

Energie- und impuls aufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie von optischen Nanoantennen



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von

Martin Lehr

Geboren am 14.06.1986
in Kusel

1. Gutachter:	Prof. Elmers
2. Gutachter:	Prof. Kläui
vorgelegt von:	Martin Lehr
vorgelegt am:	14.06.2017
Mündliche Prüfung am:	17.08.2017

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Hilfe von energie- und impuls aufgelöster Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) sowie Mikrospektroskopie die plasmonisch unterstützte Emission von Elektronen aus Nanopartikeln untersucht.

Die untersuchten Nanoantennen bestehen aus einzelnen Au-Nanostäbchen bzw. einem Au-Nano-Dreieck-Gitter auf einem Indium-Zinnoxid-Substrat (ITO). Durch senkrechte, rückseitige Beleuchtung mit einem Titan:Saphir-Femtosekundenlaser werden Partikelplasmonen resonant angeregt. Die beiden Impulskomponenten parallel zur Substratoberfläche sowie die kinetische Energie der emittierten Elektronen werden simultan gemessen. Beide Eigenschaften hängen von der Leistungsdichte und Polarisation des Lasers ab; die Abhängigkeit bestätigt einen resonanten, plasmonisch verstärkten Emissionsprozess. Dieser kann als Überlagerung von zwei unterschiedlichen Prozessen identifiziert werden: Der Hauptteil der Elektronen stammt aus einem thermisch unterstützten Multiphotonenemissions-Prozess mit isotroper Impulsverteilung. Dieser Prozess ist möglich, weil sich das Elektronengas im Nanopartikel bei jedem Laserpuls stark aufheizt. Die Temperatur des Elektronengases kann sowohl aus dem Energiespektrum der emittierten Elektronen bestimmt, als auch mit Hilfe eines Sommerfeld-Modells berechnet werden und liegt zwischen 1500 K und 3900 K für die Au-Nanostäbchen sowie 2000 K–4000 K für das Au-Nanodreieck-Gitter, abhängig von der eingestrahlten Laser-Leistungsdichte ($166\text{--}664\text{ MW/cm}^2$ für die Au-Nanostäbchen bzw. $9\text{--}30\text{ MW/cm}^2$ für das Au-Nano-Dreieck-Gitter). Der zweite Teil der Elektronenemission erfolgt durch einen Feldemissionsprozess an den Spitzen der Au-Nanostäbchen/Au-Nano-Dreiecke aufgrund des plasmonisch verstärkten Nahfeldes. Die Impulsverteilung der feldemittierten Elektronen zeigt Maxima in Richtung der Polarisation des Lasers, sowie ein Fehlen von niederenergetischen Elektronen. Das ist ein starker Hinweis auf eine ponderomotorische Beschleunigung der emittierten Elektronen im oszillierenden elektrischen Nahfeld an der Spitze der Au-Nanostäbchen bzw. im Gap zwischen 2 Dreiecken.

Die vorliegende Arbeit ist, soweit bekannt, die erste impuls-aufgelöste Messung plasmonisch verstärkter Multiphotonenemission an individuellen Nanopartikeln.

Abstract

Within this thesis, the plasmon-assisted emission of electrons from nano particles is investigated by energy- and momentum-resolved photoemission electron microscopy (PEEM) as well as microspectroscopy.

The investigated nano antennas consist of individual Au nanorods and an Au nano-triangle-lattice on an indium-tin oxide substrate (ITO). By perpendicular backside illumination with a titanium: sapphire femtosecond laser, particle plasmons are resonantly excited. The two momentum components parallel to the substrate surface and the kinetic energy of the emitted electrons are measured simultaneously. Both properties depend on the peak power density and polarization of the laser pulses; The dependence confirms a resonant, plasmonically enhanced emission process. The emission process can be identified as a superposition of two different processes: The main part of the electrons results from a thermally assisted multiphoton emission process with isotropic momentum distribution. This process is possible because the electron gas in the nano particle is strongly heated up during each laser pulse. The temperature of the electron gas can be determined both from the energy spectrum of the emitted electrons and from a calculation using a Sommerfeld model. It is between 1500 K and 3900 K for the Au nanorods and 2000 K-4000 K for the Au nano-triangle-lattice, depending on the irradiated peak power density ($166\text{-}664\text{ MW/cm}^2$ for the Au nanorods and $9\text{-}30\text{ MW/cm}^2$ for the Au nano-triangle-lattice). The second part of the electron emission occurs through a field emission process at the tips of the Au nanorods/Au nano-triangles due to the plasmonically amplified near field. The momentum distribution of the field-emitted electrons shows maxima in the direction of the polarization of the laser, as well as a lack of low-energy electrons. This is a strong indication of a ponderomotive acceleration of the electrons emitted in the oscillating electric near field at the tip of the Au nanorods and in the gap between two triangles.

The present work is, to my knowledge, the first momentum resolved investigation of plasmonically amplified multiphoton emission from individual nanoparticles.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung.....	1
II	Theorie.....	4
	2.1 Plasmonische Anregungen in Nanopartikeln.....	4
	2.2 Elektronenemission.....	7
	2.2.1 Photoemission.....	7
	2.2.2 Thermisch unterstützte und thermionische Emission.....	10
	2.2.3 Optische Feldemission.....	12
	2.2.4 Einfluss des Plasmonzerfalls auf die Photoemission.....	14
III	Experimenteller Aufbau.....	15
	3.1 Titan:Saphir-Femtosekundenlaser.....	15
	3.2 Energieaufgelöstes Flugzeit-Impulsmikroskop.....	17
IV	Untersuchung von Au-Nanostäbchen.....	25
	4.1 Probenherstellung.....	25
	4.2 Ergebnisse.....	28
	4.2.1 Elektronenemission aus einzelnen Au-Nanostäbchen.....	28
	4.2.2 Energiespektren.....	33
	4.2.3 Impulsmessungen.....	40
	4.2.4 Zusammenfassung – Au-Nanostäbchen.....	48
V	Untersuchung eines Au-Nano-Dreieck-Gitters.....	49
	5.1 Probenherstellung.....	50
	5.2 Ergebnisse.....	52
	5.2.1 Elektronenemission aus einem Au-Nano-Dreieck-Gitter.....	52
	5.2.2 Energiespektren.....	56
	5.2.3 Impulsmessungen.....	60
	5.2.4 Zusammenfassung - Au-Nano-Dreieck-Gitter.....	66
VI	Zusammenfassung.....	67
	Anhang.....	71
	Literaturverzeichnis.....	73
	Veröffentlichungen.....	79
	Eidesstattliche Erklärung.....	80
	Curriculum Vitae.....	81

Abkürzungsverzeichnis

PEEM:	Photoemissions-Elektronenmikroskop
ToF:	Time of Flight (Flugzeit)
nPPE	n Photonen-Photoemission
DLD	Delay line detektor
MCP	Micro-channel plate (Mikrokanalplatte)
AFM	Atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop)
REM	Raster-Elektronenmikroskop

I Einleitung

In der modernen, von Telekommunikation und immer schnellerem Datenaustausch geprägten Welt hat sich Licht als hervorragendes Transportmittel für Informationen etabliert. Tausende Kilometer aus Glasfaserkabel umspannen den Erdball und transportieren Massen an Gesprächen, Videos, Bildern und Daten von A nach B. Immer weiter lösen photonische Geräte, die Licht kanalisieren und manipulieren, die „alte“ Elektronik ab, und es manifestiert sich der Wunsch, sie mögen eines Tages die klassischen Schaltkreise und Mikroprozessoren verdrängen und einen weiteren Schritt zur Beschleunigung und Minimierung der Welt beitragen.

Eine der Hürden, die es hierbei zu überwinden gilt, ist die der Beugungsgrenze des verwendeten Lichts. Da benachbarte Lichtstrahlen interferieren, ist es, nach dem Abbe'schen Beugungslimit, nicht möglich durch Lichtmikroskopie 2 Punkte zu unterscheiden, die weniger als eine halbe Wellenlänge voneinander entfernt liegen [1]. Demnach ist es auch nicht möglich zwei photonische Elemente zu nutzen, die näher als die Beugungsgrenze aneinander liegen. Einen möglichen Ausweg aus dieser Begrenzung liefert die Plasmonik [2].

Als Plasmon bezeichnet man eine kohärente Schwingung des freien Elektronengases in einem Festkörper, die durch Bestrahlung mit kohärenter elektromagnetischer Strahlung angeregt werden kann. Die Summe der schwingenden Elektronen kann mathematisch als ein einzelnes Teilchen beschrieben werden. Einem solchen sogenannten Quasiteilchen kann man einige bemerkenswerte Eigenschaften zuschreiben. Eine plasmonische Anregung führt beispielsweise zu einer extremen Verstärkung des elektromagnetischen Nahfeldes durch die starke Lokalisierung der Ladungsträger sowie einem erhöhten Wirkungsquerschnitt für die Absorption und Streuung von Licht einer bestimmten Wellenlänge¹ [3] [4] [5]. Durch die Veränderung des Wirkungsquerschnitts lässt sich, mit Hilfe von plasmonischen Strukturen, Licht stärker bündeln als es die Beugungsgrenze zulässt, und dies ermöglicht somit den nächsten Schritt zur Miniaturisierung photonischer Bauteile [2]. Schon jetzt wird die plasmonische Nahfeldverstärkung für eine Vielzahl an Anwendungen wie z.B. Sensoren [6], Solarzellen [7] [8] [9], Dampferzeugung zur Trinkwassergewinnung oder Sterilisation medizinischer Geräte [10] [11] [12], ultraschnelle Elektronen-Quellen [13] [14] [15], Raman Spektroskopie [16], plasmonische Lineale [17] [18], Datenspeicherung [19] genutzt.

Trotz breiten Interesses an und zahlreicher Untersuchungen des Nah- und Fernfeldverhaltens, der Emissionsströme und Energieverteilung von plasmonisch unterstützter

¹ Abhängig von dielektrischer Konstante des Festkörpers sowie der Umgebung und Form des Festkörpers.

Photoemission in den letzten Jahren sind die Prozesse der Elektronenemission im starken Nahfeld von Nanopartikeln noch nicht gut verstanden. So fehlt bis jetzt eine Information über die Impulsverteilung des Emissionsprozesses sowie eine Möglichkeit unterschiedliche Emissionsprozesse voneinander zu trennen.

Eine der üblicherweise genutzten Techniken um die plasmonische Verstärkung des Nahfeldes einzelner Partikel zu untersuchen ist die Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) [20] [21] [22]. Die Impulsverteilung allerdings bleibt dieser Methode normalerweise verborgen, da ein konventionelles PEEM über die Elektronen-Emissions-Winkel mittelt. Deswegen wird in dieser Arbeit eine modifizierte Apparatur mit Winkel- und Energieauflösung genutzt, um die Impulsverteilung der emittierten Elektronen zu bestimmen.

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Impulsverteilung emittierter Elektronen von einzelnen Nanostrukturen (Au-Nanostäbchen) untersucht. Analog wird die Impulsverteilung emittierter Elektronen aus einem Au-Nano-Dreieck-Gitter untersucht. Die experimentellen Ergebnisse werden mit theoretischen Modellen verglichen.

Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 wird ein kurzer Abriss der zugrundeliegenden physikalischen Zusammenhänge präsentiert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf unterschiedliche Emissionsprozesse von Elektronen aus einem Festkörper, da diese Prozesse in der Arbeit untersucht und voneinander getrennt werden sollen.

In Kapitel 3 folgen eine Beschreibung des verwendeten experimentellen Aufbaus sowie eine Simulation der Flugbahnen emittierter Elektronen in dem hier benutzten PEEM. Die Simulation ist in der Lage, sämtliche verwendeten Einstellungen zu reproduzieren. Es ist möglich, Real- sowie Impulsbild-Strahlengänge zu simulieren. Durch Zeitmarken in festem Abstand auf den Flugbahnen kann auch die Wirkung des an der Driftstrecke angelegten Potentials auf die zeitliche Trennung unterschiedlicher Emissionsenergien bestimmt werden.

In Kapitel 4 und 5 wird die Herstellung und Untersuchung der Au-Nanostäbchen bzw. des Au-Nano-Dreieck-Gitters beschrieben. Die Au-Nanostäbchen wurden in der Arbeitsgruppe Sönnichsen an der JGU Mainz hergestellt und mit Hilfe von Rotationsbeschichtung auf ein kommerzielles ITO-Substrat aufgebracht. Hierdurch erhält man eine statistische Verteilung individueller Au-Nanostäbchen auf dem Substrat, welche man in PEEM und Raster-Elektronenmikroskopie (REM) identifizieren kann. Die Au-Nano-Dreieck-Gitter- Probe wurde von Dr. Karina Bley an der FAU Erlangen-Nürnberg nach dem „nanosphere lithography“

Verfahren hergestellt. Hierbei wird ein selbstanordnendes Gitter aus Polymer-Nanokugeln als Schattenmaske für einen Aufdampfprozess genutzt und nachträglich entfernt. Auf beide Proben wurde ein Au-Findernetz aufgedampft um Messpositionen eindeutig identifizieren und reproduzierbar vermessen zu können. Durch die Kombination der PEEM- und REM-Messungen kann die Polarisierung relativ zur Orientierung der Nanopartikel identifiziert werden.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst sowie die Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5 im Rahmen bekannter Photoemissionsmodelle verglichen. Zwei Emissionsprozesse können identifiziert und separiert werden. Die kombinierten Messungen der Energiespektren, Impulsverteilung sowie Orientierung der untersuchten Partikel in Abhängigkeit von Polarisierung, Laser-Leistung und Wellenlänge fügen sich zu einem konsistenten Bild, welches alte Ergebnisse und Vermutungen, wie die verstärkte Emission an den Spitzen der Nanopartikeln bestätigt, sowie neue Erkenntnisse aufzeigt. Es kann ein dominanter, isotroper, thermisch unterstützter Emissionsprozess, ein Feldemissions-Prozess sowie eine ponderomotorischer Beschleunigung emittierter Elektronen an der Spitze der Au-Nanostäbchen bzw. im Gap von zwei Nanodreiecken (Sanduhr-Struktur) identifiziert werden.

