone in Abhängigkeit von der Gitterstegebreite b des dielektrischen Gitters bei konstantem Brechungsindex $n = 2,5$. Darstellung des Poynting-Vektors für (b) $b = 100$ nm und (c) $b = 500$ nm (Metall: Gold, $a = 800$ nm, $h = 150$ nm, $n = 2,5$).

Zum anderen wird die Resonanzfrequenz des Oberflächenplasmons für breitere Stege kleiner, im Bereich des Kreuzungspunktes ist die Änderung besonders stark (siehe vorheriger Absatz). Ein Vergleich mit Abb. 3.21, in der u. a. die Plasmonresonanzfrequenz gegen die spektrale Abhängigkeit der Fabry-Perot-Resonanz aufgetragen ist, zeigt sich, dass sich Oberflächenplasmon und Fabry-Perot-Resonanz für den Brechungsindex $n = 2,5$ spektral sehr nah kommen. Dies führt zu einer starken Kopplung beider Resonanzen und bedeutet gleichzeitig eine erhöhte Strahlungsdämpfung bzw. Linienverbreiterung im Vergleich zu dem Fall dass keine Kopplung stattfindet, d. h. für geringe Stegbreiten. Damit wird klar, warum der Bereich des Kreuzungspunktes (Abb. 3.22) mit demjenigen Bereich zusammenfällt, in dem die Strahlungsdämpfung einer großen Veränderung unterliegt ($b = 100 - 200$ nm).

Die Auftragung von Γ_{sym} (Abb. 3.24(a)) bricht bei einer Stegbreite von $b = 550$ nm ab, da die symmetrische Mode ab dieser Stegbreite aufgrund der hohen Strahlungsdämpfung derart verbreitert ist, dass sie in den Spektren praktisch nicht mehr auszumachen ist; siehe auch Abb. 3.25, in der die symmetrische Mode durch blaue Pfeile gekennzeichnet ist. Statt ihrer tritt ab einer Stegbreite von ca. $b = 600$ nm und bei höherer Frequenz eine neuartige Mode auf (rote Pfeile). Für diese Stegbreite ist diese Mode ebenfalls stark verbreitert, für größere Stegbreiten jedoch wird sie schmaler und tritt immer stärker zutage,

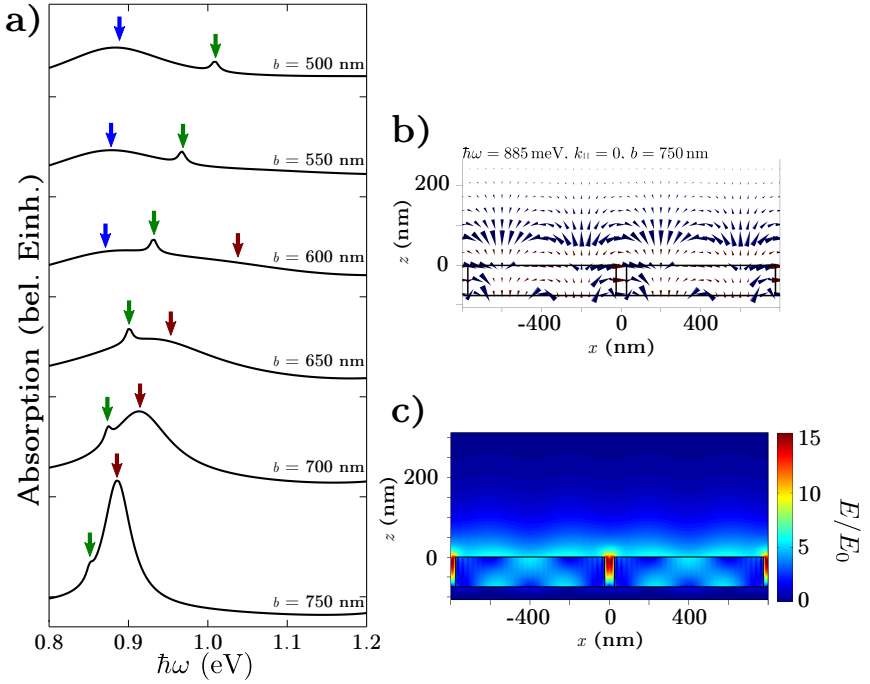


Abb. 3.25: (a) Absorption nahe des Zentrums der Brillouinzone ($k_{||} = 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$) für verschiedene (große) Gitterstegbreiten b des dielektrischen Gitters. Die symmetrische Mode (blaue Pfeile) ist im Gegensatz zur antisymmetrischen Mode (grüne Pfeile) für hohe Stegbreiten derart stark strahlungs-gedämpft, dass sie in den Spektren nicht mehr auszumachen ist. Für hohe Stegbreiten tritt eine Wellenleitermode in Erscheinung (rote Pfeile). (b) vektorielle Darstellung von \mathbf{E} und (c) der Betrag E dieser Wellenleitermode.

bis sie für hohe Stegbreiten (z. B. $b = 750$ nm) das Absorptionsspektrum dominiert. Es handelt sich hierbei um eine Mischmode aus dem Oberflächenplasmon und einer in der dielektrischen Schicht des Gitters geführten Wellenleitermode. In der Literatur ist diese Mode auch als *metal-clad waveguide mode* bekannt [129–133]. Sie hat plasmonischen Charakter, d. h. der Betrag des elektrischen Feldes fällt zunächst exponentiell mit dem Abstand von der Metalloberfläche ab. Jedoch treten ab einer gewissen Entfernung von der Metalloberfläche weitere Feldmaxima innerhalb der dielektrischen Schicht des Gitters auf, was der Charakteristik einer Wellenleitermode entspricht, siehe Abb. 3.25 (b). Da sich die Dispersionsrelationen von Oberflächenplasmon und Wellenleitermode unterscheiden, ist eine Kopplung beider Moden nicht ohne weiteres möglich. In der Literatur wurde die Kopplung durch Verwendung einer Prismenkonfiguration und eines komplexeren Schichtsystems ermöglicht. Im hier vorliegenden Fall wird die Kopplung vermutlich durch das Gitter erreicht. Analog zur Kopplung zwischen einfallendem Licht und Oberflächenplasmon kann das Gitter hier zusätzlich der Kopplung zwischen Oberflächenplasmon und Wellenleitermode dienen, indem es Gittervektoren zur Verfügung stellt, um die unterschiedlichen Wellenvektoren beider Moden auszugleichen. Der Einfluss einer pe-

riodischen Modulation des Schichtsystems auf die Mischmode wurde in der Literatur von Lunn *et al.* untersucht, jedoch wurde in dieser Arbeit eine Prismenkonfiguration zur Anregung verwendet [134]. Über die die Anregung der Mischmode aus dem Fernfeld über die periodische Modulation selbst, so wie es hier beobachtet wird, wurde noch nicht berichtet. Eine weitere Behandlung ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit. Es soll allerdings angemerkt werden, dass weitere Untersuchungen vielversprechend sind, da die Mischmode einige interessante Eigenschaften aufweist. So besitzt sie beispielsweise ihr maximales elektrisches Feld genau zwischen den Stegen an den oberen Stegkanten (Abb. 3.25 (c)). Dies macht sie interessant für Anwendungen, in denen die Anregung von Dipolemittern, z. B. Molekülen oder Seltene-Erd-Ionen durch starke elektrische Felder verstärkt werden sollen. So ist ein Nachteil von rein metallischen Strukturen für derartige Anwendungen, dass in direktem Kontakt mit der Metalloberfläche trotz der starken Nahfelder immer eine Emissionsauslöschung von Dipolemittern eintritt. Dieser Nachteil könnte für die hier beobachtete Mischmode entfallen, da sie ihr Feldmaximum nicht unmittelbar an der Metalloberfläche besitzt.

3.9 Zusammenfassung der Diskussion

Mithilfe eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Formalismus, der an die Matrix-Methode nach Yeh angelehnt ist (siehe Abschnitt 3.3), konnte in Abschnitt 3.4 qualitativ gezeigt werden, dass sich analog zu photonischen Bandstrukturen in metallodielektrischen Strukturen auch plasmon-polaritonische Bandstrukturen ausbilden können. Die Strukturen, die in diesem Kapitel untersucht wurden, sind eindimensionale, hochbrechende dielektrische Nanogitter aus TiO_2 bzw. ZrO_2 , die auf einem glatten Goldfilm aufgebracht sind. Das Gitter stellt eine periodische Modulation des Brechungsindex dar, das neben der Anregung von Oberflächenplasmonen durch Lichteinstrahlung zur Ausbildung polaritonischer Bandstrukturen führen kann. Die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons kann an den Symmetriepunkten der Brillouinzone, dem Brillouinzonezentrum und -rand, aufspalten. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf diesen Bandlücken und den Moden der Bandkanten. Beide Moden, die der oberen und die der unteren Bandkante, sind stehende Oberflächenwellen, die aufgrund ihrer unterschiedlichen elektrischen Feldverteilung unterschiedliche Frequenzen aufweisen. Frequenzen, die dazwischen liegen, bilden eine Bandlücke; es kann kein Oberflächenplasmon mit einer Frequenz aus der Bandlücke in der Struktur propagieren. Die Frequenzen der beiden Moden sind unterschiedlich, da sie als Eigenmoden der vorliegenden Struktur die Symmetrie dieser widerspiegeln müssen. So kann sich entweder eine symmetrische oder eine antisymmetrische elektrische Feldverteilung einstellen. Da die Feldverteilungen der beiden Moden in der Regel unterschiedliche Anteile im hoch- und im niedrigbrechenden Teil des dielektrischen Gitters aufweisen, können sie nach dem Rayleigh-Quotienten Gl. 3.21 auch unterschiedliche Frequenzen besitzen. Ausgehend vom Rayleigh-Quotienten lässt sich zeigen, dass die Breite der Bandlücke ΔE_{gap} in einer ersten Näherung sowohl vom Brechungsindexkontrast als auch von der Stegbreite des dielektrischen Gitters abhängt (Gl. 3.23). So liegt nahe, dass sich die Bandlückenbreite mit dem Brechungsindexkontrast vergrößert, allerdings ist aufgrund der Abhängigkeit der Bandlückenbreite von der Stegbreite und der konkreten elektrischen Feldverteilung der Bandkantenmoden ein komplexer Zusammenhang zu erwarten. Um weitere Einblicke in die physikalischen

Mechanismen der untersuchten Phänomene zu gewinnen, wird die Streumatrix-Methode verwendet. Sie ist ein numerisches Werkzeug, mit dem sich sowohl Fernfeldeigenschaften, z. B. Reflexionspektren, als auch die elektrischen Nahfelder von periodischen Strukturen berechnen lassen (Abschnitt 3.5).

Ebenfalls wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Prozess für die Herstellung von metallodielektrischen Nanogittern entwickelt (Abschnitt 3.6). Dieser basiert im wesentlichen auf der Verwendung einer PMMA-Maske, die mittels Elektronenstrahlolithographie auf einem glatten Goldfilm erstellt wird. Auf diese Maske wird das Gittermaterial, hier entweder TiO_2 oder ZrO_2 , sputter-deponiert. Für die Deposition der genannten Oxide wurde das reaktive Sputterverfahren angewendet. Es mussten Prozessschritte entwickelt werden, die eine Zerstörung der Maske durch aggressive Sauerstoff-Ionen, die während der Sputterdeposition auftreten, verhindern und außerdem den Lift Off-Prozess des deponierten durchgehenden Films ermöglichen. Die zusätzlichen Maßnahmen bestanden zum einen aus einem zusätzlichen Schutzfilm aus Gold, der durch Aufdampfen unter einem (fast) senkrechten Winkel der Probenoberfläche zur Aufdampfquelle aufgebracht wurde, und zum anderen aus einer Behandlung mit Flußsäure nach der Sputter-Deposition.

Die fabrizierten Proben wurden durch einen ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Messaufbau spektroskopisch charakterisiert. Der Aufbau ist in der Lage, die Reflexion der $100\ \mu\text{m}$ im Quadrat kleinen Strukturen winkelaufgelöst ($\Delta\theta = 0, 2^\circ$) aufzunehmen (Abschnitt 3.6). Die Messungen der Probensysteme konnten durch Rechnungen mit der Streumatrix-Methode gut reproduziert werden (Abschnitte 3.7.1-3.7.3). Insbesondere die spektralen Positionen der Reflexionscharakteristika standen in sehr guter Übereinstimmung mit den Rechnungen. Abweichungen lagen bezüglich der Linienebreite –im Experiment sind die gefundenen Reflexionsminima bzw. -maxima immer breiter als in den Rechnungen– und in geringerem Maß in der absoluten Höhe der Minima bzw. Maxima vor. Diese Unterschiede lassen sich auf den endlichen Öffnungswinkel α des einfallenden Lichts (Experiment: $\alpha = 1, 5^\circ$, Rechnung: $\alpha = 0^\circ$), der Größe der Probenstruktur (Experiment: endlich ($100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$), Rechnung: unendlich), der Geometrie des Gitters (Experiment: keine perfekte Rechteckmodulation, Rechnung: perfekte Rechteckmodulation) und Einschränkungen des experimentellen Aufbaus zurückführen.

Aufgrund der insgesamt guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung wurde die Streumatrix-Methode angewandt, um die Bandkantenmoden und ihre Eigenschaften im Detail zu untersuchen. Anstatt von den Reflexionsspektren wird die plasmon-polaritonischen Dispersionsrelation von den berechneten Absorptionsspektren abgelesen. Die Anregung des Oberflächenplasmons ist aufgrund der unvermeidbaren ohmschen Verluste im Metall immer als lokales Maximum der Absorption zu erkennen. Wie z. B. am vorgestellten Beispiel 2 (Abschnitt 3.14) ersichtlich ist, muss sich die Anregung des Oberflächenplasmons in den untersuchten Strukturen nicht notwendigerweise als Reflexionsminimum bemerkbar machen, sondern kann unter bestimmten Umständen stattdessen als Reflexionsmaximum auftreten. Ein solches Verhalten ist zu beobachten, wenn die Gitterstruktur das einfallende Licht mit hoher Effizienz in höhere Beugungsordnungen beugt. So weist die Struktur aus Beispiel 2 für einen weiten Spektral- und Einfallswinkelbereich eine hohe Effizienz der -1 . Beugungsordnung in Reflexion und damit eine geringe spekulare Reflexion auf. Wird durch das einfallende Licht (0. Beugungsordnung in Transmission) ein Oberflächenplasmon angeregt, zerfällt dieses auch

strahlend wieder in die 0. Beugungsordnung, d. h. in den spekularen Reflexionskanal, so dass sich die Anregung des Oberflächenplasmons nun als Maximum in der spekularen Reflexion bemerkbar macht. Dieses Phänomen wurde unseres Wissens nach in der Literatur noch nicht beschrieben. Einen weiteren Fall, der das Zusammenspiel der einfallenden Lichtwelle und höheren Beugungsordnungen mit Oberflächenplasmonmoden illustriert, stellt das in Abschnitt 3.7.3 vorgestellte Beispiel 3 dar. Hier zeigt sich die Anregung des Oberflächenplasmons als Minimum in den Reflexionsspektren, während gleichzeitig die Beugungseffizienz der -1 . Beugungsordnung stark erhöht ist (Abb. 3.16). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Oberflächenplasmon statt in die spekulare Reflexion in die -1 . Beugungsordnung strahlend zerfällt. Numerischen Berechnungen aus der Literatur sagen die Möglichkeit eines solchen Verhaltens voraus [127], allerdings wurde dies bisher nicht im Experiment nachgewiesen. Außerdem ist die hier gefundene Effizienzerhöhung um einen Faktor 10-100 größer als die in jener Arbeit genannten Werte.

Die spektral niedrigste Bandlücke (zwischen dem $m = 0$ - und dem $m = +1$ -Zweig der plasmon-polaritonischen Dispersionsrelation) ist mittels der hier verwendeten Gitterkopplung nicht zugänglich, da für diesen Teil der Dispersionsrelation der durch das Gitter zur Verfügung gestellte Wellenvektor zu groß ist, $k_{||} + G > k_{sp}$. Erst Bandlücken höherer Ordnung, beispielsweise diejenige zwischen dem $m = +1$ - und dem $m = -1$ -Zweig, lassen sich mit den hier verwendeten Methoden untersuchen. So werden die folgenden Untersuchungen auch an dieser eben genannten Bandlücke durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Rechnungen zeigt das Experiment, dass die plasmon-polaritonische Dispersionsrelation in metallodielektrischen Nanogittern tatsächlich im Brillouinzonezentrum und am Brillouinzone Rand aufspaltet (siehe z. B. Abb. 3.16 und Abb. 3.14). Genauere Betrachtungen der Bandlücke im Brillouinzonezentrum offenbaren, dass für einen exakt senkrechten Lichteinfall ($\theta = 0$) nur eine der beiden Bandkantenmoden anregbar ist. Durch Berechnungen des elektrischen Nahfelds der Gitterstruktur wird ersichtlich, dass es sich dabei um die Bandkantenmode mit symmetrischer Feldverteilung handelt (Abb. 3.12 und Abb. 3.15). Um die Mode mit antisymmetrischer Feldverteilung anzuregen, muss das einfallende Licht zumindest unter einem kleinen Winkel θ auf das Gitter treffen. Da das einfallende Licht bei exakt senkrechtem Einfall eine symmetrische elektrische Feldverteilung aufweist, kann auch nur die symmetrische Mode angeregt werden. Fällt das Licht unter einem schrägem Winkel $\theta \neq 0$ ein, ist seine Feldverteilung asymmetrisch, so dass neben der symmetrischen auch die antisymmetrische Mode anregbar ist. In der Literatur wurde dieser Effekt für Wellenleiter-Leckmoden in rein dielektrischen Gitterstrukturen als auch für Lichtmoden in drei dimensional photonischen Kristallen beobachtet [118,135,136], jedoch noch nicht für Oberflächenplasmonen.

In den Messungen dieser Arbeit wurden maximale Bandlückenbreiten von $\Delta E_{\text{gap}} = 110$ meV (Brillouinzonezentrum, $m = +1$ - und $m = -1$ -Zweig) bzw. $\Delta E_{\text{gap}} = 140$ meV (Brillouinzone Rand, $m = -1$ - und $m = +2$ -Zweig), beide an der in Beispiel 2 gezeigten Probe (Abschnitt 3.14), gefunden. In den Berechnungen, in denen die Stegbreite des Gitters variiert wurde (Abb. 3.22), ist eine maximale Bandlücke von $\Delta E_{\text{gap}} = 210$ meV für diese Bandlücke gefunden worden. Yoon *et al.* haben in einer ähnlichen Struktur, ein dielektrisches Gitter mit $n = 1,5$ auf einem dünnen glatten Silberfilm, experimentell eine Bandlückenbreite von $\Delta E_{\text{gap}} \approx 134$ meV gefunden [106]. In numerischen Rechnungen konnten sie zeigen, dass für andere geometrische Parameter ihrer Struktur bis zu $\Delta E_{\text{gap}} \approx$

380 meV zu erwarten ist. Allerdings handelte es sich in der Arbeit von Yoon *et al.* um die spektral niedrigste Bandlücke zwischen dem $m = 0$ - und dem $m = -1$ -Zweig, welche durch Anregung mittels Prismenkopplung untersucht wurde. Diese Bandlücke wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht, weshalb ein direkter Vergleich der Bandlückenbreiten nicht möglich ist.

Für detaillierte Untersuchungen der Abhängigkeiten der Bandlückenmoden wurden weitere Berechnungen durchgeführt, in denen der Brechungsindex n des dielektrischen Gitters und die Stegbreite b des Gitters variiert wurden. Hierbei stand die Bandlücke zwischen dem $m = -1$ - und dem $m = +1$ -Zweig im Mittelpunkt. Mit steigendem n bzw. b verschiebt sich die spektrale Position der Bandkantenmoden zu niedrigeren Frequenzen hin (Abb. 3.17 und Abb. 3.22). Dieses Verhalten überrascht nicht, da sich mit steigendem n bzw. b der effektive Brechungsindex des dielektrischen Halbraums über der Metalloberfläche vergrößert. Damit muss die Resonanzfrequenz des Oberflächenplasmons bei geringeren Frequenzen liegen, vgl. auch mit Abschnitt 2.5.2. Desweiteren zeigen die Berechnungen, dass schon für kleine Brechungsindexkontraste bzw. geringe Stegbreiten Bandlücken auftreten (Abb. 3.17 und Abb. 3.22). Für kleine n bzw. b stellt die symmetrische Mode die obere Bandkante dar, während die antisymmetrische Mode die untere Bandkante abbildet. Für steigende n bzw. b wird die Bandlücke zunächst breiter, jedoch nähern sich obere und untere Bandkantenmode bei weiterer Vergrößerung von n bzw. b wieder Erwartung spektral an, treffen bei einem „Kreuzungspunkt“ aufeinander und tauschen für noch größere n bzw. b ihre spektrale Position, so dass nun die antisymmetrische Mode die obere Bandkantenmode und die symmetrische Mode die untere Bandkantenmode ist. Auch im Experiment konnte dieses Verhalten nachgewiesen werden: In Beispiel 1 ($b = 160$ nm) weist die obere Bandkante eine symmetrische Feldverteilung auf (Abb. 3.12), in Beispiel 2, in der die Stegreite größer ist als in Beispiel 1 ist ($b = 410$ nm), weist die obere Bandkante eine antisymmetrische Feldverteilung auf (Abb. 3.15), d. h. symmetrische und antisymmetrische Mode haben ihre spektrale Position relativ zueinander vertauscht. Dieses Verhalten, d. h. der Wechsel der symmetrischen/antisymmetrischen Mode zur unteren/oberen Bandkantenmode, lässt sich anhand berechneter elektrischer Nahfeldverteilungen erklären (Abb. 3.18 und Abb. 3.23). Vor dem Kreuzungspunkt (kleine Brechungsindizes n bzw. geringer Stegbreiten b) hat die obere (symmetrische) Bandkantenmode ihre Feldbäuche (zwei pro Einheitszelle des Gitters) in der Nähe der Gitterstegwände positioniert (Abb. 3.18 (a) und Abb. 3.23 (a)). Die beiden Feldbäuche der unteren (antisymmetrischen) Bandkantenmode befinden sich zentriert im Gittersteg und im Bereich zwischen zwei Stegen (Abb. 3.18 (b) und Abb. 3.23 (b)). Bei Erhöhung des Brechungsindex n bzw. der Gitterstegbreite b wandert für die symmetrische Mode ein größerer Anteil des elektrischen Feldes in den Gittersteg hinein als für die antisymmetrische Mode (Abb. 3.18 (c),(d) und Abb. 3.23 (c),(d)). Da der Brechungsindex des Gittersteges höher ist als der Brechungsindex zwischen den Stegen (Vakuum/Luft) verschiebt sich die Frequenz der symmetrischen Mode unter Berücksichtigung des Rayleigh-Quotienten Gl. 3.21 schneller zu geringeren Frequenzen als die Frequenz der antisymmetrischen Mode. Damit ist klar, dass es einen Kreuzungspunkt geben muss, hinter welchem die spektrale Position der beiden Moden im Vergleich zum Fall vor dem Kreuzungspunkt vertauscht sind. Von diesem hier beschriebenen Phänomen wurde in der Literatur zu Oberflächenplasmonen in periodischen Strukturen bisher nicht berichtet.

Die Linienbreite Γ_{sym} der symmetrischen Mode im Brillouinzonezentrum weist eine Abhängigkeit sowohl vom Brechungsindex n des dielektrischen Gitters (Abb. 3.24) als auch von der Gitterstegbreite b (Abb. 3.19 (a)) auf. So verbreitert sich die Resonanzlinie des Oberflächenplasmons für größere n bzw. b bis um einen Faktor > 10 im Vergleich zu geringem n bzw. b . Die Linienverbreiterung lässt sich nicht auf eine erhöhte ohmsche Dämpfung des Oberflächenplasmons im Metall zurückführen. Stattdessen kommt hierfür nur eine starke Vergrößerung der Strahlungsdämpfung dieser Mode in Frage. Die Abhängigkeit von Γ_{sym} von n bzw. b wurde durch eine Betrachtung des berechneten zeitgemittelten Poynting-Vektors $\langle \mathbf{S} \rangle$ näher untersucht. So zeigt sich, dass $\langle \mathbf{S} \rangle$ im Fall geringer Strahlungsdämpfung (n bzw. b klein) ausgeprägte Wirbel aufweist, die eine Auskopplung elektromagnetischer Energie aus der Struktur in den oberen Halbraum unterdrücken und stattdessen wieder der Plasmonschwingung zuführen (Abb. 3.20 (a) und Abb. 3.24 (b)). Im Gegensatz hierzu treten im Fall hoher Strahlungsdämpfung keine Wirbel von $\langle \mathbf{S} \rangle$ auf (Abb. 3.20 (b) und Abb. 3.24 (c)). Der Energiefluss weist immer in den oberen Halbraum, d.h. die Feldenergie der Plasmonschwingung wird effizient in den oberen Halbraum abgestrahlt. Eine Untersuchung der elektrischen Nahfelder (Abb. 3.21 (b) und (c)) enthüllt, dass im Fall hoher Strahlungsdämpfung eine weitere Resonanz in Erscheinung tritt. Hierbei handelt es sich um eine Fabry-Perot-Resonanz innerhalb eines Gittersteges (Abb. 3.21 (d)). Für diese Resonanz dienen die untere Grenzfläche (Grenze zur Metalloberfläche) und die obere Grenzfläche (Grenze zum Luft-/Vakuumhalbraum) eines Steges als Spiegel und ein Gittersteg stellt das Resonatorvolumen dar. Die geringe optische Reflexion an der oberen Grenzfläche führt dazu, dass die Resonanz breitbandig und schwach ausgeprägt ist. Da auch für diese Mode die Absorption im Metallvolumen erhöht ist, lässt sich ihr Auftreten als Maximum in Absorptionsspektren ablesen. Die gemeinsame Auftragung der Absorptionsspektren der Fabry-Perot-Resonanz mit der Resonanzfrequenz und Linienbreite des Oberflächenplasmons lässt einen direkten Zusammenhang zwischen beiden Resonanzen vermuten (Abb. 3.21 (e)). Je mehr sich Fabry-Perot-Resonanz und Oberflächenplasmon spektral annähern und je stärker die Fabry-Perot-Resonanz ausgeprägt ist (höhere Absorption), desto stärker ist die Linienbreite Γ_{sym} des Oberflächenplasmons verbreitert. Dieses Ergebnis lässt sich als Ankopplung des Oberflächenplasmons an die Fabry-Perot-Resonanz eines Gittersteges deuten. Die Fabry-Perot-Resonanz stellt einen zusätzlichen Zerfallskanal für das Oberflächenplasmon dar. Ist die Ankopplung besonders stark, z. B. für große n bzw. b , kann die von der Plasmonschwingung in die Fabry-Perot-Resonanz eingebrachte Feldenergie besonders effizient in den oberen Halbraum abgestrahlen. Hierdurch verkürzt sich die Lebensdauer des Plasmons deutlich, was sich als erhöhte Linienbreite Γ_{sym} bemerkbar macht. Die hier gefundene Kopplung zwischen Fabry-Perot-Resonanz und Oberflächenplasmon wurde in der Literatur noch nicht beschrieben und stellt ein wichtiges Ergebnis zum Verständnis der strahlenden Dämpfung von Plasmonen in periodischen Strukturen dar. Die Strahlungsdämpfung des Oberflächenplasmon kann für sehr breite Stege sogar derart groß werden, dass sie aufgrund der starken Linienverbreiterung in den Absorptions- oder Reflexionspektren nicht mehr auszumachen ist (Abb. 3.25 (a)). Statt ihrer wurde in den Berechnungen allerdings eine vorher nicht beobachtete Mischmode aus einem Oberflächenplasmon und einer Wellenleitermode gefunden (Abb. 3.25 (a)-(c)). Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass sie einige interessante Eigenschaften aufweist, wie z. B. hohe elektrische Feldstärken, die nicht in unmittelbarer Umgebung von der Metalloberfläche auftreten.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, dass die in diesem Kapitel beschriebenen Phänomene nicht auf die hier untersuchte Bandlücke zwischen dem $m = -1$ - und dem $m = +1$ -Zweig beschränkt sind. Sie lassen sich vielmehr auch auf Bandlücken höherer Ordnung übertragen, z. B. auf die in Abb. 3.13 gezeigte Bandlücke zwischen dem $m = +1$ - und $m = -2$ -Zweig am Brillouinonenrand. Für Bandlücken am Brillouinonenrand kommt allerdings hinzu, dass der Lichteinfall nun unter einem schrägen Winkel stattfindet.¹² Außerdem befinden sich die plasmon-polaritonischen Bandlücken höherer Ordnung im Allgemeinen in einem Spektralbereich, in dem mehrere Beugungsordnungen offen sind. Desweiteren weisen die Moden von Bandlücken höherer Ordnung mehr als zwei Bäuche des elektrischen Feldes pro Einheitszelle des Gitters auf (vgl. Abschnitt 3.4).¹³ Diese genannten Eigenschaften von Bandlücken höherer Ordnung machen eine detaillierte Untersuchung der auftretenden Effekte äußerst unübersichtlich. Da eine solche Untersuchung in den vorigen Abschnitten schon für den etwas einfacheren Fall der spektral niedrigsten Bandlücke, für die eine Ankopplung mittels Gitterkopplung möglich ist, gegeben wurde, wird auf die Darstellung der Bandlücken höherer Ordnung verzichtet. Auf die erste Bandlücke der plasmon-polaritonischen Dispersionsrelation (zwischen dem $m = 0$ - und dem $m = -1$ -Zweig und am Rand der Brillouinzone), die sich spektral unterhalb der hier untersuchten Bandlücke befindet, können die Ergebnisse zum Schließen der Bandlücke und zur stark erhöhten Strahlungsämpfung jedoch nicht übertragen werden. Die Bandkantenmoden dieser Bandlücke besitzen nur einen Feldbauch pro Einheitszelle. Wie man sich schnell klar macht, bedeutet dies, dass dann die antisymmetrische/symmetrische Mode für alle Brechungsindexkontraste und Stegbreiten die obere/untere Bandkantenmode bleibt und kein Wechsel der spektralen Positionen relativ zueinander stattfinden kann. Da diese Bandkantenmoden immer optisch inaktiv ist, also nicht mit dem Fernfeld koppelt, ist ihre Strahlungsämpfung immer $= 0$ und kann demnach auch nicht erhöht werden. Eine interessante Fragestellung ist, ob eine ähnliche Kopplung wie die in dieser Arbeit gefundene zwischen Plasmon und Fabry-Perot-Resonanz auch für die erste Bandlücke auftritt, wenn die Struktur aus einem dünnen Metallfilm besteht, der mit einem dielektrischen Gitter belegt ist und Oberflächenplasmonen mittels Prismenkopplung angeregt werden können. Dann nämlich koppeln auch die Bandkantenmoden dieser Bandlücke mit dem Fernfeld.

¹²So muss am Brillouinonenrand beispielsweise bei einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 2,0\text{ eV}$ der Einfallswinkel $\theta = 22,0^\circ$ betragen.

¹³Für die in diesem Kapitel im Fokus stehende Bandlücke zwischen dem dem $m = -1$ - und dem $m = +1$ -Zweig sind es jeweils zwei elektrische Feldbäuche je Einheitszelle des Gitters.

Nahfeldkopplung von Dipolemittern mit metallischen Nanostrukturen

4.1 Einleitung und Stand der Literatur

Die Partikelplasmonen metallischer Nanopartikel können an das oszillierende Dipolmoment von Emittlern wie beispielsweise Molekülen, Atomen oder Quantenpunkten in der Umgebung des Partikels ankoppeln. Infolge dieser Kopplung können strahlende wie auch nicht-strahlende Eigenschaften des Dipolemitters stark modifiziert werden [6,13,137–140]. Das Partikelplasmon ermöglicht eine effiziente Konzentration elektromagnetischer Energie aus dem Fernfeld in das Nahfeld des Partikels. Sind Partikelplasmonresonanz und Absorptionsfrequenz des Emitters aufeinander abgestimmt, lässt sich dem Emitter auf diese Weise effizient Energie zuführen (Anregungsverstärkung). Die Anregungsrate eines im Nahfeld des Partikels befindlichen Emitters wird erhöht sein im Vergleich zu dem Fall ohne Metallpartikel (siehe auch die linke Seite der Illustration in Abb. 4.1). Diese Eigenschaft des Partikels ähnelt der Wirkungsweise von Empfangsantennen für Radiowellen, weshalb metallische Nanopartikel in der Literatur häufig auch (optische) Nanoantennen genannt werden. Sind im weiteren Partikelplasmonresonanz und Emissionsfrequenz des Emitters ebenfalls aufeinander abgestimmt, kann der Emitter über sein Nahfeld ein Dipolmoment im Metallpartikel induzieren, welches sehr viel größer sein kann als sein eigenes. Hierdurch wird die strahlende Quanteneffizienz eines verlustbehafteten Emitters, die ein Maß für sein Emissionsvermögen ist, erhöht und eine höhere Lichtleistung wird in das Fernfeld abgestrahlt im Vergleich zur Situation ohne Metallpartikel (Emissionsverstärkung). Demnach dient das Nanopartikel als Sendeantenne (siehe auch die rechte Seite der Illustration in Abb. 4.1). Absorptions- und Emissionsfrequenz ω_{exc} bzw. ω_{rad} des Emitters sind im Allgemeinen nicht identisch. Eine plasmon-unterstützte Anregungs- sowie Emissionsverstärkung kann nur dann gleichzeitig in Erscheinung treten, wenn bei beiden Frequenzen eine Plasmonanregung in der verwendeten Metallstruktur existiert bzw. möglich ist. Abb. 4.1 zeigt den Fall eines fluoreszierenden Emitters, d. h. $\omega_{\text{exc}} > \omega_{\text{rad}}$, was auch dem in dieser Arbeit betrachteten Fall entspricht.

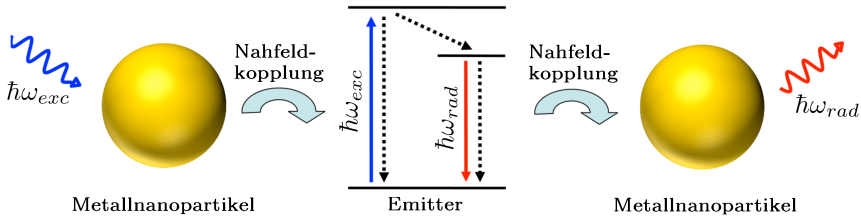


Abb. 4.1: Metallische Nanopartikel als Nanoantennen für Dipolemitter. Linke Seite: Die Energie des einfallenden Lichts (blau) wird bei Anregung des Partikelplasmons im Nahfeld konzentriert. Diese Energie kann effizient auf einen dort befindlichen Dipolemitter übertragen werden; das Partikel wirkt als Empfangsantenne. Rechte Seite: Das schwingende Dipolmoment des Emitters kann an das Partikelplasmon ankoppeln, welches für eine effiziente Abstrahlung (rot) in das Fernfeld sorgt. Das Nanopartikel wirkt als Sendeantenne. Hier ist die Emissionsfrequenz kleiner als die Anregungsfrequenz wie bei Fluoreszenz üblich, was auch anhand des Energiediagramms des Emitters (Mitte) skizziert ist. Die gestrichelten Linien verdeutlichen Übergänge, die (auch) nicht-strahlend stattfinden können.