II Theorie

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die physikalischen Hintergründe der vorliegenden Arbeit geschaffen werden. Hierfür wird zunächst die grundlegende Theorie plasmonischer Anregungen in Nanopartikeln besprochen. Auf die Diskussion von Oberflächenplasmonen wird bewusst verzichtet, da diese keine Rolle in den hier durchgeführten Experimenten spielen. Des Weiteren werden unterschiedliche Photoemissionsmechanismen und ihre Eigenschaften erläutert. Mit Hilfe der hier beschriebenen Theorien ist es in Kapitel IV bzw. V möglich, die verschiedenen Emissionsmechanismen zu trennen.

2.1 Plasmonische Anregungen in Nanopartikeln

Zunächst folgt eine kurze Einführung in den theoretischen Hintergrund der in dieser Arbeit untersuchten plasmonischen Anregungen in Au-Nanopartikeln.

Schon lange bekannt ist, dass unter bestimmten Umständen (Probenform, dielektrische Konstanten des Materials und der Umgebung, Wellenlänge und Polarisation des eingestrahnten Lichts) in manchen Materialien durch Beleuchtung mit kohärenter elektromagnetischer Strahlung kohärente Elektronenschwingungen angeregt werden können, welche zu einem verstärkten, stark lokalisierten elektrischen Nahfeld führen. Diese kohärente Elektronenschwingung lässt sich mathematisch wie ein einzelnes Quasipartikel beschreiben, das als Plasmon bezeichnet wird.

Man unterscheidet zwischen Oberflächen-Plasmonen-Polaritons und Partikelplasmonen (LSP engl. localized surface plasmon). Trifft die elektromagnetische Strahlung auf eine ausgedehnte, ebene Probenoberfläche und regt eine kohärente Schwingung des Elektronengases senkrecht zur Probenoberfläche an, die sich entlang der Oberfläche ausbreitet, spricht man von Oberflächen-Plasmon-Polaritons [23]. Wird das Elektronengas in drei Raumrichtungen begrenzt, z.B. durch die Grenzfläche bei Nanopartikeln, kann ein LSP, also eine kohärente Schwingung des Elektronengases innerhalb des Nanopartikels, angeregt werden. Da in dieser Arbeit ausschließlich LSPs untersucht werden, beschränkt sich auch die

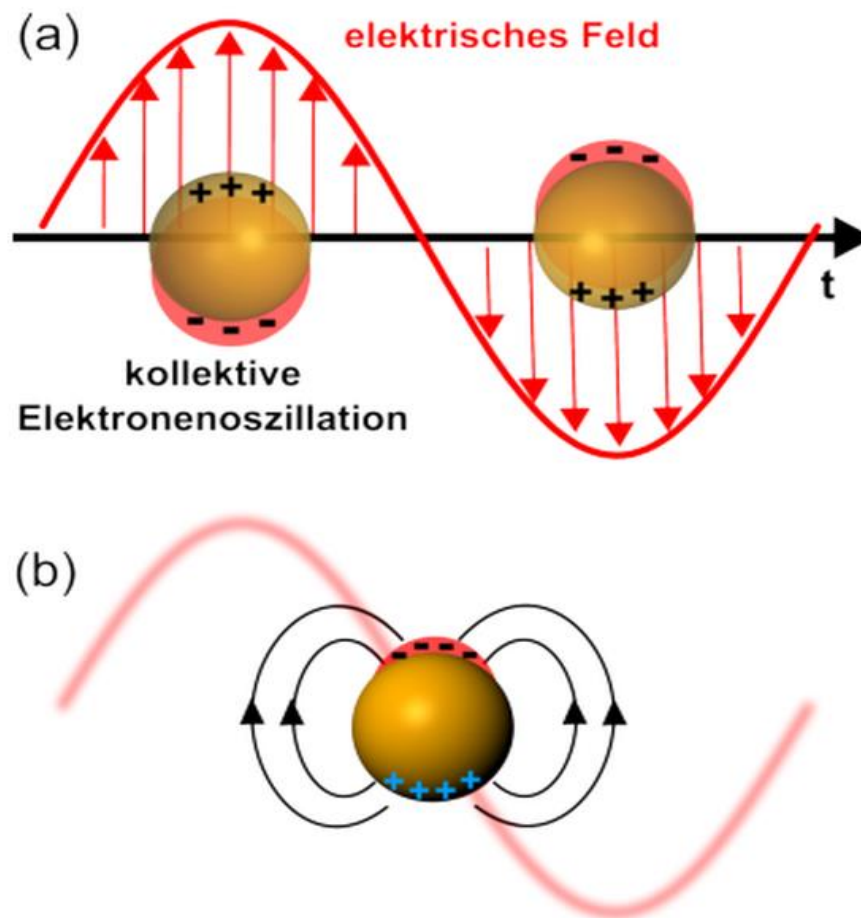


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Partikelplasmons. (a) Das eingestrahlte elektrische Feld bewirkt eine kohärente, kollektive Schwingung des freien Elektronengases. Hierdurch wird eine Dipolmode (b) im Partikel angeregt. Die lokalisierte Ansammlung der Ladungsträger führt zu einer Verstärkung des Nahfelds (entnommen aus [22]).

theoretische Behandlung auf sie. Eine schematische Darstellung der Anregung eines LSP zeigt Abbildung 1.

Eine erste Beschreibung der Felder eines Partikelplasmons erfolgte 1908 durch G. Mie [24], welcher Suspensionen von kolloidalen Goldnanopartikeln untersuchte. Hierbei entwickelte er eine mathematische Lösung für das elektrische Feld eines metallischen, sphärischen Partikels in einem homogenen Dielektrikum unter der Annahme, dass das elektrische Feld als Superposition des eingestrahnten Feldes sowie eines elektrischen Dipols in der Mitte des Partikels beschrieben werden kann. Der elektrische Dipol beschreibt dabei die kohärente Schwingung der freien Elektronen in dem Partikel. Durch diese kohärente Schwingung der Elektronen kommt es zu einer stark lokalisierten Ansammlung vieler Elektronen, und somit einem verstärkten und stark lokalisierten optischen Nahfeld, welches sogar kleiner als das Abbe'sche Diffraktionslimit sein kann [2].

Die Nahfeldverstärkung kann durch einen frequenzabhängigen Verstärkungsfaktor $f_{(\omega)}$ angegeben werden:

$$E_{NF} = f_{(\omega)} \cdot E_0 \quad (1)$$

wobei E_{NF} das elektrische Nahfeld bezeichnet und E_0 das eingestrahlte Feld. Unter der Annahme, dass das beleuchtete Partikel klein genug im Vergleich zur eingestrahnten Wellenlänge ist, so dass das eingestrahlte Feld über das gesamte Partikel als homogen angenommen werden kann und auf alle Elektronen (betrachtet als freies Elektronengas nach Drude) phasengleich einwirkt, kann man die Resonanzfrequenz eines LSP mit Hilfe von

$$\omega_{LSP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty + \epsilon_d}} \quad (2)$$

berechnen. Hierbei steht $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$ für die Volumenplasmafrequenz des Materials im Drude-Sommerfeld-Modell mit freier Elektronendichte n_e , Elektronenladung e , Elektronenmasse m_e und Permittivität des Vakuums ϵ_0 . ϵ_∞ ist eine empirische materialabhängige Offset-Konstante des Drude-Modells (für Gold bspw. ~ 6 [25]) und ϵ_d die dielektrische Konstante des umgebenden Mediums.

Durch die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der dielektrischen Konstante der Umgebung ist es möglich, metallische Nanopartikel als Sensoren für ihre Umgebung zu nutzen, indem man Verschiebungen der Resonanzfrequenz beobachtet [16].

Aufgrund ihres stark verstärkten Nahfeldes sind plasmonische Strukturen interessant für viele Anwendungen in verschiedensten Forschungsgebieten. Unter anderem hat das Nahfeld auch einen Einfluss auf die Photoemission von Elektronen [26] [27], was in Kapitel 2.2.4 diskutiert wird.

Es ist zu beachten, dass auch nicht-resonante Anregungen zu einer Nahfeldverstärkung führen können: beispielsweise an einer Spitze, an der die elektrischen Feldlinien durch den geringen Krümmungsradius gedrängt sind. Dies bezeichnet man als „Lightning Rod Effekt“ [28] [29]. Typische Größen für die Feldverstärkung im resonanten Fall sind in der Größenordnung 40-70 für Nano-Stäbchen [30], 400 für eine Nano-Dreieck-Struktur [31] sowie 20 für eine Nano-Kugel [31].

2.2 Elektronenemission

Elektronenemission bezeichnet übergeordnet alle Prozesse, bei denen Elektronen aus einem Festkörper emittiert werden. Dabei unterscheidet man, ob dem emittierten Elektron genügend Energie zugeführt wird, um die Potentialbarriere des Kristalls zu überwinden, oder ob die effektive Potentialbarriere, beispielsweise durch ein elektrisches Feld, so weit verkleinert wird, dass ein Elektron durch quantenmechanisches Tunneln den Kristall verlassen kann. Den letzteren Prozess bezeichnet man als Feldemission.

Wird dagegen die Potentialbarriere überwunden, differenziert man verschiedene Emissionsmechanismen, je nach Art des Energieübertrags auf das herausgelöste Elektron: z.B. Photoemission, thermionische Emission, thermisch-unterstützte Emission, Sekundärelektronen-Emission. Die für diese Arbeit wichtigen Emissionsprozesse werden im Folgenden kurz erläutert.

2.2.1 Photoemission

Der wohl bekannteste Emissionsprozess ist die Photoemission. Sie wurde 1887 von H. Hertz entdeckt [32] und 1905 von A. Einstein gedeutet [33]. Hierbei wird die Energie eines (oder mehrerer) Photon(en) komplett auf ein Elektron übertragen. Ist die so zugeführte Energie größer als die Austrittsarbeit des beleuchteten Materials, kann das Elektron emittiert werden. Die Energiebilanz des Prozesses wird mit der Gleichung

$$E_{kin} = nh\nu - E_B - \Phi \quad (3)$$

beschrieben. Hierbei bezeichnet E_{kin} die kinetische Energie des emittierten Elektrons, h das plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz des eingestrahlt Lichts, $E_B = E_F - E_i$ die Bindungsenergie eines Elektrons der Ausgangsenergie E_i unterhalb der Fermi-Energie E_F und $\Phi = E_V - E_F$ die Austrittsarbeit des beleuchteten Materials (E_V bezeichnet die Vakuumenergie). Werden mehrere Photonen von einem Elektron absorbiert, spricht man von Multiphotonen-Photoemission (nPPE). Die Prozessordnung n beschreibt, wie viele Photonen von einem Elektron absorbiert werden.

Für einen festen Ausgangszustand und eine feste Prozessordnung ergibt sich im Tieftemperaturlimit demnach eine lineare Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Frequenz des eingestrahlt Lichts. Wird die Intensität des eingestrahlt Lichts und somit die Photonendichte erhöht, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron mehrere Photonen

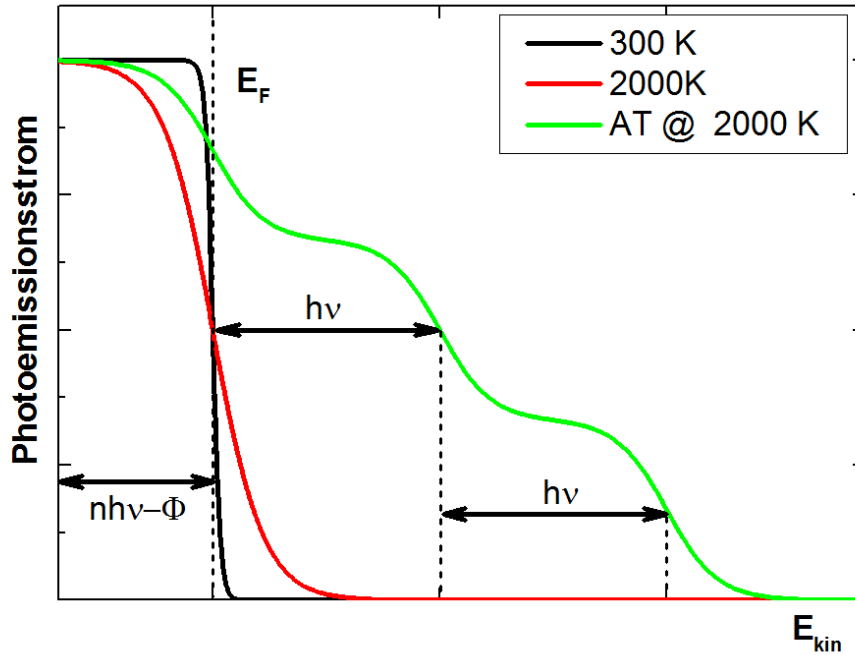


Abbildung 2: Schematische Energieverteilung nach einem nPPE-Prozess. Aufgetragen ist der Photoemissionsstrom gegen die kinetische Energie der emittierten Elektronen. In schwarz dargestellt ist ein nPPE-Prozess bei Raumtemperatur, in rot ein thermisch unterstützter nPPE-Prozess und in grün ein thermisch unterstützter Above Threshold- Prozess. Die Fermi-Energie kann am ersten Wendepunkt des Spektrums abgelesen werden. Bei Above Threshold Emission sind die Wendepunkte des Spektrums je eine Photon-Energie voneinander entfernt.

absorbiert. Multiphotonen-Photoemission höherer Ordnung wird wahrscheinlicher. Absorbiert ein Elektron mehr Photonen als es zum Überwinden der Austrittsarbeit benötigt, spricht man von Above-Threshold-Photoemission [34] [35] [36]. Hierdurch verbreitert sich das Spektrum für jede zusätzliche Prozessordnung. Trägt man den Emissionsstroms gegen die kinetische Energie der emittierten Elektronen auf, erkennt man Stufen der Breite $\Delta E = h\nu$ (siehe Abbildung 2) [36].

Für den Photoelektronenstrom I gilt :

$$I \propto p^n = E^{2n}. \quad (4)$$

Hierbei bezeichnet p die elektrische Leistungsdichte auf der Probenoberfläche gegeben durch das Amplitudenquadrat des elektrischen Feldes. Aus Gleichung (4) folgt, dass ein doppelt logarithmischer Plot des Photoemissionsstroms gegen die Leistungsdichte eine Gerade der Steigung n ergibt; somit kann aus leistungsabhängigen Messungen die Prozessordnung bestimmt werden.

Eine übliche und anschauliche Beschreibung der Photoemission ist das Drei-Stufen-Modell von Bergland und Spicer [37]. In diesem Modell wird der Emissionsprozess in drei unabhängige Stufen unterteilt: (1) Absorption der Photonen, (2) Transfer des angeregten Elektrons zur Probenoberfläche und (3) Transmission ins Vakuum. In Stufe 1 absorbiert das Elektron mit Startzustand Ψ_i und Energie E_i ein (oder mehrere) Photon(en). Nach der Absorption des ersten Photons befindet sich das Elektron in einem virtuellen oder reellen Zustand mit einer endlichen Lebensdauer, während der es potenziell ein weiteres Photon absorbieren kann, um in einen neuen Zwischenzustand angeregt zu werden. Nach der Absorption von n Photonen befindet sich das Elektron im Zustand Ψ_f mit der Energie $E_f = E_i +$

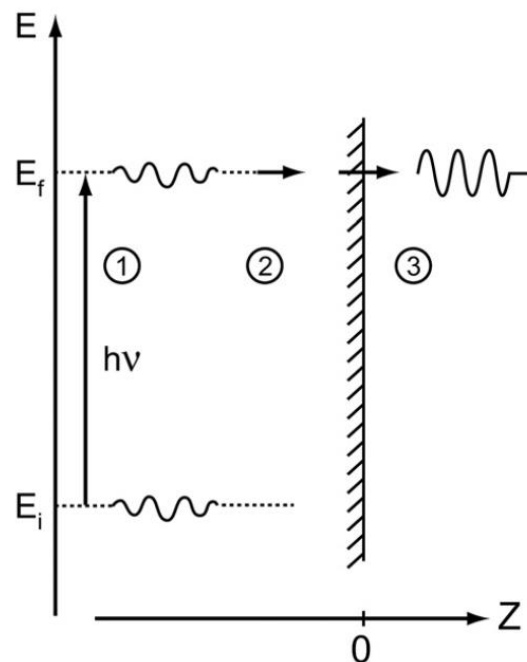


Abbildung 3: Skizze des Drei-Stufen-Modells für einen 1PPE-Prozess ohne Streuprozesse aus [65]. In Stufe 1 wird das Elektron angeregt, in Stufe 2 zur Oberfläche transportiert und in Stufe 3 emittiert.

$nh\nu$. In Stufe 2 bewegt sich das Elektron zur Materialoberfläche und kann auf diesem Weg Relaxationsprozesse wie z.B. Streuung durchlaufen. Beim Streuprozess kann das Elektron Energie verlieren und seinen Impuls ändern, wodurch die Information über seinen Ausgangszustand verloren wird. Erreicht das Elektron die Probenoberfläche mit einer Energie größer der Vakuumenergie E_V und gilt $\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e} > \Phi$, mit dem reduzierten Plank'schen Wirkungsquantum \hbar , Wellenvektorkomponente senkrecht zur Probenoberfläche k_{\perp} und Elektronenmasse m_e , ist eine Emission ins Vakuum möglich. Es ist zu beachten, dass für dieses Modell die sogenannte „sudden approximation“ genutzt wird. Dies ist die Annahme, dass die Absorption eines Photons und die Anregung des Elektrons instantan erfolgt. Hierdurch wird eine Wechselwirkung mit der durch die Anregung des Elektrons veränderten Umgebung vernachlässigt. Des Weiteren wird ausgenutzt, dass, für Photonenenergien kleiner 100 eV, der Photonenimpuls wesentlich kleiner ist als der Impuls des Grundzustandes des absorbierenden Elektrons. Somit kann der Impulsübertrag bei der Anregung vernachlässigt werden. Diese Näherung ist für diese Arbeit mit Photonenenergien von 1,45-1,65 eV eine zulässige Annahme. Eine schematische Darstellung des Drei-Stufen-Modells für den Spezialfall eines Ein-Photonen-Photoemissionsprozesses ohne Streuung ist in Abbildung 3 gegeben.

2.2.2 Thermisch unterstützte und thermionische Emission

Werden Elektronen, wie in dieser Arbeit, durch Femtosekunden-Laserpulse angeregt, durchlaufen sie verschiedene Relaxationsprozesse. In den ersten 100 fs findet primär Elektron-Elektron-Streuung statt, die gesamte Energie ist somit weiterhin im Elektronengas gespeichert [38]. Nach 1-5 ps kommt es zur Elektron-Photon-Streuung, und die Energie wird an das Kristallgitter weitergegeben [39]. Der vollständige Temperatúrausgleich im Kristall ist nach ca. 100 ps abgeschlossen. Demnach befindet sich das Elektronengas über die gesamte Dauer eines Laserpulses im thermischen Ungleichgewicht mit dem Kristallgitter und kann durch seine geringe Wärmekapazität Temperaturen im Bereich einiger tausend Grad Kelvin erreichen. Da die Dauer zwischen zwei Pulsen bei der hier verwendeten Frequenz von 80 MHz 12.5 ns beträgt, und somit Größenordnungen über der Dauer des thermischen Ausgleichs liegt, können die Pulse als unabhängig voneinander betrachtet werden. Da die Wärmekapazität der verwendeten Nanopartikel erheblich größer ist als die des Elektronengases, erfahren sie, bei den in dieser Arbeit verwendeten Laser-Leistungs-Dichten von maximal 664 MW/cm^2 , lediglich Temperaturänderungen im Bereich $< 200 \text{ K}$. Ein sukzessives Aufheizen des Elektronengases ist somit ausgeschlossen, sofern die Wärmekapazität und –Leitfähigkeit des Substrats groß genug ist, um die eingebrachte Leistung ohne wesentliche Temperatur-Erhöhung des Substrats abzuführen.

Die transiente Erhöhung der Temperatur des Elektronengases ermöglicht Emissionsprozesse, die bei niedrigeren Temperaturen nicht möglich wären; schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Man unterscheidet zwischen thermisch unterstützter und thermionischer Emission.

Die (Photo-)Emission aus einem aufgeheizten Elektronengas bezeichnet man als thermisch unterstützte (Photo-)Emission. Durch die Erhöhung der Elektronengastemperatur kommt es zu einer Verschmierung der Fermi-Kante, Elektronen aus Zuständen unterhalb der Fermi-Energie werden angeregt und besetzen Zustände oberhalb der Fermi-Energie. Da somit die Besetzungswahrscheinlichkeit für Zustände, aus denen Elektronen emittiert werden können, steigt, steigt die Emissionswahrscheinlichkeit. Es ist sogar möglich, dass energetisch bei niedrigen Temperaturen verbotene Prozesse bei höheren Temperaturen möglich werden. Beträgt die Austrittsarbeit eines Metalls beispielsweise 4 eV, sind bei einer Photonenenergie von 1,55 eV (entsprechend 800 nm) drei Photonen nötig, um ein Elektron zu emittieren. Verschmiert die Fermi-Kante durch Temperaturerhöhung soweit, dass auch eine nennenswerte Anzahl von Elektronen Zustände 0,9 eV oberhalb der Fermi-Energie besetzen, kann zusätzlich ein 2PPE-Prozess einsetzen (siehe Abbildung 4c).

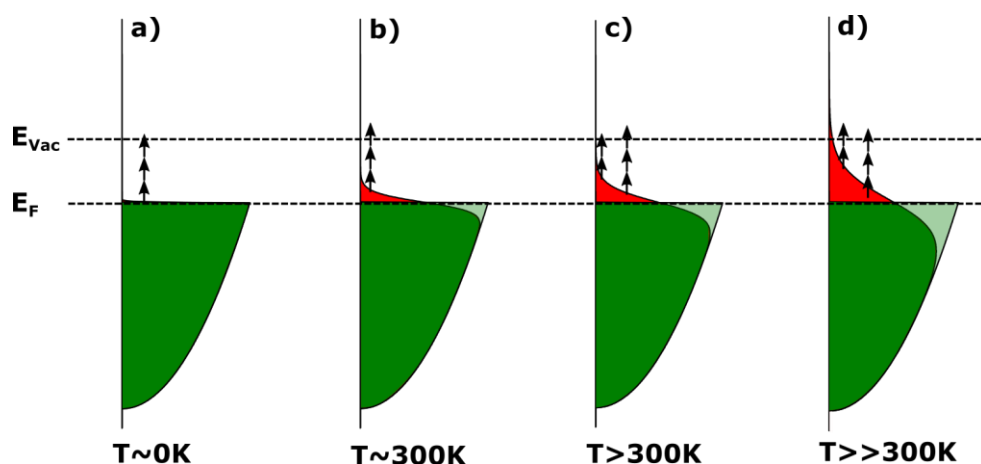


Abbildung 4: Schematische Darstellung unterschiedlicher Emissionsprozesse. Für die Austrittsarbeit gilt $2h\nu < \Phi < 3h\nu$. Bei niedrigen Temperaturen ist somit lediglich ein 3PPE-Prozess möglich (a). Nach leichtem Aufheizen des Elektronengases (b) erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess, da mehr Grundzustände im Abstand $3h\nu$ vom Vakuumlevel besetzt sind. 2PPE ist bei niedriger Temperatur sehr unwahrscheinlich, wird jedoch bei starkem Aufheizen des Elektronengases immer wahrscheinlicher(c). Wird das Elektronengas noch weiter aufgeheizt, können Elektronen ohne weitere Absorption eines Photons emittiert werden, da ihre thermische Energie das Vakuumlevel überschreitet. Diesen Prozess nennt man thermionische Emission (d) (abgewandelt entnommen aus [64]).

Steigt die Temperatur des Elektronengases soweit, dass Emission ohne weitere Energiezufuhr (ohne Absorption eines weiteren Photons) erfolgt, bezeichnet man dies als thermionische Emission (Abbildung 4d). Obwohl die Breite der Verschmierung der Fermi-Kante mit ca. $4k_B T$ abgeschätzt werden kann, was selbst bei 3000 K nur 1 eV entspricht, reicht der Schwanz der Verteilung zu höheren Energien. Aufschlussreich ist ein Vergleich der Fermi-Dirac-Verteilung (d.h. der Besetzungswahrscheinlichkeit für Elektronen abhängig von ihrer Energie) bei Raumtemperatur (300 K) mit einer viel höheren Temperatur (z.B. 3000 K): Es ergeben sich für Energien 5 eV größer als die Fermi-Energie ($E - E_F = 5 \text{ eV}$) Werte von $f_{(5\text{eV}),300\text{K}} = (e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1)^{-1} = 1 \cdot 10^{-84}$ bzw. $f_{(5\text{eV}),3000\text{K}} = 4 \cdot 10^{-9}$. Bei einem Metall, typischerweise mit einer Austrittsarbeit im Bereich von 4-5 eV, ergibt sich somit eine endliche Wahrscheinlichkeit, thermisch angeregte Elektronen mit Energien oberhalb der Austrittsarbeit zu finden. Elektronen mit einer Energie oberhalb der Austrittsarbeit können dann emittiert werden. Während die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang bei 300 K noch vernachlässigbar ist, wird sie schon bei Werten einiger tausend Kelvin relevant und steigt exponentiell mit der Temperatur. Die thermionische Emissionsstromdichte j ist durch die Richardson-Dushman-Gleichung gegeben:

$$j = AT^2 e^{-\frac{\Phi}{k_B T}} \quad (5)$$

mit der Richardson Konstante A , Temperatur T , Austrittsarbeit des Materials Φ und der Boltzmann-Konstante k_B .

Die Unterscheidung zwischen reiner Photoemission, thermionischer Emission und thermisch unterstützter Emission ist nicht immer einfach oder eindeutig.

Ein erster Hinweis zur Identifizierung des Emissionsprozesses kann aus dem Energiespektrum der emittierten Elektronen gewonnen werden: Während nPPE-Prozesse im Energiespektrum der emittierten Elektronen eine scharfe Fermi-Kante zeigen, verschmiert die Kante bei thermisch unterstützter bzw. thermionischer Emission mit zunehmender Temperatur immer mehr und geht in einen exponentiellen Abfall über. Aus diesem exponentiellen Abfall kann mithilfe der Steigung die effektive Elektronengastemperatur berechnet werden.

Schlussendlich wird in den meisten Fällen, bei denen ein heißes Elektronengas vorliegt (sei es durch hohe Temperaturen des Kristalls oder durch (transientes) Aufheizen des Elektronengases durch gepulste Lichtquellen), eine Mischung der Emissionsprozesse auftreten.

2.2.3 Optische Feldemission

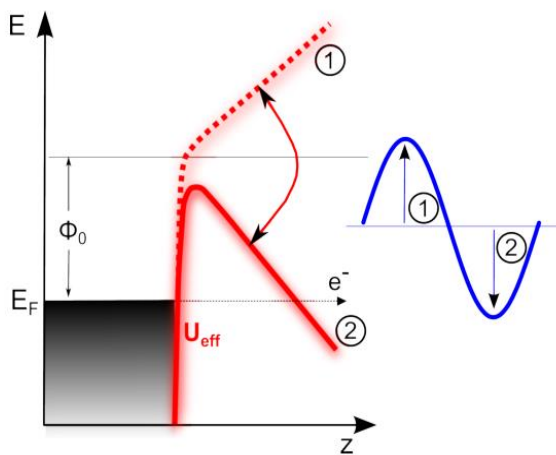


Abbildung 5: Potentialverlauf bei optischer Feldemission. Das einfallende Licht vergrößert (1) bzw. verringert (2) die Potentialbarriere periodisch. Hierdurch kann in Halbzyklus (2) Feldemission stattfinden, die ohne angelegtes Feld sowie in Halbzyklus (1) nicht möglich ist. Entnommen aus [22].

Während ein Elektron im Metall im Tieftemperaturlimit ohne äußeres Feld an der Grenzfläche zum Vakuum eine unendlich breite Potentialbarriere überwinden muss, um den Festkörper zu verlassen, wird die Breite dieser Barriere durch ein angelegtes äußeres elektrisches Feld endlich. Mit entsprechend hohen Feldstärken ist eine Verformung des Potentials möglich, welche eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons aus dem Festkörper ermöglicht. Diesen Prozess bezeichnet man als Feldemission.