Über die Beeinflussung der Anregungs- und Emissionseigenschaften eines optischen Emitters durch seine Umgebung wurde in der Literatur erstmals durch Purcell 1946 berichtet [141]. Vielfach wurde dieses Phänomen in verschiedenen experimentellen Realisierungen gezeigt. Beispielsweise zeigte Drexhage 1967, dass die optischen Eigenschaften von Er^{3+} -Ionen vor einem planaren Metallspiegel verändert sind im Vergleich zu dem Fall, dass die Ionen in einer homogenen Umgebung vorliegen [142]. Ähnliches konnte für Rydberg-Atome, die sich in optischen Kavitäten befinden, nachgewiesen werden [143].

Im vorliegenden Kapitel wird der Einfluss einzelner Metallnanopartikel auf Dipolemitter mit numerischen Methoden untersucht, wobei der Fokus auf der Veränderung der Anregungsrate und der strahlenden Quanteneffizienz des Dipolemitters liegt. Das elektrische Nahfeld eines Partikelplasmons und die Kopplung von jenem mit einem Dipolemitter sind stark abhängig von der genauen Partikelgeometrie und -parametern. Um den Einfluss eines Metallnanopartikels auf Dipolemitter in seiner Nähe zu bestimmen, muss daher eine detaillierte Untersuchung des konkreten Systems Metallnanopartikel-Emitter vorgenommen werden. Bis heute wurden in der Literatur fast nur idealisierte Partikelgeometrien in Betracht gezogen. Ausgiebig wurden kugelförmige Partikel untersucht [11,139,144,145], die in der vorliegenden Arbeit als Vergleichssystem dienen sollen. Mertens und Polman haben den Einfluss von prolaten Metallnanopartikeln betrachtet und fanden, dass das prolate Teilchen der Kugel überlegen ist [146]. Insbesondere die Felderhöhung an den Spitzen des prolaten Teilchens führen zu einer erhöhten Ankopplung zwischen Dipolemitter und Metallnanopartikel. Taminiou *et al.* fanden ähnliches für zylinderförmige Nanostäbchen [147].

Mögliche Anwendungen der Plasmon-unterstützten Modifikation von Dipolemittern werden beispielsweise in der Entwicklung neuartiger Lichtquellen [148,149], für Sensorapplikationen [150] oder im Lichtmanagement für Solarzellen durch die sog. up-/down-Konversion gesehen [11,151]. Für die genannten potentiellen Anwendungen ist häufig eine großflächige Bedeckung eines entsprechenden Substrats mit Metallnanopartikeln nötig, beispielsweise in einem regelmäßigen Array angeordnet. Die im vorigen Absatz genannten idealisierten Partikelformen haben zum Nachteil, dass sie experimentell nur

schwierig bzw. gar nicht diesen Forderungen genügen können. Im Gegensatz hierzu lassen sich Nanoscheibchen sehr gut in großer Zahl und großflächig herstellen, beispielsweise durch optische Interferenzlithographie [152] oder Nanostempel-Verfahren [153]. In einer Arbeit von Biteen *et al.* wurde experimentell gezeigt, dass Nanoscheibchen aus Silber die Emission von Silizium-Quantenpunkten erhöhen können [148]. Theoretisch bzw. numerisch wurden metallische Nanoscheiben bisher nur sehr selten bezüglich ihre Wirkung auf die optischen Eigenschaften von Dipolemittern untersucht. So behandelten Zhu *et al.* Goldscheibchen, die durch eine oblate Partikelgeometrie angenähert wurden, und untersuchten die Emissionsauslöschung idealer Emittter [154]. Novotny behandelte eine realistische Scheibengeometrie ähnlich zu derjenigen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wird, beschränkte sich allerdings ebenfalls auf ideale Dipolemitter [155]. Bis dato fehlt eine detaillierte Untersuchung der Kopplung zwischen verlustbehafteten Dipolemittern und metallischen Nanoscheibchen. An dieser Stelle setzt diese Arbeit an und untersucht die Kopplung zwischen verlustbehafteten Dipolemittern und einem Aluminium-Nanoscheibchen durch rigorose elektrodynamische Rechnungen. Insbesondere wird Wert darauf gelegt, dass der verstärkende (oder auch unterdrückende) Einfluss des Scheibchens auf die optischen Eigenschaften des Dipolemitter in experimentell umsetzbaren Konfigurationen untersucht wird. Dies schließt beispielsweise ein, dass nicht nur die Bereiche mit hohen Verstärkungen (typischerweise im Bereich der Kante des Scheibchens) beschrieben werden, sondern beispielsweise auch Bereiche unterhalb des Scheibchens, wo sich aufgrund experimenteller Gegebenheiten ein Ensemble von Emitttern befinden kann. Nach einer kurzen Vorstellung der relevanten und dem Verständnis dienenden Begriffe wird der Einfluss eines Aluminiumscheibchens sowohl auf die Anregung als auch auf die spontane Emission eines Dipolemitters dargestellt und diskutiert, wobei die Ergebnisse jeweils mit jenen für ein sphärisches Silberpartikel verglichen werden.

4.2 Spontane Emission

Bei der spontanen Emission, z. B. eines Atoms, vollzieht ein Elektron einen Übergang von einem angeregten Zustand $|b\rangle$ mit der Energie E_b zu einem energetisch niedrigeren Zustand $|a\rangle$ mit der Energie E_a , siehe Abb. 4.2 (c). Bei diesem Vorgang wird Energie frei, welche in Form eines Photons mit der Energie $\hbar\omega$ abgestrahlt wird [156]:

$$\hbar\omega = E_b - E_a \quad (4.1)$$

Dieses Phänomen spielt als Teilprozess der Lumineszenz in vielen Disziplinen wie der Physik, Chemie und Biologie eine große Rolle. Die spontane Emission gehört zu den wenigen makroskopisch beobachtbaren Phänomene, die für eine vollständige Beschreibung eine quantenelektrodynamische Behandlung beanspruchen. Diese soll hier nur kurz angerissen werden. In einem rein quantenmechanischem Bild, d. h. im Rahmen der ersten Quantisierung, ist die spontane Emission sogar ein explizit verbotener Prozess, da die am Übergang beteiligten Zustände immer Eigenzustände des Hamilton-Operators und damit orthogonal zueinander sind. Ein Übergang ist damit nur durch eine äußere Störung möglich, z. B. durch eine Lichtwelle. Wird der Zerfallsprozess durch eine von außen eingestrahlte Lichtwelle induziert, wird er als stimulierte Emission bezeichnet, welcher beispielsweise für die Funktionsweise des Lasers von wesentlicher Bedeutung ist. Die stimulierte Emission verhält sich invers zur Lichtabsorption, da auch hier eine

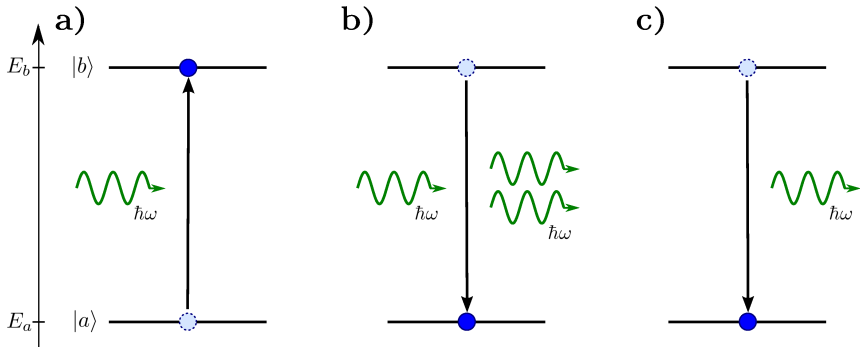


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse in einem Zwei-Niveau-System, welches die Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ mit den Energieniveaus E_a und E_b annehmen kann und nur über Photonen mit der Umgebung wechselwirkt. (a) Absorption: Durch Absorption eines Photons mit der Energie $\hbar\omega = E_b - E_a$ gelangt das System vom niederenergetischen Zustand $|a\rangle$ in den höherenergetischen Zustand $|b\rangle$. (b) Stimulierte Emission: Trifft ein Photon mit der Energie $\hbar\omega$ auf das angeregte System, kann das System unter Aussendung eines weiteren Photons von Zustand $|b\rangle$ zu Zustand $|a\rangle$ wechseln. Das emittierte Photon ist kohärent zum einfallenden Photon, d. h. es besitzt dieselbe Energie bzw. Frequenz, Propagations- und Polarisationsrichtung sowie Phasenlage. (c) Spontane Emission: Da $|b\rangle$ wie $|a\rangle$ Eigenzustände des Systems sind, ist eine Störung vonnöten, um den Übergang zu induzieren. Eine solche Störung kann durch das Vakuumfeld, also scheinbar ohne äußeren Einfluss, geschehen.

Lichtwelle einen Übergang induziert, allerdings vom nieder- zum höherenergetischen Zustand (siehe Abb. 4.2 (a) und (b)). Die spontane Emission, das ist der Übergang des Elektrons zwischen zwei Zuständen ohne die Einwirkung äußerer Störungen, wird erst im Bild der Quantenelektrodynamik, also im Rahmen der zweiten Quantisierung, möglich. Nach dieser ist die niedrigst mögliche Energie des Vakuums nicht 0, sondern $E_{\text{vac}} = 1/2\hbar\omega$, die sogenannte Nullpunktsenergie. Sie lässt sich durch zufällige Fluktuationen des elektromagnetischen Felds erklären, das auch Vakuumfeld genannt wird. Diese Fluktuationen werden durch die Heisenbergsche Energie-Zeit-Unschärfe ermöglicht, ohne den Energiesatz global zu verletzen. Das Vakuumfeld kann mit dem angeregten System wechselwirken und den Übergang anstossen. So lässt sich die spontane Emission als eine durch das Vakuumfeld induzierte stimulierte Emission interpretieren und wieder in ein rein quantenphysikalisches Bild zurückführen.

Wie der Begriff andeutet, ist die spontane Emission ein stochastischer Prozess. Dem höherenergetischen Zustand lässt sich eine sog. strahlende Lebensdauer τ^{rad} zuschreiben. Betrachtet man ein Ensemble angeregter Systeme, welches nur mittels Photonen mit seiner Umgebung wechselwirkt, gibt τ^{rad} die Zeitspanne an, nach der sich nur noch der Bruchteil $1/e \approx 0.37$ des Ensembles im angeregten Zustand befindetet. Eine äquivalente physikalische Größe ist die Rate, mit welcher der höherenergetische Zustand zerfällt. Diese wird strahlende Zerfallsrate $\gamma^{\text{rad}} = 1/\tau^{\text{rad}}$ genannt und lässt sich mittels Fermis goldener Regel zu

$$\gamma^{\text{rad}} = \frac{\omega^3 \mu_{ba}^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (4.2)$$

bestimmen [156]. Hierbei ist μ_{ba} der Betrag des quantenmechanischen Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}_{ba}$ des Elektrons zwischen dem höherenergetischen Zustand $|b\rangle$ und dem niederenergetischen Zustand $|a\rangle$. Es gilt:

$$\boldsymbol{\mu}_{ba} = -e\langle b|\mathbf{r}|a\rangle \quad (4.3)$$

mit dem Ortsoperator \mathbf{r} und der Elementarladung e . $\boldsymbol{\mu}_{ba}$ ist eine vektorielle Größe, die Richtung gibt die Polarisation des ausgesendeten Lichts (bzw. des einfallenden Lichts im Falle der Absorption) an, das Betragsquadrat μ_{ba}^2 ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs. Je stattgefundenem Übergang wird ein Photon mit der Energie der Differenz der beiden beteiligten Zustandsenergien abgestrahlt (Gl. 4.1). Weitere Photonen mit gleicher Frequenz ω können abgestrahlt werden, wenn ein Prozess existiert, der das Elektron erneut anregt. Dies kann beispielsweise durch einen kontinuierlichen Photonenfluss passender Energie geschehen. Wenn eine solche Energiequelle zur Verfügung steht,¹ dann beträgt die (gemittelte) abgestrahlte Gesamtleistung

$$P^{\text{rad}} = \gamma^{\text{rad}} \hbar \omega = \frac{\omega^4 \mu_{ba}^2}{3\pi\epsilon_0 c^3}. \quad (4.4)$$

Bis auf einen Faktor 4 gleicht dieser Ausdruck der abgestrahlten Leistung eines oszillierenden Dipols in der Elektrodynamik (siehe z. B. Gl. 2.56). Auf den ersten Blick mag die spontane Emission wenig Ähnlichkeit mit der klassischen Dipolstrahlung aufweisen. Jedoch lässt sich zeigen, dass der Prozess der spontanen Emission mit den Ausdrücken für die klassische Dipolstrahlung beschrieben werden kann [157,158]. Für eine exakte Übereinstimmung muss das klassische Dipolmoment p des Emitters das Doppelte des quantenmechanischen Dipolmoments betragen, $p = 2\boldsymbol{\mu}_{ba}$. Die Gründe hierfür bedürfen einer ausgiebigen theoretischen Untersuchung [159], sind aber letztlich irrelevant für die weitere Behandlung. Es genügt zu wissen, dass der klassische Ansatz bis auf einen konstanten Faktor zu denselben Ergebnissen führt wie die vollständige quantenelektrodynamische Behandlung.

Befindet sich das System in einem optischen Medium M mit dem Brechungsindex $n \neq 1$, müssen Gl. 4.4 weitere Faktoren hinzugefügt werden, beispielsweise n und die Lokalfeldkorrektur $L^{1/4} = (n^2 + 2)/3$, welche berücksichtigt, dass die Maxwell'schen Materialgleichungen Mittelwerte in zwar kleinen, jedoch nicht atomaren Volumina darstellen [77,160]:

$$P_M^{\text{rad}} = nL^{1/4} P^{\text{rad}} \quad (4.5)$$

Diesen Faktoren muss jedoch nicht Rechnung getragen werden, wenn die Änderungen der strahlenden Zerfallsrate eines Emitters (durch ein in der Nähe platziertes Nanopartikel) relativ zum Referenzfall (ohne Nanopartikel in sonst identischer Umgebung) angegeben wird. Dann werden diese Faktoren irrelevant, da sie sich herauskürzen [77].

4.3 Nicht-strahlender Zerfall

Angeregte Systeme können auch nicht-strahlend zerfallen. In Molekülen beispielsweise können statt einer Strahlungsmode im umgebenden Raum (Photon) Schwingungs-

¹Die instantane Anregung des Systems nach dem Zerfall wird im Folgenden immer angenommen, wenn eine Leistung P angegeben wird.

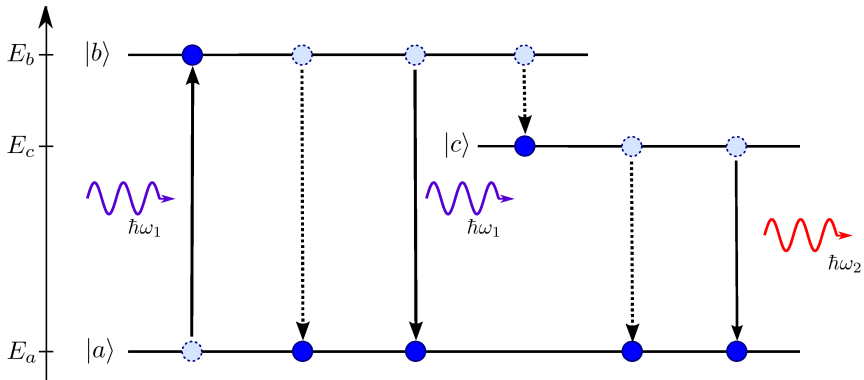


Abb. 4.3: Skizze zum nicht-strahlenden Zerfall und zur Down-Konversion. Von links nach rechts: Nach Anregung von Zustand $|a\rangle$ in den Zustand $|b\rangle$ durch Absorption eines Photons mit der Energie $\hbar\omega_1$ kann der angeregte Zustand entweder nicht-strahlend oder unter Aussendung eines Photons mit der gleichen Energie $\hbar\omega_1$ wieder zerfallen. Existiert ein weiterer Zustand $|c\rangle$, sind gleichartige Vorgänge für die Übergänge $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$ (hier ist nur der nicht-strahlende Zerfall skizziert) und $|c\rangle \rightarrow |a\rangle$ möglich. Das bei der spontanen Emission abgestrahlte Photon von letzterem Übergang hat dann die Energie $\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1$, weshalb dies auch Frequenzkonversion bzw. Down-Konversion genannt wird.

oder Vibrationsmoden im Molekül selbst angeregt werden. Atome bzw. Ionen, die in einem Festkörper eingebettet sind, können in diesem Phononen erzeugen und so zu Zuständen niedrigerer Energie übergehen. Dieser nicht-strahlende und häufig Kaskadenartig verlaufende Zerfall mit der Zerfallsrate γ^{nr} ist in der Regel eine intrinsische Eigenschaft des Systems aus Molekül/Atom/Ion und der Umgebung und ist unabhängig vom strahlenden Zerfall. Nur unter äußerst kontrollierten Bedingungen oder im Vakuum lassen sich nicht-strahlende Relaxationsprozesse unterdrücken. Ansonsten sind nicht-strahlender und strahlender Zerfall einander konkurrierende Prozesse. Dies ist in Abb. 4.3 veranschaulicht, die nicht-strahlenden Zerfallsmöglichkeiten sind durch gestrichelte Pfeile dargestellt. Die Gesamtzerfallsrate γ^{tot} eines angeregten Systems ist die Summe der Zerfallskanäle

$$\gamma^{\text{tot}} = \gamma^{\text{rad}} + \gamma^{\text{nr}}. \quad (4.6)$$

Über den Zusammenhang $P = \hbar\omega\gamma$ lässt sich 4.6 auch bezüglich der abgegebenen Leistungen ausdrücken:

$$P^{\text{tot}} = P^{\text{rad}} + P^{\text{nr}} \quad (4.7)$$

mit den Leistungen P^{nr} und P^{tot} , die nicht-strahlend bzw. insgesamt abgegeben werden. Eine wichtige Größe ist die strahlende Quanteneffizienz q . Sie gibt an, welcher Anteil der insgesamt vom System abgegebenen Leistung abgestrahlt wird:

$$q = \frac{\gamma^{\text{rad}}}{\gamma^{\text{rad}} + \gamma^{\text{nr}}} = \frac{P^{\text{rad}}}{P^{\text{rad}} + P^{\text{nr}}}. \quad (4.8)$$

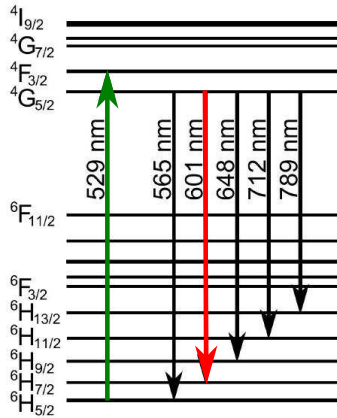


Abb. 4.4: Energielevel ausgewählter Zustände des Sm^{3+} -Ions mit Übergangsenergien im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich. In dieser Arbeit wird eine Anregung mit $\lambda = 529 \text{ nm}$ ($h\nu = 2,34 \text{ eV}$, grüner Pfeil) und eine down-konvertierte Abstrahlung bei $\lambda = 601 \text{ nm}$ ($h\nu = 2,06 \text{ eV}$, roter Pfeil) angenommen (Daten entnommen aus Ref. [161]).

4.4 Down-Konversion

Reale Systeme, wie z. B. Seltene-Erd-Ionen, besitzen nicht nur zwei, sondern eine Vielzahl von Zuständen bzw. Energieniveaus [161–163]. Der Zerfallsübergang kann dann weiterhin zwischen den beiden Zuständen stattfinden, die vor und nach der Anregung eingenommen werden. Zusätzlich kann der Zerfall auch zwischen weiteren Zuständen, deren Energieniveaus zwischen denen dieser beiden Zustände liegen, stattfinden (siehe zur Veranschaulichung Abb. 4.3). Die beteiligten Niveaus weisen jeweils verschiedene Differenzen ΔE zum angeregten Zustand auf, so dass die aus diesen Zuständen heraus abgestrahlten Photonen die Energie $h\nu = \Delta E$ besitzen. Da sich demnach die Frequenzen des eingestrahnten und des abgestrahlten Lichts unterscheiden, spricht man von Frequenzkonversion. Betrachtet man ausschließlich Ein-Photon-Absorptionsprozesse, ist die Frequenz des so abgestrahlten Lichts immer kleiner als die des eingestrahnten Licht. In der Literatur wird der Prozess deshalb auch Down-Konversion genannt. Erst Mehr-Photonen-Absorptionsprozesse ermöglichen eine sog. Up-Konversion, bei der niederenergetisches Licht in hochenergetisches Licht konvertiert wird. Auf die Up-Konversion wird in dieser Arbeit nicht explizit eingegangen. Jedoch werden sich die Ergebnisse zumindest teilweise und eingeschränkt auch auf diese übertragen.

Für eingebettete Systeme gilt als Faustregel, dass Übergänge zwischen Zuständen mit geringem energetischen Abstand (wenige 10 meV) in der Regel nicht-strahlend sind, da die Wahrscheinlichkeit für Phononenanregungen dann sehr hoch sind. Umgekehrt sind Übergänge zwischen Zuständen mit größerem energetischen Abstand meist strahlender Natur. Einflussgrößen auf die Art des Zerfalls und die beteiligten Zustände sind u. a. die Übergangsmatrixelemente zwischen den Zuständen des Emitters, Temperatur und die maximale Phononenenergie der Einbettmatrix. Die detaillierten Zusammenhänge sind komplex und weisen eine hohe Material- und Präparationsabhängigkeit auf [161–163].

In dieser Arbeit wird modelhaft das Sm^{3+} -Ion als Emmitter zugrunde gelegt. Im Energiediagramm Abb. 4.4 sind einige Zustände mit Übergänge im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich skizziert. Die Anregung soll im Folgenden vom Grundzustand heraus folgen, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$, durch Licht mit einer Photonenenergie von $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2,34 \text{ eV}$ (entspricht der Lichtwellenlänge $\lambda = 529 \text{ nm}$). Von dort findet ein nicht-strahlender Übergang in den Zustand ${}^4\text{G}_{5/2}$ statt (Übergangsenergie $0,15 \text{ eV}$), von dem aus mehrere strahlende Übergänge in energetisch tiefer liegende Zustände möglich sind. Hier soll der Übergang in den Zustand ${}^6\text{H}_{7/2}$ mit einer Photonenenergie von $\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,06 \text{ eV}$ (entspricht der Lichtwellenlänge $\lambda = 601 \text{ nm}$) betrachtet werden. Für diesen Übergang wird eine strahlende Quanteneffizienz von $q = 0,01$ angenommen. Der Übergang in den Grundzustand ${}^6\text{H}_{5/2}$ erfolgt nicht-strahlend.

4.5 Anregungsverstärkung

In Kapitel 2 wurde gezeigt, dass das lokale elektrische Feld in der Umgebung von metallischen Strukturen stark verändert sein kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Frequenz des einfallenden Lichts nahe einer Plasmonresonanz der Struktur ist. Das elektrische Feld \mathbf{E} an der Position des Dipolemitters kann sich dann stark unterscheiden vom einfallenden elektrischen Feld \mathbf{E}_0 , sowohl im Betrag als auch in der Orientierung. \mathbf{E} hängt stark von der Frequenz und Polarisation des einfallenden Lichts als auch von der genauen Lage des Dipolemitters bezüglich des Partikels ab. So kann beispielsweise in der Nähe von Kanten oder Ecken $E \gg E_0$ sein (sog. *hot spots*). Ein verändertes (erhöhtes) elektrisches Feld führt zu einer veränderten (erhöhten) Anregungsrate γ^{exc} des Emitters. Behandelt man den Dipolemitter klassisch, induziert \mathbf{E} ein Dipolmoment $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$ (Polarisierbarkeit α) im Emmitter, welches mit der gleichen Frequenz ω oszilliert wie das einfallende Feld. Die Leistung $P^{\text{abs}} = \hbar\omega\gamma^{\text{exc}}$, die dabei von dem induzierten Dipol absorbiert wird, beträgt $P^{\text{abs}} = \omega/2 \text{Im}(\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{p})$. Einsetzen von \mathbf{p} führt zu

$$P^{\text{abs}} = \frac{\omega}{2} |\mathbf{E}|^2 \text{Im}(\alpha), \quad (4.9)$$

wobei angenommen wurde, dass α die Polarisierbarkeit des Dipolemitters in Richtung von \mathbf{E} ist. Diese Annahme ist immer dann gerechtfertigt, wenn der Absorptionsprozess aufgrund einer Dipolwechselwirkung mit dem elektrischen Feld stattfindet und die Richtung von \mathbf{p} nicht fest vorgegeben ist. Betrachtet man einen Dipolemitter einmal mit und einmal ohne Metallnanopartikel in der Umgebung, dann gilt also für das Verhältnis M_{exc} der absorbierten Lichtleistungen $P^{\text{abs}}/P_0^{\text{abs}}$ bzw. Anregungsraten $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ (der Index 0 kennzeichnet die entsprechenden Größen ohne das Partikel):

$$M^{\text{exc}} = \frac{P^{\text{abs}}}{P_0^{\text{abs}}} = \frac{\gamma^{\text{exc}}}{\gamma_0^{\text{exc}}} = \frac{|\mathbf{E}|^2}{|\mathbf{E}_0|^2}, \quad (4.10)$$

d. h. die Anregungsverstärkung ist proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes.

In Abb. 4.5 (a) ist $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ farbkodiert und orts aufgelöst für ein sphärisches Silbernanopartikel aufgetragen. Im Nahfeld sind verhältnismäßig große Bereiche (gelb und rot), die signifikante Anregungsverstärkungen von $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} > 1,5$ erkennen lassen. Es

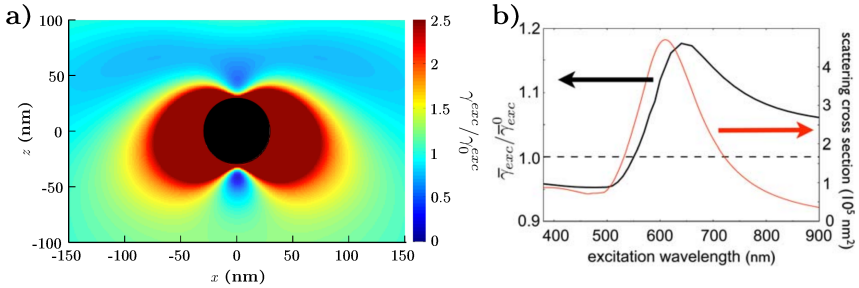


Abb. 4.5: (a) Anregungsverstärkung durch ein sphärisches Silbernanopartikel ($r = 30$ nm, schwarze Fläche) eingebettet in einem Medium mit $n = 1.5$. Das anregende Licht ($\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,34$ eV) propagiert in $-z$ -Richtung und ist in x -Richtung polarisiert. Um eine bessere Veranschaulichung des Bereiches zu erreichen, in dem eine signifikante Anregungsverstärkung stattfindet, reicht die Farbskala nur bis $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} = 2,5$. (b) Die örtlich gemittelte Anregungsverstärkung $\bar{\gamma}^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ durch ein sphärisches Goldnanopartikel ($r = 50$ nm, eingebettet in ein Medium mit $n = 1,5$) aufgetragen gegen die Wellenlänge des einfallenden Felds (schwarze Kurve). Zum Vergleich ist der Streuquerschnitt des Partikels ebenfalls aufgetragen (rote Kurve). Abbildung (b) ist entnommen aus Ref. [11].

lassen sich allerdings auch Bereiche ausmachen (blau), in denen die Anregung gegenüber dem Fall ohne Nanopartikel abgeschwächt ist. Dies ist auf destruktive Interferenzen zwischen den einfallenden und den durch das Nanopartikel gestreuten elektrischen Feldern zurückzuführen.

Hallermann *et al.* haben gezeigt, dass die spektrale Lage der Plasmonresonanz relativ zur Emitterabsorptionsfrequenz von hoher Bedeutung für eine Verstärkung ist [11]. Sie fanden, dass die elektrischen Nahfelder des Plasmons (und damit auch $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$) gemittelt über ein Volumen um das Partikel herum, das (fast) das gesamte Nahfeld beinhaltet, maximal werden für Photonenenergien, die ein wenig kleiner sind als die spektrale Lage des Streuquerschnittmaximums des Nanopartikels. Für kleinere Photonenenergien wird der Mittelwert des elektrischen Nahfelds nur langsam kleiner, während der Streuquerschnitt rasch abfällt. Im Gegensatz hierzu fällt das Nahfeld auf der höherenergetischen Seite des Streumaximums stärker ab, als der Verlauf des Streuquerschnitts vermuten lässt. In Abb. 4.5 (b) ist dieser Effekt für ein Goldnanopartikel gezeigt. Erklären lässt sich dies durch eine Betrachtung der Phasenbeziehung des einfallenden (antreibenden) Felds und der induzierten Elektronenoszillation im Partikel. Für Frequenzen unterhalb der Plasmonfrequenz schwingen beide in Phase, so dass sich das resultierende Feld aus einer konstruktiven Interferenz beider Beiträge ergibt. Dies führt zu einer spektral breiten Anregungsverstärkung. Für Frequenzen oberhalb der Plasmonfrequenz sind die beiden Schwingungen gegenphasig. Die damit verbundene destruktive Interferenz führt zu verringerten Anregungsraten. Dies zeigt, dass für eine detaillierte Untersuchung der Anregungsverstärkung von bestimmten Geometrien Berechnungen des elektrischen Nahfeldes unerlässlich sind. Anhand von Fernfeldspektren allein (z. B. Streu- oder Extinktionsspektren) lassen sich keine Vorhersagen über die Nahfelder machen.

4.6 Emissionsverstärkung

Die Eigenschaften des abgestrahlten Dipolfeldes sind stark abhängig von der Umgebung des emittierenden Dipols [6,13,77,137–140,164]. Dies ist beispielsweise offensichtlich, wenn ein Spiegel vor dem Emmitter angebracht ist. Dann wird das auftreffende Strahlungsfeld des Emitters an diesem reflektiert und keine Leistung wird in den vom Emmitter abgewandten Halbraum abgestrahlt, während die Strahlungsleistung im anderen Halbraum erhöht ist. Neben einer solchen Veränderung der Richtungscharakteristik der Strahlung kann zusätzlich auch die strahlende Zerfallsrate γ^{rad} bzw. die abgestrahlte Leistung P^{rad} des Emitters verstärkt oder verringert sein im Vergleich zur Emission in homogener Umgebung. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Umgebung im Allgemeinen das elektromagnetische Feld an der Emmitterposition beeinflusst. Dies gilt insbesondere für das vom Dipolemitter selbst verursachte elektrische Feld. Im Bild des klassischen oszillierenden Dipols kann die Kraftwirkung dieses als *Reaktionsfeld* bezeichneten Feldes die Oszillation der um ihre Ruhelage schwingenden Ladung verstärken oder dieser entgegenwirken [77,157]. Damit ist auch mehr bzw. weniger Energie nötig, um die Oszillation aufrecht zu erhalten. Aufgrund der Energieerhaltung wird so auch eine höhere bzw. kleinere Leistung vom Dipol abgestrahlt. Insbesondere kann der Dipolemitter über sein elektrisches (Nah-)Feld an das Partikelplasmon eines metallischen Nanopartikels in seiner Umgebung ankoppeln. Wie in Abschnitt 2.6 aufgeführt, handelt es sich bei Partikelplasmonen um ausgeprägte Dipolschwingungen (und Schwingungen höherer Ordnung), die wiederum in der Lage sind, hohe Lichtleistungen abzustrahlen. Derartige Wechselwirkungen zwischen Dipolemitter und Umgebung können zu stark modifizierten Strahlungsleistungen P^{rad} bzw. strahlenden Zerfallsraten γ^{rad} führen. Ein Maß für den Einfluss der Umgebung auf den Dipolemitter ist das Verhältnis M_q der strahlenden Quanteneffizienzen, im Folgenden auch Emissionseffizienz genannt:

$$M^q = \frac{q}{q_0} \quad (4.11)$$

Hierbei ist q die strahlende Quanteneffizienz des Systems Dipolemitter mit Nanopartikel, q_0 ist die (intrinsische) strahlende Quanteneffizienz des Emitters ohne Nanopartikel, d. h. in homogener Umgebung ist (siehe Abschnitt 4.3):

$$q_0 = \frac{\gamma_0^{\text{rad}}}{\gamma_0^{\text{rad}} + \gamma_0^{\text{nr}}} = \frac{P_0^{\text{rad}}}{P_0^{\text{rad}} + P_0^{\text{nr}}} \quad (4.12)$$

Befindet sich ein metallisches Nanopartikel in der Umgebung des Emitters, wird das System aus Emmitter und Nanopartikel aufgrund der oben beschriebenen Effekte eine veränderte strahlende Zerfallsrate γ^{rad} aufweisen. Der intrinsische nicht-strahlende Zerfall des angeregten Zustandes des Emitters durch Phononenanregungen im Einbettmedium wird als unabhängig von der Situation (mit oder ohne Partikel) angenommen. Demnach ist die intrinsische nicht-strahlende Zerfallsrate γ_0^{nr} in beiden Fällen identisch. Befindet sich ein metallisches Nanopartikel in der Umgebung des Emitters, existiert ein weiterer nicht-strahlender Zerfallskanal. Die induzierten Elektronenoszillationen im Metall unterliegen ohmschen Verlusten, d. h. Schwingungsenergie des Emitters wird zusätzlich in Joulesche Wärme umgewandelt. Diese Verlustrate $\gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}$ muss zur Gesamtzerfallsrate, die

im Nenner von q steht, hinzuaddiert werden. Für die strahlende Quanteneffizienz des Systems aus Dipolemitter und metallischem Nanopartikel ergibt sich somit:

$$q = \frac{\gamma^{\text{rad}}}{\gamma^{\text{rad}} + \gamma_0^{\text{nr}} + \gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}} \quad (4.13)$$

In den elektrodynamischen FEM-Berechnungen (siehe Abschnitt 4.7) finden statt der (quantenmechanischen) Zerfallsraten die (klassischen) Leistungen Verwendung, so dass zur Bestimmung von q die Formel

$$q = \frac{P^{\text{rad}}}{P^{\text{rad}} + P_0^{\text{nr}} + P_{\text{NP}}^{\text{nr}}} \quad (4.14)$$

zu benutzen ist. Die abgestrahlten und absorbierten Leistungen P^{rad} und $P_{\text{NP}}^{\text{nr}}$ werden aus den FEM-Berechnungen extrahiert. P_0^{nr} wird allerdings nicht explizit berücksichtigt, da dies über eine rein elektrodynamische Behandlung hinaus geht. Es wird immer der Fall eines Emitters berechnet, der im homogenen, nicht-absorbierenden Medium perfekt abstrahlt, d. h. $q_0 = 1$. Es ist jedoch erlaubt, q_0 nachträglich auf einen bestimmten Wert < 1 festzulegen. Mittels Gl. 4.12 lässt sich dann

$$P_0^{\text{nr}} = (q_0^{-1} - 1)P_0^{\text{rad}} \quad (4.15)$$

bestimmen. P_0^{rad} erhält man aus einer zusätzlichen FEM-Rechnung, für die das Nanopartikel bei ansonsten identischen Umgebungsparametern weggelassen wird. Damit ergibt sich die strahlende Quanteneffizienz q des Systems bestehend aus einem verlustbehafteten Dipolemitter und metallischem Nanopartikel zu

$$q = \frac{P^{\text{rad}}}{P^{\text{rad}} + (q_0^{-1} - 1)P_0^{\text{rad}} + P_{\text{NP}}^{\text{nr}}}. \quad (4.16)$$

Es lässt sich also mit nur zwei FEM-Rechnungen (zum einen der Emitter in homogener Umgebung, zum anderen der Emitter mit Nanopartikel in seiner Umgebung) M^q für beliebige intrinsische strahlende Quanteneffizienzen q_0 bestimmen.