Das äußere Feld kann auch das zeitlich variierende Feld eines Lasers sein, welches die

Potentialbarriere dann periodisch erhöht und verringert (siehe Abbildung 5). Hier spricht man von optischer Feldemission. Da der quantenmechanische Tunnelprozess nur bei entsprechend abgesenkter Potentialbarriere möglich ist, steigt die Tunnelwahrscheinlichkeit für höhere Laserleistungen und die damit verbundenen stärkeren äußeren Felder. Des Weiteren kann eine

Verstärkung des Tunnelstroms durch ein Verringern der Frequenz erreicht werden, da somit die Zeit, in der die Potentialbarriere abgesenkt wird (Halbperiode (2) in Abbildung 5), verlängert wird und das tunnelnde Elektron somit mehr Zeit zur Verfügung hat die Barriere zu durchlaufen. Die Unterscheidung des Feldemissions-Regimes von nPPE Emission erfolgt durch den Keldysh-Parameter [40]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{\Phi}{U_{Pond}}} = \omega \frac{\sqrt{2 m_e \Phi}}{eE} \quad (6)$$

Hierbei wird die Austrittsarbeit Φ im Verhältnis zum sogenannten ponderomotorischen Potenzial $U_{Pond} = \frac{e^2 E^2}{2m_e \omega^2}$ gesetzt. Das ponderomotorische Potenzial beschreibt den Energiegewinn eines freien Elektrons im räumlich inhomogenen, elektromagnetischen Wechselfeld mit der Frequenz ω . In Gleichung (6) bezeichnet m_e die Elektronenmasse, e die Elektronenladung sowie E das elektrische Feld an der Probenoberfläche. Ist die Austrittsarbeit viel kleiner als das ponderomotorische Potenzial und somit $\gamma \ll 1$, überwiegt die Feldemission. Für den Fall $\gamma \gg 1$ dominieren nPPE-Prozesse. Die Leistungsabhängigkeit des Feld-Emissionsstroms folgt der Fowler-Nordheim-Gleichung für Feldemission [41] $I = cE^2 e^{-\frac{a}{E}}$ und ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Feldemission ist ein Oberflächeneffekt und reagiert entsprechend extrem sensitiv auf Verschmutzungen der Oberfläche, Adsorbate und Kratzer im Kristall. Da der Keldysh-Parameter mit dem Kehrwert der elektrischen Feldstärke an der Probenoberfläche skaliert, kann Feldemission auch durch die Form der Probe hervorgerufen werden. Im Fall von Nanopartikeln beispielsweise führt ein kleiner Krümmungsradius zu einer Feldverstärkung und somit zu einem kleineren Keldysh-Parameter. Der gleiche Effekt kann auch durch eine plasmonische Anregung erzeugt werden, die eine starke Verstärkung des Nahfeldes hervorruft.

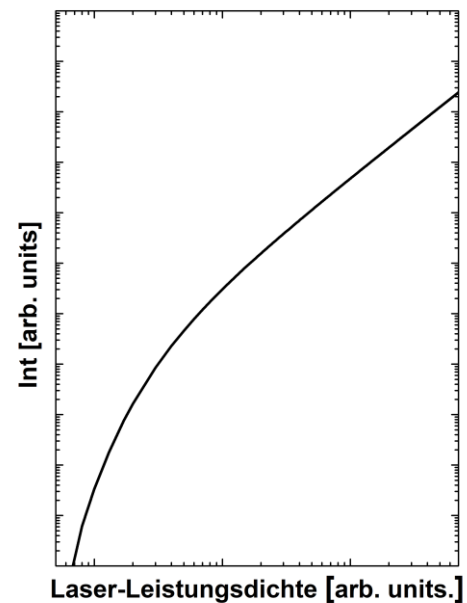


Abbildung 6: Leistungsabhängigkeit des Feld-Emissionsstroms. Doppelt logarithmischer Plot der Abhängigkeit des Feld-Emissionsstroms von der Laser-Leistungsdichte. Die Steigung flacht zunehmend ab und nähert sich für hohe Leistungsdichten dem Wert 2 an.

2.2.4 Einfluss des Plasmonzerfalls auf die Photoemission

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, kann in Nanopartikeln eine kohärente Schwingung des Elektronengases angeregt werden, die als Plasmon bezeichnet wird. Ein Plasmon hat eine endliche Lebensdauer in der Größenordnung einiger Femtosekunden, nach der es durch verschiedene Dephasierungsprozesse zerfällt. Man unterscheidet zwischen radiativem Zerfall, unter Emission eines Photons, sowie nicht-radiativem Zerfall, ohne Photonenemission. Während die radiativen Zerfälle im Fernfeld durch ein Lichtmikroskop untersucht werden können, sind die nicht radiativ zerfallenden Plasmonmoden reine Nahfeldmoden. Das Plasmon gibt seine Energie durch Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon-Streuung oder Streuung an Störstellen bzw. der Probenoberfläche ab.

Da diese Moden nicht im Fernfeld beobachtet werden können, werden sie als „Dunkelmoden“ bezeichnet [42]. Dunkelmoden haben durch den fehlenden radiativen Zerfallskanal üblicherweise eine längere Lebensdauer als radiativ zerfallende Moden. Gibt das zerfallende Plasmon genug Energie an ein einzelnes Elektron ab, um die Austrittsarbeit zu überwinden, kann es emittiert und mithilfe eines Elektronenmikroskops detektiert werden [20] [43]. Reicht die an das Elektron abgegebene Energie nicht aus, um das Elektron zu emittieren, muss man das elektrische Nahfeld untersuchen, um das Plasmon zu detektieren.

Da die Photoemission stark von der Energiedichte des elektrischen Feldes an der Probenoberfläche abhängt (siehe Gleichung (4)) und eine plasmonische Anregung dieses Nahfeld verstärkt (siehe Gleichung(1)), kann man somit durch PEEM das Nahfeld einer Nanostruktur untersuchen (siehe Kapitel 3.2).

Die Art des Zerfalls ist stark von Größe und Form des angeregten Nanopartikels abhängig. Bei sphärischen Nanopartikeln beispielsweise überwiegt ab einem Durchmesser von 50 nm der radiative Zerfall mit über 98% [43]. Ist der Durchmesser hingegen kleiner als 10 nm, überwiegt aufgrund des größeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses der nicht radiative Zerfall durch Streuung an der Oberfläche [44].

III Experimenteller Aufbau

Im folgenden Kapitel wird der Aufbau des Messsystems beschrieben. Zunächst werden die Parameter des verwendeten Titan:Saphir-Femtosekundenlasers und die verwendeten Polarisations-Manipulationen aufgeführt. Dann folgt eine Beschreibung des Photoemissions-Elektronenmikroskops mit Energie- und Impulsauflösung sowie einer mit dem Programmpaket SIMION durchgeführten Simulation des elektronenoptischen Strahlengangs. Mit Hilfe der Simulation können Messeinstellungen überprüft bzw. neu gefunden werden. Die Funktionsweise des PEEMs wird anhand zweier repräsentativer Strahlengänge aus der Simulation erläutert.

3.1 Titan:Saphir-Femtosekundenlaser

Der verwendete Laser ist ein gepulster Mai Tai Titan:Saphir-Femtosekundenlaser der Firma Spectra-Physics mit einer Fundamentalen von 800 nm. Die Wellenlänge kann von 750 nm bis 850 nm, entsprechend einer Photonenenergie von 1,65 eV bis 1,45 eV, durchgestimmt werden. Der Laser pulst mit einer Frequenz von 80 MHz, die Pulsbreite beträgt 100 fs. Die maximale Ausgangsleistung von 1 W entspricht einer Pulsenergie von 12,5 nJ/Puls. Die in der Arbeit angegebenen Laser-Leistungsdichten bezeichnen die Leistungsdichte während eines Pulses, nicht etwa das Mittel über mehrere Pulse. Die Umrechnung von Laser-Leistungsdichte in Energieflussdichte erfolgt demnach durch Multiplikation mit der Pulsdauer.

Der Laserstrahl wird über acht Spiegel in die UHV-Kammer geleitet. Um eventuelle Polarisationsänderungen durch die Spiegel zu eliminieren, befindet sich nach dem letzten Spiegel ein Polarisator im Strahlengang, welcher nur die horizontal polarisierte Komponente des Laserlichts passieren lässt. Danach folgt ein digital steuerbares Lambda/2-Plättchen, mit dem man die Polarisation in die gewünschte Richtung drehen kann. Es gilt

$$\alpha_{pol} = 2 \alpha_{\frac{\lambda}{2}}. \quad (7)$$

Hierbei bezeichnet α_{pol} und $\alpha_{\frac{\lambda}{2}}$ den Winkel zwischen Polarisation des Laserstrahls bzw. des Lambda/2-Plättchens zur Horizontalen. Die Laserleistung kann durch einen Neutraldichtefilter eingestellt und mit einem Newport Power Meter 1936-R gemessen werden. In der UHV Kammer trifft der Laserstrahl senkrecht von hinten auf die transparente Probe. Das

Substrat besteht aus einem Glas (1 mm Dicke) beschichtet mit ITO (Indium Tin Oxide) mit einem Oberflächenwiderstand $\leq 50 \text{ Ohm/sq.}^2$ (CEC050S, PGO), auf welches die zu untersuchenden Strukturen aufgebracht werden können. Durch eine optische Linse mit 3 mm Brennweite hinter der Probe kann der Laserspot auf bis zu $25 \mu\text{m}^2$ fokussiert werden, um höhere Leistungsdichten zu erreichen. In dieser Arbeit wird der Laser nicht stärker fokussiert als auf eine Spotfläche von ca. $5500 \mu\text{m}^2$. Da die mit dem PEEM abgebildete Fläche [Region of Interest (ROI)] in der Größenordnung von $50 \mu\text{m}^2$ ist, kann durch zentrale Justierung des Laserspots auf die zu messende Stelle eine homogene Beleuchtung der ROI erreicht werden. Effekte des Strahlprofils in der Messung sind somit vernachlässigbar. Dies wurde durch kleine Variationen des Laserstrahls und Vergleich potentieller Änderungen des detektierten Signals überprüft und verifiziert. Der Laser liefert Trigger-Signale von 40 bzw. 80 MHz, die über BNC Kabel an die Elektronik des Detektors übertragen werden (siehe Kapitel 3.2).

² Der Flächenwiderstand einer elektrisch leitfähigen dünnen Schicht wird in Ohm/sq. angegeben. Ein Ohm/square bedeutet, dass ein Quadrat (beliebiger Kantenlänge) der dünnen Schicht, sofern der Strom lediglich parallel zur Schicht fließt, einen Widerstand von 1 Ohm besitzt.

3.2 Energieaufgelöstes Flugzeit-Impulsmikroskop

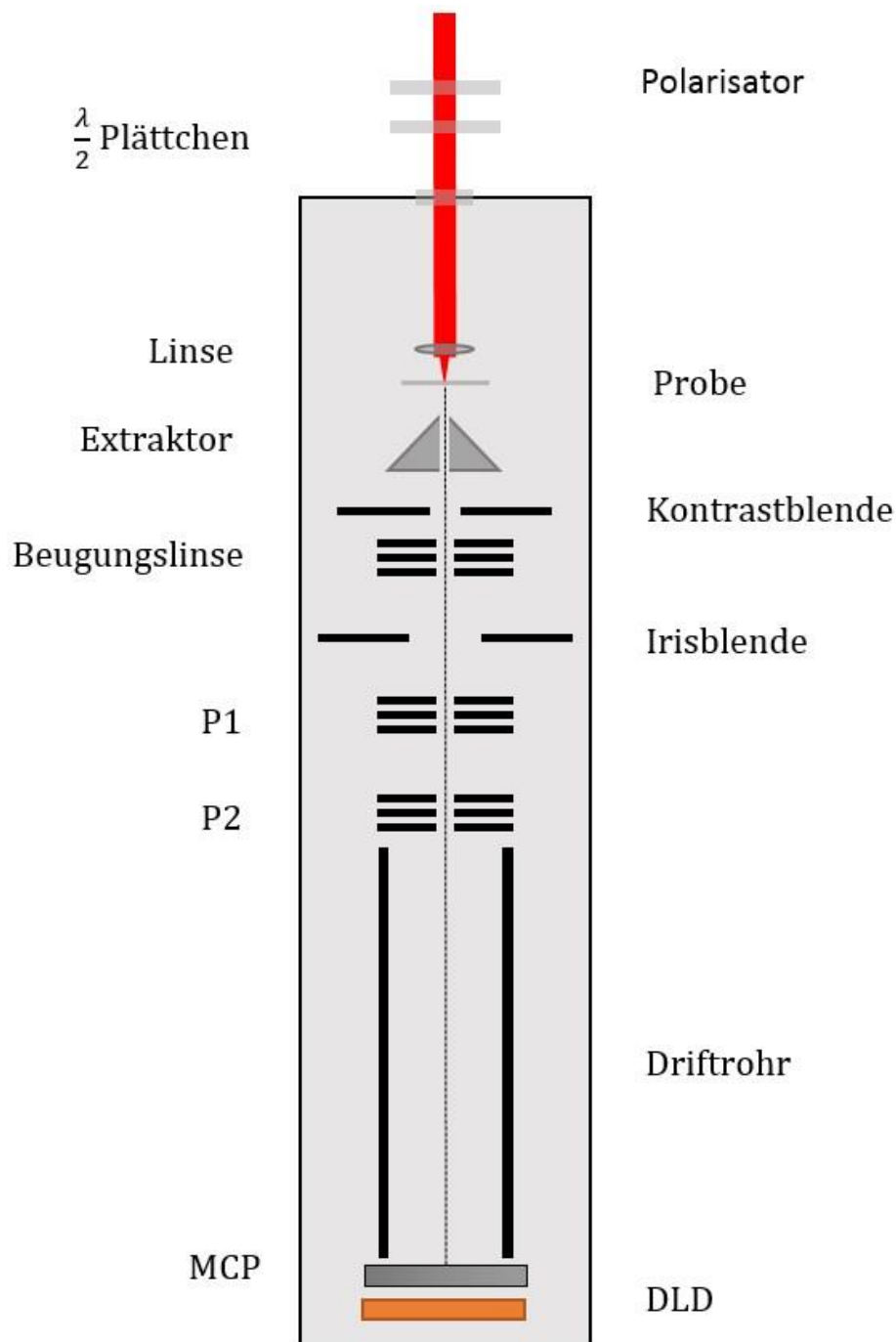


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des energieaufgelösten Flugzeit-Impulsmikroskops. Der Laserstrahl durchläuft einen Polarisator und ein $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen, bevor er in die Vakuum-Kammer (grau) eingestrahlt wird. Er trifft senkrecht von hinten auf die Probe. Die auf der Vorderseite emittierten Elektronen werden vom Extraktor beschleunigt und durch die elektrostatischen Linsen (Beugungslinse, P1, P2) auf das MCP geleitet, dort vervielfacht und von dem DLD detektiert. Die Kontrastblende befindet sich in der hinteren Brennebene des Extraktors, die Irisblende am Ort eines reellen Zwischenbilds. Das Driftrohr zwischen P2 und Detektor dient zur energetischen Trennung der emittierten Elektronen (entsprechend ihrer Laufzeit). Die Säulen-Elemente mit einer festangelegten Spannung zwischen den Linsenelementen bis zum Driftrohr sind nicht eingezeichnet.

Um die impuls- und energieaufgelösten Messungen in dieser Arbeit durchzuführen, wird ein Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) der Firma Focus verwendet. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt. Das PEEM befindet sich in einer UHV-Kammer aus μ -Metall, um magnetische Störfelder zu minimieren. Die Driftstrecke besteht aus Edelstahl und ist mit μ -Metall ausgekleidet. Der Basisdruck in der Kammer beträgt $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Extraktorspannung beträgt maximal 14 kV. Die Strahlengänge wurden mit dem Programmpaket SIMION simuliert und in Abbildung 8 bis Abbildung 12 dargestellt.

Die Simulation wird für neun Elektronen mit Startenergie 1,5 eV durchgeführt. Änderungen des Strahlengangs durch Variationen der Startenergie zwischen 0,1 und 3 eV sind vernachlässigbar. Von den neun simulierten Elektronen haben jeweils drei den gleichen Startpunkt ($Y = 0; \pm 40 \mu\text{m}$) und auf jedem Startpunkt starten drei Elektronen mit den Winkeln $0; \pm 90$ Grad relativ zur Probenormalen. Hiermit ist es möglich, sowohl reelle als auch reziproke Zwischenbilder zu identifizieren. In einem reziproken Zwischenbild sind die Elektronen nicht nach Startpunkt sondern nach der Komponente des Startimpulses parallel zur

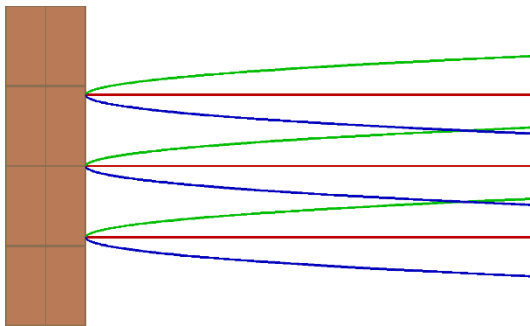


Abbildung 8: Elektronenemission in der SIMION-Simulation. Um den Strahlengang zu visualisieren, werden neun Elektronen mit einer kinetischen Startenergie von 1,5 eV simuliert. Die Farben entsprechen Emissionswinkeln von -90° , 0° und 90° Grad relativ zur Probenormalen für grün, rot und blau. Die Winkel erscheinen flacher, da die Elektronen durch das elektrische Feld zwischen Probe und Extraktor (12 kV/1,6 mm) sehr schnell stark abgelenkt werden. Die drei Emissionszentren befinden sich auf der optischen Achse bzw. $40 \mu\text{m}$ darüber und darunter.

niedrigerer Intensität. Zur Abbildung des Impulsraums wird die größte Blende genutzt, um alle $k_{||}$ Werte zu detektieren. Bildfehler können durch eine Oktupollinse (Stigmator) sowie einen Deflektor korrigiert werden.

Probenoberfläche sortiert ($k_{||}$). In der Simulation ist ein reelles Zwischenbild somit durch einen gemeinsamen Schnittpunkt der 3 Trajektorien grün/rot/blau gekennzeichnet, im reziproken Bild treffen sich alle gleichfarbigen Trajektorien. Da alle Elektronen die gleiche kinetische Energie besitzen, entsprechen hier gleiche Startwinkel gleichen $k_{||}$ Werten.

In der hinteren Fokalebene des Extraktors befindet sich ein impulsaufgelöstes Zwischenbild (siehe Abbildung 9), aus dem mit Hilfe einer Kontrastblende bestimmte Bereiche, und somit bestimmte Werte für $k_{||}$, ausgewählt werden können. Bei Abbildung des Realraums erlauben kleine Kontrastblenden höhere Ortsauflösung bei

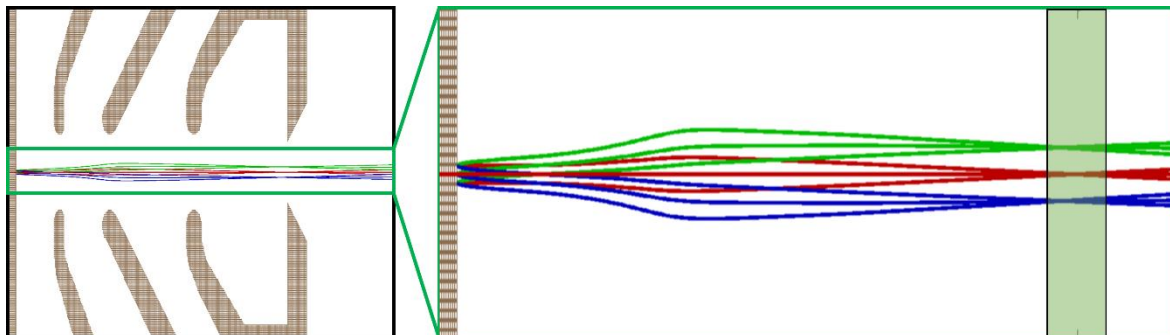


Abbildung 9: Strahlengang im Extraktor. Im linken Bild sind der Aufbau des Extraktors sowie der Strahlengang, im rechten Bild ist der markierte Bereich vergrößert und in y-Richtung gestreckt dargestellt. Die hintere Fokalebene ist durch einen transparenten grünen Bereich gekennzeichnet. Die Aufspaltung nach k_H in der hinteren Fokalebene ist klar erkennbar, Elektronen eines Startwinkels (einer Farbe) treffen sich in einem Punkt.

Mithilfe der drei elektrostatischen Linsen nach dem Extraktor können sowohl der Ortsraum als auch der Impulsraum auf den Detektor abgebildet werden. Hierfür muss in den entsprechenden Modi lediglich eine einzelne Spannung geändert werden (P1). Eine Irisblende vor P1 kann benutzt werden um eine ROI aus dem realen Zwischenbild auszuwählen. Das Umschalten in den Impulsmodus ändert diese ROI nicht, da ausschließlich Spannungen hinter der Irisblende und somit auch der Strahlengang nur hinter der Irisblende verändert wird. Hierdurch können Bereiche einer Größe von $5 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ausgewählt und Orts- bzw. Impulsraum für denselben Probenbereich untersucht werden. Kleinere Bereiche sind nicht möglich, da bei kleineren Irisöffnungen Streueffekte an den Kanten der Irisblende auftreten. Die längliche Form der ROI ist auf die Bauweise der Blende zurückzuführen; da die Blende aus ineinandergreifenden Blättern besteht, die nicht perfekt konzentrisch angebracht sind, ergibt sich eine längliche ROI statt einer runden. Vor der Driftstrecke zwischen P2 und DLD mit einer Länge von ca. 50 cm können die Elektronen auf niedrigere Energien abgebremst werden. Hierdurch wird der Flugzeitunterschied der Elektronen verschiedener Emissionsenergien vergrößert und kann mit Hilfe des Delayline-Detektors der Firma Surface Concept ausgelesen werden.

Um die Energieskala zu kalibrieren, wird ein Intensitäts-Zeit-Spektrum bei zwei leicht unterschiedlichen Probenspannungen, etwa 1 V Unterschied, gemessen. Die Spektren unterscheiden sich nur unwesentlich, sind aber auf der Zeitachse verschoben, weil eine höhere Probenspannung höhere Startenergie bedeutet. Da man den Spannungsunterschied kennt, kann so der Zusammenhang von kinetischer Energie und Flugzeit kalibriert werden. Wenn man näherungsweise annimmt, dass nur die Flugzeit der Elektronen innerhalb der Driftstrecke mit konstanter kinetischer Energie zählt, kann man folgenden einfachen Zusammenhang herleiten:

$$E_{kin,ToF} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e \frac{l^2}{t_{ToF}^2} = e(U_{Probe} - U_{ToF}) + nh\nu - \Phi_{ToF} \quad (8)$$

Hierbei bezeichnen m_e/v die Masse/Geschwindigkeit der Elektronen, l die Länge und Φ_{ToF} die Austrittsarbeit des Driftrohrs, t_{ToF} die Flugzeit der Elektronen im Driftrrohr, U_{ToF} bzw. U_{Sample} das Potenzial des Driftrohrs bzw. der Probe. Die Photonenenergie $h\nu$ wird mit dem Faktor n multipliziert, entsprechend der Prozessordnung des Emissionsprozesses. Die Ableitung der Energie nach der Zeit ergibt:

$$\frac{\Delta E_{kin}}{\Delta t} = -\frac{m_e l^2}{t_{ToF}^3} = -\frac{2}{l} \sqrt{\left(\frac{2 (E_{kin,ToF})^3}{m_e} \right)} \quad (9)$$

Für kleine Änderungen der Probenspannung $U_{Probe} \ll U_{ToF}$ kann $\frac{\Delta E_{kin}}{\Delta t}$ als konstant angenommen werden. Es gilt somit in erster Näherung $e\Delta U_{Probe} = \Delta E_{kin} = c\Delta t$. Hierdurch ergibt sich eine relative Energieskala, die einen linearen Zusammenhang der Startenergie der Elektronen mit der Differenz der Ankunftszeiten darstellt. Dieser lineare Zusammenhang ist beispielhaft in Abbildung 10 dargestellt. Der Nullpunkt der Zeitskala ist noch nicht definiert

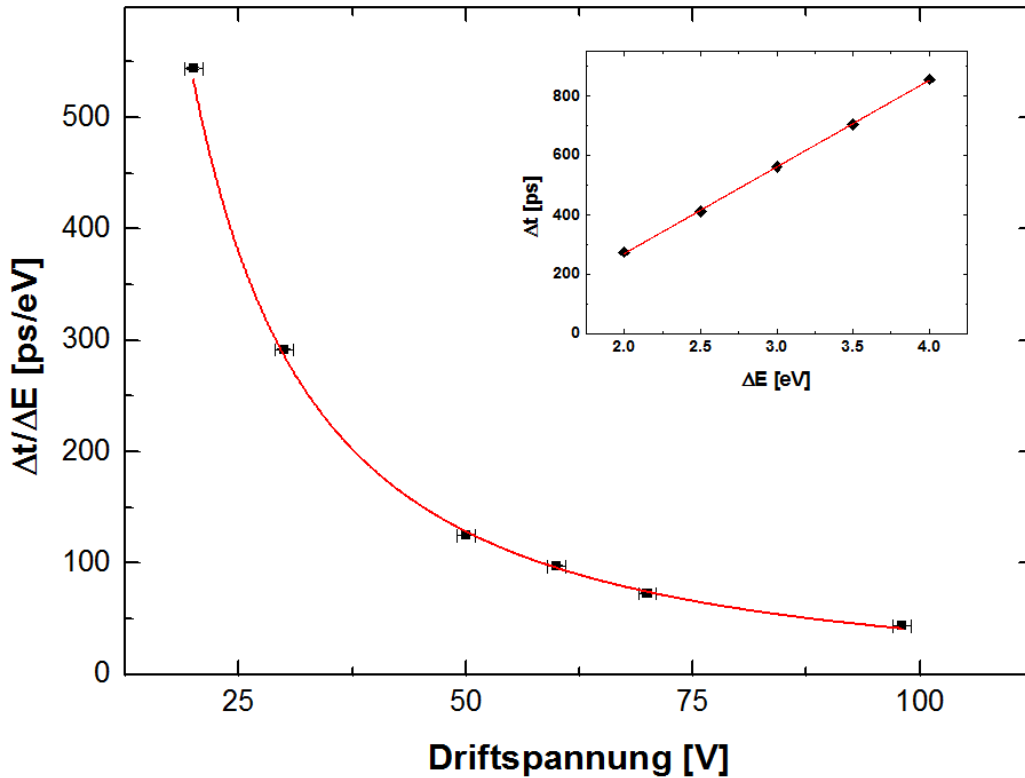


Abbildung 10: Energiekalibrierung für verschiedene Driftspannungen. Im Inset ist beispielhaft die Kalibrierung für die Driftspannung 30 V gezeigt, die Steigung der Fitgeraden ergibt den $\Delta t/\Delta E$ -Wert für den Kalibrationspunkt bei 30 V. Die rote Kurve ist kein Fit sondern dient lediglich der optischen Führung.

und muss für jede elektronenoptische Einstellung neu bestimmt werden, z.B. durch Identifikation der Fermi-Kante oder des absoluten energetischen Nullpunkt (falls Elektronen mit $E_{\text{kin}} = 0$ eV emittiert werden). Die Energiekalibrierung wurde für mehrere Driftspannungen durchgeführt und ist in Abbildung 10 dargestellt.