Gln. 4.11, 4.12 und 4.16 implizieren, dass nur bei Berücksichtigung intrinsischer nicht-strahlender Zerfallskanäle $M^q > 1$ werden kann. Physikalisch ist dies offensichtlich, da für einen ideal abstrahlenden Emitter die intrinsische strahlende Quanteneffizienz $q_0 = 1$ ist und aufgrund der Energieerhaltung $q \leq 1$ sein muss. Erst für einen realen Emitter mit $q_0 < 1$ kann eine Erhöhung der strahlenden Zerfallsrate γ^{rad} durch Ankopplung an die Umgebung eine Vergrößerung von q nach sich ziehen. Allerdings geht die Ankopplung an metallische Strukturen immer mit zusätzlichen ohmschen Verlusten ein, die die erhöhte strahlende Zerfallsrate zunichte machen können. Der Einfluss von γ_0^{nr} und $\gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}$ wird klar, wenn man die Bedingung für die Emissionseffizienzverstärkung, $M_q > 1$, mit $\Delta\gamma^{\text{rad}} = \gamma^{\text{rad}} - \gamma_0^{\text{rad}}$ als

$$\frac{\Delta\gamma^{\text{rad}}}{\gamma_0^{\text{rad}}} > \frac{\Delta\gamma^{\text{rad}} + \gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}}{\gamma_0^{\text{rad}} + \gamma_0^{\text{nr}}} \quad (4.17)$$

formuliert. Damit sich der Gewinn an strahlender Zerfallsrate $\Delta\gamma^{\text{rad}}$ durch das Nanopartikel als Emissionseffizienzverstärkung bemerkbar macht, müssen die ohmschen Verluste $\gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}$ klein und die intrinsischen nicht-strahlenden Verluste γ_0^{nr} groß sein. Dies wird auch

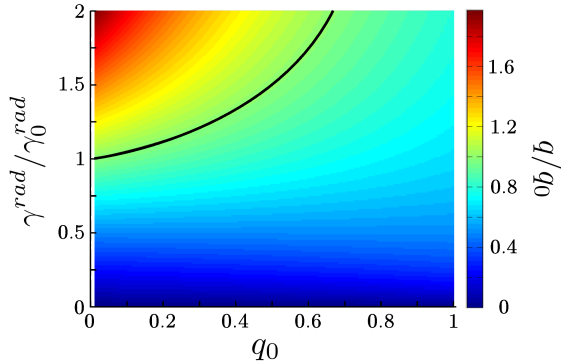


Abb. 4.6: $M_q = q/q_0$ eines fiktiven Systems farbkodiert aufgetragen gegen die strahlende Zerfallsrate (in Einheiten der strahlenden Zerfallsrate im homogenen Raum) und die intrinsische strahlende Quanteneffizienz des Emitters. Die ohmsche Verlustrate $\gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}$ ist hier konstant auf $\gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}} = 0,5 \gamma_0^{\text{rad}}$ gesetzt. Die schwarze Linie zeigt $q/q_0 = 1$ an.

anhand Abb. 4.6 deutlich, in der $M^q = q/q_0$ für ein fiktives System farbkodiert gegen das Verhältnis der strahlenden Zerfallsraten $\gamma^{\text{rad}}/\gamma_0^{\text{rad}}$ und die intrinsische strahlende Quanteneffizienz q_0 aufgetragen ist. Eine signifikante Emissionseffizienzverstärkung findet erst für hohe intrinsische nicht-strahlende Verluste (kleines q_0) und hohe strahlende Zerfallsraten statt.

Die Ausrichtung seines Dipolmoments \mathbf{p} des Emitters relativ zu seiner Umgebung hat einen wesentliche Einfluss auf seine Zerfallsrate. In Abb. 4.7 sind berechnete Quanteneffizienzen aufgetragen gegen den Abstand eines Emitters von einem sphärischen Goldnanopartikel für verschiedene intrinsische strahlende Quanteneffizienzen q_0 . In Abb. 4.7 (a) ist das Dipolmoment senkrecht zur Kugeloberfläche orientiert. Für größere Abstände wird der Einfluss des Nanopartikels auf den Emmitter immer kleiner, weswegen sich q dem Wert q_0 annähert, den der Emmitter im homogenen Raum aufweist. Der ideale Emmitter ($q_0 = 1$, grüne Kurve) weist wie erwartet keinerlei Emissionseffizienzverstärkung auf. Je näher er dem Nanopartikel kommt, umso schlechter wird seine strahlende Quanteneffizienz q , da ein Teil seiner Energie im metallischen Partikel in Joulesche Wärme umgewandelt wird. Für intrinsisch verlustbehaftete Emmitter jedoch ist für einen weiten Bereich eine Emissionsverstärkung $q > q_0$ zu erkennen. Diese hat ein Maximum bei einer Distanz von ungefähr 10 nm. Für $q_0 = 0.1$ ist dort $q = 6q_0$ (rote Kurve) und für $q_0 = 0.01$ ist dort $q = 18q_0$ (schwarze Kurve). Erst für geringere Distanzen fällt q bis auf $q = 0$ ab. Bei diesen kleinen Abständen dominiert der Zerfallskanal durch ohmsche Verluste im metallischen Partikel (*quenching*). Hier findet eine verstärkte Ankopplung an stark lokalisierte Moden hoher Ordnung statt. Diese Moden koppeln nur wenig bis gar nicht an das Fernfeld, so dass die abgegebene Energie des Emitters fast ausschließlich in Joulesche Wärme übergeht [145,165]. Dies tritt unabhängig von der Ausrichtung des Dipolmoments des Emitters immer in unmittelbarer Nähe (wenige nm) von Metalloberflächen auf. Aufgrund der starken Unterdrückung der Emission wird dieses Phänomen im Folgenden kurz als Emissionslöschung bezeichnet.

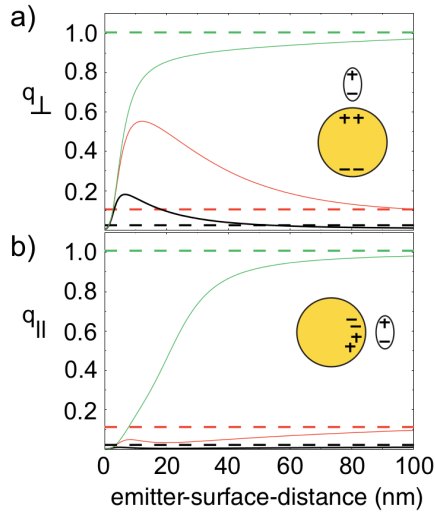


Abb. 4.7: Berechnete strahlende Quanteneffizienzen q aufgetragen gegen den Abstand zwischen Emittor und Oberfläche eines sphärischen Goldnanopartikels ($r = 50$ nm, Einbettmedium $n = 1,5$). Die Emissionsfrequenz des Emittors ist in allen Fällen rotverstimmt gegenüber der Plasmonfrequenz. Die intrinsische strahlende Quanteneffizienz des Emittors beträgt $q_0 = 1$ (grüne Kurven), $q_0 = 0,1$ (rote Kurven) und $q_0 = 0,01$ (schwarze Kurven). In (a) ist das Dipolmoment senkrecht, in (b) parallel zur Kugeloberfläche orientiert. Die Abbildung ist entnommen aus Ref. [11].

Im Gegensatz zu den Beobachtungen im Falle der senkrechten Ausrichtung des Dipolmoments des Emittors zur Kugeloberfläche ist hier für die parallele Ausrichtung für alle q_0 und Abstände $q < q_0$, d. h. die Emission ist unterdrückt. Während für sehr kurze Abstände hierfür die Emissionslöschung verantwortlich ist, lässt sich dies für größere Abstände verstehen, wenn man sich die Ladungsverteilungen der jeweiligen Konfiguration und die daraus resultierenden Dipolmomente vor Augen führt. Zur Veranschaulichung sollen die Zeichnungen in Abb. 4.7 (a) und (b) dienen, die jeweils eine Momentaufnahme der Ladungsverteilung skizzieren für den Fall, dass die Plasmonfrequenz höher ist als die Emissionsfrequenz. Für die senkrechte Orientierung sind Dipolmoment des Emittors und induziertes Dipolmoment im Partikel parallel zueinander, d. h. ihre elektrischen Felder sind in Phase und werden konstruktiv miteinander interferieren, was zu einer erhöhten abgestrahlten Leistung führt. Im Fall der parallelen Orientierung stehen die beiden Dipolmomente anti-parallel zueinander. Ihre Felder schwingen gegenphasig und interferieren destruktiv, so dass die Abstrahlung unterdrückt wird. Ohne eine erhöhte strahlende Zerfallsrate jedoch kann keine Emissionseffizienzverstärkung stattfinden (siehe Gl. 4.17).

Wie schon im vorigen Absatz angedeutet, gilt wie für die Anregungsverstärkung (siehe Abschnitt 4.5) auch für die Emissionsverstärkung, dass der spektralen Lage des emittierten Lichts relativ zur Partikelplasmonfrequenz eine große Bedeutung zukommt. Die Gründe hierfür sind analog zu jenen, die oben beschrieben sind. Je nachdem, ob der Dipolmitter mit einer höheren oder einer niedrigeren Frequenz als die Plasmonreso-

nanzfrequenz oszilliert, wird das freie Elektronengas des Nanopartikels gegenphasig oder in Phase schwingen und damit zu einer erniedrigten oder aber erhöhten strahlenden Zerfallsrate γ^{rad} führen. Für die Anregungsverstärkung ist notwendig, dass die Plasmonresonanzfrequenz ω_{pl} höher ist als die Anregungsfrequenz ω_{exc} . Da der Emittor down-konvertiertes Licht mit der Frequenz ω_{rad} abstrahlt, lässt sich festhalten, dass von einer in Frage kommenden metallischen Nanostruktur die Bedingung

$$\omega_{\text{pl}} > \omega_{\text{exc}} > \omega_{\text{rad}} \quad (4.18)$$

zu erfüllen ist.

4.7 Die Finite-Elemente-Methode

Um die Problemstellung dieses Kapitels zu untersuchen, werden elektrodynamische Berechnungen verschiedener physikalischer Größen benötigt. Zu diesen Größen gehören (a) Fernfeldeigenschaften (Streuung und Absorption) von metallischen Nanostrukturen unter Lichteinfall und die entsprechenden elektromagnetischen Nahfelder sowie (b) die abgestrahlten und absorbierten Strahlungsleistungen von Systemen, die aus einem Dipolemitter und metallischen Nanostrukturen bestehen. (a) wird für die Bestimmung der Anregungsverstärkung, (b) für die Bestimmung der Emissionsverstärkung benötigt. Nur für den Spezialfall, dass es sich bei der Nanostruktur um ein sphärisches Partikel handelt, existieren exakte (semi-)analytische Lösungsansätze. Für (a) handelt es sich um die Mie-Theorie, für (b) um eine weiterentwickelte Form dieser. Alle anderen Fälle bedürfen rigoroser numerischer Methoden.

Als eine solche Methode wird in der vorliegenden Arbeit die Finite-Elemente-Methode (FEM) verwendet. Die FEM ist ein mächtiges Werkzeug für das numerische Lösen von gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystemen, wie beispielsweise der Maxwell-Gleichungen. Der FEM kommt zugute, dass sie auf ein breites Spektrum von physikalischen Problemen anwendbar ist. Hierzu gehören z. B. die Mechanik, Fluidodynamik, Akustik etc. Dementsprechend wurde sie über viele Jahre weiterentwickelt, so dass inzwischen verlässliche und hoch optimierte Lösungsalgorithmen existieren, die als kommerzielle wie auch freie Software erhältlich sind.² Die zugrunde liegende Mathematik ist komplex und eine detaillierte Beschreibung der FEM führt an dieser Stelle zu weit, so dass auf die entsprechende Literatur verwiesen sei [167–169]. Es soll hier nur eine kurze Einführung in die grobe Funktionsweise der FEM und das Aufsetzen eines elektromagnetischen Problems wie des vorliegenden gegeben werden.

Zunächst muss die Geometrie des Problems erstellt werden, d. h. es werden die verschiedenen beteiligten Volumina (sog. Subdomänen) definiert. Die Subdomänen werden in weitere Elemente endlicher Größe (finite Elemente) unterteilt. In den hier durchgeführten 3D-Rechnungen sind dies Tetraeder. Innerhalb eines jedes Elements wird eine ortsabhängige Funktion angesetzt, die zusammen mit den Anfangs-, Rand- und Übergangsbedingungen das zu lösende Gleichungssystem ergeben. Die Lösungen werden für 3D-Probleme in der Regel durch ein iteratives Lösungsverfahren gefunden.

²In dieser Arbeit wird das kommerzielle Softwarepaket *COMSOL Multiphysics* der gleichnamigen Firma verwendet [166].

Hier wird nach dem (ortsabhängigen) elektrischen Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ gelöst. Eine Besonderheit bei (nano-)optischen Problemen ist, dass diese häufig in einer unendlich ausgedehnten Umgebung definiert sind. Beispielsweise berechnet sich die Größe Streuquerschnitt bzw. -effizienz aus der Intensität der gestreuten Lichtwellen in sehr großer Entfernung. In den FEM-Rechnung kann jedoch nur ein endliches Volumen berücksichtigt werden. Man behilft sich hierfür mit dem Konzept der *Perfectly matched layers* (PMLs). PMLs bestehen aus einem fiktiven Material, das eine hohe Absorption bei minimaler Reflexion aufweist. Es ist ein unphysikalisches Material, das allerdings mathematisch kompatibel mit den Maxwell-Gleichungen ist [170,171]. PMLs umschließen als Schicht endlicher Dicke die Nanostruktur. Einerseits wird damit das Berechnungsvolumen auf ein endliches Volumen beschränkt, andererseits wird aufgrund der speziellen Eigenschaften der PMLs ein unendlicher Raum um die Nanostruktur herum simuliert.

Die Größenverteilung der finiten Elemente ist variabel, vom Benutzer aufzusetzen und von entscheidender Bedeutung für das Finden einer korrekten, konvergierenden Lösung. Die Größenverteilung der Elemente ist auf die zu erwartende Lösung hin anzupassen. Die hier verwendeten Ansatzfunktionen sind Polynome 2. Grades. Wenn beispielsweise bekannt ist, dass die Lösung in einem bestimmten Bereich quadratischer Natur ist, würde dort prinzipiell ein einziges Element genügen. Dementsprechend lassen sich für das vorliegende nanooptische Problem weitere Überlegungen anstellen: In Bereiche, in denen nur (in das bzw. aus dem Fernfeld kommende) propagierende Wellen zu erwarten sind, sollten die charakteristische Elementgrößen mindestens $1/5$ bis $1/10$ der Wellenlänge im betreffenden Medium betragen. Nahe metallischen Strukturen liegt häufig ein Nahfeld vor, das im umgebenden Medium innerhalb einiger 10 nm exponentiell abfällt. Dementsprechend sollten die Elemente nahe Metalloberflächen eine charakteristische Größe von ca. 1-5 nm aufweisen, während sie mit steigendem Abstand größer werden dürfen. Innerhalb des Metalls wiederum darf die Elementgröße schneller ansteigen, da dort bis auf den Bereich direkt unterhalb der Oberfläche meist keine starken Änderungen des elektrischen Feldes zu erwarten sind. Als Daumenregel gilt, dass die finiten Elemente immer dort verfeinert werden sollten, wo das elektrische Feld voraussichtlich einen großen Gradienten aufweisen wird. Allerdings schnell mit zunehmender Elementanzahl der Speicher- und Zeitbedarf der Rechnung in die Höhe, so dass eine ausgewogene Elementanzahl gefunden werden muss. Durch Ausnutzung von Symmetrien lässt sich die Problemstellung häufig verkleinern und damit die Elementanzahl reduzieren.

Als Beispiel soll Abb. 4.8 dienen. Es zeigt eine Hälfte des eigentlich kugelförmigen Problems. Hier sind die Flächen der finiten Elemente, die an die Oberflächen der implementierten Subdomänen angrenzen, als graue Linien gezeichnet (die Tetraeder selbst zu zeigen, würde das Bild sehr unübersichtlich machen). Im Zentrum ist das Nanoscheibchen, das in dieser Arbeit im Fokus des Interesse steht, zu erkennen. Auf den Grund- und Seitenflächen des Scheibchens beträgt die charakteristische Elementgröße 2-4 nm, an den Kanten, an denen hohe Feldgradienten erwartet werden, beträgt sie 0,5 nm. Im weiteren ist in Abb. 4.8 ein Dipolemitter zu erkennen, der hier als oszillierender Linienstrom implementiert ist. Der Linienstrom ist auf eine Länge von 1 nm beschränkt und besitzt keine Ausdehnung in die Richtungen senkrecht zur Längsausdehnung. Das Dipolmoment des Emitters zeigt in der hier skizzierten Konfiguration in die x -Richtung und liegt in der xz -Ebene. Im Medium ($n = 1,5$), das Nanopartikel und Dipolemitter

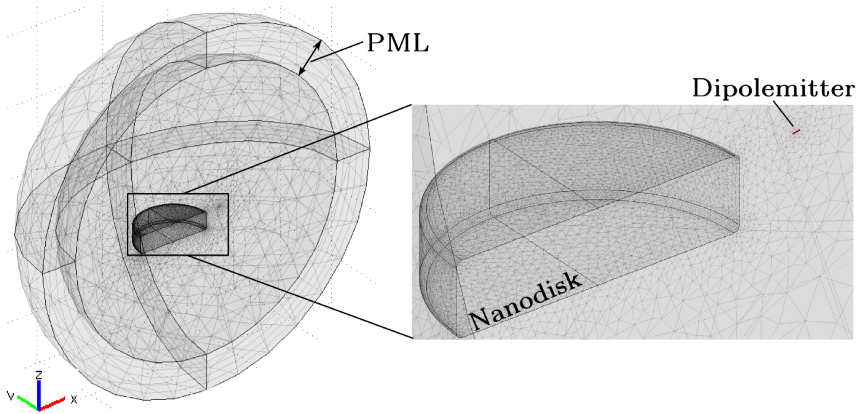


Abb. 4.8: Die finiten Elemente für die Berechnung eines Nanoscheibchens und einem Dipolmitter (rote Linie im Teilbild rechts) in ansonsten homogener Umgebung (Schnitt). Um das Berechnungsvolumen endlich zu halten, wird das Gebiet von PMLs umschlossen.

umgibt, wächst die charakteristische Elementgröße mit größer werdendem Abstand von der Partikeloberfläche auf 35 nm an, was bei einer Vakuumwellenlänge von 600 nm weniger als 1/10 der Wellenlänge im Medium ist. Das umgebene Medium wird von PMLs begrenzt. In der hier gezeigten Konfiguration liegt eine Spiegelsymmetrie des \mathbf{E} -Feldes bzgl. der xz -Ebene vor, so dass es ausreicht, nur das skizzierte statt des ganzen Volumen berechnen zu lassen.³

Um die Fernfeldgrößen Streu-/Absorptionseffizienz Q_{sca} bzw. Q_{abs} zu bestimmen, wird im gesamten Berechnungsvolumen eine ebene Welle angesetzt, die mit der enthaltenen Nanostruktur wechselwirkt. Die ebene Welle entfällt für die Berechnung der Emissionseigenschaften eines Dipolmitters in der Umgebung einer Nanostruktur. Stattdessen wird auf einer kurzen Strecke eine oszillierende Stromdichte \mathbf{j} mit konstanter Amplitude I_0 definiert, die den Dipolmitter emuliert. In der hier verwendeten Formulierung der FEM ist die Lösung der Berechnung die elektrische Feldverteilung $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Damit lässt sich über eine Integration über das Volumen V des Nanopartikels mit dem Imaginärteil ϵ'' der dielektrischen Funktion des Partikels bei der entsprechenden Frequenz direkt die dort absorbierte Leistung berechnen:

$$P_{\text{abs}} = \int_V \epsilon'' \omega E^2 dV \quad (4.19)$$

Für harmonische Felder ist mit der Lösung \mathbf{E} auch das magnetische Feld \mathbf{H} bekannt, $\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \partial \mathbf{H} / \partial t$. Mit dem Poynting-Vektor $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ kann man dann die Strahlungsleistung berechnen, die durch die inneren Flächen A der PMLs in das (simulierte) Fernfeld propagiert:

$$P_{\text{rad}} = \int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} dA \quad (4.20)$$

³Für den hier gezeigten Fall handelt sich um eine Antisymmetrie bzgl. der xz -Ebene, auf der somit die Randbedingung $\mathbf{B} \cdot \mathbf{n} = 0$ vorliegt, ein sog. perfekter magnetischer Leiter.

Durch Einsetzen von P_{rad} und P_{abs} in Gl. 4.16 erhält man q . Zur Berechnung der Streu- und Absorptionseffizienz Q_{sca} und Q_{abs} muss die Konfiguration gewählt werden, bei der eine ebene Welle auf die Nanostruktur einfällt. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass P_{rad} nur die von der Nanostruktur gestreuten Anteile (und keine der einfallenden ebenen Welle) enthält. Durch entsprechende Normierung erhält man dann Q_{sca} und Q_{abs} :

$$Q_{\text{sca}} = \frac{P_{\text{rad}}}{P_0} \quad (4.21)$$

bzw.

$$Q_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{P_0} \quad (4.22)$$

Hierbei ist P_0 diejenige Lichtleistung, die auf den geometrischen Querschnitt der Nanostruktur fällt. Hat die einfallende Welle beispielsweise die Intensität I bzw. die Amplitude E , so ist $P_0 = I \cdot \pi r^2 = 1/2 n^2 \varepsilon_0 E^2 \cdot \pi r^2$ für ein sphärisches Partikel mit dem Radius r , das sich in einem Medium mit dem Brechungsindex n befindet.

Um die Güte der FEM zu testen, werden in Abb. 4.9 (semi-)analytische Lösungen der Streu- und Absorptionseffizienz eines sphärischen Silbernanopartikels als auch die strahlende Quanteneffizienz eines Emitters in der Nähe desselben Partikels mit den entsprechenden FEM-Berechnungen verglichen. Abb. 4.9 (a) zeigt die Fernfeldgrößen Streu- und Absorptionseffizienz. Die Ergebnisse der FEM (Kreuze) liegen in sehr guter Übereinstimmung mit den exakten Ergebnissen (durchgezogene Linien). Ein ähnliches Verhalten weist die Berechnung der strahlenden Quanteneffizienz q auf, für welche das Nanopartikel mit einem senkrecht zur Kugeloberfläche orientierten Emitter koppelt (Abb. 4.9 (b)). Die gute Übereinstimmung wird durch Abb. 4.9 (c) und (d) bestätigt, in denen q/q_0 des Systems aus (b) gegen $\gamma_0^{\text{nr}}/\gamma_0^{\text{rad}}$ und den Kugeloberfläche-Emitter Abstand farbkodiert aufgetragen ist. (c) zeigt die exakte, (d) die FEM-Rechnung. Die Abweichungen der FEM von den exakten Rechnungen betragen in den Beispielen von Abb. 4.9 (a)-(b) weniger als 0,5%. Es kann allerdings nicht davon ausgegangen werden, dass die FEM-Rechnungen immer so nah an der wahren Lösungen liegen. In der Regel werden Problemstellungen gelöst werden müssen, für die keine analytischen Lösungen zur Verfügung stehen. Wie gut die gefundenen Lösungen wirklich sind, lässt sich dann nur durch weitere Iterationsschritte der Berechnung und durch eine vorsichtige Verfeinerung des finiten Elemente erreichen. Beides ist zeit- und ressourcenaufwändig. Um die Richtigkeit der Lösung beurteilen zu können, hilft es immer, schon vorher eine Idee von der erwarteten Lösung zu haben.

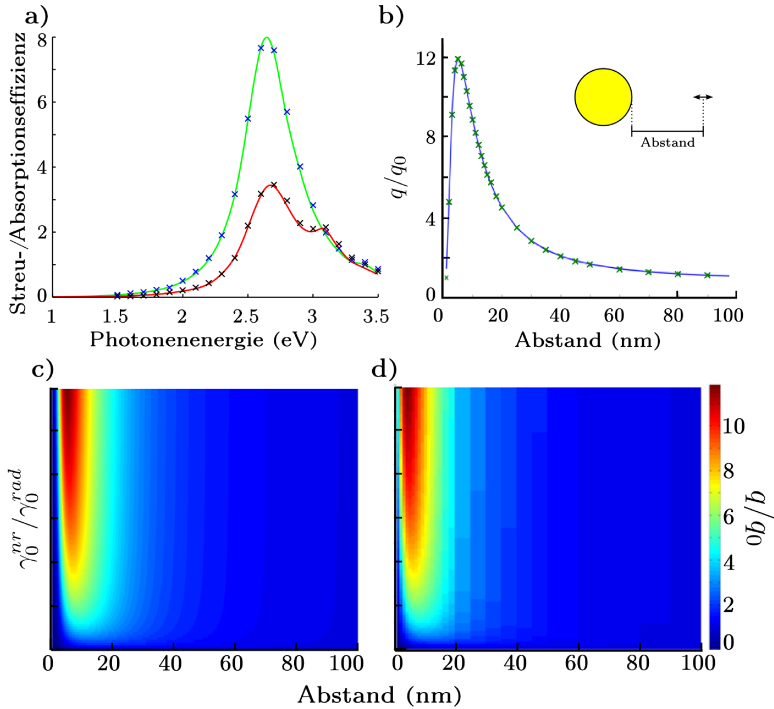


Abb. 4.9: (a) Streu- (exakte Lösung: grüne Kurve, FEM: blaue Kreuze) und Absorptionseffizienzen (exakte Lösung: rote Kurve, FEM: schwarze Kreuze) eines sphärischen Silberpartikels ($r = 30$ nm) in einem Medium mit $n = 1,5$. (b) Strahlende Quanteneffizienz q (exakte Lösung: blaue Kurve, FEM: grüne Kreuze) des Systems aus einem Silberpartikel (Parameter wie in (a)) und einem Emitter, dessen Dipolmoment senkrecht zur Kugeloberfläche ausgerichtet ist ($q_0 = 0,01$, Vakuumwellenlänge $\lambda_0 = 600$ nm), aufgetragen gegen den Abstand. (c) exakte und (d) FEM-Berechnung von q/q_0 farbkodiert aufgetragen gegen $\gamma_0^{nr}/\gamma_0^{rad}$ und den Abstand (Parameter wie in (b)). Die Rechnungen für die durchgezogene Kurve in Teilbild (b) sowie für das Teilbild (c) wurden freundlicherweise von Florian Hallermann, 1. Physikalisches Institut A, RWTH Aachen, durchgeführt und zur Verfügung gestellt

4.8 Die Fernfeldeigenschaften der behandelten metallischen Nanostrukturen

In dieser Arbeit soll der Einfluss einer Nanoscheibe aus Aluminium auf die Anregungsrate γ_{rad} sowie die strahlende Zerfallsrate q eines Dipolemitters untersucht werden. Die Ergebnisse werden mit jenen eines sphärischen Silberpartikels verglichen und diskutiert. Die Untersuchungen beschränken sich hierbei auf numerische FEM-Rechnungen.

Das Nanoscheibchen besitzt einen Radius von $r = 50 \text{ nm}$ und eine Höhe von $h = 25 \text{ nm}$. Die Kanten, die die Seitenwand mit der oberen bzw. unteren Grundfläche verbinden, weisen eine Abrundung mit einem Radius von $r_K = 2 \text{ nm}$ auf. Das Scheibchen soll sich in einem homogenen Medium mit dem Brechungsindex $n = 1,5$ befinden. Die optischen Fernfeldeigenschaften des Scheibchens sind in Abb. 4.10 aufgetragen. Teilbild (a) zeigt die Streu- und Absorptionseffizienzen Q_{sca} und Q_{abs} für den Fall, dass das einfallende Licht entlang der Scheibenachse propagiert. Das Partikelplasmon des Scheibchens lässt sich deutlich an dem ausgeprägten Streumaximum ($Q_{\text{sca}} = 6,36$) bei $\hbar\omega = 2,63 \text{ eV}$ ablesen. Bei dieser Plasmonmode, die im Folgenden Hauptmode genannt wird, schwingen die Leitungsbandelektronen parallel zu den Grundflächen und induzieren so ein Dipolmoment im Partikel, das senkrecht zur Scheibenachse steht und in die Richtung der Polarisation des einfallenden Lichts zeigt. Auch die Absorptionseffizienz weist ein Maximum ($Q_{\text{abs}} = 1,67$) auf, welches bei $\hbar\omega = 2,48 \text{ eV}$ liegt. Jedoch dominiert die Streuung über die Absorption. Beispielsweise ist für $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2,34 \text{ eV}$, der Photonenenergie für die Anregung des angenommenen Sm^{3+} -Ions, $Q_{\text{sca}}/Q_{\text{abs}} = 3,26$, für $\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,06 \text{ eV}$, der Photonenenergie des abgestrahlten Lichts des Sm^{3+} -Ions, $Q_{\text{sca}}/Q_{\text{abs}} = 2,37$. Die Dominanz der Streuung gegenüber der Absorption ist als positiv für eine erhöhte strahlende Zerfallsrate eines mit dem Scheibchen gekoppelten Dipolemitters zu werten, da hierfür ein ausgeprägter strahlender Zerfallskanal bei gleichzeitig kleinen ohmschen Verlusten benötigt werden (siehe Abschnitt 4.6).

Wie in Abschnitt 2.6.5 erläutert, müssen für das Scheibchen aufgrund der nicht-sphärischen Form mehrere Plasmonmoden angenommen werden. Neben der oben beschriebenen Hauptmode kann eine weitere Plasmonmode im vorliegenden Nanoscheibchen angeregt werden, wenn das Licht senkrecht zur Scheibenachse einfällt und entlang dieser Achse polarisiert ist, siehe Abb. 4.10 (b). Bei dieser Mode, die im Folgenden Nebenmode genannt werden soll, schwingen die Leitungsbandelektronen parallel zu den Seitenwänden des Scheibchens. Das induzierte Dipolmoment zeigt in Richtung der Scheibenachse. Aufgrund der geringeren Ausdehnung des Partikels in Richtung der Scheibenachse als senkrecht dazu wird die Frequenz dieser Mode höher sein als die der Hauptmode. Da in Abb. 4.10 (b) der gleiche Spektralbereich wie in (a) gezeigt ist, lässt sich in (b) nur die ansteigende niederfrequente Flanke der Resonanz erkennen. Die Maxima der Streu- und Absorptionseffizienz sind im ultravioletten Spektralbereich bei $\hbar\omega = 4 - 4,5 \text{ eV}$ zu erwarten. Die Absorptionseffizienz weist bei $\hbar\omega = 1,5 \text{ eV}$ ein weiteres lokales Maximum auf, welches sowohl bei Lichteinfall entlang der Scheibenachse als auch senkrecht dazu in Erscheinung tritt. Das Auftreten dieses Maximums ist der speziellen Bandstruktur von Aluminium geschuldet und hat seine Ursache in Interbandabsorptionen zwischen zwei parallel verlaufenden Bändern nahe der Σ -Achse in der Γ -K-W-X-Ebene [22,23] (vgl. auch mit Abb. 2.3, in der die dielektrische Funktion von Aluminium aufgetragen ist).

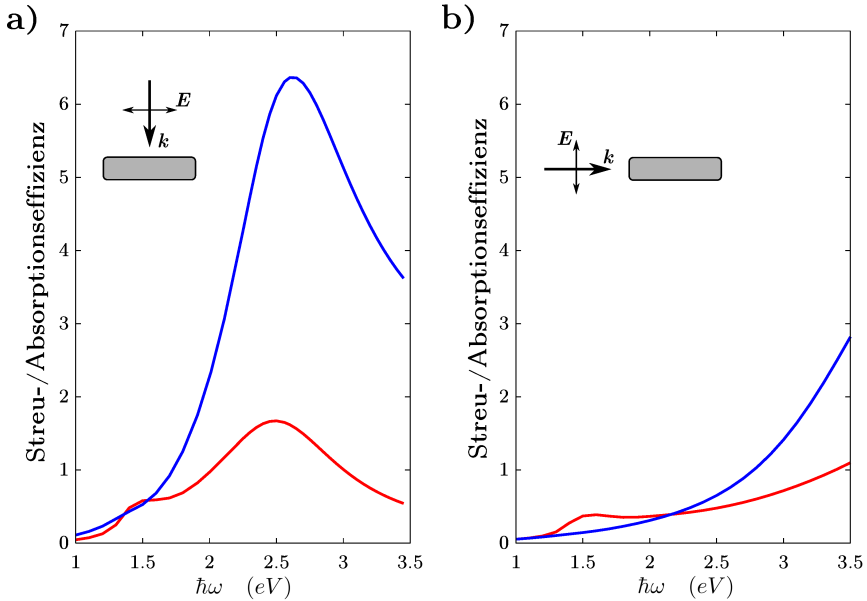


Abb. 4.10: Streu- (blaue Kurven) und Absorptionseffizienzen (rote Kurven) eines Aluminiumscheibchens ($r = 50$ nm, $h = 25$ nm) in einem homogenen Umgebungsmedium mit $n = 1,5$. Die jeweilige Einfall- und Polarisationsrichtung des anregenden Lichts ist den eingefügten Skizzen zu entnehmen.

Modelhaft wird hier ein Sm^{3+} -Ion angenommen, das bei einer Photonenenergie von $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2,34$ eV angeregt wird und bei $\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,06$ eV strahlend zerfällt. Damit ist die in Abschnitt 4.6 gegebene Bedingung $\omega_{\text{P1}} > \omega_{\text{exc}} > \omega_{\text{rad}}$ für die Haupt- und auch für die Nebenmode erfüllt. Allerdings weist die Hauptmode sowohl bei ω_{exc} als auch ω_{rad} eine höhere Streu- und Absorptionseffizienz und damit eine stärkere Wechselwirkung mit dem Lichtfeld auf als die Nebenmode. Für den Einfluss des Aluminiumscheibchens auf die Anregungs- und strahlende Zerfallsrate eines Dipolmittern wird somit vermutlich die Hauptmode die Hauptrolle und die Nebenmode nur eine kleine bzw. keine Rolle einnehmen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Anregung des und durch den Emitter nicht-resonant bezüglich der Plasmonresonanz in den Partikeln ist.

Die Ergebnisse des Aluminiumscheibchens werden mit denen eines sphärischen Silberpartikels verglichen. Hierfür wurde ein Kugelradius gewählt, für den das Plasmon des Silberpartikels in spektraler Nähe zu jenem des Aluminiumscheibchens liegt. In dieser Arbeit werden also zwei Partikel miteinander verglichen, die zwar geometrisch unterschiedlich, aber in ihren optischen Fernfeldeigenschaften ähnlich sind. Die Kugel hat einen Radius $r = 30$ nm und befindet sich ebenfalls in einem homogenen Medium mit einem Brechungsindex von $n = 1,5$. In Abb. 4.11 sind die Streu- und Absorptionseffizienzen der Kugel zusammen mit jenen des oben behandelten Scheibchens aufgetragen. Die Signatur des Plasmons des Silberpartikels ist auch hier an einem ausgeprägten Maximum der Streuung bei $\hbar\omega = 2,64$ eV und der Absorption bei $\hbar\omega = 2,67$ eV auszumachen.

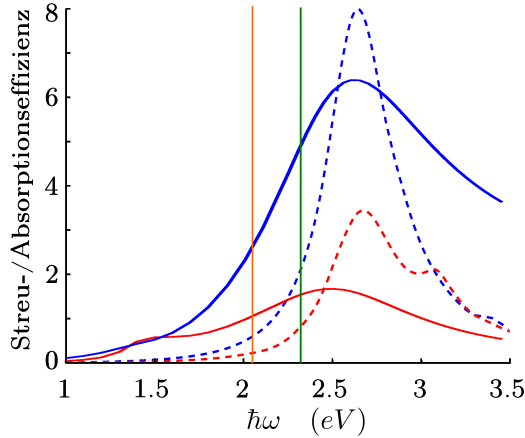


Abb. 4.11: Streu- (blaue Kurven) und Absorptionseffizienzen (rote Kurven) eines Aluminiumscheibchens (durchgezogene Kurven, $r = 50$ nm, $h = 25$ nm) und eines sphärischen Silberpartikels (gestrichelte Kurven, $r = 30$ nm). $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2,34$ eV und $\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,06$ eV eines Sm^{3+} -Ion sind als grüne und orange senkrechte Linie ebenfalls eingezeichnet.

Es handelt sich hierbei um die Dipolmode (vgl. Abschnitt 2.6). Auch hier dominiert die Streuung gegenüber der Absorption. Für $\hbar\omega_{\text{exc}}$ ist $Q_{\text{sca}}/Q_{\text{abs}} = 2,58$, für $\hbar\omega_{\text{rad}}$ ist $Q_{\text{sca}}/Q_{\text{abs}} = 2,71$.

Bei $\hbar\omega = 3,1$ eV ist in der Absorptionseffizienz ein weiteres lokales Maximum zu erkennen. Dieses lässt sich der Quadrupolmode zuschreiben (vgl. Abschnitt 2.6), welche im Folgenden eine untergeordnete Rolle spielt. Für das angenommene Sm^{3+} -Ion gilt auch für den Fall der Silberkugel die Bedingung $\omega_{\text{p1}} > \omega_{\text{exc}} > \omega_{\text{rad}}$, d. h. sowohl ω_{exc} als auch ω_{rad} befinden sich auf der niederfrequenten Seite der Plasmonresonanz(en). An dieser Stelle sei angemerkt, dass die gezeigten Spektren für die Aluminiumscheibe und die Silberkugel bezüglich Resonanzfrequenz und Linienbreite in Übereinstimmung stehen mit solchen, die in der Literatur veröffentlicht wurden, z. B. in Ref. [23,64,66,73].

4.9 Modifikation der Anregungsrate

4.9.1 Silberkugel

In Abb. 4.12 ist das berechnete Verhältnis der Anregungsraten $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ für das sphärische Silbernanopartikel orts aufgelöst aufgetragen. Die Frequenz des anregenden Lichts, das in $-z$ -Richtung propagiert und in x -Richtung polarisiert ist, entspricht der Anregungsfrequenz des Sm^{3+} -Ions, $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2,34$ eV. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Berechnungen für die Aluminiumscheibe und um einen besseren Eindruck über die Bereiche zu erhalten, für die sich eine Anregungsverstärkung ergibt, wurde die Farbskala hier und in den meisten der folgenden Graphen derart gewählt, dass $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} = 1$ der Farbe türkis entspricht. Das Maximum der Farbskala liegt damit bei $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} = 2,7$ und

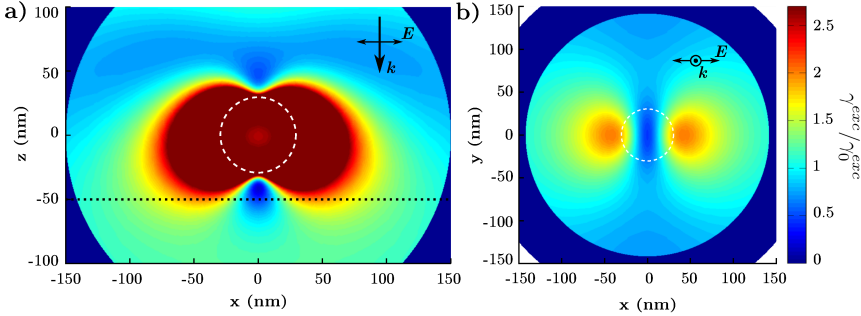


Abb. 4.12: Das Verhältnis der Anregungsraten $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ für das sphärische Silberpartikel bei der Photonenenergie $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2,34 \text{ eV}$ (entspricht der Vakuumwellenlänge $\lambda_0 = 529 \text{ nm}$). (a) zeigt die xz -Ebene, (b) die Ebene $z = -50 \text{ nm}$, die sich genau 20 nm unter der Kugel befindet. Polarisation und Propagationsrichtung des einfallenden Lichts sind den eingefügten Skizzen zu entnehmen. Die weißen gestrichelten Linien entsprechen der Kontur des Nanopartikels. Die dunkelblauen äußeren Bereiche in beiden Teilbildern rühren her von der Begrenzung des (endlichen) Berechnungsvolumen, sind also nicht in die Auswertung miteinzubeziehen.

Bereiche mit einer Anregungsverstärkung ab ca. 2 werden rot abgebildet. Insbesondere in unmittelbarer Nähe zum Partikel ergeben sich Anregungsverstärkungen, die weit über 2,7 liegen können. Diese werden in dieser Art der Auftragung zwar nicht erfasst, allerdings liegt der Fokus dieser Darstellung nicht auf den maximal erreichten Werten, sondern auf dem Aufzeigen der Bereiche, in denen eine Anregungsverstärkung stattfindet.

Abb. 4.12 (a) zeigt $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ für die Ebene $y = 0$. Da $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} = E^2/E_0^2$ ist, entspricht der Plot dem erwarteten Bild der (quadratierten) elektrischen Feldverteilung der Dipolmode, welches zusätzlich mit der einfallenden Lichtwelle überlagert ist, vergleiche beispielsweise mit Abb. 2.19. Eine Verstärkung um mindestens den Faktor 2 ist zu beobachten für den Bereich links und rechts vom Partikel bis zu einer Distanz, die ungefähr dem Partikeldurchmesser entspricht. Dieser Bereich reicht unterhalb des Partikels um ca. 15 nm weiter als über dem Partikel. Diese Asymmetrie rührt her von der Überlagerung des Feldes der Dipolmode mit dem elektrischen Feld der einfallenden Lichtwelle. Die Anregung wird durch das Partikel nicht nur verstärkt. Nahe $x = 0$ sind sowohl über als auch unter dem Partikel Bereiche, in denen $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} < 1$ ist, wobei insbesondere unter dem Partikel ein auf ca. 25 nm Breite lokalisierter Bereich auszumachen ist, an dem γ^{exc} fast null beträgt.

$\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ weist auch eine y -Abhängigkeit auf, wie an Abb. 4.12 (b) abzulesen ist. Es ist die Veränderung der Anregungsrate derjenigen Ebene aufgetragen, die sich 20 nm unter dem Partikel befindet (gestrichelte schwarze Linie in Teilbild (a)). Experimentell ließen sich Sm^{3+} -Ionen z. B. mittels Ionenimplantation in diese Ebene des Substrats einbringen. Die in Teilbild (a) beobachteten hohen Anregungsraten rechts und links vom Silberpartikel sind in dieser Distanz relativ stark abgefallen und erreichen Maximalwerte von $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} = 2,01$. Im weiteren erstreckt sich entlang der y -Achse ein Bereich verminderter Anregungsrate, wie er auch schon in Teilbild (a) zu erkennen ist.

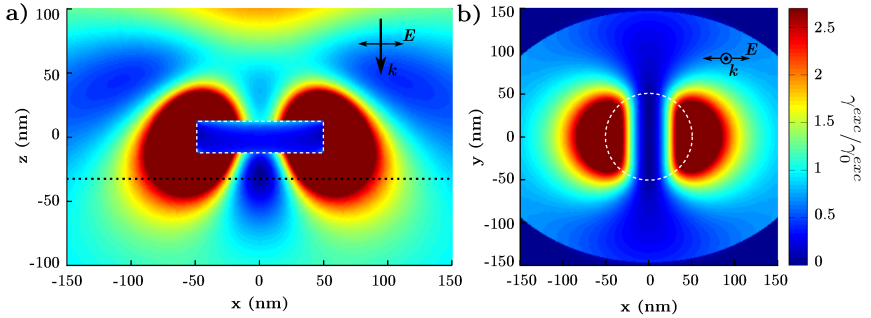


Abb. 4.13: Das Verhältnis der Anregungsraten $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ für das Aluminiumscheibchen bei der Photonen-energie $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2,34$ eV. (a) zeigt die Ebene $y = 0$, (b) die Ebene $z = -32,5$ nm, die sich genau 20 nm unter dem Scheibchen befindet. Polarisation und Propagationsrichtung des einfallenden Lichts sind den eingefügten Skizzen zu entnehmen.

4.9.2 Aluminiumscheibchen

In Abb. 4.13 (a) und (b) ist $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ für das Aluminiumscheibchen aufgetragen. Für einen Vergleich ist die Farbskala identisch mit der für die Silberkugel aus Abb. 4.12 gehalten. Die Verteilung ähnelt qualitativ derjenigen der Silberkugel und entspricht der elektrischen Feldverteilung der Hauptmode des Scheibchens, die auch eine Dipolmode ist, überlagert mit dem elektrischen Feld der einfallenden Lichtwelle. Auffällig ist, dass die Region mit hohen Anregungsraten (rot) größer ist und auch weiter in den Bereich unter dem Scheibchen reicht. Dies ist nur zum Teil auf die größere laterale Ausdehnung ($r_{\text{Scheibe}}/r_{\text{Kugel}} = 1,67$) und das größere Volumen ($V_{\text{Scheibe}}/V_{\text{Kugel}} = 1,73$) des Scheibchens im Vergleich zur Kugel zurückzuführen. Eine größere Rolle spielt, dass das elektrische Nahfeld des Scheibchens nahe der Oberfläche, insbesondere in der Nähe der Kanten, größer ist. Die stark erhöhte elektrische Feldstärke in unmittelbarer Umgebung von spitzen Strukturen metallischer Partikel wurde im Grundlagenteil dieser Arbeit in Abschnitt 2.6.5 kurz beschrieben und ist in der Literatur ein wohl bekanntes Phänomen [64]. Das Nahfeld fällt in erster Näherung exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab, sowohl für die Silberkugel als auch für das Aluminiumscheibchen. Da die maximale elektrische Feldstärke an der Partikeloberfläche für das Scheibchen größer ist als für die Kugel, ist damit der Bereich, in dem das elektrische Feld größer als ein bestimmter Wert ist, für das Scheibchen ausgedehnter als für die Kugel, was speziell in der hier gewählten identischen (Farb-)Skalierung für beide Geometrien sichtbar wird. Dies führt dazu, dass auch noch in der Ebene, die sich 20 nm unterhalb des Scheibchens befindet, in einem weiten Bereich hohe Anregungsverstärkungen erreicht werden, siehe Teilbild (b). Innerhalb eines der beiden roten Bereiche erreicht die Anregung Maximalwerte von $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}} = 5,31$. Allerdings ist auch die Region mit verminderter Anregungsrate um $x = 0$ unterhalb des Scheibchens ausgeprägter. Seine Ausdehnung ist sowohl in x - als auch in z -Richtung größer, und es werden niedrigere Werte angenommen.

4.9.3 Mittlerer Einfluss auf ein Emittersenemble

Für eine experimentelle Umsetzung der Problemstellung, d. h. ein metallisches Nanopartikel mit Dipolemittern in seiner Umgebung, bzw. im Rahmen einer möglichen Anwendung von metallischen Nanopartikeln zur verstärkten Anregung von Sm^{3+} -Ionen würde man nicht den Einfluss auf einzelne Ionen messen bzw. ausnutzen, sondern stattdessen den Einfluss auf ein ganzes Ensemble von Ionen untersuchen. Die Dotierung des Substrats, auf das die Partikel aufgebracht werden, würde im Vergleich zur Dotierung der gesamten Umgebung des Partikels experimentell einfacher zu bewerkstelligen sein. Die Dotierung könnte beispielsweise derart geschehen, dass die Ionen während der Substratherstellung in das Substratmaterial, z. B. ein Glass, untergemischt werden [172]. Auf diese Weise erhält man eine homogene Verteilung der Ionen im Substrat. Eine andere Methode ist das schon oben erwähnte Ionenimplantieren. Hierbei werden die Ionen mit hohen kinetischen Energien auf das Substratmaterial beschleunigt, so dass die Ionen in das Substratmaterial eindringen [173]. Werden amorphe Festkörper wie Gläser derart behandelt, lässt sich eine dünne Schicht unterhalb der Substratoberfläche herstellen, die durch die Ionen angereichert ist. Die Tiefe dieser Schicht lässt sich durch die Beschleunigungsspannung einstellen. Die Schicht ist typischerweise einige nm dick.

Um den Einfluss der Nanopartikel auf ein Ensemble von Dipolemittern zu bestimmen, müssen die berechneten Anregungsraten gemittelt werden über das Volumen V , in dem sich die Ionen befinden. Geht man von einer homogenen Verteilung der Ionen im Substrat aus, lässt sich das gemittelte Verhältnis der Anregungsraten durch

$$\overline{M}_V^{\text{exc}} = \overline{\left(\frac{\gamma^{\text{exc}}}{\gamma_0^{\text{exc}}}\right)}_V = \frac{1}{V} \int_V \left(\frac{\gamma^{\text{exc}}}{\gamma_0^{\text{exc}}}\right) dV' = \frac{1}{V} \int_A \int_{z=0}^{z=d} \left(\frac{\gamma^{\text{exc}}}{\gamma_0^{\text{exc}}}\right) dz dA \quad (4.23)$$

bestimmen. Hierbei ist d die Distanz unterhalb des Partikels (senkrecht zur Substratoberfläche), bis zu welcher die Ionen vorliegen. A ist die laterale Fläche, die berücksichtigt wird. Im Folgenden ist A quadratisch und das Partikel ist über dem Zentrum von A positioniert, die Ausmaße betragen $A = 200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$. Es ist $V = V(d) = d \cdot A$.⁴

In Abb. 4.14 (a) ist $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ der Silberkugel (schwarze Kurve) sowie der Aluminiumscheibe (blaue Kurve) gegen d aufgetragen. Für kleine d , d. h. eine dünne Schicht von Ionen direkt unter dem Partikel, erreicht die Silbersphäre eine gemittelte Anregungsverstärkung von nur $\overline{M}_V^{\text{exc}} = 1,74$, während das Aluminiumscheibchen hier $\overline{M}_V^{\text{exc}} = 5,13$ erreicht. Da die Anregungsverstärkung in unmittelbarer Nähe des Partikels am höchsten ist, fällt $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ für beide Partikel schnell mit d ab. Die Werte des Scheibchens liegen für den ausgewerteten Bereich immer über denjenigen der Sphäre. Da der Einfluss der Partikel für große Distanzen d immer kleiner wird, ist physikalisch klar, dass das Verhältnis der Anregungsraten für große d gegen 1 läuft. Für den hier behandelten Fall einer homogenen Verteilung der Dipolemitter von der Substratoberfläche bis zu einer Tiefe d ist das Aluminiumscheibchen der Silbersphäre für den ausgewerteten Bereich immer überlegen.

⁴Für die numerische Auswertung von Gl. 4.23 wird keine mathematische Integration, sondern eine Summe berechnet. Da die Abstände der berücksichtigten Positionen voneinander immer ausreichend klein ($x, y, z \leq 1 \text{ nm}$) sind, darf von einer ausreichend hohen Übereinstimmung der Summe mit dem Integral ausgegangen werden. Dasselbe gilt für die im folgenden Text eingeführten Integrale.

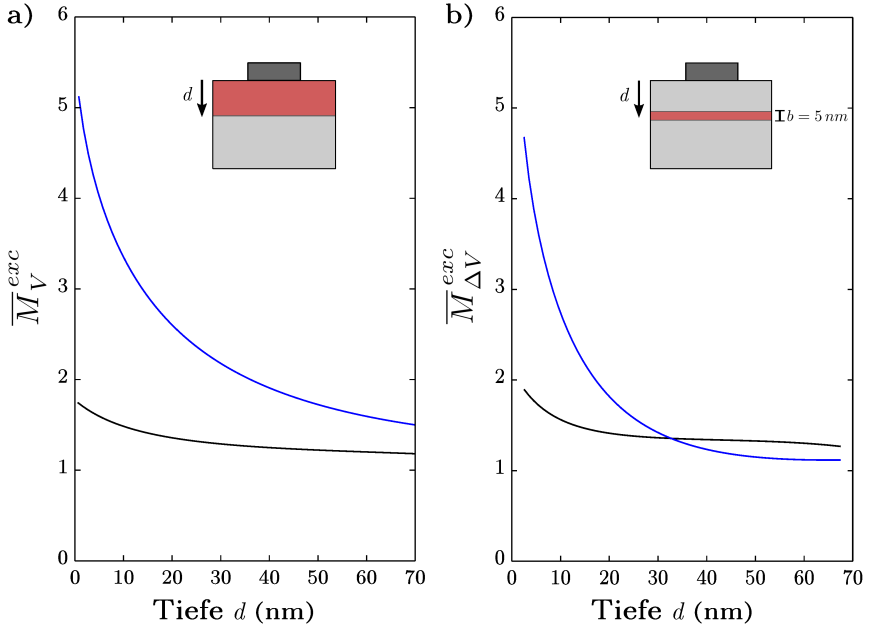


Abb. 4.14: Die über ein Volumen gemittelten Verhältnisse der Anregungsraten $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ bzw. $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ der Silbersphäre (schwarze Kurven) und des Aluminiumscheibchens (blaue Kurven). In (a) ist $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ aufgetragen, für welches eine homogene Verteilung von Ionen bis zur Distanz bzw. Tiefe d angenommen wird. (b) zeigt $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$, für welches angenommen wird, dass sich die Ionen innerhalb einer Schicht mit der Dicke $b = 5 \text{ nm}$ befinden.

Liegen die Ionen in einer dünnen Schicht der Dicke b vor, deren Tiefe d im Substrat sich einstellen lässt (z. B. durch Ionenimplantation), darf die in Gl. 4.23 vorgenommene Integration für die Mittelung des Verhältnisses der Anregungsraten nur über das Volumen ΔV dieser Schicht vorgenommen werden:

$$\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}} = \overline{\left(\frac{\gamma^{\text{exc}}}{\gamma_0^{\text{exc}}} \right)}_{\Delta V} = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \left(\frac{\gamma^{\text{exc}}}{\gamma_0^{\text{exc}}} \right) dV' = \frac{1}{\Delta V} \int_A \int_{z=d-\frac{b}{2}}^{z=d+\frac{b}{2}} \left(\frac{\gamma^{\text{exc}}}{\gamma_0^{\text{exc}}} \right) dz dA \quad (4.24)$$

Hierbei wird $b = 5 \text{ nm}$ angenommen, während A identisch zu oben gehalten ist. Es ist $\Delta V = b \cdot A$.

$\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ ist für die Silbersphäre und das Aluminiumscheibchen in Abhängigkeit von der Tiefe d in Abb. 4.14 (b) aufgetragen. Die Tiefe d wird hier in die Mitte der Emitterschicht gelegt, so dass mit $b = 5 \text{ nm}$ der erste Datenpunkt bei $d = 2,5 \text{ nm}$ liegt. Für geringe Tiefen bis ca. $d = 33 \text{ nm}$ ist das Verhalten von $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ ganz ähnlich dem von $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ (siehe Teilbild (a)). Das Aluminiumscheibchen erreicht in diesem Bereich höhere Anregungsverstärkungen als die Silbersphäre. Allerdings fällt $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ des Scheibchens sichtbar schneller ab als $\overline{M}_V^{\text{exc}}$. Dies gilt bis ca. $d = 20 \text{ nm}$ auch für die Silbersphäre. Ab $d = 20 \text{ nm}$ jedoch weist $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ der Sphäre einen sehr flachen Verlauf auf. Dies führt bei

$d = 33$ nm zu einem Schnittpunkt, d. h. ab dieser Tiefe bis zum Ende des ausgewerteten Bereiches ist die Sphäre dem Scheibchen überlegen.

Der unterschiedliche Verlauf von $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ und $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ ist nachzuvollziehen, wenn einbezogen wird, dass die Integration für die Mittelung für $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ über ein kleineres Volumen $\Delta V < V$ als für $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ erfolgt.⁵ Während bei der Integration über ΔV die Werte von Positionen außerhalb der dünnen Schicht keine Rolle mehr spielen, werden bei der Integration über $V = V(d)$ alle Werte bis zur Tiefe d berücksichtigt. Damit hat die genaue Ortsabhängigkeit von $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ (siehe Abb. 4.12 und 4.13) einen höheren Einfluss auf den Verlauf von $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ als auf $\overline{M}_V^{\text{exc}}$. Die Überlegenheit der Silbersphäre gegenüber dem Scheibchen für $d > 33$ nm rührt her von dem oben beobachteten Bereich mit kleinem $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ unterhalb der Partikel. Dieser Bereich tritt zwar für beide Partikel auf, ist für das Scheibchen jedoch lateral größer, reicht tiefer in das Substrat hinein und ist stärker ausgeprägt. Bei der Mittelung über ΔV führt dies ab einer Tiefe von $d = 33$ nm zu kleineren Werten von $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ für das Scheibchen als für die Sphäre.

4.10 Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz

4.10.1 Silberkugel

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der metallischen Nanostrukturen auf die strahlende Quanteneffizienz q eines Emitters in ihrer Umgebung untersucht. Bei den Nanostrukturen handelt es sich um die in den vorherigen Abschnitten behandelte Silberkugel und das Aluminiumscheibchen, die beide isoliert in einem homogenen Umgebungsmedium mit $n = 1.5$ eingebettet sind. Als Emitter wird wieder modellhaft das Sm^{3+} -Ion angenommen, das mit einer Photonenenergie von $\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,06$ eV (entspricht einer Vakuumwellenlänge von $\lambda = 601$ nm) strahlend zerfällt. Die intrinsische strahlende Quanteneffizienz wird als $q_0 = 0,01$ angenommen.

In Abb. 4.15 ist q/q_0 eines Dipolemitters farbkodiert in Abhängigkeit von seiner Position aufgetragen. Analog zum vorigen Abschnitt wurde die Farbskala hier und in den meisten folgenden Graphen derart gewählt, dass $q/q_0 = 1$ der Farbe türkis entspricht und das Maximum bei $q/q_0 = 2,7$ liegt. Dies dient der Vergleichbarkeit der verschiedenen Berechnungen untereinander, insbesondere mit jenen des Aluminiumscheibchens. Zwar werden Bereiche mit besonders hohen Emissionsverstärkungen hierdurch nicht gesondert hervorgehoben, allerdings liegt auch hier der Fokus nicht auf den maximal erreichbaren Werten, sondern auf dem Aufzeigen der Bereiche, in denen Emissionsverstärkung stattfindet. So werden Bereiche ab ungefähr $q/q_0 > 2$ rot dargestellt.

Die Kugel besitzt naturgemäß eine Kugelsymmetrie. Das Verhältnis der strahlenden Quanteneffizienzen $M_q = q/q_0$ weist demnach eine radiale Abhängigkeit und eine Abhängigkeit von der Orientierung des (oszillierenden) Dipolmoments auf. Jede Orientierung lässt sich in zwei Komponenten aufspalten. Die eine Komponente ist diejenige, die senkrecht zur Kugeloberfläche steht (in Kugelkoordinaten entspricht dies der Richtung

⁵Dies gilt ab einer Tiefe $d > b$.

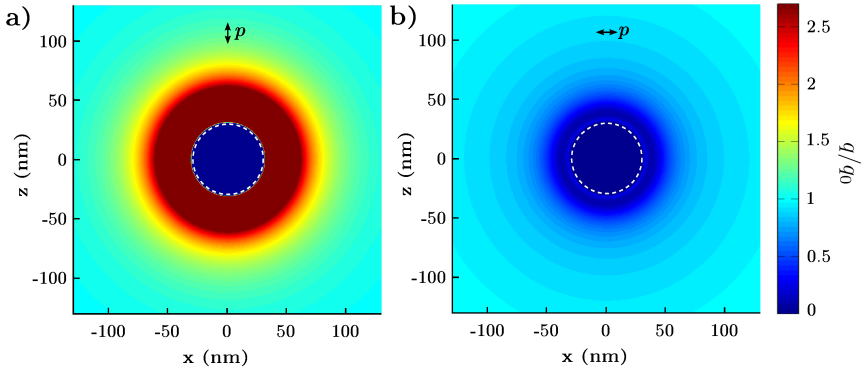


Abb. 4.15: q/q_0 für einen Dipolemitter ($\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,01 \text{ eV}$, $q_0 = 0,01$) in der Umgebung eines sphärischen Silberpartikels ($r = 30 \text{ nm}$). Das Dipolmoment des Emitters ist (a) senkrecht bzw. (b) parallel zur Kugeloberfläche ausgerichtet. Die Kontur des Nanopartikels wird durch die gestrichelten weißen Linien gekennzeichnet.

des radialen Einheitsvektors), während die andere Komponente parallel zur Kugeloberfläche steht (Richtung des azimuthalen als auch polaren Einheitsvektors). Abb. 4.15 (a) zeigt den Fall, dass der Dipolemitter senkrecht zur Kugeloberfläche ausgerichtet ist. Klar erkennbar ist eine Zone mit $q/q_0 > 2,7$, die sich als Kugelschale mit einer Dicke, die etwas größer als der Radius des Partikels ist, $\Delta d = 33 \text{ nm}$, um das Partikel herum legt. Die Kugelschale mit $q/q_0 > 1,5$ ist $\Delta d = 58 \text{ nm}$ dick. In diesen Zonen überwiegt der Einfluss des zusätzlichen strahlenden Zerfallskanals über den zusätzlichen nicht-strahlenden Jouleschen Verlust im Partikel. Da die Kopplung des Emitters an das Partikels für größere Abstände immer schwächer wird, wird auch q/q_0 kleiner, bis es in großen Abständen den Wert $q/q_0 = 1$ erreicht. Sehr nahe am Partikel fällt q/q_0 innerhalb weniger nm auf 0 herab. In diesem Bereich findet die schon weiter oben beschriebene Emissionslöschung statt. Der Emmitter koppelt an stark lokalisierte Moden hoher Ordnung an, welche nicht-strahlend zerfallen. Die abgegebene Energie des Emitters geht demnach fast vollständig in Joulesche Wärme über [145,165]. Abb. 4.15 (b) zeigt den Fall, dass der Emmitter parallel zur Kugeloberfläche orientiert ist. q/q_0 erreicht nie Werte größer als 1. Für sehr kleine Abstände ist hier ebenfalls die Emissionslöschung hauptverantwortlich. Für größeren Abstände liegt die Ursache für die verringerte strahlende Quanteneffizienz in der Orientierung des Dipolmoments des Emitters relativ zu jenem, das im Nanopartikel induziert wird. Zwar liegen beide parallel zueinander, allerdings oszillieren sie für die vorliegende spektrale Lage von Plasmonresonanz und Emissionsfrequenz relativ zueinander ($\omega_{\text{pl}} > \omega_{\text{rad}}$) gegenphasig. Dies führt zu destruktiver Interferenz der abgestrahlten elektromagnetischen Felder, so dass auch insgesamt weniger Energie vom System Emmitter-Nanopartikel abgestrahlt wird. Im Falle der senkrechten Ausrichtung des Emitters stehen die beiden Dipolmomente auch parallel zueinander, schwingen aber gleichphasig, so dass sie sich insgesamt verstärken können, da konstruktive Interferenz vorliegt (siehe auch Abschnitt 4.6).

Die Orientierung des Dipolmoments des Emitters ist für den hier betrachteten Fall eines Ions statistisch isotrop verteilt. Um den Einfluss des Partikels auf viele

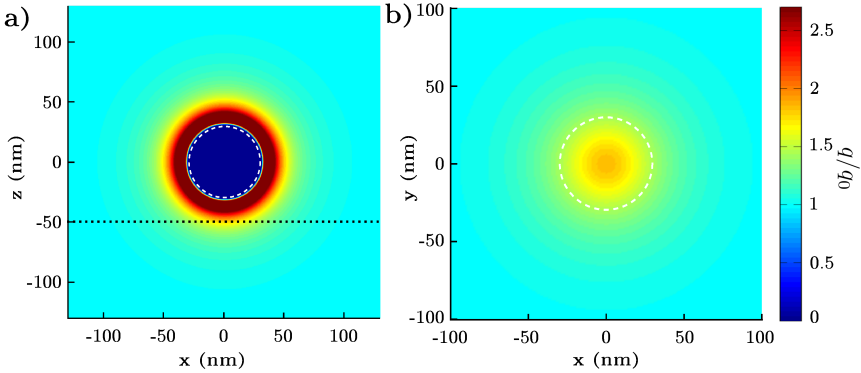


Abb. 4.16: Das Verhältnis der strahlenden Quanteneffizienzen, $\overline{M}^q = \overline{q}/q_0$, gemittelt über alle Orientierungen des Dipolemitters. Die Orientierung parallel zur Kugeloberfläche wurde gegenüber der senkrechten Orientierung doppelt gewichtet. (a) zeigt die xz -Ebene, (b) die Ebene $z = -50$ nm, die sich genau 20 nm unterhalb der Silbersphäre befindet.

Emittor (oder Zeitdauer $\Delta T \gg 1/\gamma_{\text{tot}}$, oder beides zusammen) zu erhalten, müssen daher die entsprechenden Zerfallsraten über alle Raumrichtungen gemittelt werden. Die Orientierung parallel (p) zur Kugeloberfläche entspricht aufgrund der Kugelsymmetrie sowohl der Richtung des polaren als auch des azimutalen Einheitsvektors und muss daher gegenüber der Orientierung senkrecht (s) zur Kugeloberfläche doppelt gewichtet werden, d. h. die gemittelte Quanteneffizienz \overline{q} eines Emittors ist

$$\begin{aligned} \overline{q} &= \frac{\gamma_s^{\text{rad}} + 2\gamma_p^{\text{rad}}}{\gamma_s^{\text{tot}} + 2\gamma_p^{\text{tot}}} = \frac{\gamma_s^{\text{rad}} + 2\gamma_p^{\text{rad}}}{\gamma_s^{\text{rad}} + \gamma_{\text{NP},s}^{\text{nr}} + 2(\gamma_p^{\text{rad}} + \gamma_{\text{NP},p}^{\text{nr}}) + 3\gamma_0^{\text{nr}}} \\ &= \frac{P_s^{\text{rad}} + 2P_p^{\text{rad}}}{P_s^{\text{rad}} + P_{\text{NP},s}^{\text{nr}} + 2(P_p^{\text{rad}} + P_{\text{NP},p}^{\text{nr}}) + 3(q_0^{-1} - 1)P_0^{\text{rad}}} \end{aligned} \quad (4.25)$$

$\overline{M}^q = \overline{q}/q_0$ ist in Abb. 4.16 aufgetragen. Teilbild (a) zeigt die xz -Ebene. Zwar wird die Verstärkung insgesamt kleiner im Vergleich zur ausschließlich senkrecht orientierten Abstrahlung (siehe Abb. 4.15), so ist die Zone mit $\overline{M}^q > 2,7$ bzw. $\overline{M}^q > 1,5$ nur noch $\Delta d = 12$ nm bzw. $\Delta d = 26$ nm dick, jedoch überwiegt offensichtlich die Verstärkung für die senkrechte Orientierung des Emittors gegenüber der Abschwächung für die parallele Orientierung. Die schwarze gestrichelte Linie in Teilbild (a) deutet die z -Ebene an, die sich genau 20 nm unterhalb der Silbersphäre befindet. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, ließe sich ein Ensemble von Sm^{3+} beispielsweise durch Ionenimplantation in diese Ebene einbringen. \overline{M}^q dieser Ebene ist in Abb. 4.16 (b) aufgetragen. Die Projektion der Kugel in diese Ebene ist durch die weiße gestrichelte Linie dargestellt. \overline{M}^q erreicht zentral unter dem Partikel ($x = y = 0$) nur noch einen Wert von $\overline{M}^q = 1,82$. Der Bereich mit $q/q_0 > 1,5$ ist eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von $D = 56$ nm, also etwas kleiner als der Partikeldurchmesser.

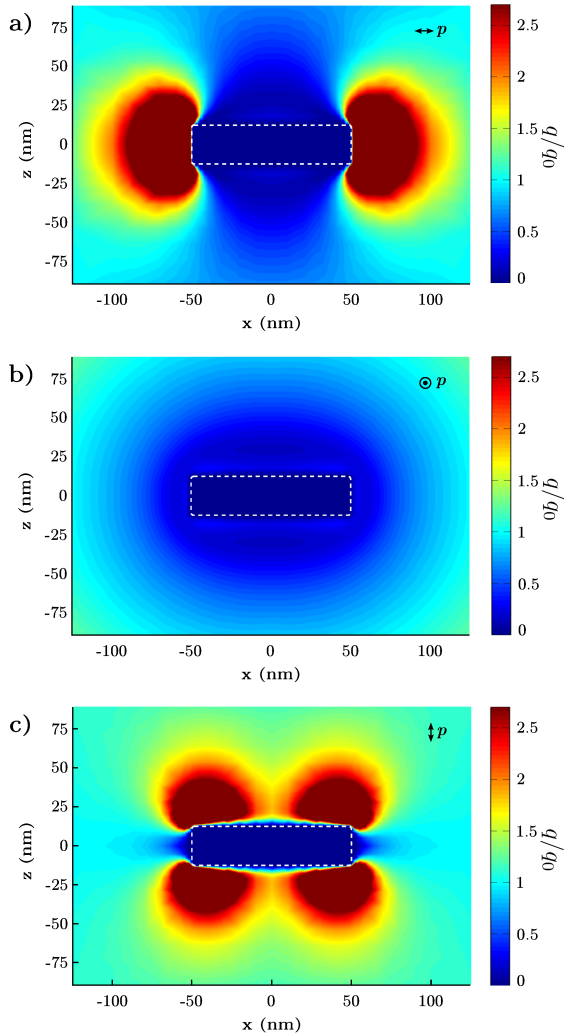


Abb. 4.17: q/q_0 für einen Dipolemitter ($\hbar\omega_{\text{rad}} = 2,01 \text{ eV}$, $q_0 = 0,01$) in der Umgebung eines scheibchenförmiges Aluminiumpartikels ($r = 50 \text{ nm}$, $h = 25 \text{ nm}$, Umgebungsmedium $n = 1,5$). Das Dipolmoment des Emitters ist (a) radial, (b) azimuthal und (c) in z -Richtung orientiert. Die Kontur des Nanopartikels wird durch die gestrichelte weiße Linie gekennzeichnet.