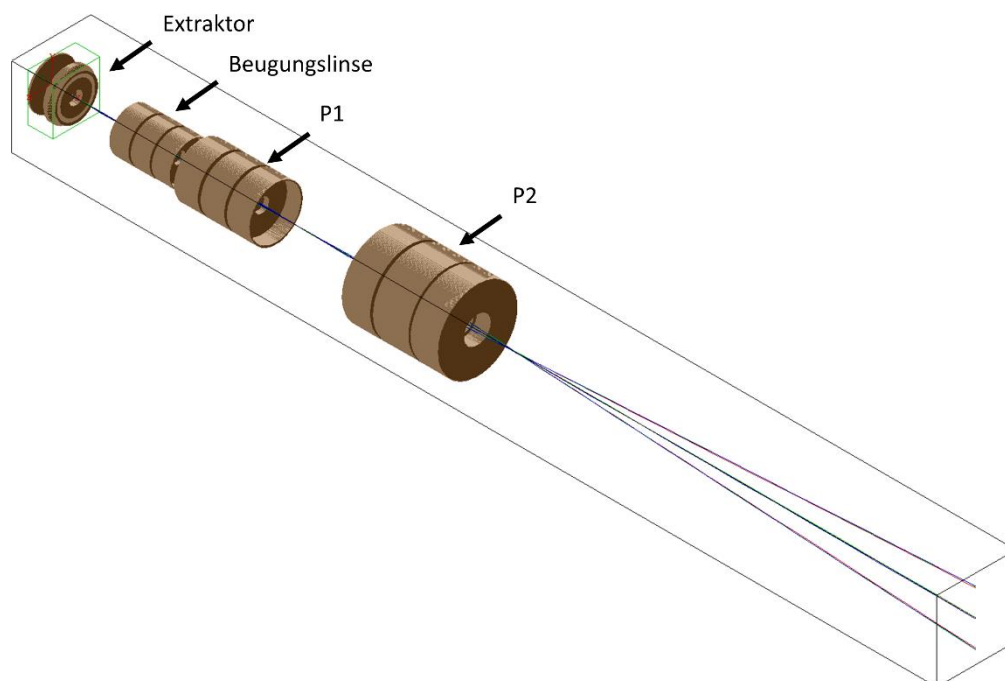


Abbildung 11: Dreidimensionale Darstellung des PEEMs in SIMION. Säule, Driftstrecke, Blenden und Detektor sind hier nicht dargestellt. Die Driftstrecke beginnt direkt in Anschluss an P2 und endet am Detektor.

Die Energieauflösung der Messung ist abhängig von der Driftspannung sowie der Zeitauflösung des DLD. Da eine niedrigere Driftspannung das Signal innerhalb der Driftstrecke verbreitert, ist die minimal nutzbare Driftspannung durch die Breite und den Abstand zweier aufeinanderfolgender Signale gegeben. Wird die Driftspannung zu klein gewählt, überschneiden sich die Signale aufeinanderfolgender Pulse und die Messung ist somit unbrauchbar. In den Messungen in Kapitel IV und V konnten Spannungen bis minimal 50 V verwendet werden. Der von uns genutzte DLD hat eine Zeitauflösung < 240 ps. Die Energieauflösung berechnet sich zu:

$$\Delta E = \frac{2}{e} \sqrt{\frac{2\Delta t (eU)^3}{m}}. \quad (10)$$

Bei den benutzten Driftspannungen (50 V bzw. 70 V) ergibt sich somit eine Energieauflösung von < 200 meV bzw. < 333 meV. Es ist zu berücksichtigen, dass die Zeitauflösung von 240 ps eine Abschätzung nach oben ist. Die tatsächliche Energieauflösung kann somit auch erheblich kleinere Werte annehmen.

Bevor die Elektronen am DLD ankommen, treffen sie auf eine Mikrokanalplatte, welche als Elektronenvervielfacher wirkt. Das so verstärkte Signal wird vom DLD detektiert, hierbei werden Ort und Flugzeit³ parallel registriert. Da die Flugzeit direkt mit der Startenergie korreliert, resultiert ein 3D-Datensatz (x, y, E) bzw. (k_x, k_y, E) , abhängig vom eingestellten Bildmodus im PEEM, der in einem Stapel mehrerer *.tif Dateien gespeichert wird. Jede Datei entspricht einem Energieintervall, welches sich aus der nativen Breite der Kanäle des DLD, sowie dem gewählten Binning und der Energiekalibration ergibt. Jeder Kanal des MCP hat eine Totzeit von ca. 1 ms [45]. Wird der Kanal innerhalb dieser Zeit erneut getroffen, findet keine oder eine schwächere Verstärkung statt. Ist die Verstärkung zu schwach um die Detektionsschwelle der Delayline zu erreichen wird das zweite Elektron nicht detektiert. Das ausgegebene Signal⁴ ist dann nicht mehr proportional zur eintreffenden Intensität sondern kleiner. Diese Überlastung ist zu vermeiden und kann nicht nachträglich korrigiert werden. Sie tritt vor allem bei kleinen, aber emissionsstarken abzubildenden Strukturen auf, da sich die Intensität dann auf nur wenige MCP-Kanäle verteilt. Als Test kann ein leicht defokussiertes Bild aufgenommen werden; hierdurch werden die Elektronen auf mehrere Kanäle verteilt und somit die Überlastung umgangen oder zumindest reduziert. Entspricht die gemessene Intensität des defokussierten Bildes der des scharfen Bildes, befindet sich die MCP noch im linearen Bereich. Dieser Test wurde für alle Messungen durchgeführt. Befindet sich die MCP nicht mehr im linearen Bereich, muss die Leistung der anregenden Lichtquelle entsprechend reduziert werden.

Die Elektronentrajektorien für unterschiedliche elektronenoptische Einstellungen wurden mit SIMION simuliert. Die Simulation ist in der Lage, alle getesteten Einstellungen für Extraktorspannungen von 1200 V bis 12 000 V, jede beliebige Kombination von Anregungen der drei Linsen sowie verschiedene Driftspannungen mit Abweichungen <5% zu reproduzieren. Drei Beispiele der in den Messungen verwendeten Einstellungen im Vergleich zur Simulation sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der primär verwendete Modus ist „Imp3“, die Trajektorien dieses Modus sind in Abbildung 12 dargestellt.

In der Simulation ist ersichtlich, dass sich beim Umschalten von Realraummessung zu Impulsraummessung der Strahlengang vor P1, und somit vor der Irisblende, nicht ändert (Abbildung 12). Hierdurch ist gesichert, dass die im Realraummodus durch die Irisblende ausgewählte ROI auch im Impulsmodus erhalten bleibt. Es können also einzelne Bereiche, z.B. einzelne Nanopartikel, selektiert werden und in Orts- und Impulsraum nacheinander vermessen

³ Genau genommen Zeitpunkt des Eintreffens relativ zum Triggersignal.

⁴ Die Summe aller detektierten Elektronen.

werden. Die roten Punkte in Abbildung 12 sind Zeitmarken mit einem Abstand von 5 ns. Hierdurch wird diejenige Strecke markiert, die die Elektronen in 5 ns zurücklegen, um so den Effekt der Driftstrecke zu visualisieren. Es ist ersichtlich, dass Elektronen gleicher Startenergie (in dieser Simulation also alle) nahezu unabhängig von ihrer Trajektorie zum gleichen Zeitpunkt am Detektor eintreffen. Dies bestätigt die Unabhängigkeit der Messung von Startenergie/Flugzeit von der Messung der k_{\parallel} Komponenten im Impulsraumbild bzw. der Ortskomponenten im Realraumbild.

Modus	Imp3	Imp3	Imp2	Imp2	Re1	Re1
	Simion	PEEM	Simion	PEEM	Simion	PEEM
Extraktor	12000	12000	12000	12000	1200	1200
Fokus	1480	1474	1380	1380	250	260
Säule	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Beugungslinse	600	600	600	600	1200	1200
P1	400/577	400/600	400/577	400/600	1200	1200
P2	300	300	300	300	1200	1200
Driftrohr	70	70	1200	1200	1200	1200

Tabelle 1: Spannungseinstellungen des PEEM. Vergleich der Spannungen der SIMION-Simulation sowie der angelegten Spannungen im Experiment. Modus „Imp3“ ist der primär verwendete Modus für die hier dargestellten Messungen, das Umschalten zwischen Realraum- und Impulsraum-Darstellung erfolgt durch P1. „Imp2“ verzichtet auf die Energieauflösung. „Re1“ ist ein Übersichtsmodus, der nur im Realraum genutzt werden kann. Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment liegen unter 5%.

Die Datenaufnahme erfolgt über die von Surface Concept erstellte DLD GUI. Hier können Belichtungszeit, Binning und Akkumulationszyklen festgelegt werden. Um Inhomogenitäten des Detektors aus der Messung zu entfernen, wird durch starkes Defokussieren ein gleichmäßig belichtetes Bild erstellt, welches als Weißbild (engl. Flatfield) dient. Zur Korrektur werden die Rohdaten durch das Weißbild geteilt und mit dem Mittelwert des Weißbilds multipliziert. Eine Dunkelbildmessung wurde (durch Ausschalten der Beleuchtung) mehrfach durchgeführt, die Dunkelzählrate des Detektors kann jedoch vernachlässigt werden.

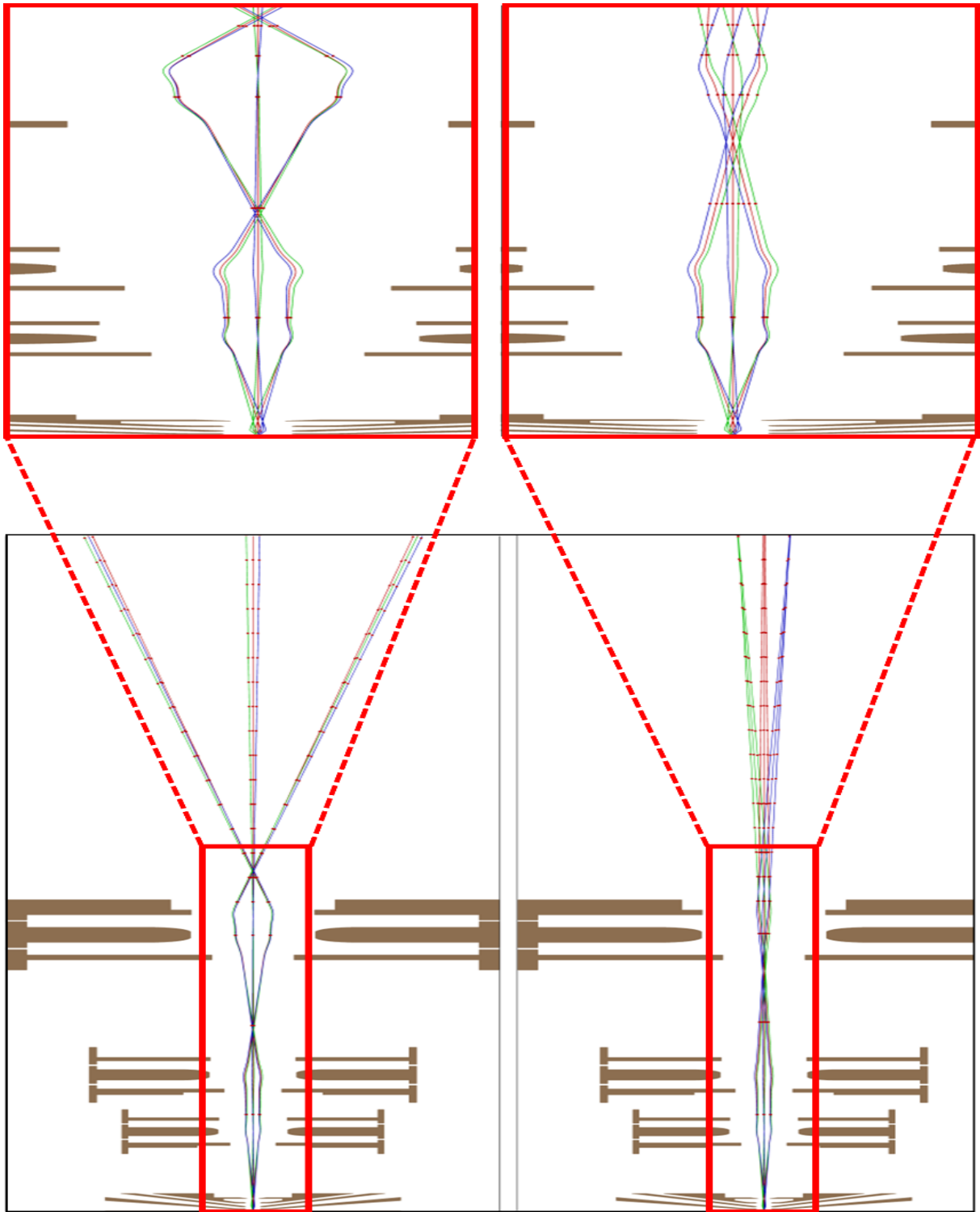


Abbildung 12: Simulation des Strahlengangs im PEEM. Die Simulation zeigt den Strahlengang für Realraumbild (links) und Impulsbild (rechts). Der Strahlengang von Extraktor zu P2 wird oben vergrößert und in y-Richtung gestreckt dargestellt. Die Spannung von P1 wird von 400 V (links) auf 577 V (rechts) geändert. Die Driftspannung beträgt 70 V. Alle Spannungen können Tabelle 1 entnommen werden. Die roten Punkte sind Zeitmarken im Abstand von 5 ns. Die neun simulierten Elektronen starten von drei verschiedenen Punkten (drei starten auf der optischen Achse und drei jeweils $40\mu\text{m}$ darüber/darunter) mit verschiedenen Startwinkeln (je ein Elektron mit $-90^\circ, 0^\circ, 90^\circ$ relativ zur Probennormalen). Der Strahlengang bis zum reellen Zwischenbild vor P1 ist für beide Einstellungen identisch.

IV Untersuchung von Au-Nanostäbchen

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Photoemission einzelner Au-Nanostäbchen auf einem ITO-Substrat untersucht. In Abhängigkeit von Laserpolarisation und -leistung kann durch den in Kapitel 3.2 beschriebenen Aufbau gleichzeitig die parallele Impulskomponente k_{\parallel} sowie die kinetische Energie der emittierten Elektronen gemessen werden.