4.10.2 Aluminiumscheibchen

Im Folgenden werden die entsprechenden Ergebnisse zu dem oben eingeführten Aluminiumscheibchen aufgeführt. Die für die Kugel verwendete Unterscheidung zwischen den beiden Orientierungen des Dipolmoments in senkrecht und parallel zur Oberfläche erweist sich im Fall der Scheibe als ungünstig. Im Gegensatz zur Kugel besitzt die Scheibe eine Zylindersymmetrie. Dementsprechend lassen sich auch andere Orientierungen für das Dipolmoment des Emitters finden, die dies berücksichtigen und eine Basis für beliebige Orientierungen darstellen. Nimmt man Zylinderkoordinaten (r, φ, z) an und legt den Koordinatenursprung bzw. Pol in das Zentrum des Scheibchens derart, dass die z -Achse und die (Rotations-)Symmetrieachse des Scheibchens zusammenfallen, lassen sich folgende Orientierungen unterscheiden: Die radiale Orientierung, die parallel zum Einheitsvektor e_r verläuft, die azimutale Orientierung, die parallel zum Einheitsvektor e_φ verläuft und die z -Orientierung, die parallel zum Einheitsvektor e_z verläuft.

Radiale Orientierung des Dipolmoments des Emitters In Abb. 4.17 (a)-(c) ist jeweils q/q_0 eines Emitters in der Umgebung des Aluminiumscheibchens für die drei möglichen Dipolmomentorientierungen aufgetragen. Die Farbskalen sind identisch mit jenen, die für die Silberkugel in Abb. 4.15 und 4.16 verwendet wurden. In Teilbild (a) ist das Dipolmoment des Emitters radial ausgerichtet. Für diesen Fall lassen sich sofort zwei Zonen ausmachen. Die eine Zone beinhaltet ungefähr das Volumen direkt über und unter dem Scheibchen, die andere Zone beinhaltet das übrige Volumen. In ersterer ist die strahlende Quanteneffizienz deutlich abgeschwächt. Zentral über und unter dem Partikel ($x = 0$) ist $q/q_0 < 0,19$ bis zu einem Abstand von 30 nm, $q/q_0 > 0,5$ gilt auf dieser Achse erst für Abstände größer 60,5 nm. Ein völlig anderes Bild zeigt die Zone neben dem Scheibchen. Bei $z = 0$ und einer Distanz von 5 nm von der Seitenwand werden Effizienzverstärkungen von $q/q_0 = 13,5$ erreicht. Dieser Wert ist in der Nähe der Scheibenkante bei $z = \pm 6$ nm leicht erhöht ($q/q_0 = 14$). Für $z = 0$ herrscht bis zu einer Distanz von 41 nm $q/q_0 > 2,7$ und erst jenseits von 65 nm ist $q/q_0 < 1,5$.

Das Auftreten der hier beobachteten zwei Bereiche lässt sich erklären, wenn die Orientierung des Dipolmoments des Emitters bezüglich der Scheibenoberfläche in die Überlegung mit einbezogen wird. Hierfür soll ein simples Modell dienen, in dem vereinfacht angenommen wird, dass die vom Emitter ausgehenden Feldlinien des elektrischen Feldes durch die Anwesenheit des Aluminiumscheibchens nicht gestört werden. Dies ist offensichtlich nur eine Näherung der jeweils vorliegenden Situation, jedoch tut dies den qualitativen Aussagen, die aus diesem Modell zu entnehmen sind, keinen Abbruch. Zusätzlich sollen die skizzenhafte Darstellungen in Abb. 4.18 behilflich sein. Der Emitter ist in Abb. 4.17 (a) zwar in jeder Position radial zur z -Achse ausgerichtet, jedoch unterscheidet sich seine Lage relativ zur Scheibenoberfläche je nachdem, in welcher der beiden oben beschriebenen Zonen er sich befindet. In der Zone mit verminderter Emission liegt das Dipolmoment des Emitters parallel zur Scheibenoberfläche. Analog zu den Beobachtungen bei der Silbersphäre kann die verminderte Emission nun dadurch erklärt werden, dass sich im Scheibchen eine Ladungsverteilung einstellt, deren Dipolmoment parallel zu der des Emitters liegt, aber gegenphasig zu dieser schwingt, siehe Abb. 4.18 (b) und vgl. mit Abb. 4.7. Aufgrund der vorliegenden spektralen Lage von Plasmonresonanz und

Emissionsfrequenz relativ zueinander (die Emissionsfrequenz ist rotverstimmt bezüglich der Eigenfrequenz des Plasmons, $\omega_{p1} > \omega_{rad}$) sind die Schwingungen gegenphasig. Damit interferieren die jeweils von ihnen ausgehenden elektrischen und magnetischen Felder destruktiv, was zu einer verminderten Strahlungsleistung führt. In der Zone erhöhter Emission ist der Emittor zumindest in dem Bereich auf der Höhe des Scheibchens senkrecht zur Scheibenoberfläche ausgerichtet. In diesem Fall ist die Situation ähnlich zum Fall der Silbersphäre und dem senkrecht zur Kugeloberfläche ausgerichteten Emittor, siehe Abb. 4.18 (a) und vgl. mit Abb. 4.7. Das Dipolmoment des Emittors und das im Scheibchen induzierte Dipolmoment sind parallel und zeigen in dieselbe Richtung. Dies führt zu einer konstruktiven Interferenz und damit zu einem resultierenden größeren Dipolmoment, welches gleichbedeutend ist mit einer erhöhten Strahlungsleistung. Die signifikant erhöhte Emission in diesem Bereich lässt vermuten, dass das im Scheibchen induzierte Dipolmoment nicht nur parallel und in Phase mit jenem des Emittors schwingt, sondern auch besonders groß ist. Die induzierte Ladungsverteilung im Partikel, qualitativ in Abb. 4.18 (a) dargestellt, lässt weiter vermuten, dass dies auf die Kopplung des Emittors an die (plasmonische) Hauptmode der Scheibe zurückzuführen ist. Wie in Abschnitt 4.8 gezeigt, weist diese Mode eine starke Kopplung an das Fernfeld auf. Dies wiederum bedeutet, dass die Kopplung des Emittors an diese Mode einen zusätzlichen und besonders effizienten strahlenden Zerfallskanal darstellt, der die strahlende Quanteneffizienz q des Emittors bzw. des Systems Emittor-Aluminiumscheibchen stark erhöht.

Im Bereich, der in x -Richtung neben dem Scheibchen und in z -Richtung ober- bzw. unterhalb selbiger liegt, lässt sich strenggenommen keine Orientierung des Emittors parallel oder senkrecht zur Partikeloberfläche festlegen. Trotzdem ist die Emission in diesem Bereich verstärkt. Um dies zu verstehen, hilft die qualitative Darstellung in Abb. 4.18 (c). Zum einen ist in dieser zu erkennen, dass die elektrischen Feldlinien sowohl in den Kantenbereich hinein verlaufen, was einer anziehenden Kraft auf negative Ladungen entspricht, als auch aus diesem heraus verlaufen, was einer abstoßenden Kraft auf negative Ladungen entspricht. Zum anderen ist jedoch die Feldliniendichte für die anziehende Kraft höher als für die abstoßende Kraft. Dies bedeutet, dass eine nicht-verschwindende Kraft resultiert, die zu einer Anhäufung von negativen Ladungen im Bereich der Kante führt. Aufgrund der Ladungserhaltung muss auch eine Anhäufung positiver Ladungen vorliegen. Einfache elektrostatische Überlegungen lassen vermuten, dass diese diametral zur negativen Anhäufung positioniert sein muss. Damit liegt eine Ladungsverteilung vor, die der Hauptmode des Aluminiumscheibchens entspricht. Der Emittor in radialer Orientierung koppelt demnach selbst dann an die Hauptmode, wenn er nicht innerhalb der Höhe der Seitenwand positioniert ist, sondern auch etwas abseits dieser Position ober- bzw. unterhalb der Scheibe.

Azimutale Orientierung des Dipolmoments des Emittors Abb. 4.17 (b) zeigt q/q_0 für die azimutale Dipolmomentorientierung des Emittors. Die Emission ist für alle Positionen unterdrückt. Zentral über bzw. unter dem Aluminiumscheibchen beispielsweise ist bis zu einer Distanz von 49 nm von der Partikeloberfläche $q/q_0 < 0,5$. Seitlich des Partikels bei $z = 0$ gilt dies bis zu einer Distanz von 30 nm. Die Emissionsunterdrückung lässt sich dadurch erklären, dass durch den Emittor immer ein Dipolmoment induziert wird, das jenem des Emittors entgegen gerichtet ist (Abb. 4.18 (b)). In azimutaler Orientierung

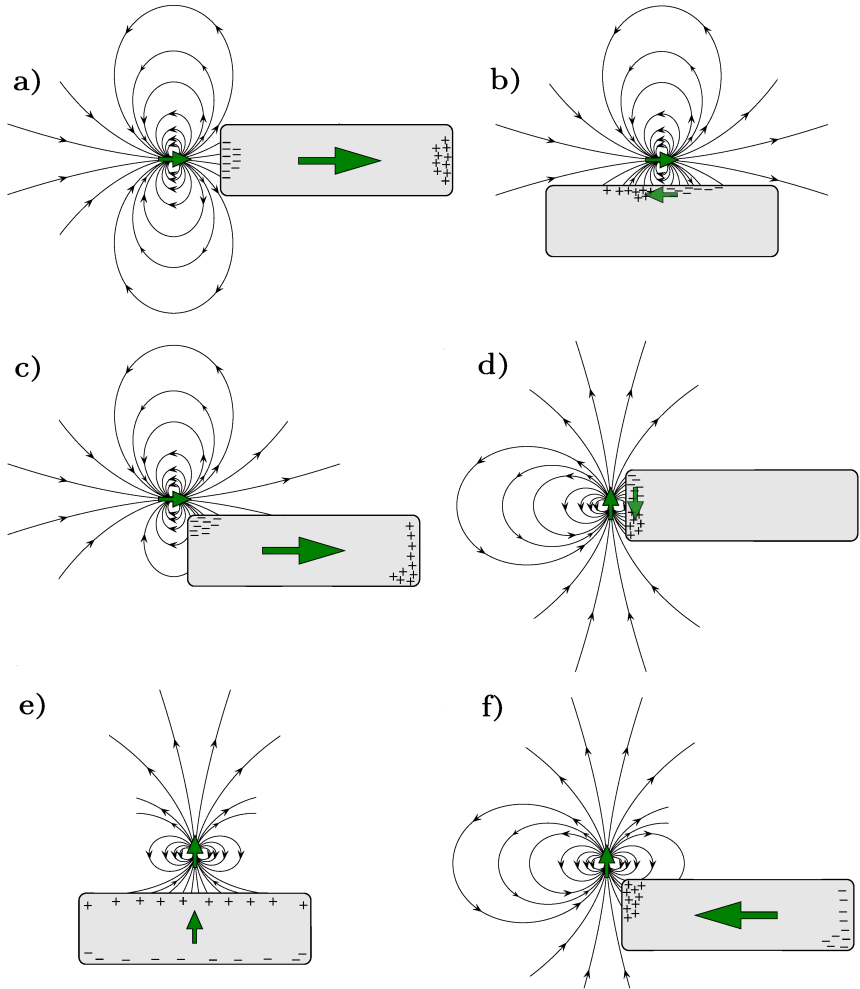


Abb. 4.18: Schematische Darstellung (Momentaufnahmen) der sich einstellenden Ladungsverteilung und des induzierten Dipolmoments im Aluminiumscheibchen (für den Fall, dass die Emissionsfrequenz bezüglich der Eigenfrequenz der Plasmonmode(n) rotverstimmt ist) für unterschiedliche Emitterpositionen und Dipolmomentorientierungen. In diesem vereinfachten Modell werden die vom Emitter ausgehenden elektrischen Feldlinien (schwarze Linien) als ungestört vom Scheibchen angenommen. Das Dipolmoment des Emitters und jenes, das im Scheibchen induziert wird, sind als grüne Pfeile dargestellt.

haben die beiden Pole des Emitterdipols für alle Positionen immer denselben Abstand von der Partikeloberfläche und können deshalb nur ein entgegengesetztes Dipolmoment induzieren. Wie z. B. im Falle der Emitterausrichtung parallel zur Kugeloberfläche oder der radialen Ausrichtung des Emitters in der Zone verminderter Emission, ist deshalb die Abstrahlung des Systems Emitter-Aluminiumscheibchen unterdrückt.

z -Orientierung des Dipolmoments des Emitters In Abb. 4.17 (c) ist der Fall gezeigt, dass das Dipolmoment des Emitters in z -Richtung orientiert ist. Bis auf einen Bereich nahe der Oberfläche (< 4 nm im Zentrum und < 1 nm am Rand) findet für diese Orientierung für das gesamte Volumen über bzw. unter dem Aluminiumscheibchen interessanterweise nur Emissionseffizienzverstärkung statt. Beispielsweise ist genau über der Scheibenmitte bei einem Abstand von 10 nm $q/q_0 = 1,75$. Zum Rand hin wird die Emission stärker und erreicht ein Maximum von $q/q_0 = 10,0$ bei $x = \pm 47$ nm und $z = \pm 18$ nm. Nur im Bereich neben dem Partikel auf Höhe der Seitenwände liegt eine Verminderung der strahlenden Quanteneffizienz vor. So ist auf der Höhe $z = 0$ bis zu einem Oberflächenabstand von 13 nm $q/q_0 < 0,5$.

Das beobachtete Verhalten lässt sich, wie in den vorherigen Fällen, durch eine Betrachtung der sich einstellenden Ladungsverteilung und des daraus resultierenden induzierten Dipolmoments in dem Aluminiumscheibchen erklären. Sitzt der Emitter neben dem Partikel (auf $z = 0$), liegt sein Dipolmoment parallel zur Seitenwand des Scheibchens, siehe Abb. 4.18 (d). Das induzierte Dipolmoment ist dann, analog zu dem Fall der Silberkugel und einem Emitter, dessen Dipolmoment parallel zur Kugelfläche ausgerichtet ist, parallel zum Dipolmoment des Emitters, schwingt aber gegenphasig. Demzufolge muss in diesem Fall die Abstrahlung des betrachteten Systems reduziert sein. Ist der Emitter in der Nähe einer der Kanten positioniert, tritt eine Situation ein, die ähnlich der weiter oben beschriebenen ist, in welcher ein radial orientierter Emitter an ebendieser Stelle vorliegt, siehe Abb. 4.18 (f) und vgl. mit Abb. 4.18 (c). In der vereinfachten Darstellung von Abb. 4.18 (f) erkennt man, dass für den Bereich der Scheibenkante, in dessen Nähe sich der Emitter aufhält, die Dichte von Feldlinien, die eine abstoßende Kraftwirkung auf negative Ladungsträger ausüben, größer ist als die Dichte von Feldlinien, die anziehend auf diese wirken. Aufgrund der resultierenden abstoßenden Wirkung auf negative Ladungsträger wird sich in diesem Bereich eine positive Ladung aufbauen, die aufgrund der Ladungserhaltung von einer negativen Ladungsanhäufung anderswo kompensiert werden muss. Diese wird sich diametral zur positiven Ladungsanhäufung ausbilden, so dass sich im Partikel eine Ladungsverteilung ausbildet, welche jener der Hauptmode des Scheibchens entspricht. Obwohl die Dipolmomente des Emitters und des Scheibchens –im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Fällen der Emissionseffizienzverstärkung– nicht parallel zueinander ausgerichtet sind, ist die Abstrahlung trotzdem verstärkt. Die Verstärkung ist allerdings genau wie in jenen Fällen eine Folge der Ankopplung an die effizient abstrahlende Hauptmode des Scheibchens.

Wird der Emitter aus der Nähe der Scheibenkante in Richtung $x = 0$ geschoben, wird die Ankopplung an die Hauptmode schwächer werden, da die sich einstellende Ladungsverteilung immer weniger zu jener der Hauptmode passt. Die Möglichkeit der Ankopplung des z -orientierten Emitters an die Hauptmode ist also an eine gewisse Nähe zur Scheibenkante gebunden. Genau über dem Zentrum des Scheibchens ($x = 0$) kann

die Hauptmode schließlich überhaupt nicht mehr angeregt werden, da die Konfiguration dann eine völlige Zylindersymmetrie aufweist und damit inkompatibel zur Anregung der Hauptmode ist. An Abb. 4.17 (c) ist jedoch abzulesen, dass bis auf den Bereich nahe der Partikeloberfläche trotzdem $q/q_0 > 1$ ist. Diese Konfiguration ist in Abb. 4.18 (e) vereinfacht skizziert. Auf die dem Emitter zugewandte Scheibenoberfläche überwiegt eine Kraftwirkung, die auf negative Ladungsträger abstoßend wirkt. Aufgrunddessen wird sich auf der dem Emitter abgewandten Oberfläche eine negative Ladungsanhäufung ausbilden. Das induzierte Dipolmoment im Aluminiumpartikel ist damit parallel zum demjenigen des Emitters. Unter der Voraussetzung, dass die ohmsche Verlustleistung im Partikel im Vergleich zum Gewinn an abgestrahlter Leistung nicht zu groß ist, wird die strahlende Quanteneffizienz q des Systems Emitter-Aluminiumscheibchen erhöht sein. Dass der Gewinn an abgestrahlter Leistung überwiegt, legt nahe, dass eine Eigenmode des Scheibchens angeregt wird. Tatsächlich entspricht die hier vermutete Ladungsverteilung derjenigen der in Abschnitt 4.8 eingeführten Nebenmode. Die Eigenfrequenz dieser Nebenmode liegt höher als diejenige der Hauptmode und ist damit spektral noch weiter von der Abstrahlfrequenz ω_{rad} des Emitters als diese entfernt. Damit weist die Kopplung des Emitters an die Nebenmode einen weniger resonanten Charakter auf, was die relativ geringe Emissionseffizienz im Vergleich zu Fällen mit guter Kopplung mit der Hauptmode erklärt, wie sie beispielsweise im Kantebereich des Scheibchens für radiale und z -Orientierung auftritt. Eine weitere Ursache für die geringe Emissionseffizienz ist in dem kleineren Dipolmoment der Nebenmode in Vergleich zu jenem der Hauptmode zu vermuten.

Zieht man die Fernfeldspektren aus Abb. 4.10 (b) in die Überlegungen mit ein, überrascht etwas, dass die Emission des z -orientierten Emitters überhaupt erhöht ist. Da die Absorptionseffizienz gegenüber der Streueffizienz des Aluminiumscheibchens bei ω_{rad} ein wenig größer ist, wäre es plausibel anzunehmen, die ohmsche Verlustleistung im Partikel sei größer als der Gewinn an abgestrahlter Leistung und somit finde eine Emissionsunterdrückung statt. Ein Grund, warum das Gegenteil der Fall ist könnte darin liegen, dass die Fernfeldspektren aus Abb. 4.10 die Situation beschreiben, dass eine ebene Welle mit dem Aluminiumscheibchen in Wechselwirkung tritt. Die Wechselwirkung mit einem oszillierenden Dipolemitter stellt eine andere Situation dar. Dies zeigt, dass für eine detaillierte Untersuchung des Problems Aussagen anhand Fernfeldspektren allein nicht ausreichend sind.

Die Möglichkeit der Ankopplung an die Nebenmode wird nicht ausschließlich auf Positionen zentral über bzw. unter dem Partikel beschränkt sein. Vielmehr wird sich für Emitterpositionen im Bereich zwischen Scheibenkante und -zentrum eine Superposition aus Neben- sowie Hauptmode einstellen. Der Anteil der Hauptmode (Nebenmode) wird umso größer (kleiner) sein, je weiter der Emitter von der zentralen Position entfernt ist.

Vergleich mit rigorosen Berechnungen des elektrischen Feldes In diesem Abschnitt wurde bisher der Einfluss des Aluminiumpartikels auf die strahlende Quanteneffizienz q bzw. auf das Verhältnis q/q_0 des Emitters beschrieben und im Rahmen eines simplen Modells diskutiert. In diesem Modell wurde angenommen, dass der Emitter und insbesondere die von ihm ausgehenden elektrische Feldlinien unbeeinflusst sind von der Anwesenheit des Nanopartikels. Trotz der Simplizität dieses Modells konnte über die Berücksichtigung der Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die Ladungsträger

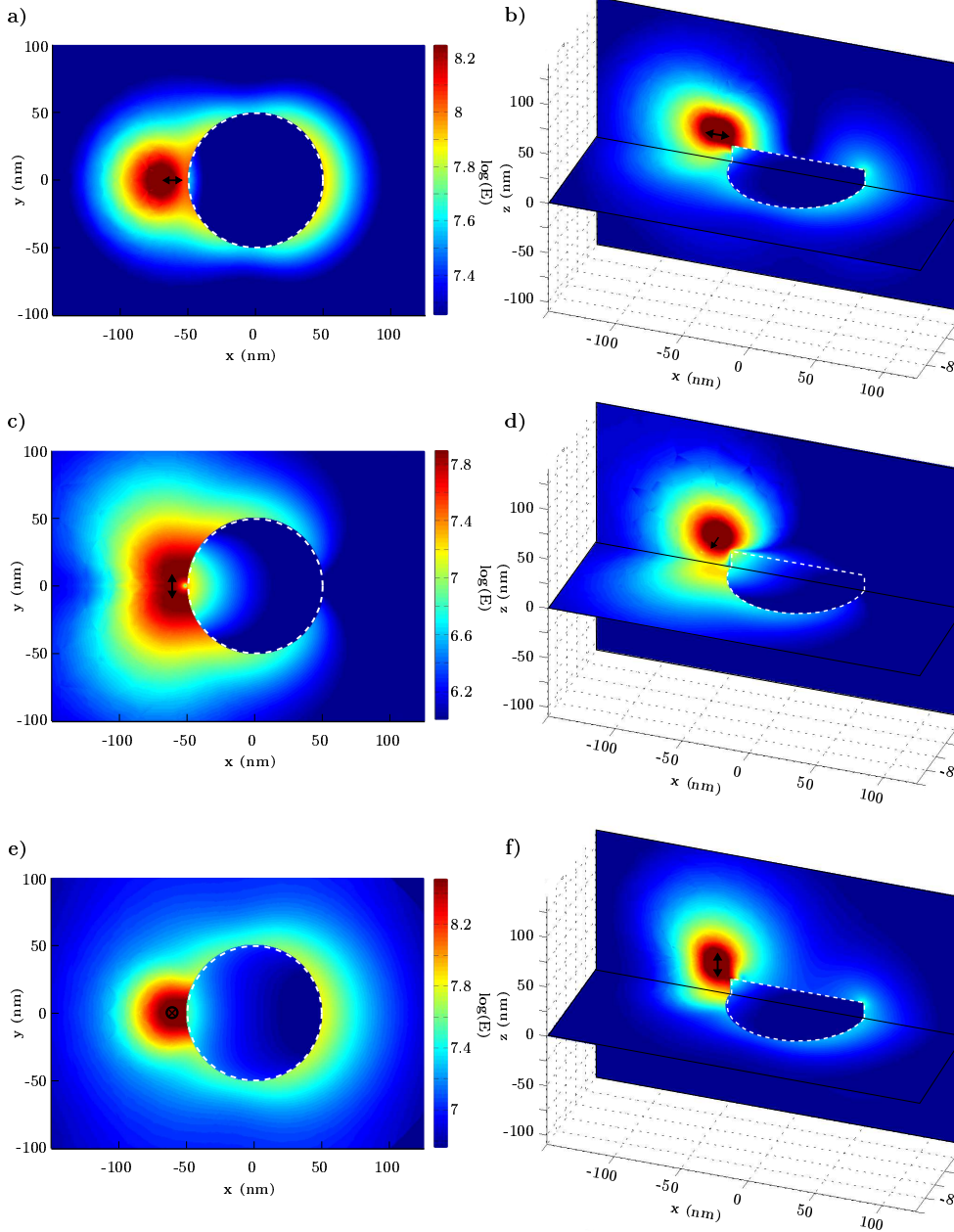


Abb. 4.19: Dekadischer Logarithmus des Betrags des \mathbf{E} -Felds. Der Emittor ist in (a) und (b) radial orientiert, in (c) und (d) azimuthal orientiert und in (e) und (f) in z -Richtung orientiert. (a), (c) und (e) zeigen die Ebene $z = 0$, die das Aluminiumscheibchen auf halber Höhe schneidet (Der Emittor liegt nicht in dieser Ebene, die Symbole sind hier nur zur Veranschaulichung eingetragen). In (b), (d) und (f) ist sowohl die Ebene $z = 0$ als auch die Ebene $y = 0$ dargestellt. Die weißen gestrichelten Linien sind die Schnittlinien des Scheibchens mit den genannten Ebenen. Das Zentrum des Scheibchens ist im Koordinatenursprung positioniert. Der Emittor sitzt immer bei $x = -60$ nm, $z = 22,5$ nm, was sowohl in horizontaler als auch vertikaler Richtung 10 nm von der Scheibkante entfernt ist.

des Partikels und über das daraus resultierende induzierte Dipolmoment der die Emissionseffizienz verstärkende und reduzierende Einfluss des Partikels plausibel dargestellt werden. Im Folgenden werden rigorose, dreidimensionale numerische Berechnungen des elektrischen Feldes vorgestellt, die die Maxwell-Gleichungen vollständig berücksichtigen. In diesen Berechnungen ist damit auch der Einfluss auf die elektrischen Felder des Emitters durch das Aluminiumscheibchen enthalten. Die Berechnungen untermauern die oben getroffenen Aussagen und bestätigen damit die Anwendbarkeit des eingeführten vereinfachten Modells.

In den Abb. 4.19 und 4.20 sind jeweils verschiedene Schnittebenen durch das Berechnungsvolumen gezeigt. Der Betrag des zeitgemittelten elektrischen Feldes ist immer dekadisch-logarithmisch aufgetragen. Dies dient einer besseren Übersichtlichkeit, da das \mathbf{E} -Feld im Nahfeld der Emitters im Vergleich zu seinem Fernfeld sehr hohe Werte annimmt. So skaliert der Betrag $E = |\mathbf{E}|$ im Nahfeld des Hertzschen Dipols, den der hier betrachtete Emitter in sehr guter Näherung darstellt, mit $E \propto 1/r^3$, während im Fernfeld nur eine $E \propto 1/r$ -Abhängigkeit vorliegt [15]. In allen Teilbildern von Abb. 4.19 ist der Emitter an derselben Stelle positioniert. Diese liegt bei $x = -60$ nm und $z = 12,5$ nm, d. h. im Bereich der Scheibenkante. In den Teilbildern (a) und (b) ist der Fall der radialen Orientierung des Dipolmoments des Emitters gezeigt. Weiter oben im Text wurde dargestellt, dass für diese Konfiguration eine Emissionsverstärkung vorliegt. Aus Teilbild (b) ist anhand des Verlaufes des dunkelroten Bereiches deutlich abzulesen, dass die Kopplung des Emitters mit dem Partikel über die Scheibenkante stattfindet. Dies entspricht der Darstellung in Abb. 4.18 (c) für das vereinfachte Modell. Die hohe Feldstärke an der Scheibenkante führt zu einer Ladungsanhäufung in diesem Bereich. Um diese auszugleichen, baut sich auf der gegenüberliegenden Seite der Scheibe eine Ladungsanhäufung mit entgegengesetztem Vorzeichen auf, welche am erhöhten \mathbf{E} -Feld zu erkennen ist. Der in Teilbild Abb. 4.19 (a) gezeigte Schnitt verdeutlicht, dass das induzierte \mathbf{E} -Feld und damit auch die Ladungsanhäufung genau am gegenüberliegenden Ende der Scheibe am größten ist. Im Weiteren wird das \mathbf{E} -Feld auf dem Umkreis der Scheibe mit größerer Entfernung von dem Punkt am gegenüberliegenden Ende der Scheibe kleiner, bis es an den Punkten, an denen die Seitenwand des Scheibchens die Ebene $x = 0$ schneidet, minimal wird, um bei weiterer Entfernung wieder zu wachsen. Dies entspricht einer Feldverteilung, die der Hauptmode der Scheibe zu zuschreiben ist und welche von dem vereinfachten Modell für diese Konfiguration vorhergesagt wurde.

Abb. 4.19 (c) und (d) zeigen ein Beispiel, für das die Emission unterdrückt ist. Das Dipolmoment des Emitters ist hier azimuthal orientiert. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel findet die Ankopplung nicht am zum Emitter nächstgelegenen Punkt der Scheibe statt. Dieser Punkt scheint im Gegenteil eher gemieden zu werden. Vielmehr bilden sich zwei Bereiche mit hoher Feldstärke an der Seitenwand aus. Aufgrund der Ausrichtung des Dipolmoments des Emitters herrscht zwischen diesen Bereichen zwar eine Spiegelsymmetrie des Betrages des \mathbf{E} -Feldes bezüglich der xz -Ebene, allerdings weist das \mathbf{E} -Feld in den beiden Bereichen in entgegengesetzte Richtungen (aufgrund der Auftragung des \mathbf{E} -Feldbetrags hier nicht sichtbar). Damit wird im Partikel ein Dipolmoment erzeugt, dass bezüglich dem des Emitters gegenphasig schwingt. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit den oben gemachten Aussagen, die mithilfe des vereinfachten Modells gemacht wurden. Darüberhinaus lässt die elektrische Feldverteilung des in Abb. 4.19 (c)

gezeigten Schnittes vermuten, dass auch hier die Hauptmode des Aluminiumscheibchens angeregt wird. Die Anregung der nun für die Emission reduzierend wirkenden Hauptmode macht die starke Herabsetzung der strahlenden Quanteneffizienz für die azimutale Orientierung plausibel. Denn das für die Emissionsunterdrückung herangezogene Argument des gegenphasig schwingenden Dipolmoments ist zwar eine notwendige Bedingung, allerdings ist für eine signifikante Herabsetzung der strahlenden Zerfallsrate und damit der strahlenden Quanteneffizienz zusätzlich zu fordern, dass der Betrag des induzierten Dipolmoments von der Größenordnung des Dipolmoments des Emitters ist. Ein solches ausreichend großes Dipolmoment kann der Hauptmode des Scheibchens zugeschrieben werde. Nach Gl. 4.17 bedingt nicht nur eine reduzierte strahlende Zerfallsrate γ^{rad} eine verminderte Emission ($\overline{M}^q < 1$), ebenso kann dies durch eine erhöhte nicht-strahlende Zerfallsrate $\gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}$ aufgrund Absorption im Nanopartikelvolumen bewirkt werden. Eine im Vergleich zu den Fällen mit verstärkter Emissionseffizienz erhöhte Absorption kann auch hier eine Rolle spielen. So ist in Abb. 4.19 (c) zu erkennen, dass der Betrag des \mathbf{E} -Feldes innerhalb des Scheibchens erhöht ist im Vergleich zu den in den Teilbildern (a) und (e) gezeigten Fällen. Dies deutet auf eine hohe Absorption im Partikel und damit eine erhöhte nicht-strahlende Zerfallsrate $\gamma_{\text{NP}}^{\text{nr}}$ hin. Die gegenphasige Anregung der Hauptmode sowie die erhöhte elektrische Felddichte im Partikel erklären nicht nur die starke Herabsetzung der strahlenden Quanteneffizienz, die für die azimutale Orientierung in Abb. 4.17 (b) beobachtet wird. Vielmehr lassen sich diese Effekte –die bis auf die Bereiche sehr nahe der Partikeloberfläche, in denen die Emissionslöschung für die Unterdrückung verantwortlich ist– auch auf alle anderen oben besprochenen Konfigurationen anwenden, in denen eine starke Emissionsunterdrückung gefunden wurde.

Abb. 4.19 (e) und (f) zeigen den Fall, dass der Emitter in z -Richtung orientiert ist und sich in der Nähe der Scheibenkante befindet. Die elektrische Feldverteilung ähnelt stark jener für die radiale Orientierung (Abb. 4.19 (a),(b)). Auch hier zeigt der Verlauf des roten Bereiches an, dass die Ankopplung an das Aluminiumscheibchen hauptsächlich an der (oberen) Scheibenkante stattfindet. Die Feldverteilung am Partikel bzw. die damit verbundene Ladungsverteilung auf der Partikeloberfläche stimmt überein mit jener, die mithilfe des vereinfachten Modells gefunden wurde. Die Verteilung des Betrages des \mathbf{E} -Feldes an der Seitenwand des Scheibchens (Abb. 4.19 (e)) entspricht jener für die Hauptmode, wenn auch nicht so deutlich sichtbar wie in Abb. 4.19 (a). Damit ist gezeigt, dass die durch das Modell gefundene Kopplung zwischen Emitter und Hauptmode, bei welcher das induzierte Dipolmoment und jenes des Emitters nicht parallel, sondern orthogonal zueinander stehen, tatsächlich stattfindet.

In Abb. 4.20 ist der Emitter zentral und 10 nm über der Partikeloberfläche platziert. Es findet deutlich eine Kopplung zwischen Emitter und Partikel über die obere Scheibenoberfläche statt. Diese Vermutung wurde schon im Rahmen des vereinfachten Modells aufgestellt, siehe im Text oben und vgl. Abb. 4.18 (e). Weiter wurde vermutet, dass die Ursache für die leicht erhöhte strahlende Quanteneffizienz des Systems Emitter-Aluminiumscheibchen für diese Konfiguration in der Anregung der Nebenmode des Partikels liegt. Die Nebenmode zeichnet sich dadurch aus, dass die Leitungsbandelektroden in Richtung der Scheibenachse (y -Richtung) oszillieren. Außerdem ist die Nebenmode zylindersymmetrisch. In Abb. 4.20 ist zu erkennen, dass der Betrag des Feldes an der oberen und der unteren Scheibenkante erhöht ist, was auf Ladungshäufungen an diesen

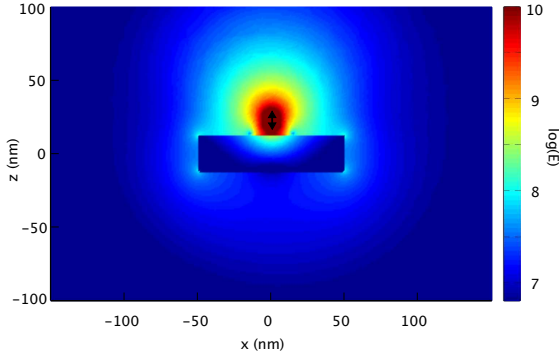


Abb. 4.20: Dekadischer Logarithmus des Betrags des \mathbf{E} -Felds. Der Emitter ist in z -Richtung orientiert und befindet sich zentral über dem Aluminiumscheibchen in einer Distanz von 10 nm von der Oberfläche.

Stellen hindeutet. Die Feldverteilung weist eine Zylindersymmetrie auf (in dieser Darstellung nicht zu erkennen). Es sei darauf hingewiesen, dass die Zylindersymmetrie keine Randbedingung in dieser Berechnung war, sondern das Ergebnis einer vollen dreidimensionalen Berechnung ist. Die gefundene Zylindersymmetrie bedeutet, dass auf jeder der beiden Scheibenkanten nur jeweils eine positive oder negative Ladungsanhäufung vorliegt. Unter der gerechtfertigten Annahme, dass Ladungsanhäufungen im vorliegenden Fall nur in unmittelbarer Oberflächennähe und nicht innerhalb des Partikelvolumens auftreten, folgt aus der Ladungserhaltung, dass die Ladungsanhäufungen auf der oberen und der unteren Scheibenkante ein entgegengesetztes Vorzeichen tragen müssen. Damit wird klar, dass in dieser Konfiguration die Nebenmode des Aluminiumscheibchens angeregt wird. Dies steht im Einklang mit den Aussagen des vereinfachten Modells.

Mittelung über alle Orientierungen des Emitterdipolmoments Um den Einfluss des Aluminiumscheibchens auf viele Emitter und und/oder Zeitdauern $\Delta T \gg 1/\gamma_{\text{tot}}$ zu erhalten, muss der im allgemeinen statistisch isotropen Ausrichtung des Emitters Rechnung getragen werden, d. h. es muss über die jeweiligen Zerfallsraten der radialen (r), azimutalen (φ) und z -Ausrichtung (z) gemittelt werden:

$$\begin{aligned} \bar{q} &= \frac{\gamma_r^{\text{rad}} + \gamma_\varphi^{\text{rad}} + \gamma_z^{\text{rad}}}{\gamma_r^{\text{tot}} + \gamma_\varphi^{\text{tot}} + \gamma_z^{\text{tot}}} = \frac{\gamma_r^{\text{rad}} + \gamma_\varphi^{\text{rad}} + \gamma_z^{\text{rad}}}{\gamma_r^{\text{rad}} + \gamma_\varphi^{\text{rad}} + \gamma_z^{\text{rad}} + \gamma_{\text{NP},r}^{\text{nr}} + \gamma_{\text{NP},\varphi}^{\text{nr}} + \gamma_{\text{NP},z}^{\text{nr}} + 3\gamma_0^{\text{nr}}} \\ &= \frac{P_r^{\text{rad}} + P_\varphi^{\text{rad}} + P_z^{\text{rad}}}{P_r^{\text{rad}} + P_\varphi^{\text{rad}} + P_z^{\text{rad}} + P_{\text{NP},r}^{\text{nr}} + P_{\text{NP},\varphi}^{\text{nr}} + P_{\text{NP},z}^{\text{nr}} + 3(q_0^{-1} - 1)P_0^{\text{rad}}} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Die Emissionseffizienz $\bar{M}^q = \bar{q}/q_0$ ist in Abb. 4.21 aufgetragen. Teilbild (a) zeigt die $y = 0$ Ebene und hier ist zu beobachten, dass in einem großen Bereich $\bar{M}^q > 1$ ist, also Emissionseffizienzverstärkung vorliegt. Nur sehr nahe der Partikeloberfläche ist \bar{M}^q stark verringert. In einem kegelförmigen Bereich, der zentral über bzw. unter dem Partikel beginnt, ist q leicht erniedrigt, so ist z. B. ab einer Distanz von 4 nm von der Partikeloberfläche $1 > \bar{M}^q > 0,5$. Die höchsten Werte werden in der Nähe des Kanten

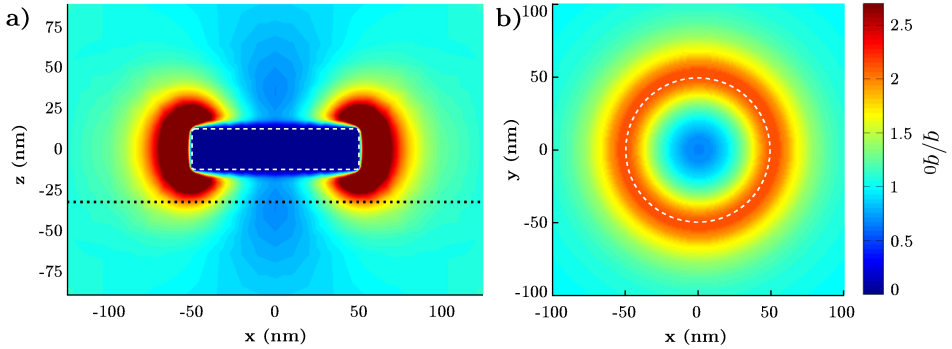


Abb. 4.21: Das Verhältnis der strahlenden Quanteneffizienzen, $\overline{M}^q = \overline{q/q_0}$, gemittelt über die möglichen Orientierungen des Dipolemitters. (a) zeigt die xz -Ebene, (b) die Ebene $z = -32,5$ nm, die sich genau 20 nm unterhalb des Aluminiumscheibchens befindet.

erreicht, so ist bei einer Position, die 3 nm in horizontaler sowie vertikaler Richtung von einer Kante entfernt ist, $\overline{M}^q = 6,2$. Seitlich vom Partikel ($z = 0$) ist bis zu einer Distanz von der Oberfläche von 19 nm $\overline{M}^q > 2,7$, noch bis zu einer Distanz von 37 nm ist $\overline{M}^q > 1,5$.

Die Emissionseffizienzverstärkung seitlich des Scheibchens ist der Verstärkung bei radialer Orientierung geschuldet, während der negative Einfluss der radialen und der azimuthalen Orientierung auf den Bereich über bzw. unter dem Partikel durch den verstärkenden Einfluss der z -Orientierung kompensiert wird. Bis auf den oben beschriebenen kegelförmigen Bereich mit unterdrückter Emission handelt es sich um eine Überkompensation. Aber auch in diesem kegelförmigen Bereich hat die z -Orientierung einen positiven Einfluss, der \overline{M}^q dort zwar nicht > 1 werden lässt, aber deutlich anhebt.

Die höchsten Werte unterhalb des Aluminiumscheibchens sind fast identisch mit jenen der Silberkugel (siehe Abb. 4.16). So ist (unterhalb der Kanten) $\overline{M}^q > 2,7$ bis zu einem Abstand von 13 nm (Silberkugel: 12 nm) und $\overline{M}^q > 1,5$ bis zu einem Abstand von 26 nm (Silberkugel: 26 nm). Die ortsaufgelöste Emissionseffizienzverstärkung für ein Ensemble an Emittlern, das z. B. durch Ionenimplantation in die Ebene 20 nm unterhalb des Partikels eingebracht wurde, ist in Abb. 4.21 (b) dargestellt. Aufgrund der Zylindersymmetrie des Systems liegt der Bereich höherer Emissionseffizienzverstärkung als Ringstruktur vor. Der größte Wert in dieser Ebene beträgt $\overline{M}^q = 1,9$. Im Vergleich zu den entsprechenden Daten für die Silberkugel (Abb. 4.16 (b)) findet die Verstärkung hier auf einer deutlich größeren Fläche statt. Dies lässt vermuten, dass trotz ähnliche Maximalwerte für \overline{M}^q in dieser Tiefe mit der Aluminiumscheibe eine bessere Gesamtverstärkung der strahlenden Quanteneffizienz erreicht wird.

4.10.3 Mittlerer Einfluss auf ein Emittersenemble

In Abschnitt 4.9.3 wurde erläutert, dass für eine experimentellen Umsetzung der Problemstellung seltene Erd-Ionen beispielsweise als homogen verteiltes Ensemble in einem

Glassubstrat oder aber angereichert in einer dünnen Schicht unter der Substratoberfläche in Betracht gezogen werden können. Um den Einfluss der metallischen Nanostrukturen auf die strahlende Quanteneffizienz der Ionen für diese beide Möglichkeiten zu bestimmen, wird analog zu dem Vorgehen in Abschnitt 4.9.3 eine Mittelung über das Volumen, in dem das Ensemble vorliegt, vorgenommen. Es muss hierbei die über alle möglichen Dipolrichtungen gemittelte Emissionseffizienz \overline{M}_V^q (siehe Gl. 4.25 und 4.26) über das betrachtete Volumen integriert werden. Das Integral ist auf das Integrationsvolumen zu normieren. Geht man von einer homogenen Verteilung der Emittoren in einem Volumen V aus, das zum einen von der Substratoberfläche und zum anderen von der Ebene unterhalb der Substratoberfläche in der Tiefe d begrenzt ist, lautet die Mittelung

$$\overline{M}_V^q = \frac{1}{V} \int_V \overline{M}^q dV' = \frac{1}{V} \int_A \int_{z=0}^{z=d} \overline{M}^q dz dA. \quad (4.27)$$

Die berücksichtigte laterale Fläche A ist wie in Abschnitt 4.9.3 im Falle der Anregungsverstärkung quadratisch und das Partikel ist über dem Zentrum von A positioniert. Die Ausmaße betragen $A = 200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$. Es ist $V = V(d) = d \cdot A$.

In Abb. 4.22 (a) ist $\overline{M}_V^q = \overline{M}_V^q(d)$ gegen die Distanz bzw. Tiefe d aufgetragen. Für die Silberkugel (schwarze Kurve) beginnt \overline{M}_V^q für eine Tiefe von $d = 1 \text{ nm}$ bei $\overline{M}_V^q = 1,36$. Mit steigender Distanz von der Substratoberfläche und damit größere werdendem Volumen V sinkt \overline{M}_V^q langsam. Bei $d = 70 \text{ nm}$ wird $\overline{M}_V^q = 1,10$ erreicht. Ebenfalls in Abb. 4.22 (a) aufgetragen ist \overline{M}_V^q für das Aluminiumscheibchen (blaue Kurve). Diese beginnt bei $\overline{M}_V^q(1 \text{ nm}) = 1,65$, also bei einem höheren Wert als dem für die Silberkugel berechneten. Im Gegensatz zur Silberkugel steigt \overline{M}_V^q zunächst an. Bei einer Tiefe von $d = 7 \text{ nm}$ wird der Maximalwert $\overline{M}_V^q = 1,91$ erreicht, hiernach fällt die gemittelte Emissionseffizienzverstärkung für größere Tiefen ab. In einer Tiefe von $d = 70 \text{ nm}$ ist $\overline{M}_V^q = 1,26$.

Für den ausgewerteten Bereich ist das Aluminiumscheibchens der Silberkugel bzgl. \overline{M}_V^q überlegen. Für noch größere Tiefen d wird sich für beide Partikel $\overline{M}_V^q = 1$ einstellen, da der Einfluss des Partikels auf das entsprechende Emittorenensemble immer kleiner und schließlich vernachlässigbar wird. Neben der Höhe der gemittelten Emissionseffizienz \overline{M}_V^q unterscheiden sich die beiden Kurven auch im Verlauf. Während die Kurve für die Silberkugel mit steigender Distanz von der Substratoberfläche monoton abfällt, durchläuft die Kurve für das Aluminiumscheibchen erst ein Maximum. Die Ursache hierfür lässt sich durch Miteinbeziehung der konkreten Ortsabhängigkeiten von \overline{M}^q finden, siehe Abb. 4.16 und Abb. 4.21. Für kleine d ist im Falle der Silberkugel die Zone mit der höchsten Emissionseffizienz bereits im Integrationsvolumen. Steigt d , so kommen nur Bereiche mit geringer Emissionseffizienz hinzu. Damit kann die gemittelte Emissionseffizienz mit steigendem d nur sinken. Die Kugel liegt nur an einem Punkt auf der Substratoberfläche auf, welche eine Begrenzung des Integrationsvolumen darstellt. Für den Fall des Aluminiumscheibchens ist die Situation eine andere. Das Scheibchen liegt mit der gesamten Grundfläche auf der Substratoberfläche auf. Damit nimmt für kleine d der Bereich mit stark unterdrückter Emission durch Emissionslöschung in unmittelbarer Partikeloberfläche für die Kugel nur einen kleinen Anteil am Integrationsvolumen ein, für das Scheibchen jedoch einen viel größeren Anteil (siehe Abb. 4.21). Wird d größer, sinkt der Einfluss dieses „Quenching“ zwar in beiden Fällen, für die Scheibe ist dieser

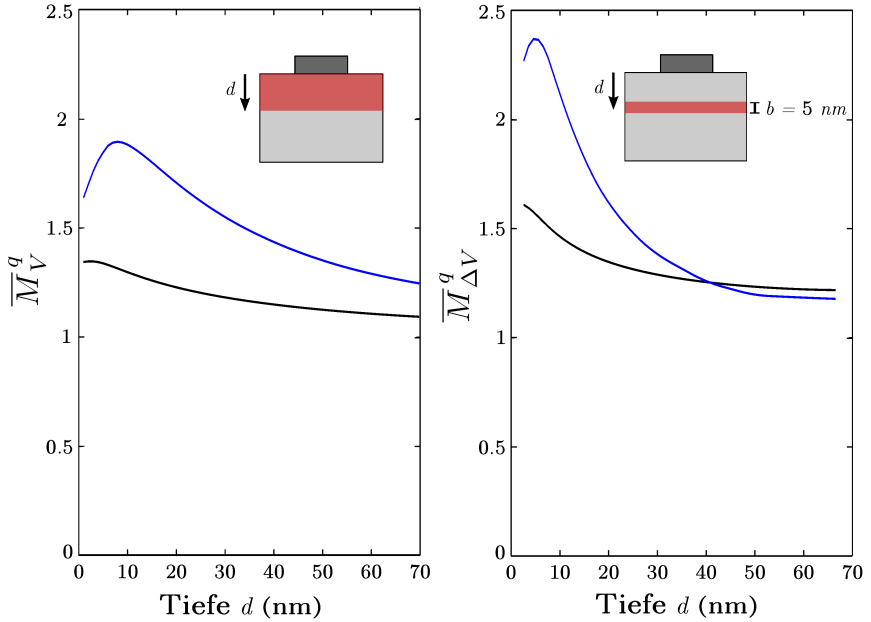


Abb. 4.22: Der Einfluss der metallischen Nanopartikel (schwarze Kurve: Silberkugel, blaue Kurve: Aluminiumscheibchen) auf die strahlende Quanteneffizienz gemittelt über ein Ensemble von Emittoren. In (a) wird angenommen, dass die Emittoren bis zu einer Tiefe d homogen verteilt im Substrat vorliegen, in (b) ist das Ensemble beschränkt auf eine dünne Schicht der Dicke $b = 5$ nm.

Effekt allerdings größer, so dass für diese \overline{M}_V^q schneller ansteigt. Dies führt zu dem beobachteten anfänglichen Anstieg der gemittelten Emissionseffizienz.

Liegt das Emittorenensemble nur innerhalb einer dünnen Schicht vor, wie es z. B. mittels Ionenimplantation herstellbar wäre, so muss zur Berechnung der gemittelten Größe $\overline{M}_{\Delta V}^q$ die Integration von \overline{M}^q über das Volumen dieser Schicht mit der Dicke b (hier: $b = 5$ nm) vollzogen werden:

$$\overline{M}_{\Delta V}^q = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \overline{M}^q dV' = \frac{1}{\Delta V} \int_A \int_{z=d-\frac{b}{2}}^{z=d+\frac{b}{2}} \overline{M}^q dz dA \quad (4.28)$$

In Abb. 4.22 (b) ist $\overline{M}_{\Delta V}^q = \overline{M}_{\Delta V}^q(d)$ für die Silberkugel (schwarze Kurve) und das Aluminiumscheibchen (blaue Kurve) aufgetragen. d entspricht der Lage der Mitte der Schicht, d. h. der erste Datenpunkte liegt für $b = 5$ nm bei $d = 2,5$ nm. Für die Silberkugel ist $\overline{M}_{\Delta V}^q = 1,61$ maximal in unmittelbarer Nähe zum Partikel, fällt für größere Tiefen d ab und weist bei $d = 67,5$ nm nur noch $\overline{M}_{\Delta V}^q = 1,22$ auf. Für Tiefen bis $d = 40,5$ nm ist die gemittelte Emissionseffizienzverstärkung der Aluminiumscheibchens höher als für die Silberkugel. Direkt unterhalb des Scheibchens ist $\overline{M}_{\Delta V}^q = 2,27$. Wieder vergrößert sich der Wert zunächst und hat ein Maximum von $\overline{M}_{\Delta V}^q = 2,37$ bei $d = 5$ nm, um dann für größere d abzufallen. Für $d = 67,5$ nm ist $\overline{M}_{\Delta V}^q = 1,18$, d. h.

die gemittelte Emissionseffizienzverstärkung für die Kugel ist nun größer als für das Aluminiumscheibchen. Der Schnittpunkt der beiden Kurven liegt bei einer Tiefe von $d = 40,5 \text{ nm}$.

Analogue zur oben ausgeführten Argumentation zu \overline{M}_V^q wird sich auch $\overline{M}_{\Delta V}^q$ aufgrund des immer kleineren Einflusses der Partikel auf die Emission der Emitter für große d an 1 anschmiegen. Ebenso trifft die oben angegebene Erklärung für die Ausbildung eines Maximums für das Aluminiumscheibchen auch hier für $\overline{M}_{\Delta V}^q$ zu. Die leicht unterschiedliche Position des Maximums im Vergleich zu jenem von \overline{M}_V^q lässt sich durch die unterschiedlichen Integrationsvolumina V und ΔV erklären. Letzteres ist nicht nur ab $d > b$ kleiner als V , sondern auch konstant und verschiebt sich mit d , so dass Werte außerhalb von ΔV nicht mehr in die Integration einfließen. Im Gegensatz hierzu fließen bei der Integration über V alle Werte bis zur Tiefe d mit ein. Damit verkleinert sich der negative Effekt der Zone starker Emissionsunterdrückung nahe der Scheibenoberfläche für $\overline{M}_{\Delta V}^q$ schneller als für \overline{M}_V^q und es kommt zur beobachteten Verschiebung der Lage des Maximums. Dieses Verhalten, d. h. die stärkere Abhängigkeit des Mittelwerts $\overline{M}_{\Delta V}^q$ von der lokalen Verteilung von \overline{M}^q führt auch zu dem Schnittpunkt der beiden Kurven bei $d = 40,5 \text{ nm}$. In Abb. 4.16 (a) lässt sich ablesen, dass die Emissionseffizienzverstärkung im Falle der Silberkugel für jede Ebene $z = d$ kleiner wird, was damit auch auf \overline{M}^q zutrifft. Im Falle der Aluminiumscheibe jedoch wird nicht nur die Emissionseffizienz in den Kantenbereichen mit größerem d schnell kleiner, sondern zusätzlich wird die Ausdehnung des kegelförmigen Bereichs mit unterdrückter Emission unterhalb der Scheibe größer, siehe Abb. 4.21 (a). Offensichtlich fällt $\overline{M}_{\Delta V}^q$ für die Aluminiumscheibe damit schneller mit d ab als für die Silberkugel, so dass es zur Ausbildung des beobachteten Schnittpunktes kommt.

4.11 Gesamtmodifikation der abgestrahlten Lichtleistung

In den Abschnitten 4.9 und 4.10 wurde die Modifikation der Anregungsrate (γ/γ_0) und der strahlenden Quanteneffizienz (q/q_0) eines Emitters in der Umgebung einer Silberkugel und eines Aluminiumscheibchens dargestellt. Diese beiden Einflüsse lassen sich zu einer Gesamtmodifikation M^{tot} zusammenführen:

$$M^{\text{tot}} = M^{\text{exc}} \cdot M^q = \frac{\gamma}{\gamma_0} \cdot \frac{q}{q_0} \quad (4.29)$$

M^{tot} beschreibt damit die Gesamtmodifikation der abgestrahlten Lichtleistung P^{tot} des Emitters im Vergleich zur Leistung P_0 im Fall ohne Nanopartikel in der Umgebung, $M^{\text{tot}} = P^{\text{tot}}/P_0$. Im Folgenden wird für die Modifikation der Anregungsrate M^{exc} angenommen, dass das Licht linear polarisiert ist (siehe Abschnitt 4.9), während für die Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz M^{rad} über alle möglichen Orientierungen des oszillierenden Dipolmoments des Emitters gemittelt wird (siehe Abschnitt 4.10), d. h. $M^{\text{tot}} = M^{\text{exc}} \cdot \overline{M}^q$. In Abb. 4.23 ist M^{tot} in der z -Ebene, die sich 20 nm unterhalb der Partikel befindet, aufgetragen. Teilbild (a) zeigt den Fall für die Silberkugel, Teilbild (b) zeigt den Fall für das Aluminiumscheibchen. Für beide Nanostrukturen ist deutlich zu erkennen, dass die Gesamtmodifikation M^{tot} in denjenigen Bereichen eine hohe Verstärkung aufweist, in denen die elektrischen Felder, die durch das einfallende Licht

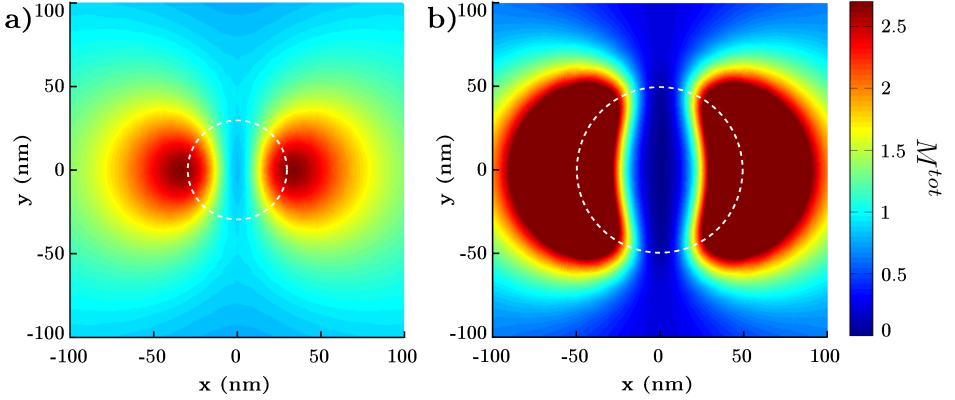


Abb. 4.23: Gesamtverstärkung M^{tot} der abgestrahlten Leistung eines Emitters durch (a) das Silberpartikel bzw. (b) das Aluminiumscheibchen. Es ist jeweils die Ebene gezeigt, die sich 20 nm unterhalb des Partikels befindet. Das anregende Licht ist in x -Richtung polarisiert. Die Konturen der Nanopartikel sind als gestrichelte weiße Linie eingezeichnet.

um die Partikel herum induziert werden, ausgeprägt sind (vgl. mit Abb. 4.12 und 4.13). Damit entspricht die Ortsabhängigkeit von M^{tot} qualitativ eher der von M^{exc} . Der Einfluss von \overline{M}^{q} auf die Ortsabhängigkeit von M^{tot} spiegelt sich für die Silberkugel darin wider, dass das Minimum von M^{tot} nahe $x = 0$ im Vergleich zu M^{exc} nicht so stark ausgeprägt ist. Da M^{exc} dort sein Maximum aufweist, wird M^{tot} in diesem Bereich angehoben (vgl. mit Abb. 4.16). Im Falle des Aluminiumscheibchens drückt sich der Einfluss von \overline{M}^{q} auf die Ortsabhängigkeit von M^{tot} darin aus, dass die Bereich hoher Verstärkung (rote Bereiche) leicht nierenförmig sind. Dies trägt der ringförmigen Struktur von \overline{M}^{q} für das Scheibchen Rechnung (siehe Abb. 4.21).

Die gemittelte Gesamtmodifikation auf ein Emittersenemble ist in Abb. 4.24 aufgetragen. Für eine homogene Verteilung der Emittter in einem Volumen, das von der Substratoberfläche bis zu einer Tiefe d reicht, ist

$$\overline{M}_V^{\text{tot}} = \overline{M}_V^{\text{exc}} \cdot \overline{M}_V^{\text{q}}. \quad (4.30)$$

Liegen die Emittter innerhalb einer dünnen Schicht vor, so ist entsprechend

$$\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}} = \overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}} \cdot \overline{M}_{\Delta V}^{\text{q}}. \quad (4.31)$$

Die geometrischen Parameter der Integrationsvolumina von $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ und $\overline{M}_V^{\text{q}}$ bzw. $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ und $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{q}}$ sind den Abschnitten 4.9.3 und 4.10.3 zu entnehmen, in denen die jeweiligen Größen eingeführt wurden. An Abb. 4.24 (a) ist abzulesen, dass für eine homogene Verteilung des Emittersensembles die Aluminiumscheibe der Silberkugel immer überlegen ist, was unter Berücksichtigung der in den Abschnitten 4.9.3 und 4.10.3 gezeigten Ergebnisse nicht überrascht. Desweiteren ist auch hier der Einfluss der Anregungsmodifikation größer als der Einfluss der Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz. Dies zeigt sich insbesondere dadurch, dass $\overline{M}_V^{\text{tot}}$ für das Aluminiumscheibchen direkt an der Partikeloberfläche am größten ($\overline{M}_V^{\text{tot}} = 8,5$) ist. Dieses Verhalten wird auch für $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ beobachtet,

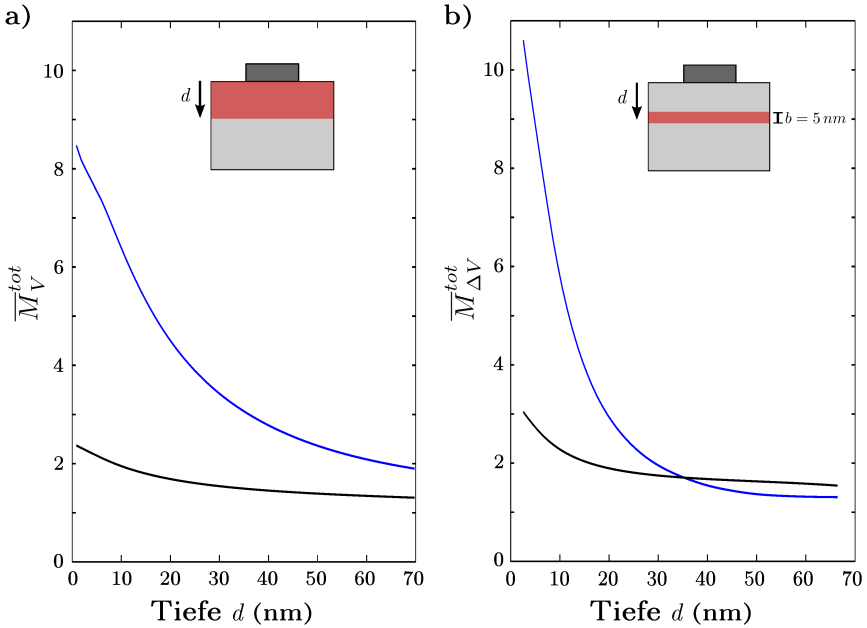


Abb. 4.24: Gemittelte Gesamtmodifikationen $\overline{M}_V^{\text{tot}}$ und $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}}$ der metallischen Nanopartikel auf ein Ensemble von Emitttern (schwarze Kurven: Silberkugel, blaue Kurven: Aluminiumscheibchen). In (a) wird angenommen, dass die Emittter bis zu einer Tiefe d homogen verteilt im Substrat vorliegen, in (b) ist das Ensemble beschränkt auf eine dünne Schicht der Dicke $b = 5$ nm.

während das Maximum für $\overline{M}_V^{\text{q}}$ nicht an der Partikeloberfläche, sondern bei $d = 9$ nm liegt (vgl. Abb. 4.22). In Abb. 4.24 (b) ist $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}}$ aufgetragen. Bis zu einer Tiefe von $d = 35,5$ nm ist auch hier das Scheibchen der Kugel überlegen. Für $d = 2,5$ nm ist der Wert für das Scheibchen ($\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}} = 10,6$) 3,4 mal so groß wie der Wert für die Kugel ($\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}} = 3,1$). Die Kurve für das Scheibchen fällt rasch ab und schneidet die Kurve für die Kugel bei $d = 35,5$ nm. Dieses Verhalten wurde auch schon für die gemittelte Anregungsmodifikation und die Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz gefunden (vgl. Abb. 4.14 und 4.22). Der hier beobachtete Schnittpunkt liegt zwischen dem für die Anregungsmodifikation ($d = 33$ nm) und dem für die Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz ($d = 40$ nm). Er liegt allerdings näher an ersterem Schnittpunkt, was wieder den größeren Einfluss der Anregungsmodifikation auf die Gesamtmodifikation unterstreicht.

4.12 Zusammenfassung der Diskussion

In dem vorliegenden Kapitel wurde die Modifikation der Anregungsrate γ^{exc} und die Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz q eines verlustbehafteten oszillierenden

Dipolemitter durch ein metallisches Nanoscheibchen untersucht. Während der Einfluss von sphärischen Metallpartikeln auf Dipolemitter schon in der Literatur untersucht wurde, existieren solche Studien für metallische Nanoscheibchen nur vereinzelt und nur für ideale Dipolemitter. In dieser Arbeit wird exemplarisch ein Aluminiumscheibchen mit dem Radius $r = 50$ nm und der Höhe $h = 25$ nm betrachtet. Die Ergebnisse werden immer mit jenen für ein sphärisches Silberpartikel mit dem Radius $r = 30$ nm verglichen. Beide Partikel sollen in einem Medium mit dem Brechungsindex $n = 1,5$ eingebettet sein. Die Untersuchungen werden mithilfe der FEM-Methode durchgeführt, die in der hier verwendeten Implementierung die Maxwell-Gleichungen rigoros behandelt. Die FEM-Methode hat sich hier als solides Verfahren erwiesen hat, das Einblicke in die physikalische Hintergründe der Problemstellung erlaubt. Ausgehend von den Fernfeldeigenschaften beider Partikel, d. h. von der Streu- und Absorptionseffizienz Q_{sca} bzw. Q_{abs} , zeigt sich, dass die gewählten Geometrieparameter zu vergleichbaren optischen Eigenschaften der Partikel führen (siehe Abb. 4.11). So liegen die plasmonische Dipolmode der Kugel und die Hauptmode des Scheibchens spektral nah beieinander. Neben der Vergleichbarkeit stellt dies zusätzlich sicher, dass für das angenommene Sm^{3+} -Ion für beide Partikel die Bedingung Gl. 4.18, $\omega_{\text{p1}} > \omega_{\text{exc}} > \omega_{\text{rad}}$, erfüllt ist, die sicher stellt, dass eine Erhöhung der Anregungsrate und der strahlenden Quanteneffizienz möglich ist. Desweiteren liegt für beide Partikel die Anregungsfrequenz ω_{exc} des Emitters in einem Spektralbereich, in dem ihre Plasmonresonanzen noch ausreichend Oszillatorstärke aufweisen. Dies führt bei Einstrahlung von Licht mit der Frequenz ω_{exc} zu Erhöhungen des elektrischen Feldes in der Umgebung der Partikel, wodurch die Anregungsrate γ^{exc} von Dipolemittern verstärkt wird. Weiterhin ist für beide Partikel bei der Emissionsfrequenz ω_{rad} des Emitters $Q_{\text{sca}} > Q_{\text{abs}}$, was ein Hinweis darauf ist, dass der zusätzliche strahlende Zerfallskanal des Emitters über die Partikel gegenüber dem zusätzlichen ohmschen Zerfallskanal im metallischen Partikelvolumen dominiert. Dies ist insbesondere in Hinblick auf die in Abschnitt 4.6 genannte Beziehung Gl. 4.17 wichtig, die verdeutlicht, dass nur bei hoher strahlender Zerfallsrate γ^{rad} und niedriger ohmscher Verlustrate $\gamma_{\text{NP}}^{\text{NR}}$ (und kleiner intrinsischer Quanteneffizienz q_0) eine erhöhte strahlende Quanteneffizienz q zu erwarten ist.

Modifikation der Anregungsrate Die Anregungsrate γ^{exc} des Emitters wird sowohl im Fall der Silberkugel als auch der Aluminiumscheibe in einem weiten Bereich um die Partikel herum verstärkt (siehe Abb. 4.12 und 4.13). Die Ortsabhängigkeit der Modifikation der Anregungsrate $M^{\text{rad}} = \gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ ist identisch mit der Ortsabhängigkeit des relativen Betragsquadrats des elektrischen Feldes E^2/E_0^2 . Dies bedeutet einerseits, dass Verstärkungen insbesondere dort auftreten, wo das elektrische Feld aufgrund der Plasmonanregung groß ist, d. h. in den Raumbereichen um die Partikel, die nahe der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes liegen. Andererseits existieren auch räumliche Bereiche, in denen das einfallende elektrische Feld und das von den Partikeln gestreute Feld destruktiv interferieren. Dort ist die Anregung eines Emitters vermindert. Ein ausgeprägter derartiger Bereich liegt bei beiden Partikelgeometrien unterhalb der Partikel (auf der dem einfallenden Licht abgewandten Seite) vor. Die jeweiligen Ortsabhängigkeiten von M^{exc} ähneln sich qualitativ für beide Partikelgeometrien. In beiden Partikeln durch das einfallende Licht eine dipolartige Plasmonmode angeregt wird. Die Bereiche, in denen eine Verstärkung auftritt ($M^{\text{exc}} > 1$), sind jedoch für das Scheibchen sowohl in ihrer Ausdehnung als auch bezüglich der erreichten Werte größer, was sowohl der

größeren Polarisierbarkeit oblater Partikel entlang ihrer Langachse als auch den hohen elektrischen Nahfeldern in der Umgebung der Kanten des Scheibchens geschuldet ist.