4.1 Probenherstellung

Die Au-Nanostäbchen wurden entsprechend dem von Ye et. al [46] beschriebenen Verfahren synthetisiert. Die Parameter der Synthese wurden angepasst, um die gewünschte Größe und somit eine Resonanz auf ITO bei 800 nm zu erhalten [47]. Eine repräsentative TEM⁵ (Transmissions-Elektronenmikroskop) -Messung von

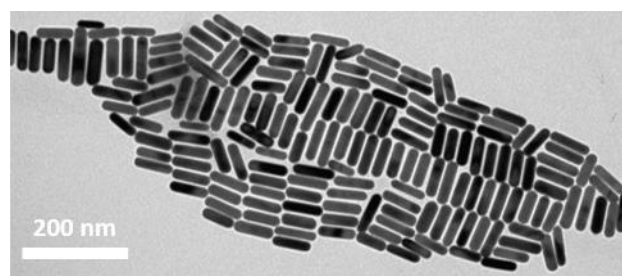


Abbildung 13: TEM Bild der Nano-Stäbchen. Für eine erste Charakterisierung wurden agglomerierte Stäbchen genutzt. Im Hauptteil werden einzelne statistisch verteilte Stäbchen vermessen.

442 Partikeln zeigt eine mittlere Länge von 69(7) nm sowie eine mittlere Breite von 19(2) nm, entsprechend einem Seitenverhältnis von 3,6(5) (Abbildung 14). Eine Ensemble-Absorptionsmessung in Wasserlösung⁶ zeigt Resonanzen bei 520 nm bzw. 801 nm entsprechend der transversalen bzw. longitudinalen Mode. Die Linienbreite der transversalen Mode beträgt 133 nm (Abbildung 15 (a)). Dieser hohe Wert ist auf die Ensemblemessung vieler Stäbchen zurückzuführen, die eine Überlagerung der statistisch verteilten Linienbreiten der einzelnen Stäbchen darstellt. Ein einzelnes repräsentatives Au-Nanostäbchen hat eine Linienbreite von 41 nm (Abbildung 15 (b)).

Um diese Au-Nanostäbchen im PEEM untersuchen zu können, werden sie auf ein ITO-Substrat von 1 mm Dicke mit einem Oberflächenwiderstand ≤ 50 Ohm/sq. (CEC050S, PGO) aufgebracht. Dieses Substrat wird durch ein TEM-Finder-Netz mit einer Goldstruktur bedampft, die zur Orientierung genutzt werden kann. Hierdurch ist es möglich, im PEEM

⁵ FEI Tecnai G2 Spirit Twin TEM

⁶ Ocean Optics USB4000 Fiber Optic Spectrometer.

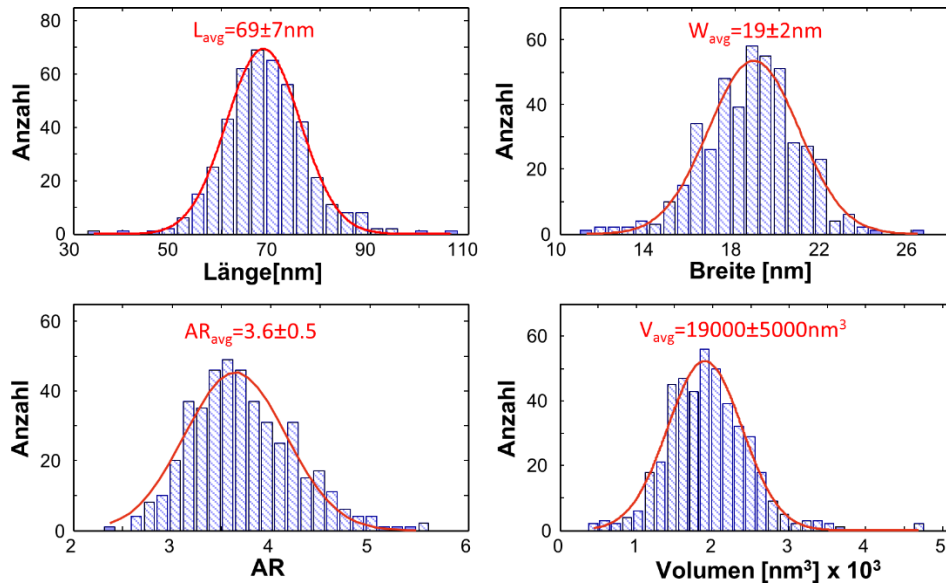


Abbildung 14: Histogramm der Abmessungen der Au-Nanostäbchen. Die rote Kurve ist die zugehörige Gauß-Verteilung zu der Länge (links oben), der Breite (rechts oben), dem Seitenverhältnis (links unten) und des Volumens (rechts unten). Messungen durchgeführt und zur Verfügung gestellt von M. Schmitt.

untersuchte Partikel eindeutig in anderen Messsystemen, z.B. mit einem REM (Raster-Elektronenmikroskop), zu identifizieren, so dass individuelle Eigenschaften einzelner Nanopartikel, die in unterschiedlichen Apparaturen charakterisiert wurden, verglichen werden können. Insbesondere wurde durch diese Identifizierung der Zusammenhang von Polarisationsrichtung und Orientierung eines Stäbchens verifiziert. Nachdem die Finderstruktur erstellt ist, werden die Partikel durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Hierfür wird das Substrat auf einem Drehteller fixiert, und eine Lösung mit Au-Nanostäbchen aufgetropft. Durch Rotation des Substrats wird die Lösung auf der Substratoberfläche verteilt. Nach Verdunsten der Lösung bleiben nur statistisch verteilte Stäbchen zurück. Die Dichte kann durch die Konzentration in der Lösung sowie die Rotationsgeschwindigkeit, hier ca. 2000 U/min, eingestellt werden.

Die Synthese der Au-Nanopartikel sowie deren Charakterisierung mit optischen Methoden wurde von K. Krüger und B. Förster, die Transmission-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von M. Schmitt und B. Förster (AG Sönnichsen) durchgeführt.

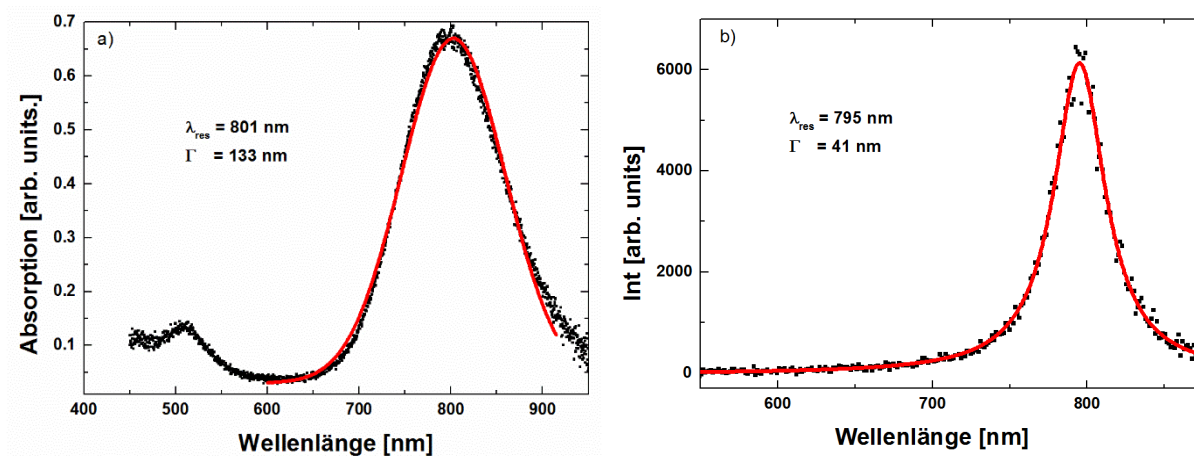


Abbildung 15: Absorptions- und Streu-Spektrum der Au-Nanostäbchen in Wasserlösung: (a) Das Absorptionsspektrum der Ensemblemessung zeigt eine Resonanz bei 801 nm mit einer Linienbreite von 133 nm. Eine repräsentative Streuungsmessung eines einzelnen Stäbchens (b) ergibt eine Linienbreite von lediglich 41 nm. Messungen durchgeführt und zur Verfügung gestellt von M.S.

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Elektronenemission aus einzelnen Au-Nanostäbchen

Zunächst muss eine geeignete Stelle auf der Probe gefunden werden, an der die Dichte der statistisch verteilten Au-Nanostäbchen nicht zu hoch ist. Bei sehr hoher Dichte agglomerieren die Stäbchen und können daher nicht mehr einzeln gemessen werden. Der Abstand der Stäbchen voneinander muss groß genug sein ($> 10 \mu\text{m}$), so dass mit Hilfe der Irisblende individuelle Partikel ausgewählt werden können. Andererseits müssen auch genügend viele

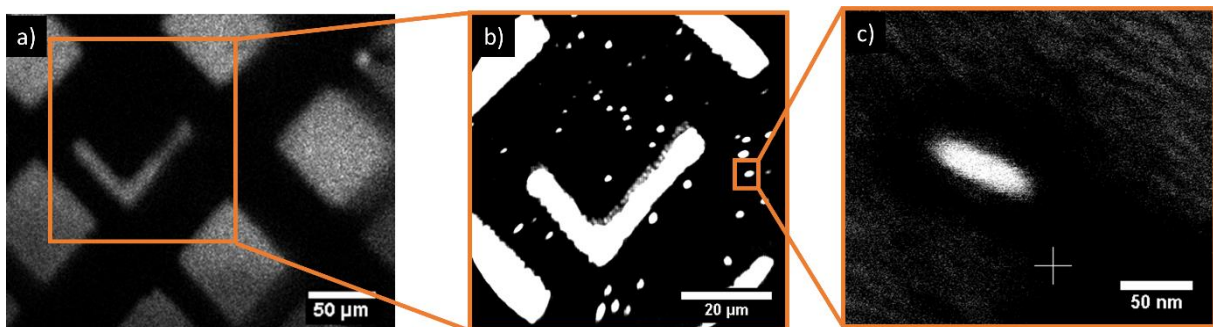


Abbildung 16: PEEM und REM Bilder der Au-Nanostäbchen. (a) Übersichtsbild im PEEM mit Beleuchtung durch Quecksilberdampf Lampe. (b) Übersichtsbild mit Beleuchtung durch Laser bei 800 nm Die weißen Spots sind einzelne Nanostäbchen. (c) Einzelnes Au-Nanostäbchen gemessen mit REM. Zur einfacheren Identifikation der Au-Nanostäbchen ist der Kontrast in (b) auf rein schwarz-weiß gestellt; somit sind auch schwach emittierende Stäbchen als weißer Spot sichtbar.

einzelne Partikel im Gesichtsfeld vorhanden sein, damit ohne weiteres Verfahren der Probe oder veränderte Justage mehrere Nanostäbchen untersucht werden können. Auf diese Weise wird eine ausreichende Statistik gewährleistet.

Eine solche Stelle auf der Probe ist in Abbildung 16 dargestellt. Zur Orientierung und späteren Identifikation der Probenstelle in anderen Messsystemen wird ein Realraumbild mit geringer Vergrößerung und Beleuchtung durch eine Quecksilbergasdampf Lampe⁷ (Hg-Lampe) aufgenommen (Abbildung 16 (a)). Das aufgedampfte Findernetz erscheint hell im Vergleich zum unbedampften ITO. Durch das Findernetz ist die Probenstelle eindeutig gekennzeichnet.

In Abbildung 16 (b) ist die Lichtquelle der Ti:Sa-Laser. Die Au-Nanostäbchen können als weiße Punkte identifiziert werden, die aufgrund der chromatischen Aberration der Abbildung erheblich größer ($\sim 1 \mu\text{m}$) erscheinen als die tatsächliche Größe eines Nanostäbchens ($\sim 70 \text{ nm}$). Die Orientierung eines Au-Nanostäbchens kann im PEEM nicht aufgelöst werden.

⁷ Photonen-Energie 5 eV

Um die Orientierung eines Au-Nanostäbchen zu bestimmen, wird die Probe, nachdem alle Photoemissionsmessungen abgeschlossen sind, im Raster-Elektronenmikroskop mit erheblich höherer Auflösung untersucht. Mithilfe des Findernetzes werden einzelne Au-Nanostäbchen eindeutig identifiziert und hochauflösend abgebildet (Abbildung 16 (c)).

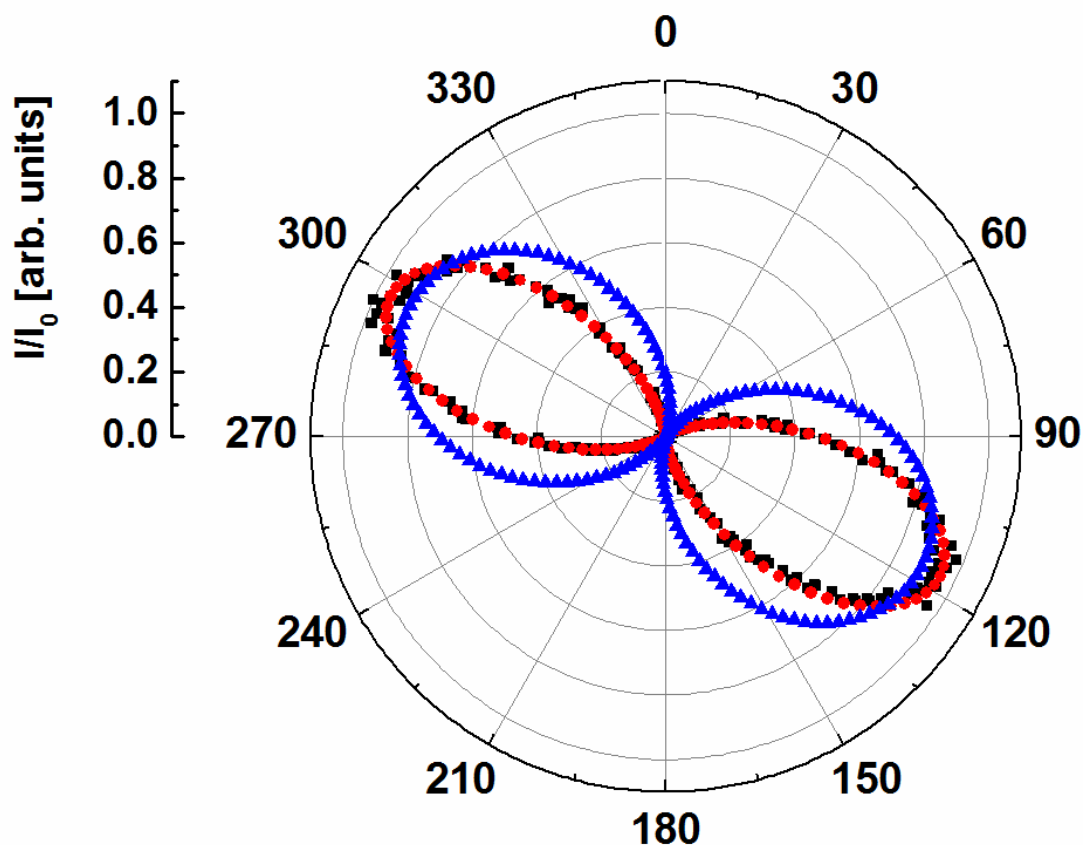


Abbildung 17: Polarplot der Polarisationsabhängigkeit. Der normierte Emissionsstrom eines einzelnen Au-Nanostäbchens (schwarz) lässt sich entsprechend der Prozessordnung 3 und Formel (11) mit einer \cos^6 Funktion fitten (rot). Als Vergleich ist ein Fit mit \cos^2 (blau) gezeigt.