Für eine quantitative Auswertung der Beobachtungen muss ein Mittelwert $\overline{M}^{\text{exc}}$ ermittelt werden, der den Schluss zulässt, ob und in welchem Maß eine verstärkende oder eine abschwächende Wirkung des Aluminiumscheibchens auf die Anregungsrate von Dipolemittern auftritt. In einer geplanten experimentellen Realisation der Problemstellung oder auch im Zuge einer möglichen Anwendung würde ein Ensemble an Emittlern in die Umgebung der Metallstrukturen eingebracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei mögliche Konfigurationen untersucht. In der einen Konfiguration liegt das Emittersenemble bis zu einer Tiefe d homogen verteilt im Substrat vor, auf dem das Metallpartikel aufliegt, und nimmt dabei das Volumen V ein. Die Umgebung des Partikels über dem Substrat weist den gleichen Brechungsindex (hier $n = 1,5$) auf wie das Substrat. Der Mittelwert der Modifikation der Anregungsrate wird in diesem Fall $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ genannt. In der anderen Konfiguration befindet sich das Emittersenemble ebenfalls im Substrat, jedoch in einer dünnen Schicht der Dicke $b = 5$ nm, welche sich in der Tiefe d unterhalb des Partikels befindet und das Volumen ΔV einnimmt. In diesem Fall wird der Mittelwert der Modifikation der Anregungsrate $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ genannt. Die lateralen Begrenzungen der Volumina V bzw. ΔV schließen jeweils eine Fläche 100×100 nm² ein, auf welcher ein Partikel mittig positioniert ist. Erstere Konfiguration könnte beispielsweise durch Einmischen von Ionen in eine Glasmatrix erreicht werden, zweitere beispielsweise mithilfe von Ionenimplantationstechniken. Die Berechnungen zeigen, dass sich beide Partikel positiv auf die gemittelte Anregungsrate eines Emittersenembles auswirken, d. h. $\overline{M}_V^{\text{exc}}, \overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}} > 1$ (siehe Abb. 4.14). Die anhand der Ortsabhängigkeit von M^{exc} aufgestellte Vermutung, dass die Scheibe aufgrund ihrer größeren und stärker ausgeprägten Bereiche, in denen eine Anregungsverstärkung auftritt, der Kugel überlegen ist, wird durch die Auswertung der mittleren Modifikationen der Anregungsrate $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ und $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ zum Großteil bestätigt. So ist $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ der Scheibe für den untersuchten Bereich bis zu einer Tiefe $d = 70$ nm immer größer als für die Kugel. Bis zu einer Tiefe von $d = 16$ nm ist $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ für die Scheibe sogar mindestens doppelt so groß wie für die Kugel. Auch für $d > 70$ nm ist zu erwarten, dass die Scheibe eine bessere Verstärkung bietet als die Kugel. Der Einfluss der Partikel auf Emittler in größerer Tiefe wird immer kleiner. Damit werden im Integranden für die Mittelwertbildung von $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ (Gl.4.23) auch keine Beiträge für große d hinzukommen, die $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ derart verändern, dass der Wert für die Scheibe geringer wird als für die Kugel. Liegt das Emittersenemble nur in einer dünnen Schicht vor, zeigt sich ein etwas anderes Verhalten der gemittelten Modifikation der Anregungsrate $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$. Bis zu einer Tiefe von $d = 33$ nm ist die Scheibe wieder der Kugel überlegen. Bei dieser Tiefe schneidet $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ der Scheibe jedoch die Kurve für die Kugel und damit ist fortan die Kugel der Scheibe überlegen. Dies lässt sich zurückführen auf den Bereich starker Anregungsunterdrückung, der unter beiden Partikeln auftritt, im Falle des Scheibchens jedoch stärker ausgeprägt ist. Die Bereiche außerhalb des Integrationsvolumens ΔV (außerhalb der dünnen Schicht) spielen für die Mittelwertbildung von $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ (Gl.4.24) keine Rolle. Damit fließen auch die hohen Anregungsverstärkungen nahe der Partikeloberfläche nicht mehr mit ein, dafür aber der ausgeprägte Bereich unterdrückter Anregung. Dies führt zum schlechteren Abschneiden der Scheibe gegenüber der Kugel ab einer Tiefe von $d = 33$ nm, wenn das Emittersenemble in einer dünnen Schicht vorliegt.

Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz Für die Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz q eines Emitters muss zwischen den verschiedenen möglichen Orientierungen des Dipolmoments des Emitters relativ zur untersuchten Nanostruktur unterschieden werden. Es sollte eine Basis aus orthogonalen Richtungen gewählt werden, aus der sich jede beliebige Orientierung zusammensetzen lässt. Bei einer Kugel sind dies die senkrecht und die parallel zur Kugeloberfläche liegenden Orientierungen. Für die senkrechte Orientierung des Dipolmoments des Emitters ist die strahlende Quanteneffizienz q bis auf einen kleinen Bereich sehr nah der Kugeloberfläche immer erhöht (Abb. 4.15 (a)), d. h. der Einfluss des zusätzlichen strahlenden Zerfallskanals über die Silberkugel überwiegt über den zusätzlichen Jouleschen Absorptionsverlust im Partikelvolumen. Als zugrundeliegender Mechanismus, der den zusätzlichen strahlenden Zerfallskanal in Metallkugeln ermöglicht, wurde in der Literatur die zusätzliche Abstrahlung des in der Kugel induzierten Dipolmoments identifiziert [11,145]. Dieses schwingt im Falle der senkrechten Dipolmomentorientierung parallel zu und (solange die Bedingung Gl. 4.18 erfüllt ist) gleichphasig mit dem Dipolmoment des Emitters, wodurch es zu einer verstärkten Lichtabstrahlung aufgrund konstruktiver Interferenz kommt. Der hier beobachtete Bereich reduzierter strahlender Quanteneffizienz tritt immer in unmittelbarer Nähe (wenige nm) von Metalloberflächen auf. Diese stark ausgeprägte Emissionslöschung tritt bei jeder Metallpartikelgeometrie und Emittorientierung ein. Die hier kurz als Emissionslöschung bezeichnete Reduzierung der strahlenden Quanteneffizienz ist in der effizienten Anregung von Plasmonmoden hoher Ordnungen begründet. Sie koppelt nur sehr gering an das Fernfeld an, so dass die Energie des Emitters fast vollständig im Metallvolumen dissipiert.

Für den Fall, dass das Dipolmoment parallel zur Kugeloberfläche orientiert ist, wird die strahlende Quanteneffizienz des Emitters im Gegensatz zur senkrechten Orientierung immer abgeschwächt (Abb. 4.15 (b)). Hierfür ist der gleiche Mechanismus verantwortlich, der für die senkrechte Orientierung zu einer Emissionseffizienzverstärkung führt. Auch hier wird ein Dipolmoment in der Silberkugel induziert. Dieses schwingt ebenfalls parallel zu jenem des Emitters, jedoch gegenphasig. Dies führt zu destruktiven Interferenzen der zugehörigen elektrischen Felder und damit zu einer reduzierten Abstrahlung. Zieht man die statistisch isotrope Verteilung der Orientierung des Dipolmoments des Emitters mit ein, muss eine Mittelung über die senkrechte und die parallele Orientierung erfolgen. Hierbei ergibt sich, dass die Silberkugel (bis auf den von Emissionslöschung betroffenen Bereich in unmittelbarer Oberflächennähe) insgesamt eine verstärkende Wirkung auf Emitter in ihrer Umgebung aufweist (Abb. 4.16). Dies bedeutet, dass die verstärkende Wirkung für die senkrecht orientierte Komponente die abschwächende Wirkung für die parallele Komponente trotz der doppelten Gewichtung letztere bei der Mittelwertbildung überkompensiert.

Unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie einer Scheibe lassen sich für die Orientierung des Dipolmoments eines Emitters in der Umgebung des Aluminiumscheibchen die radiale, die azimutale und die z -Orientierung unterscheiden. Mithilfe eines hier aufgestellten simplen Modells, in dem vereinfachend angenommen wird, dass die elektrischen Feldlinien des Emitters durch die Anwesenheit des Partikels unbeeinflusst sind, lässt sich in einer ersten Näherung die Ausrichtung des Dipolmoments bestimmen, das durch den Emitter im Aluminiumscheibchen induziert wird. Durch dieses Modell lassen sich

viele der Beobachtungen, d. h. Emissionseffizienzverstärkung oder -verminderung je nach Orientierung und Position des Emitters, erklären (siehe Abb. 4.18).

Im Falle der radialen Orientierung ist die strahlende Quanteneffizienz q neben dem Partikel mitunter stark erhöht, während sie über- und unterhalb des Partikels vermindert ist (siehe Abb. 4.17 (a)). Dieses Verhalten wird im Rahmen des oben genannten Modells ersichtlich. Befindet sich ein radial orientierter Emitter neben dem Scheibchen, wird ein zum Dipolmoment des Emitters paralleles Dipolmoment induziert. Beide Dipolmomente schwingen gleichphasig, d. h. es findet eine konstruktive Überlagerung der Felder statt. Die besonders hohe Verstärkung der strahlenden Quanteneffizienz q lässt darauf schließen, dass bei der Kopplung zwischen Emitter und Scheibchen die plasmonische Hauptmode des Scheibchens angeregt wird, die effizient in das Fernfeld abstrahlt. Auch wenn sich der Emitter in der Nähe der Scheibenkante befindet, erfährt q eine hohe Verstärkung aufgrund der Kopplung an die Hauptmode. Dies wird erst ersichtlich, wenn die elektrische Feldliniendichte des Emitters an der Scheibenoberfläche herangezogen wird. Dann wird klar, dass eine resultierende Kraft auf das Elektronengas des Partikels wirkt, die zu einer Ladungsverteilung im Partikel führt, welche einem parallelen und insbesondere gleichphasig schwingenden induzierten Dipolmoment entspricht (Abb. 4.18 (c)). Diese Folgerungen werden durch FEM-Berechnungen des elektrischen Feldes bestätigt (4.19 (a) und (b)).

Befindet sich der radial orientierte Emitter ober- bzw. unterhalb der Scheibe, ist seine strahlende Quanteneffizienz immer unterdrückt. Zwar wird auch in dieser Situation ein Dipolmoment im Partikel induziert, das parallel zu jenem des Emitters ausgerichtet ist, jedoch schwingen die beiden Dipolmomente gegenphasig, wie bei Anwendung des simplen Modells ersichtlich ist (Abb. 4.18 (b)). Dies führt zu einer destruktiven Interferenz der elektromagnetischen Felder und damit zu einer unterdrückten Emission. Völlig analog hierzu ist der Mechanismus, der für die Emissionsunterdrückung bei azimuthaler Orientierung des Emitters verantwortlich ist. Im Unterschied zur radialen oder der z -orientierten Ausrichtung ist die Emission bei azimuthaler Ausrichtung jedoch an allen Positionen reduziert (Abb. 4.17 (b)). Dies ist darin begründet, dass das im Scheibchen induzierte Dipolmoment unabhängig von der Position des Emitters zwar parallel, jedoch immer gegenphasig zu jenem des Emitters oszilliert. Rigorose FEM-Berechnungen des elektrischen Feldes legen im weiteren nahe, dass die beobachtete Emissionsunterdrückung durch die Anregung der plasmonischen Hauptmode des Scheibchens besonders effizient ist. Dies trifft sowohl für die radiale Orientierung (für Positionen ober- und unterhalb der Scheibe) als auch für die azimuthale Orientierung (für alle Positionen) zu. Damit kann die Kopplung des Emitters an die plasmonische Hauptmode der Scheibe je nach Position des Emitters nicht nur für eine Verstärkung, sondern auch für eine Verminderung der strahlenden Quanteneffizienz q verantwortlich sein.

Weist das Dipolmoment des Emitters in z -Richtung, ist seine strahlende Quanteneffizienz über große Raumbereiche erhöht (Abb. 4.17 (c)). Neben dem oberflächennahen Bereich der Emissionslöschung findet nur auf Höhe der Scheiben eine Emissionsverminderung statt. Die erniedrigte Emission lässt sich wieder auf ein induziertes Dipolmoment in der Scheibe zurückführen, das parallel und gegenphasig schwingt. Die Emissionseffizienzverstärkung für den übrigen und weit größeren Bereich lässt sich durch das oben eingeführte simple Modell, in dem die elektrischen Feldlinien des Emitters als

ungestört vom Partikel angenommen werden, je nach Position des Emitters durch zwei Mechanismen erklären. Befindet sich der Emitter an einem Ort abseits der Symmetrieachse des Scheibchens, also in der Nähe der Scheibenkanten, wirkt auf das Elektronengas des Scheibchens eine Kraft, die aus der Überlagerung der vom Emitter ausgehenden elektrischen Feldlinien resultiert. Diese resultierende Kraft bewirkt eine Ladungsverteilung in der Scheibe, die der Ladungsverteilung der plasmonischen Hauptmode entspricht (Abb. 4.18 (f)). Das induzierte Dipolmoment ist nun im Gegensatz zu allen anderen Fällen, in denen eine Emissionseffizienzverstärkung vorliegt, nicht parallel zu dem Dipolmoment des Emitters, sondern orthogonal zu diesem. Da dann auch die Feldlinien beider Dipolmomente im wesentlichen senkrecht aufeinander stehen, kann keine destruktive Interferenz stattfinden, die zu einer verminderten Emission führt. Der Betrag der vektoriellen Summe zweier senkrecht zueinander stehenden Vektoren ist immer größer als der Betrag der einzelnen Summanden, d. h. die Beträge der resultierenden Feldvektoren können nun größer als die des Dipols ohne Partikel in der Umgebung sein. Dies entspricht einer erhöhten strahlenden Quanteneffizienz, wie sie für diese Situation auch beobachtet wird. Diese anhand des simplen Modells gefolgerte Vermutung wird durch weitere rigorose Berechnungen des elektrischen Feldes bestätigt (Abb. 4.19 (e) und (f)). Wird der in z -Richtung orientierte Emitter lateral in Richtung des Scheibenzentrums gerückt, wird die Ankopplung an die Hauptmode des Scheibchens immer geringer. Über dem Partikelzentrum ist die Ankopplung sogar überhaupt nicht mehr möglich, da die induzierte Ladungsverteilung dann inkompatibel zur Hauptmode ist. Trotzdem wird eine Emissionseffizienzverstärkung für diese Positionen beobachtet. Dies lässt sich auf die Ankopplung an die plasmonische Nebenmode des Scheibchens zurückführen. Das simple Modell legt nahe, dass in dieser Konfiguration ein paralleles und gleichphasig oszillierendes Dipolmoment induziert wird, welches dem der Nebenmode entspricht. Dies wird ebenfalls durch die rigorosen Feldberechnungen bekräftigt (Abb. 4.20).

Werden die Ergebnisse für die verschiedenen Orientierungen des Dipolmoments gemittelt, erhält man den Einfluss des Aluminiumscheibchens auf Emitter, deren Orientierungen statistisch isotrop verteilt sind, \overline{M}^q (Abb. 4.21). Hierbei ist zu beobachten, dass der räumliche Bereich der Emissionseffizienzverstärkung ($\overline{M}^q > 1$) für die Scheibe größer ist als für die Kugel. Auch werden höhere Werte erreicht. Im Gegensatz zur Kugel existieren allerdings zusätzliche kegelförmige Bereiche ober- und unterhalb der Scheibe, in denen eine Verringerung der strahlenden Quanteneffizienz auftritt. Analog zur Untersuchung der Anregungsrate ist eine quantitative Bewertung darüber, ob sich das Aluminiumscheibchen oder die Silberkugel besser zur Steigerung der strahlenden Quanteneffizienz eignet, erst durch Mittelung über ein fiktives Emittersenemble möglich. Der Mittelwert \overline{M}_V^q (Gl. 4.27) bezeichnet eine Konfiguration, in der das Ensemble bis zu einer Tiefe d homogen im Substrat verteilt ist, auf dem das jeweilige Partikel aufliegt. In einer anderen Konfiguration befindet sich das Ensemble in einer dünnen Schicht der Dicke b und einer Tiefe d im Substrat. Der Mittelwert wird dann mit $\overline{M}_{\Delta V}^q$ (Gl. 4.28) bezeichnet. Für erstgenannte Konfiguration ist die Scheibe der Kugel immer überlegen, d. h. die Kurve von \overline{M}_V^q für die Scheibe liegt immer über derjenigen für die Kugel (Abb. 4.22 (a)). Außerdem fällt \overline{M}_V^q der Silberkugel mit steigendem d monoton ab, während \overline{M}_V^q der Aluminiumscheibe erst ein Maximum durchläuft, bevor es für größere d ebenfalls abfällt. Der Abfall auf $\overline{M}_V^q = 1$ für große d ist sofort einzusehen, da der Einfluss der Partikel auf ein Emittersenemble für derart große Volumina immer kleiner

wird. Die Ursache für das Auftreten eines Maximums für das Scheibchen ist in der Ortsabhängigkeit von \overline{M}^q zu finden. Für kleine d , also bis wenige nm unterhalb der Substratoberfläche, weist \overline{M}^q des Scheibchens einen großen Bereich mit stark unterdrückter Emission durch Emissionslöschung auf. Für größere d fließen keine derart stark unterdrückten Bereiche in die Mittelwertbildung mehr mit ein, während der Anteil verstärkender Bereiche zunächst konstant bleibt bzw. sogar etwas zunimmt, so dass es insgesamt zu einem Anstieg von \overline{M}_V^q kommt. Erst nach Erreichen des Maximums schlägt sich die mit steigendem d geringer werdende Emissionseffizienz in einem Abfallen von \overline{M}_V^q nieder. Gleichartige Beobachtungen werden für $\overline{M}_{\Delta V}^q$, d. h. für die zweite Konfiguration des Emittersensembles, gemacht (Abb. 4.22 (b)). Die Scheibe ist der Kugel zunächst überlegen und ebenfalls erreicht $\overline{M}_{\Delta V}^q$ des Scheibchens aus den oben beschriebenen Gründen ein Maximum bei $d \neq 0$, während $\overline{M}_{\Delta V}^q$ der Kugel sein Maximum direkt an der Substratoberfläche aufweist und für größere d monoton sinkt. Allerdings ist in dieser Konfiguration das Scheibchen der Kugel nicht für alle d überlegen. Es existiert ein Schnittpunkt der beiden Kurven bei $d = 40,5$ nm, ab dem die Kugel besser als das Scheibchen abschneidet. Dieses Verhalten ist der stärkeren Abhängigkeit von $\overline{M}_{\Delta V}^q$ von der lokalen Verteilung von \overline{M}^q im Vergleich zu \overline{M}_V^q geschuldet. Da für $\overline{M}_{\Delta V}^q$ nur der Anteil der Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz aus der dünnen Schicht einfließt, in der sich das Emittersenemble befindet, kommt der kegelförmige Bereich unterhalb des Scheibchens mit unterdrückter Emission stärker zum Tragen. Dieser abschwächende Bereich wird mit größerem d größer, so dass $\overline{M}_{\Delta V}^q$ des Scheibchens schnell abfällt und ab einer Tiefe von $d = 40,5$ nm sogar unterhalb von $\overline{M}_{\Delta V}^q$ der Kugel liegt.

Die Gesamtmodifikation M^{tot} der Partikel auf die abgestrahlte Lichtleistung von Emittlern in ihrer Umgebung ist einfach das Produkt aus der Modifikation der Anregungsrate M^{exc} und der Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz M^q , $M^{\text{tot}} = M^{\text{exc}} \cdot M^q$. Hierbei ist zu beobachten, dass für die untersuchten Systeme M^{exc} einen größeren Einfluss auf die Gesamtmodifikation hat als M^q (Abb. 4.23). Dies spiegelt sich beispielsweise darin wider, dass die Ortsabhängigkeit von M^{tot} qualitativ eher der von M^{exc} ähnelt als von M^q . Die gemittelte Gesamtmodifikation eines Emittersensembles durch die jeweiligen Partikel, $\overline{M}_V^{\text{tot}}$ (Konfiguration 1) und $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}}$ (Konfiguration 2), bietet nach obigen Ausführungen keine Überraschungen (Abb. 4.24 (a) und (b)). Für erstere Konfiguration, d. h. eine homogene Verteilung des Emittersensembles im Substratmaterial, ist das Aluminiumscheibchen der Silberkugel für alle Tiefen d , bis in welche das Ensemble vorliegt, überlegen. In der zweiten Konfiguration, in welcher die Emittler in einer dünnen Schicht eingebettet sind, ist das Scheibchen bis zu einer Tiefe $d = 35,5$ nm überlegen. Sowohl $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ als auch $\overline{M}_{\Delta V}^q$ der Scheibe und der Kugel weisen einen Schnittpunkt auf, ab dem die Kugel eine höhere gemittelte Verstärkung aufweist als die Scheibe. Demnach existiert auch für $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}} = \overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}} \cdot \overline{M}_{\Delta V}^q$ ein Schnittpunkt, der nun bei 35,5 nm liegt.

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Erhöhung der abgestrahlten Lichtleistung von Dipolemittern das hier untersuchte Aluminiumscheibchen der zum Vergleich herangezogenen Silberkugel in vielen Fällen überlegen ist. So gilt dies immer für den Fall, dass die Emittler homogen im Substrat verteilt sind, und bis zu einer Tiefe $d = 35,5$ nm wenn die Emittler in einer dünnen Schicht vorliegen. Die Überlegenheit des Scheibchens lässt sich zum einen auf die höheren elektrischen Nahfelder bei Bestrahlung mit Licht zurückführen, die zu höheren Anregungsraten γ der Emittler führen. Zum anderen stellt das Scheibchen

auch mehrere Mechanismen bereit, die als effiziente strahlende Zerfallskanäle für Emitter dienen und damit ihre strahlende Quanteneffizienz q steigern. Allerdings weist das Scheibchen ebenfalls signifikante Bereiche auf, in denen sowohl die Anregungsrate als auch die strahlende Quanteneffizienz reduziert sind. Derartige Bereiche sind im Falle der Kugel nicht vorhanden. Dies führt für die Konfiguration, in welcher die Emitter in einer dünnen Schicht eingebettet sind, dazu, dass die Kugel dem Scheibchen ab einer bestimmten Tiefe dieser Schicht leicht überlegen ist.

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Wechselwirkungen von Plasmonanregungen mit ihrer Umgebung untersucht. Nach einer Einführung in die Grundlagen der Plasmonik für das Verständnis der Arbeit (Kapitel 2) wurden im Speziellen die Wechselwirkungen von Oberflächenplasmonen mit periodischen Gitterstrukturen (Kapitel 3) sowie die Wechselwirkungen von Partikelplasmonen mit kleinen Dipolemittern (Kapitel 4) behandelt. Ein Schwerpunkt lag in der dabei auftretenden Wechselbeziehung zwischen Plasmonen und Photonen, also in der Anregung eines Plasmons durch eine Lichtwelle oder umgekehrt im strahlenden Zerfall des Plasmons in Lichtwellen des umgebenden Raumes. Diese Wechselwirkung ist zum einen stark abhängig von den Eigenschaften der metallischen Nanostruktur, in der das Plasmon angeregt wird. Zum anderen weist sie ebenso eine starke Abhängigkeit von den Eigenschaften der Umgebung der Nanostruktur auf.

Polaritonische Bandstrukturen metallodielektrischer Nanogitter In Kapitel 3 wurden plasmon-polaritonische Bandstrukturen in Systemen untersucht, die aus einem hochbrechenden dielektrischen Gitter aus TiO_2 bzw. ZrO_2 bestehen, das auf einem optisch dicken, glatten Metallfilm aus Gold aufgebracht ist. Durch das metallodielektrische Nanogitter wird die Anregung von Oberflächenplasmonen in dieser Struktur durch Lichteinfall ermöglicht. Da das Gitter eine periodische Modulation der dielektrischen Umgebung des Oberflächenplasmons darstellt, führt es außerdem zur Ausbildung einer plasmon-polaritonischen Bandstruktur und insbesondere zu Bandlücken in der Dispersionrelation des Oberflächenplasmons. Die spektralen Charakteristika der Bandkantenmoden wie Frequenz (und damit Bandlückenbreite) sowie Linienbreite unterliegen einer komplexen Abhängigkeit von den Parametern der Gitterstruktur, den verschiedenen Beugungsordnungen des Gitters und eventuell gleichzeitig auftretenden weiteren Resonanzen wie beispielsweise Fabry-Perot-Resonanzen in den Gitterstegen..

Sowohl durch numerische Rechnungen als auch experimentell konnten plasmon-polaritonische Bandstrukturen und Bandlücken nachgewiesen werden. Für die spektral niedrigste Bandlücke im Zentrum der Brillouinzone konnte experimentell eine maximale

Bandlückenbreite von $\Delta E_{\text{gap}} = 140 \text{ meV}$ gezeigt werden. Numerische Berechnungen legen nahe, dass mit optimierten Gitterparametern (Brechungsindex n des dielektrischen Gitters und Gitterstegbreite b) ein Wert von bis zu $\Delta E_{\text{gap}} = 210 \text{ meV}$ für diese Bandlücke möglich ist. Die Rechnungen offenbarten jedoch auch, dass sich die Bandlücke für bestimmte Kombinationen von Gitterparametern schließen kann. Die beiden Bandkantenmoden wechseln an diesen „Kreuzungspunkten“ ihre spektrale Position relativ zueinander. Durch Berechnungen der elektrischen Nahfelder konnte die Ursache hierfür darin gefunden werden, dass bei Variation eines Gitterparameters jeweils unterschiedliche Anteile des elektrischen Feldes der beiden Bandkantenmoden in die Gitterstege rücken. Damit unterscheiden sich auch die Änderungen der Resonanzfrequenzen der Moden, so dass Kreuzungspunkte entstehen müssen, an denen die Frequenzen der beiden Moden identisch sind.

Die Linienbreite der Bandkantenmoden kann über einen großen Bereich variieren. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Gründe hierfür in einer jeweils unterschiedlich stark ausgeprägten Strahlungsdämpfung liegen. Beispielsweise kann für senkrechten Lichteinfall aus Symmetriegründen immer nur eine der beiden Bandkantenmoden, die symmetrische Mode, angeregt werden, während die andere Bandkantenmode, die antisymmetrische Mode, optisch inaktiv ist. Diese antisymmetrische Mode kann erst für einen schrägen Einfall an das Lichtfeld ankoppeln. Aufgrund dessen weist sie in der Nähe des Zentrums der Brillouinzone eine viel kleinere Strahlungsdämpfung und damit verminderte Linienbreite auf im Vergleich zur symmetrischen Mode. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die Linienbreite mit dem Auftreten höherer Beugungsordnungen und der Effizienz dieser Beugungsordnungen zusammenhängt. In Gitterkonfigurationen, die hohe Beugungseffizienzen aufweisen, können Beugungsordnungen zusätzliche und starke strahlende Zerfallskanäle darstellen. Dies kann z. B. dazu führen, dass die Anregung des Oberflächenplasmons als Maximum statt Minimum in Reflexionsspektren auftritt. Auch kann die Strahlungsdämpfung so groß werden, dass die Linie des Oberflächenplasmons in den Spektren derart verbreitert ist, dass es nicht mehr auszumachen ist. Ein zusätzlicher strahlender Dämpfungsmechanismus stellt die Kopplung zwischen dem Oberflächenplasmon mit weiteren Resonanzen des Gitters dar. So konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Plasmonschwingung an eine Fabry-Perot-Resonanz in den Stegen des dielektrischen Gitters ankoppeln kann. Diese Ankopplung kann je nach Gittergeometrie zu einer effizienten Auskopplung von Feldenergie des Plasmons über die Fabry-Perot-Resonanz in den Halbraum oberhalb der Struktur zur Folge haben. Liegt eine solche Kopplung vor, verbreitert sich die beobachtete Linienbreite der Plasmonmode stark, da nun ein zusätzlicher strahlender Zerfallskanal für das Plasmon vorliegt.

In Fortsetzung zu den hier vorgestellten Ergebnissen zu Oberflächenplasmonen in metallodielektrischen Nanogitter-Strukturen ist sicherlich interessant, den Einfluss noch höher-brechender Materialien zu untersuchen. Da sich gezeigt hat, dass die Dispersionsrelation des Plasmons mit zunehmenden Brechungsindex des Gitters und mit steigender Gitterstegbreite vom sichtbaren Spektrum mitunter weit in den nahinfraroten Spektralbereich verschiebt, ergeben sich neue Möglichkeiten bezüglich des verwendeten Gittermaterials. Während die hier verwendeten Materialien TiO_2 und ZrO_2 mit $n = 2 - 2,5$ im sichtbaren Spektralbereich tatsächlich die Materialien mit dem höchsten Brechungsindex darstellen, bietet sich für den nahinfraroten Spektralbereich beispiels-

weise Silizium mit $n \approx 3,5$ an. In Hinblick auf Anwendungen wie neuartige Filter oder subwellenlängen-dicke Wellenleiter (bzw. die Kombination aus beidem) ist hierbei sicherlich der Spektralbereich um $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ (auch als Telekom-Wellenlänge bekannt) interessant. In diesem Spektralbereich besitzen auch die in der Plasmonik häufig verwendeten Metall Gold und Silber sehr viel geringere intrinsische Verluste als im sichtbaren Spektralbereich, so dass solche Strukturen aufgrund der dann höheren Propagationslängen für technische Anwendungen interessant werden. Für Anwendungen im sichtbaren Spektralbereich ist sicherlich die Verwendung von Aluminium vielversprechend. Die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen auf Aluminiumfilmen findet in der Literatur bisher kaum Beachtung, da sie zum Teil im schwer zugänglichen ultravioletten Spektralbereich liegt. Bei Verwendung hochbrechender Gittermaterialien und breiter Gitterstege jedoch ist zu erwarten, dass sich die betreffenden Teile der Dispersionsrelation bis in den sichtbaren Spektralbereich verschieben werden. Von großem physikalischem Interesse ist des Weiteren, inwiefern sich die Ergebnisse dieser Arbeit auf zweidimensionale Gitterstrukturen übertragen lassen. Da Oberflächenplasmonen auf Metalloberflächen, also in zwei Raumdimensionen, propagieren können, stellen zweidimensionale Dispersionsrelationen und Bandlücken eine wichtige Erweiterung der untersuchten Struktur dar.

Nahfeldkopplung von Dipolemittern mit metallischen Nanostrukturen In Kapitel 4 der vorliegenden Arbeit wurde die Modifikation der optischen Eigenschaften eines Dipolemitters, z. B. eines Seltene-Erd-Ions, durch ein metallisches Nanopartikel untersucht. Als Nanopartikel wurde hierfür ein Aluminiumscheibchen gewählt, da ein solches bzw. ein großflächiges Feld solcher Scheibchen experimentell verhältnismäßig einfach zu fabrizieren ist. Die Ergebnisse für das Scheibchen wurden jeweils mit den Ergebnissen für eine Silberkugel verglichen. Die Einflüsse von sphärischen Nanopartikeln auf Dipolemitter sind schon seit einer Reihe von Jahren Gegenstand der Forschung. Derartige Partikel lassen sich aber nur schwer in geeigneter Art und Anordnung herstellen, so dass scheibchenförmige Partikel diesbezüglich einen Vorteil besitzen. Allerdings wurde der Einfluss von Nanoscheibchen auf Dipolemitter in der Literatur noch nicht untersucht. An dieser Stelle trägt die vorliegende Arbeit dazu bei, diese Lücke zu füllen. Es wurde zum einen die Modifikation der Anregungsrate des Emitters und zum anderen die Modifikation der strahlenden Quanteneffizienz des Emitters durch ein Aluminiumscheibchen erforscht. Neben der ortsaufgelösten Modifikation von Anregungsrate und strahlender Quanteneffizienz wurde ebenfalls untersucht, wie sich ein metallisches Nanopartikel auf ein Ensemble von Emittlern auswirkt. Eine solche Situation würde in einer experimentellen Realisation der Problemstellung bzw. im Zuge einer möglichen Anwendung vorliegen. Es wurden zwei mögliche Verteilungen des Emittersensembles angenommen: In der einen Konfiguration liegt das Ensemble homogen verteilt bis zu einer Tiefe d im Substrat vor, auf dem das jeweilige Partikel aufliegt (Konfiguration 1). In der anderen Konfiguration befindet sich das Emittersensemble innerhalb einer dünnen Schicht (Dicke $b = 5 \text{ nm}$) in der Tiefe d im Substrat (Konfiguration 2). Konfiguration 1 könnte beispielsweise durch Einmischen von Seltene-Erd-Ionen in die Glasschmelze, aus der das Substrat gewonnen wird, bewerkstelligt werden. Durch Ionenimplantation der Emittler in das Substrat könnte eine Struktur, die Konfiguration 2 entspricht, hergestellt werden.

Zwar existieren Bereiche um das Aluminiumscheibchen wie auch um die Silberkugel, in denen die Anregungsrate eines Dipolemitters vermindert ist im Vergleich zum Fall ohne metallisches Nanopartikel, jedoch überwiegt der Anteil der Bereiche, in denen eine Anregungsverstärkung vorliegt. Die maximal erreichten Anregungsverstärkungen sind für das Scheibchen höher als für die Kugel, was sich auf die höheren elektrischen Felder zurückführen lässt, die sich aufgrund der Anregung des Partikelplasmons ausbilden. Die Felder sind auch im hier betrachteten Fall der nicht-resonanten Plasmonanregung erhöht. Der gemittelte Einfluss der Partikel auf die Anregungsrate zeigt auf, dass das Aluminiumscheibchen der Silberkugel im Fall von Konfiguration 1 bei den hier gewählten Parametern überlegen ist. Diese Überlegenheit des Scheibchens ist insbesondere nahe der Partikeloberfläche ausgeprägt. Für Konfiguration 2 zeigt sich, dass das Scheibchen für kleine d zwar eine mitunter sehr große Anregungsverstärkung aufweist, allerdings existiert eine Tiefe d , ab welcher die Anregungsverstärkung der Kugel jene des Scheibchens leicht übertrifft. Die Ursache für dieses Verhalten ist in der detaillierten Ortsabhängigkeit der Anregungsverstärkung zu finden. Die oben erwähnten Bereiche, in denen die Anregungsrate durch die Anwesenheit der Nanopartikel vermindert wird, sind für das Scheibchen ausgeprägter als für die Kugel. Gleichzeitig klingt die Anregungsverstärkung in den Bereichen mit hoher Anregungsverstärkung rasch ab, so dass ab einer bestimmten Tiefe der dünnen Emitterschicht das Scheibchen schlechter abschneidet als die Kugel.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss metallischer Nanopartikel auf die strahlende Quanteneffizienz von Dipolemittern zeigen, dass die Partikel die Emission von verlustbehafteten Emittoren steigern können. Die strahlende Quanteneffizienz kann in Abhängigkeit von der Position und Orientierung des Emitters relativ zum Partikel erhöht oder erniedrigt sein. Eine Schlüsselrolle kommt dabei dem durch das schwingende Nahfeld des Emitters induzierten Dipolmoment im Partikel zu. Je nach Ausrichtung, Phase und Stärke des induzierten Dipolmoments kann ein metallisches Nanopartikel trotz ohmscher Verluste im Metallvolumen eine Wirkung als Nanoantenne aufweisen, d. h. zu einer erhöhten Abstrahlung von Lichtenergie des Gesamtsystems Metallpartikel-Emittor führen. Durch ein hier aufgestelltes simples Modell sowie unterstützende detaillierte numerische Berechnungen des elektrischen Nahfeldes konnten die für Emissionsverstärkung oder -verminderung verantwortlichen Mechanismen für die möglichen Emittorpositionen und -orientierungen erklärt werden. Gemittelt über alle Dipolorientierungen bietet das Aluminiumscheibchen zum einen größere Bereiche mit Emissionsverstärkung und zum anderen auch höhere absolute Werte für die Verstärkung an als die Silberkugel. Abgesehen von dem Bereich unmittelbar an der Partikeloberfläche, für die metallische Strukturen im Allgemeinen eine Emissionauslöschung aufweisen, existieren für das Scheibchen weitere Bereiche, in denen eine Verminderung der strahlenden Quanteneffizienz vorliegt. Dies steht im Gegensatz zum Kugelpartikel, für das (bis auf den Bereich sehr nah der Oberfläche) immer eine Emissionsverstärkung vorliegt. Nichtsdestotrotz erweist sich das Aluminiumscheibchen als überlegen, wenn der Einfluss auf die strahlende Quanteneffizienz eines Emittorensembles für Konfiguration 1 betrachtet wird. In Konfiguration 2 ist, ähnlich zu den Untersuchungen zur Anregungsverstärkung, bis zu einer bestimmten Tiefe der dünnen Emitterschicht das Scheibchen der Kugel weit überlegen, jedoch übertrifft die Emissionsverstärkung durch die Kugel ab dann jene des Scheibchens. Ursache hierfür sind die oben erwähnten Bereiche in der Umgebung des Scheibchens, in denen eine Emissionsverminderung vorliegt. Die Verminderung in diesen

Bereichen, die die Kugel nicht aufweist, klingt mit der Distanz vom Partikel langsam ab im Vergleich zu den hohen Verstärkungen in den Bereichen mit Emissionsverstärkung, so dass das Nanoscheibchen ab einer bestimmten Tiefe etwas schlechter abschneidet als die Kugel.

Aufbauend auf den hier beschriebenen Ergebnissen ergeben sich Perspektiven für zukünftige Arbeiten. Interessant ist sicherlich die experimentelle Umsetzung der untersuchten Problemstellung und der Nachweis der vorgestellten Resultate. Hierfür könnte in einem ersten Schritt beispielsweise mit Aluminiumscheibchen gearbeitet werden, die mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt wurden. Insbesondere der Nachweis der gefundenen Tiefenabhängigkeiten bei Verwendung von Emmitterensembles würde eine präparative Herausforderung, aber auch einen nützlichen Nachweis der hier vorgestellten Arbeit darstellen. Bei positiver Evaluation kann eine großflächige Präparation von Partikelfeldern versucht werden, um Untersuchungen mit Blick auf mögliche Anwendungen hin zu tätigen. Hierfür sollten zusätzliche numerische Arbeiten in Angriff genommen werden, die den Einfluss einer Vielzahl und eventuell periodisch angeordneter Partikel beleuchten. Beispielsweise können die Nahfeldkopplung zwischen Partikeln oder Gittereffekte zusätzliche und nicht zu vernachlässigende Einflüsse auf das System Scheibchen-Emmitter besitzen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung der Anzahl von Publikationen pro Jahr, die im Zusammenhang mit Plasmonen stehen.....	2
1.2	Der Lycurgus-Becher	3
2.1	Dielektrische Funktion und Reflexionskoeffizient des Drude-Sommerfeld-Metalls.....	9
2.2	Die dielektrischen Funktionen von Silber und Gold.....	10
2.3	Die dielektrischen Funktionen von Gold, Silber und Aluminium im Vergleich	11
2.4	Skizzen zur Linienbreite.....	12
2.5	Experimentelle Daten von Wood.....	16
2.6	Skizzenhafte Momentaufnahme eines Oberflächenplasmons.....	17
2.7	Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons an einer Drude-Metall-Oberfläche.....	19
2.8	Dispersionsrelationen des Oberflächenplasmons an einer Silber/ bzw. Gold/Di-elektrikum-Grenzfläche.....	20
2.9	Eindringtiefen δ_{\pm} und Propagationslängen L des Oberflächenplasmons an einer Gold/Dielektrikum-Grenzfläche	22
2.10	Anregung von Oberflächenplasmonen mittels Prismenkopplung	24
2.11	Skizzen zu optischen Beugungsgittern	27
2.12	Skizzen zur Anregung von Oberflächenplasmonen mittels Beugungsgittern	29
2.13	Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons auf einer beschichteten Metall-oberfläche	31
2.14	Skizze zum Partikelplasmons	33
2.15	Die beeindruckenden Glasfenster der Sainte-Chapelle in Paris.....	34
2.16	Streu- und Absorptionseffizienz eines sphärischen Silberpartikels	35
2.17	Abhängigkeit des Partikelplasmons vom Umgebungsmedium	39
2.18	Abhängigkeit des Partikelplasmons von der Partikelgröße	40
2.19	Elektrisches Feld der Dipol- und der Quadrupolmode in metallischen sphärischen Nanopartikeln	41
2.20	Nah- und Fernfeldkopplung von Partikelplasmonen	42
2.21	Extinktionsspektrum eines stäbchenförmigen Goldnanopartikels	44
3.1	Skizze des Modellsystems	48

3.2	Skizze zu Yeh	51
3.3	Die Amplitude l^\pm und d^\pm der m ten und der benachbarten Einheitszellen.	52
3.4	Dispersionsrelation nach dem Yeh-Formalismus für eine Geometrie, wie sie für die vorliegende Arbeit typisch ist.	55
3.5	Elektrisches Feld an den Bandkanten	57
3.6	Skizze zur Streumatrix-Methode	60
3.7	Konvergenz der Streumatrix-Methode	62
3.8	Übersicht über die Fabrikationschritte zur Herstellung der Probensysteme	64
3.9	Brechungsindex des gesputterten ZrO_2 und beispielhafte Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopiemessungen zur Fabrikation plasmon-polaritonischer Kristalle	66
3.10	Schematische Darstellung des Aufbaus für die winkelaufgelöste Reflexionspektroskopie	69
3.11	Experimentelle Ergebnisse im Vergleich mit der Streumatrix-Methode: niedriger Bedeckungsgrad	73
3.12	Dispersionsrelation und Feldverteilungen in der Nähe des Zentrums der 1. Brillouinzone	75
3.13	Dispersionsrelation und Feldverteilungen am Rand der 1. Brillouinzone ..	77
3.14	Beispiel 2: Experimentelle Ergebnisse im Vergleich mit der Streumatrix-Methode: mittlerer Bedeckungsgrad	78
3.15	Experimentelle Ergebnisse im Vergleich mit der Streumatrix-Methode: mittlerer Bedeckungsgrad	80
3.16	Abhängigkeit vom Brechungsindex des dielektrischen Gitters	81
3.17	Abhängigkeit vom Brechungsindex des dielektrischen Gitters	83
3.18	Elektrische Feldverteilungen der Moden der Bandkanten im Brillouinzonezentrum in Abhängigkeit vom Brechungsindex des Gitters	84
3.19	Γ_{sym} der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone in Abhängigkeit vom Brechungsindex	85
3.20	Vektorielle Darstellung des Poynting-Vektors $\langle \mathbf{S} \rangle$ der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone bei verschiedenen Brechungsindices	86
3.21	Strahlungsdämpfung der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone	87
3.22	Abhängigkeit von der Gitterstegbreite des dielektrischen Gitters	90
3.23	Elektrische Feldverteilungen der Moden der Bandkanten im Brillouinzonezentrum in Abhängigkeit von der Gitterstegbreite	91
3.24	Γ_{sym} der symmetrischen Mode im Zentrum der Brillouinzone in Abhängigkeit von der Gitterstegbreite und Darstellung des Poynting-Vektors ..	92
3.25	Moden bei hohen Gitterstegbreiten des dielektrischen Gitters	93
4.1	Metallische Nanopartikel als Nanoantennen für Dipolemitter	102
4.2	Skizze zur Absorption, stimulierten Emission und spontanen Emission ..	104
4.3	Skizze zum nicht-strahlenden Zerfall und zur Down-Konversion	106
4.4	Energielevel von Sm^{3+} -Ionen	107
4.5	Anregungsverstärkung durch ein sphärisches Silber- bzw. Goldnanopartikel	109
4.6	$M_q = q/q_0$ farbkodiert aufgetragen gegen die strahlende Zerfallsrate und die intrinsische strahlende Quanteneffizienz	112
4.7	$M^q = q/q_0$ farbkodiert aufgetragen gegen die strahlende Zerfallsrate und die intrinsische strahlende Quanteneffizienz	113

4.8	Die finiten Elemente für die Berechnung eines Nanoscheibchens und einem Dipolemitter in ansonsten homogener Umgebung (Schnitt).....	116
4.9	Numerische FEM-Berechnungen im Vergleich mit den (semi-)analytischen exakten Lösung.	118
4.10	Streu- und Absorptionseffizienzen eines Aluminiumscheibchens in einem homogenen Umgebungsmedium.....	120
4.11	Streu- und Absorptionseffizienzen eines Aluminiumscheibchens und eines sphärischen Silberpartikels.	121
4.12	Das Verhältnis der Anregungsraten $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ in der Umgebung eines sphärischen Silberpartikels.....	122
4.13	Das Verhältnis der Anregungsraten $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ in der Umgebung eines Aluminiumscheibchens	123
4.14	Die über ein Volumen gemittelten Verhältnisse der Anregungsraten $\overline{M}_V^{\text{exc}}$ und $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{exc}}$ der Silbersphäre und des Aluminiumscheibchens	125
4.15	q/q_0 eines Dipolemitter in der Umgebung eines sphärischen Silberpartikels.....	127
4.16	Das Verhältnis der strahlenden Quanteneffizienzen, $\overline{M}^q = \overline{q/q_0}$, gemittelt über die Orientierung des Dipolemitters für die Silbersphäre	128
4.17	q/q_0 eines Dipolemitter in der Umgebung eines Aluminiumscheibchens ...	129
4.18	Schematische Darstellungen der sich einstellenden Ladungsverteilung und des induzierten Dipolmoments im Aluminiumscheibchen	132
4.19	Betrags des \mathbf{E} -Feldes für die verschiedenen Orientierungen des Dipolemitters, welcher sich im Kantenbereich des Aluminiumscheibchens befindet.....	135
4.20	Betrags des \mathbf{E} -Feldes für die z -Orientierung des Dipolemitters, welcher zentral über der Aluminiumscheibchen positioniert ist	138
4.21	Ortsaufgelöste Anregungsrate $\gamma^{\text{exc}}/\gamma_0^{\text{exc}}$ eines Aluminiumscheibchens	139
4.22	Der Einfluss der metallischen Nanopartikel auf die strahlende Quanteneffizienz gemittelt über ein Ensemble von Emittlern	141
4.23	Gesamtverstärkung M^{tot} der abgestrahlten Leistung eines Emitters durch das Silberpartikel und (b) das Aluminiumscheibchen.....	143
4.24	Gemittelte Gesamtmodifikationen $\overline{M}_V^{\text{tot}}$ und $\overline{M}_{\Delta V}^{\text{tot}}$	144

Literaturverzeichnis

1. H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer, 1988).
2. U. Kreibig & M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995).
3. W. L. Barnes, A. Dereux & T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424**, 824–830 (2003).
4. *Surface Plasmon Nanophotonics* (Hrsg. M. L. Brongersma & P. G. Kik) (Springer, 2007).
5. S. Maier. Effective Mode Volume of Nanoscale Plasmon Cavities. *Opt. Quantum Electron.* **38**, 257–267 (2006).
6. S. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007).
7. D. A. Genov, A. K. Sarychev, V. M. Shalaev & A. Wei. Resonant Field Enhancements from Metal Nanoparticle Arrays. *Nano Lett.* **4**, 153–158 (2004).
8. K. B. Crozier, A. Sundaramurthy, G. S. Kino & C. F. Quate. Optical antennas: Resonators for local field enhancement. *J. Appl. Phys.* **94**, 4632 (2003).
9. A. J. Haes & R. P. Van Duyne. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 920–30 (2004).
10. E. Ozbay. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science* **311**, 189–93 (2006).
11. F. Hallermann, C. Rockstuhl, S. Fahr, G. Seifert, S. Wackerow, H. Graener, G. v. Plessen & F. Lederer. On the use of localized plasmon polaritons in solar cells. *Phys. Status Solidi A* **205**, 2844–2861 (2008).
12. H. Atwater & A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
13. V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck & S. Maier. Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters. *Chem. Rev.* **111**, 3888–912 (2011).
14. H. Ibach & H. Lüth. *Festkörperphysik* (Springer, 1981).
15. J. D. Jackson. *Classical electrodynamics* (John Wiley & Sons, Inc., 1998).

16. E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, 1985).
17. M. Fox. *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, 2001).
18. E. Hecht. *Optics* 4th (Addison Wesley, 2002).
19. C. F. Bohren & D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley & Sons, Inc., 1983).
20. A. V. Zayats, I Smolyaninov & A. A. Maradudin. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Phys. Rep.* **408**, 131–314 (2005).
21. P. B. Johnson & R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **6** (1972).
22. D. Brust. Electronic Structure Effects in the Drude and Interband Absorption of Aluminum. *Phys. Rev. B* (1970).
23. I. Zoric, M. Zäch, B. Kasemo & C. Langhammer. Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: material independence, subradiance, and damping mechanisms. *ACS Nano*, 2535–2546 (2011).
24. W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper* (Springer Berlin / Heidelberg, 2010).
25. F. K. Kneubühl. *Lineare und nichtlineare Schwingungen und Wellen* (B. G. Teubner, 1995).
26. C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen & J. Feldmann. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 1–4 (2002).
27. C. Dahmen, B. Schmidt & G. von Plessen. Radiation damping in metal nanoparticle pairs. *Nano Lett.* **7**, 318–22 (2007).
28. H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig & M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Phys. Rev. B* **48** (1993).
29. M. Berg & C. Sorensen. in *10th Conference on Light Scattering by Nonspherical Particles* (2007), 9–12.
30. M. Tribelsky, S. Flach, A. Miroschnichenko, A. Gorbach & Y. Kivshar. Light Scattering by a Finite Obstacle and Fano Resonances. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1–4 (2008).
31. S. Mukherjee, H. Sobhani, J. B. Lassiter, R. Bardhan, P. Nordlander & N. J. Halas. Fano-shells: nanoparticles with built-in Fano resonances. *Nano Lett.* **10**, 2694–701 (2010).
32. J. Fan, K. Bao, C. Wu, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, G. Shvets, P. Nordlander & F. Capasso. Fano-like interference in self-assembled plasmonic quadrumer clusters. *Nano Lett.* **10**, 4680–5 (2010).
33. J. Lehmann, M. Merschedorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll & G. Gerber. Surface Plasmon Dynamics in Silver Nanoparticles Studied by Femtosecond Time-Resolved Photoemission. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2921–2924 (2000).

34. J. Lehmann, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll & G. Gerber. Silver nanoparticles on graphite studied by femtosecond time-resolved multiphoton photoemission. *J. Chem. Phys.* **112**, 5428 (2000).
35. W. A. Pliskin. Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods. *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1064–1081 (1977).
36. J. M. Bennett, E. Pelletier, G. Albrand, J. P. Borgogno, B. Lazarides, C. K. Carniglia, R. A. Schmell, T. H. Allen, T. Tuttle-Hart, K. H. Guenther & A. Saxer. Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques. *Appl. Opt.* **28**, 3303 (1989).
37. O. S. Heavens. *Optical properties of thin solid films* (General Publishing Company, 1991).
38. V. P. Drachev, U. K. Chettiar, A. V. Kildishev, H.-K. Yuan, W. Cai & V. M. Shalaev. The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials. *Opt. Expr.* **16**, 1186–95 (2008).
39. K.-P. Chen, V. P. Drachev, J. D. Borneman, A. V. Kildishev & V. M. Shalaev. Drude relaxation rate in grained gold nanoantennas. *Nano Lett.* **10**, 916–22 (2010).
40. K. Welford. Surface plasmon-polaritons and their uses. *Opt. Quantum Electron.* **23**, 1–27 (1991).
41. A. Sommerfeld. Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie. *Ann. Phys.* **333**, 665–736 (1909).
42. J. Zenneck. Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie. *Ann. Phys.* **328**, 846–866 (1907).
43. *Lasers and Optics* (Hrsg. Träger) (Springer-Verlag, 2007).
44. R. W. Wood. Anomalous Diffraction Gratings. *Phys. Rev.* **48**, 928–936 (1935).
45. R. W. Wood. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Phil. Mag.* **4**, 396 (1902).
46. L. Rayleigh. Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood. *Phil. Mag.* **14**, 60 (1907).
47. U. Fano. The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves). *JOSA* **31**, 213–222 (1941).
48. D. Pines & D. Bohm. A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions. *Phys. Rev.* **85**, 338–353 (1952).
49. R. H. Ritchie. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Phys. Rev.* **106**, 874–881 (1957).
50. R. A. Ferrell. Predicted Radiation of Plasma Oscillatons in Metal Films. *Phys. Rev.* **111**, 1214–1222 (1958).
51. B. E. Sernelius. *Surface Modes in Physics* (Wiley-VCH, 2001).
52. Z.-W. Liu, Q.-H. Wei & X. Zhang. Surface Plasmon Interference Nanolithography. *Nano Lett.* **5**, 957–961 (2005).

53. W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo & X. Zhang. Plasmonic Nanolithography. *Nano Lett.* **4**, 1085–1088 (2004).
54. Z. Liu, J. M. Steele, W. Srituravanich, Y. Pikus, C. Sun & X. Zhang. Focusing Surface Plasmons with a Plasmonic Lens. *Nano Lett.* **5**, 1726–1729 (2005).
55. I. Smolyaninov, Y.-J. Hung & C. C. Davis. Magnifying superlens in the visible frequency range. *Science* **315**, 1699–701 (2007).
56. G. Canziani, W. Zhang, D. Cines, A. Rux, S. Willis, G. Cohen, R. Eisenberg & I. Chaiken. Exploring biomolecular recognition using optical biosensors. *Methods* **19**, 253–269 (1999).
57. R. L. Rich & D. G. Myszka. Survey of the year 2005 commercial optical biosensor literature. *J. Mol. Recognit.* *27:1 for 2000* **18**, 478–534 (2006).
58. W. M. Mullett, E. P. Lai & J. M. Yeung. Surface plasmon resonance-based immunoassays. *Methodss* **22**, 77–91 (2000).
59. E. Kretschmann. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Physik A* **241**, 313–324 (1971).
60. A. Otto. Interactions of electromagnetic surface waves. *Z. Angew. Phys.* **27** (1969).
61. *Electromagnetic theory of gratings* (Hrsg. R Petit) (Springer, 1980).
62. I. Pockrand. Surface plasma Oscillations at silver surfaces with thin transparent and absorbing coatings. *Surf. Science* **72**, 577–588 (1978).
63. F. Pincemin, A. Maradudin, A. Boardman & J.-J. Greffet. Scattering of a surface plasmon polariton by a surface defect. *Phys. Rev. B* **50** (1994).
64. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao & G. C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
65. M. I. Stockman. Dark-hot resonances. *Nature* **467**, 541 (2010).
66. C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo & I. Zorić. Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks. *Nano Lett.* **8**, 1461–71 (2008).
67. U. Guler & R. Turan. Effect of particle properties and light polarization on the plasmonic resonances in metallic nanoparticles. *Opt. Expr.* **18**, 17322–38 (2010).
68. J. Henderson. *The Science and Archaeology of Materials: An Investigation of Inorganic Materials* 334 (Routledge, 2000).
69. A. M. Pollard & C. Heron. *Archaeological chemistry* 438 (RCS Publishing, 2008).
70. M. J. Berg, C. M. Sorensen & A. Chakrabarti. Extinction and the optical theorem. Part I. Single particles. *J. Opt. Soc. Am. A* **25**, 1504–13 (2008).
71. V. Degiorgio, M. Potenza & M. Giglio. Scattering from anisotropic particles: a challenge for the optical theorem? *Eur. Phys. J. E* **29**, 379–82 (2009).
72. Z. Ruan & S. Fan. Superscattering of Light from Subwavelength Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 1–4 (2010).
73. E. Hao & G. C. Schatz. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J. Chem. Phys.* **120**, 357–66 (2004).

74. N. Warnasooriya, F. Joud, P. Bun, G. Tessier, M. Coppey-Moisan, P. Desbiolles, M. Atlan, M. Abboud & M. Gross. Imaging Gold Nanoparticles in Living Cells Environments using Heterodyne Digital Holographic Microscopy. *Opt. Expr.* **18**, 3264–3273 (2010).
75. M. Reisman, J. C. Bretschneider, G. von Plessen & U. Simon. Reversible photo-thermal melting of DNA in DNA-gold-nanoparticle networks. *Small* **4**, 607–10 (2008).
76. V. M. Shalaev. *Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal-Dielectric Films* 158 (Springer, 1999).
77. E. C. L. Ru & P. G. Etchegoin. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects* 663 (Elsevier, 2008).
78. G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377–445 (1908).
79. E. Coronado & G. C. Schatz. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *J. Chem. Phys.* **119**, 3926 (2003).
80. U. Kreibig. Small silver particles in photosensitive glass: Their nucleation and growth. *Appl. Phys.* **10**, 255–264 (1976).
81. E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas & P. Nordlander. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science* **302**, 419–22 (2003).
82. P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li & M. I. Stockman. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Lett.* **4** (2004).
83. C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reisman, P. Mulvaney & G. V. Hartland. Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods: a single particle study. en. *PCCP* **8**, 3540–6 (2006).
84. M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link & M. A. El-sayed. The "lightning" gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chem. Phys. Lett.* **317**, 517–523 (2000).
85. P. F. Liao. Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering. *J. Chem. Phys.* **76**, 751 (1982).
86. C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel & J. Feldmann. Single gold nanostars enhance Raman scattering. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 153113 (2009).
87. E. Yablonovitch. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
88. S. John. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
89. J. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn & R. D. Meade. *Photonic Crystals - Molding the Flow of Light* (Princeton University Press, 2008).
90. T. F. Krauss, R. M. De La Rue & S. Brand. Two-dimensional photonic bandgap structures operating at near-infrared wavelengths. *Nature* **393**, 699 (1996).

91. M. Ibanescu. An All-Dielectric Coaxial Waveguide. *Science* **289**, 415–419 (2000).
92. J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve & S. Fan. Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature* **396**, 143 (1997).
93. W. L. Barnes, T. W. Preist, S. C. Kitson, J. R. Sambles, N. P. K. Cotter & D. J. Nash. Photonic gaps in the dispersion of surface plasmon on gratings. *Phys. Rev. B* **51**, 11164 (1995).
94. S. Kitson, W. Barnes & J. Sambles. Full Photonic Band Gap for Surface Modes in the Visible. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2670 (1996).
95. W. Barnes, T. Preist, S. Kitson & J. Sambles. Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings. *Phys. Rev* **54**, 6227 (1996).
96. A.-L. Baudrion, J.-C. Weeber, A. Dereux, G. Lecamp, P. Lalanne & S. Bozhevolnyi. Influence of the filling factor on the spectral properties of plasmonic crystals. *Phys. Rev. B* **74**, 1 (2006).
97. M. U. González, A. L. Stepanov, J.-C. Weeber, A. Hohenau, A. Dereux, R. Quidant & J. R. Krenn. Analysis of the angular acceptance of surface plasmon Bragg mirrors. *Opt. Lett.* **32**, 2704–6 (2007).
98. A. Kolomenskii, S. Peng, J. Hembd, A. Kolomenski, J. Noel, J. Strohaber, W. Teizer & H. Schuessler. Interaction and spectral gaps of surface plasmon modes in gold nano-structures. *Opt. Expr.* **19**, 6587–98 (2011).
99. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio & P. A. Wolff. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature* **391**, 667 (1998).
100. M. Mrejen, A. Israel, H. Taha, M. Palchan & A. Lewis. Near-field characterization of extraordinary optical transmission in sub-wavelength aperture arrays. *Opt. Expr.* **15**, 9129–38 (2007).
101. L. Martín-Moreno, F. García-Vidal, H. Lezec, K. Pellerin, T. Thio, J. Pendry & T. Ebbesen. Theory of Extraordinary Optical Transmission through Subwavelength Hole Arrays. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1114–1117 (2001).
102. Z. Fan, L. Zhan, X. Hu & Y. Xia. Critical process of extraordinary optical transmission through periodic subwavelength hole array: Hole-assisted evanescent-field coupling. *Opt. Commun.* **281**, 5467–5471 (2008).
103. A. Christ, S. Tikhodeev, N. Gippius, J. Kuhl & H. Giessen. Waveguide-Plasmon Polaritons: Strong Coupling of Photonic and Electronic Resonances in a Metallic Photonic Crystal Slab. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 1–4 (2003).
104. A. Christ, T. Zentgraf, S. Tikhodeev, N. Gippius, J. Kuhl & H. Giessen. Controlling the interaction between localized and delocalized surface plasmon modes: Experiment and numerical calculations. *Phys. Rev. B* **74**, 1–8 (2006).
105. A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S. Tikhodeev, N. Gippius & H. Giessen. Optical properties of planar metallic photonic crystal structures: Experiment and theory. *Phys. Rev. B* **70**, 1–15 (2004).
106. J. Yoon, G. Lee, S. H. Song, C.-H. Oh & P.-S. Kim. Surface-plasmon photonic band gaps in dielectric gratings on a flat metal surface. *J. Appl. Phys.* **94**, 123 (2003).

107. D. Z. Lin, C. K. Chang, Y. C. Chen, D. L. Yang, M. W. Lin, J. T. Yeh, J. M. Liu, C. H. Kuan, C. S. Yeh & C. K. Lee. Beaming light from a subwavelength metal slit surrounded by dielectric surface gratings. *Opt. Expr.* **14**, 3503–11 (2006).
108. Y.-J. Hung, I. I. Smolyaninov, C. C. Davis & H.-C. Wu. Fluorescence enhancement by surface gratings. *Opt. Expr.* **14**, 10825–30 (2006).
109. D. Han, F. Wu, X. Li, C. Xu, X. Liu & J. Zi. Transmission and absorption of metallic films coated with corrugated dielectric layers. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 091104 (2006).
110. A. Hibbins, J. Sambles & C. Lawrence. Coupling of near-grazing microwave photons to surface plasmon polaritons via a dielectric grating. *Phys. Rev. E* **61**, 5900–6 (2000).
111. K. G. Müller, M. Veith, S. Mittler-Neher & W. Knoll. Plasmon surface polariton coupling with dielectric gratings and the thermal decomposition of these dielectric gratings. *J. Appl. Phys.* **82**, 4172 (1997).
112. I. Smolyaninov, Y.-J. Hung & C. C. Davis. Surface plasmon dielectric waveguides. *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005).
113. I. Smolyaninov, Y.-J. Hung & C. Davis. Imaging and focusing properties of plasmonic metamaterial devices. *Phys. Rev. B* **76**, 1–7 (2007).
114. P. Yeh, A. Yariv & C.-S. C.-S. Hong. Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory. *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 423 (1977).
115. A. Yariv & P. Yeh. Electromagnetic propagation in periodic stratified media. II. Birefringence, phase matching, and x-ray lasers. *J. Opt. Soc. Am.* **67** (1977).
116. R. de L. Kronig & W. G. Penney. Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **130**, 499–513 (1931).
117. L. Brillouin. *Wave Propagation in Periodic Structures* (Dover Publications, Inc., 1946).
118. K. Sakoda. *Optical Properties of Photonic Crystals* (Springer, 2005).
119. S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius & T. Ishihara. Quasiguidded modes and optical properties of photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B* **66**, 1–17 (2002).
120. A. Yablonskii, E. Muljarov, N. Gippius, S. Tikhodeev & T. Ishihara. Optical Properties of Polaritonic Crystal Slab. *Phys. Status Solidi A* **190**, 413–419 (2002).
121. *SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication* (Hrsg. M. A. McCord & M. J. Rooks) (SPIE, 2000).
122. P. J. Martin. Ion-based methods for optical thin film deposition. *J. Mat. Sci.* **21**, 1–25 (1986).
123. D. Severin, K. Sarakinos, O. Kappertz, A. Pflug & M. Wuttig. Tailoring of structure formation and phase composition in reactively sputtered zirconium oxide films using nitrogen as an additional reactive gas. *J. Appl. Phys.* **103**, 083306 (2008).

124. D. Severin, O. Kappertz, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug & M. Wuttig. Increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides using a ceramic nitride target. *J. Appl. Phys.* **105**, 093302 (2009).
125. J. M. Bendickson, E. N. Glytsis, T. K. Gaylord & D. L. Brundrett. Guided-mode resonant subwavelength gratings: effects of finite beams and finite gratings. *J. Opt. Soc. Am. A* **18**, 1912 (2001).
126. F. Miyamaru & M. Hangyo. Finite size effect of transmission property for metal hole arrays in subterahertz region. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2742 (2004).
127. S. Park, H. S. Won, G. Lee, S. H. Song, C. H. Oh, P. S. Kim & I Introduction. Grating-Assisted Emission of Surface Plasmons. *J. Korean Phys. Soc.* **46**, 492–497 (2005).
128. Y Ding & R Magnusson. Band gaps and leaky-wave effects in resonant photonic-crystal waveguides. *Opt. Expr.* **15**, 680–94 (2007).
129. J. N. Polky & G. L. Mitchell. Metal-clad planar dielectric waveguide for integrated optics. *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 274–279 (1974).
130. F. Y. Kou & T Tamir. Range extension of surface plasmons by dielectric layers. *Opt. Lett.* **12**, 367–9 (1987).
131. J. Guo & R. Adato. Extended long range plasmon waves in finite thickness metal film and layered dielectric materials. *Opt. Expr.* **14**, 12409–18 (2006).
132. J. Guo & R. Adato. Control of 2D plasmon-polariton mode with dielectric nano-layers. *Opt. Expr.* **16**, 1232 (2008).
133. H. Ditlbacher, N. Galler, D. Koller, A. Hohenau, A. Leitner, F. R. Aussenegg & J. R. Krenn. Coupling dielectric waveguide modes to surface plasmon polaritons. *Opt. Expr.* **16**, 10455–64 (2008).
134. T. Lunn, V. Sivan, L. Bui & A. Mitchell. Fabrication and Characterisation of Metal Clad Optical Waveguides. *Proc. SPIE* **6801** (Hrsg. W. Z. Krolikowski, C. M. Soukoulis, P. K. Lam, T. J. Davis, S. Fan & Y. S. Kivshar) 68011L (2007).
135. V. Pacradouni, W. Mandeville, A. Cowan, P. Paddon, J. Young & S. Johnson. Photonic band structure of dielectric membranes periodically textured in two dimensions. *Phys. Rev. B* **62**, 4204–4207 (2000).
136. S. Fan & J. Joannopoulos. Analysis of guided resonances in photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B* **65**, 1–8 (2002).
137. G. W. Ford, A. Arbor, W. O. Weber & F. M. Company. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Phys. Rep.* **113**, 195–287.
138. R. R. Chance, A. Prock & R. Silbey. Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. *Adv. Chem. Phys. Advances in Chemical Physics* **37** (Hrsg. I. Prigogine & S. A. Rice) 1–65 (1978).
139. J. I. Gersten & A. Nitzan. Photophysics and Photochemistry near surfaces and small particles. *Surf. Sci.* **158**, 165–189 (1985).
140. E. Dulkeith, A. Morteani, T. Niedereichholz, T. Klar, J. Feldmann, S. Levi, F. van Veggel, D. Reinhoudt, M. Möller & D. Gittins. Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 203002 (2002).

141. E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev* **69**, 681 (1946).
142. K. H. Drexhage. Variation of the Fluorescence Decay Time of a Molecule in Front of a Mirror. en. *Ber. Bunsengesellschaft phys. Chem.* **72**, 329 (1968).
143. P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross & S. Haroche. Observation of Cavity-enhanced Single-Atom Spontaneous Emission. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1903–1906 (1983).
144. R. Ruppin. Decay of an excited molecule near a small metal sphere. *J. Chem. Phys.* **76**, 1681 (1982).
145. H. Mertens, A. Koenderink & A. Polman. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Phys. Rev. B* **76**, 1–12 (2007).
146. H. Mertens & A. Polman. Strong luminescence quantum-efficiency enhancement near prolate metal nanoparticles: Dipolar versus higher-order modes. *J. Appl. Phys.* **105**, 044302 (2009).
147. T. H. Taminiou, F. D. Stefani & N. F. van Hulst. Single emitters coupled to plasmonic nano-antennas: angular emission and collection efficiency. *New J. Phys.* **10**, 105005 (2008).
148. J. S. Biteen, N. S. Lewis, H. Atwater, H. Mertens & A. Polman. Spectral tuning of plasmon-enhanced silicon quantum dot luminescence. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 131109 (2006).
149. H. Mertens & A. Polman. Plasmon-enhanced erbium luminescence. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211107 (2006).
150. J. R. Lakowicz. Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence. *Plasmonics* **1**, 5–33 (2006).
151. S. Fischer, F. Hallermann, T. Eichelkraut, G. V. Plessen, W. Karl, D. Biner, H. Steinkeper, M. Hermle, J. C. Goldschmidt, G. von Plessen & K. W. Krämer. Plasmon enhanced upconversion luminescence near gold nanoparticles, Åi simulation and analysis of the interactions. *Opt. Expr.* **20**, 271–282 (2012).
152. F. Y. Lee, K. H. Fung, T. L. Tang, W. Y. Tam & C. Chan. Fabrication of gold nanoparticle arrays using two-dimensional templates from holographic lithography. *Curr. Appl. Phys.* **9**, 820–825 (2009).
153. A. Boltasseva. Plasmonic components fabrication via nanoimprint. *J. Opt. A* **11**, 114001 (2009).
154. J. Zhu, J.-J. Li & J.-W. Zhao. Distance-Dependent Fluorescence Quenching Efficiency of Gold Nanodisk: Effect of Aspect Ratio-Dependent Plasmonic Absorption. *Plasmonics* **7**, 201–207 (2011).
155. L. Novotny. Single molecule fluorescence in inhomogeneous environments. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3806 (1996).
156. M. Fox. *Quantum Optics: An Introduction* (Oxford University Press, 2006).
157. L. Novotny & B. Hecht. *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, 2006).

158. M. Barnett, B. Huttner & R. Loudon. Spontaneous emission in absorbing dielectric media. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3698–3701 (1992).
159. J. Dalibard, J. Dupont-Roc & C. Cohen-Tannoudji. Vacuum fluctuations and radiation reaction: identification of their respective contributions. *J. Physique* **43**, 1617–1638 (1982).
160. O. E. Weigang. Solvent Field Corrections for Electric Dipole and Rotatory Strengths. *J. Chem. Phys.* **41**, 1435 (1964).
161. G. Dieke & H. Crosswhite. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, 1968).
162. P. N. Prasad. *Nanophotonics* (Wiley & Sons, 2004).
163. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (Hrsg. G. Li & B. Jacquier) 550 (Springer, 2005).
164. C. Vandembem, D. Brayer, L. S. Froufe-Pérez & R. Carminati. Controlling the quantum yield of a dipole emitter with coupled plasmonic modes. *Phys. Rev. B* **81**, 1–9 (2010).
165. G. Sun & J. B. Khurgin. Plasmon Enhancement of Luminescence by Metal Nanoparticles. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17**, 110–118 (2011).
166. COMSOL Multiphysics. www.comsol.de
167. R. Coccioli, T. Itoh, G. Pelosi & P. Silvester. Finite-element methods in microwaves: a selected bibliography. *IEEE Trans. Anten. Prop.* **38**, 34–48 (1996).
168. I. Babuška, U. Banerjee & J. E. Osborn. Generalized finite element methods-main ideas, results and perspective. *Int. J. Comp. Meth.* **1**, 67–103 (2004).
169. J.-M. Jin. *The Finite Element Method in Electromagnetics* (Wiley-IEEE Press, 2002).
170. J.-P. Berenger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *J. Comp. Phys.* **114**, 185–200 (1994).
171. A. Taflové & S. C. Hagness. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition* (Artech House, 2005).
172. *Physics and Chemistry of Rare-Earth Ions Doped Glasses* (Hrsg. N. S. Hussain & J. d. S. Santos) (Trans Tech Publications Ltd., 2008).
173. R. W. Hamm & M. E. Hamm. *Industrial Accelerators and Their Applications* (World Scientific Publishing Company, 2010).