Die Photoemissionsintensität der Au-Nanostäbchen besitzt eine starke Polarisations- und Wellenlängenabhängigkeit. Um alle Nanostäbchen mit einer Resonanzwellenlänge von 800 nm identifizieren zu können, wurden PEEM Bilder mit mehreren Polarisationsrichtungen aufsummiert. Abbildung 16 (b) zeigt ein Bild, das aus 90 Bildern mit einem Polarisationsunterschied von jeweils 2° und Beleuchtung mit 800 nm aufsummiert wurde. Dies entspricht einer Variation der Polarisation um insgesamt 178° , nach Rotation um 180° ist die Polarisation wieder identisch zu der 0° Einstellung. Aus den so identifizierten Au-Nanostäbchen mit der erwarteten Resonanzwellenlänge wurden sieben Stäbchen ausgewählt, die alle eine starke Polarisationsabhängigkeit zeigen, und ausführlich charakterisiert.

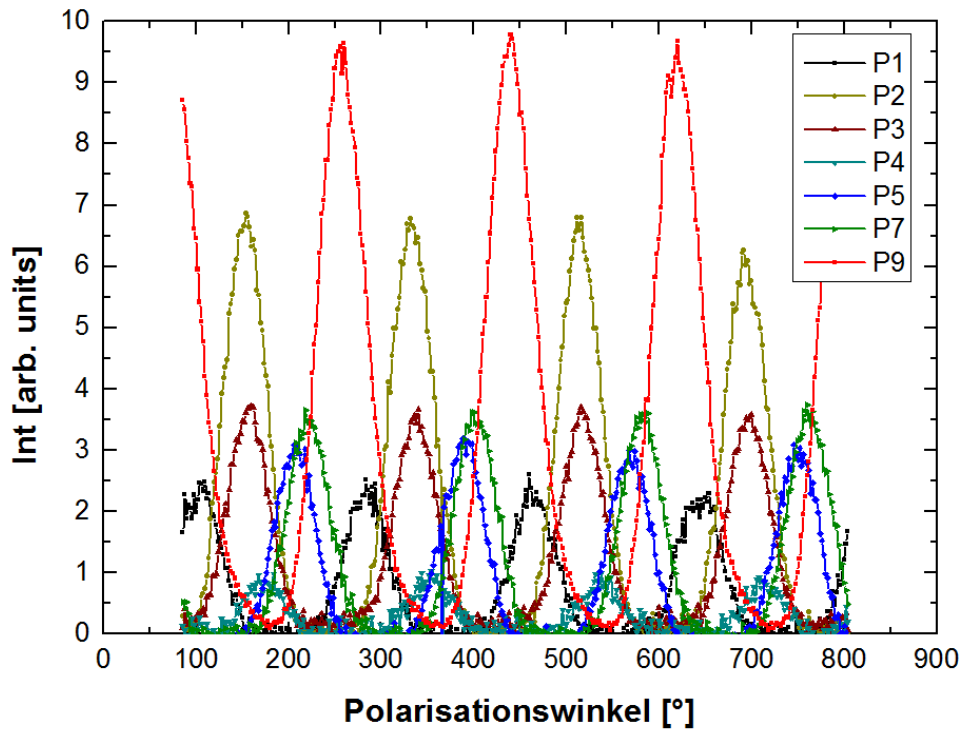


Abbildung 18: Polarisationsabhängigkeit von 7 Au-Nanostäbchen. Die Orientierung sowie die Maximalintensität der einzelnen Stäbchen variiert, der qualitative Verlauf der Polarisationsabhängigkeit ist jedoch identisch.

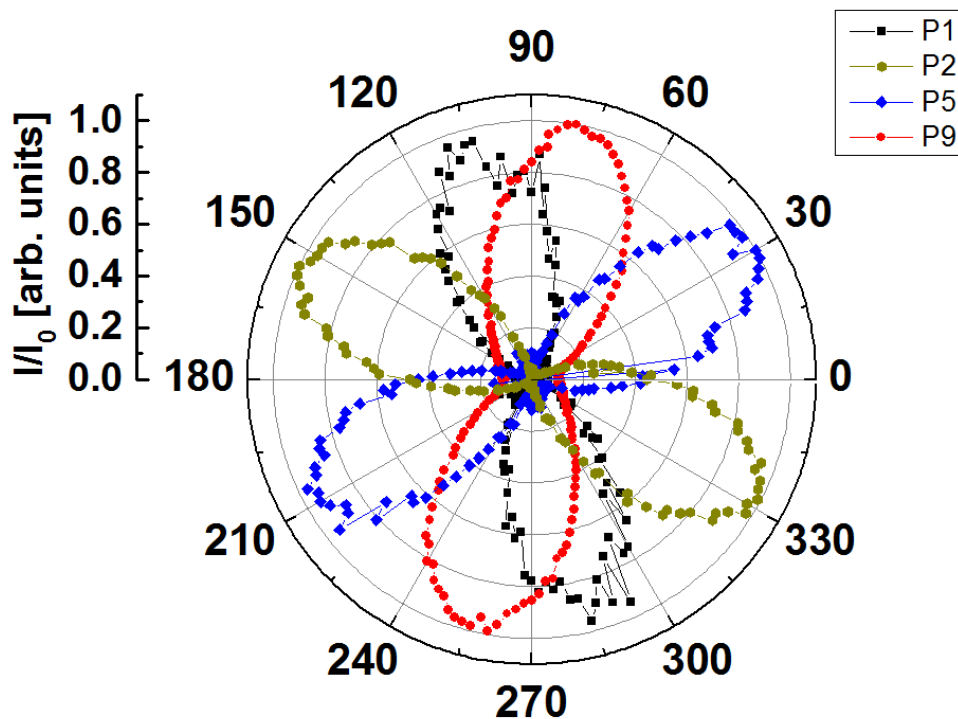


Abbildung 19: Polar Plot der normierten Polarisationsabhängigkeit. Es werden die Daten von 4 Au-Nanostäbchen gezeigt um die Sichtbarkeit zu erhöhen. Die Orientierung der einzelnen Stäbchen variiert, der qualitative Verlauf der Polarisationsabhängigkeit ist jedoch identisch.

Die Messungen an den sieben Stäbchen stimmen qualitativ sehr gut überein und unterscheiden sich lediglich in der Emissions-Intensität (siehe Abbildung 18 Abbildung 19), so dass hier repräsentativ die Daten eines einzelnen Stäbchens (gekennzeichnet in Abbildung 16 (b)) präsentiert werden. Das hier untersuchte Stäbchen wird aufgrund der Nummerierung bei der Suche als „P9“ bezeichnet. Eine REM-Aufnahme von P9 zeigt Abbildung 16 (c). Aufgrund von Kohlenstoffablagerungen, die während der REM-Messung auf dem Nanostäbchen deponiert werden und somit die Austrittsarbeit verändern sowie den Kontrast im REM verschlechtern, muss die REM-Messung sehr schnell erfolgen (< 2 min) und das Bild konnte nicht weiter optimiert werden. Die Größe des Partikels (75 nm x 20 nm entsprechend einem Seitenverhältnis von 3,75) sowie die Orientierung sind dennoch klar sichtbar.

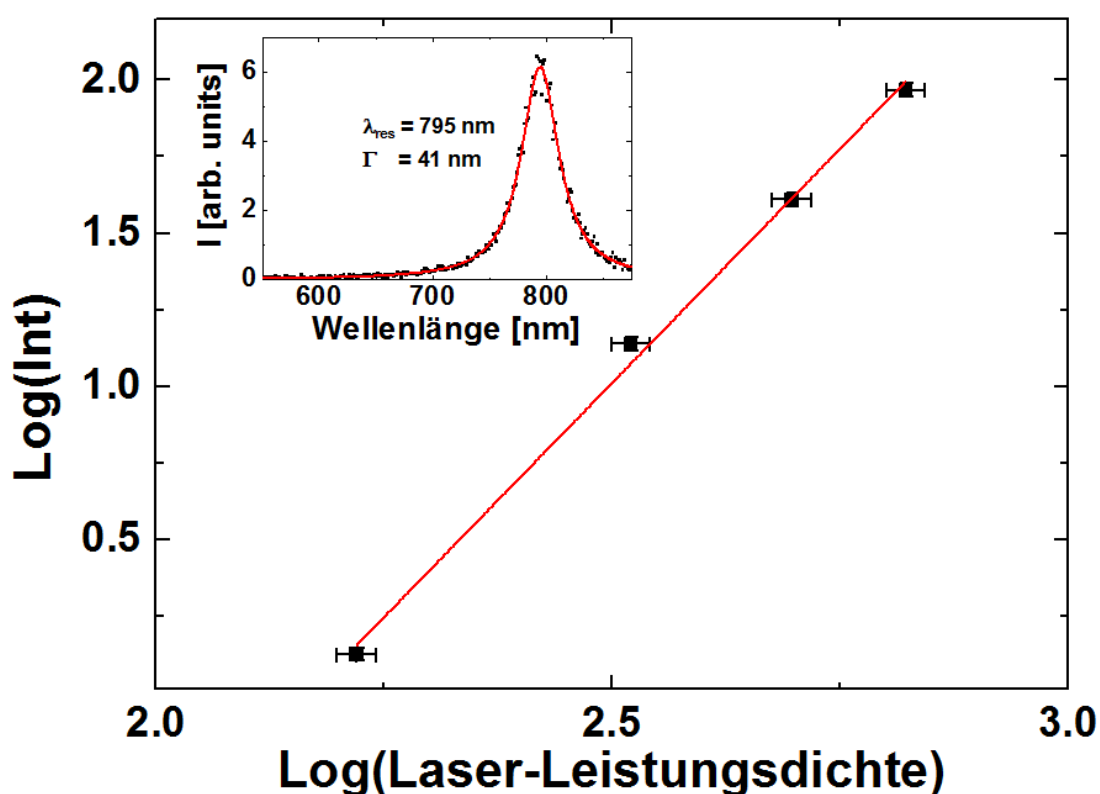


Abbildung 20: Leistungs- und Wellenlängenabhängigkeit eines Au-Nanostäbchens. Der Fit (rote Linie) im doppelt logarithmischen Plot des Emissionsstroms gegen die Laser-Leistungsdichte ergibt einen linearen Zusammenhang mit Steigung 3,06(12). Im Inset ist die Wellenlängenabhängigkeit des Emissionsstroms aufgetragen. Die rote Linie ist ein Lorentz-Fit, welcher die Resonanzwellenlänge von 795 nm bei einer Linienbreite von 41 nm ergibt.

Die Polarisationsabhängigkeit ist in Abbildung 17 in einem Polar-Diagramm dargestellt und entspricht der Erwartung für einen 3PPE-Prozess [30]. Jedes Nanostäbchen besitzt 2 Resonanzwellenlängen entsprechend den Moden parallel zur langen bzw. kurzen Achse des Stäbchens. Die Wellenlänge des verwendeten Lasers, 800 nm, entspricht der

Resonanzwellenlänge entlang der langen Achse, für die kurze Achse beträgt die Resonanzwellenlänge ca. 570 nm. Es werden somit nur dann Elektronen emittiert, wenn eine Komponente des elektrischen Feldvektors des eingestrahnten Lichts parallel zur langen Achse des Nanostäbchens liegt. Bei Rotation der Polarisation ist diese Komponente durch den Cosinus des Winkels zwischen Polarisation und langer Achse gegeben. Für den Emissionsstrom I gilt demnach (nach Gleichung (4)):

$$I \propto E_0^{2n} \cos^{2n}(\alpha - \alpha_0) \quad (11)$$

Hierbei bezeichnet E_0^2 das Amplitudenquadrat des elektrischen Feldes. n bezeichnet die Prozessordnung des Multiphotonen-Emissionsprozesses, α bzw. α_0 den Winkel des Nanostäbchens bzw. der Polarisation des Laserlichts relativ zur Horizontalen. Die leistungsabhängige Messung des Emissionsstroms eines einzelnen Nanostäbchens ergibt in einer doppelt-logarithmischen Auftragung eine Steigung von 3,06(12) (Abbildung 20) in Übereinstimmung mit der Prozessordnung $n = 3$. Für die Polarisationsabhängigkeit erwartet man daher eine Abhängigkeit entsprechend der 6-ten Potenz von $\cos(\alpha - \alpha_0)$ (Gleichung (11)). Das wird durch die gute Übereinstimmung mit der Fit-Funktion in Abbildung 17 bestätigt. Die beiden Messungen, Intensität als Funktion der Leistungsdichte und der Polarisation, sind unabhängig voneinander und weisen beide übereinstimmend auf einen Multiphotonen-Photoemissionsprozess der dritten Ordnung (3PPE) hin.

4.2.2 Energiespektren

Mit dem in Kapitel III beschriebenen Aufbau wurden Messungen der kinetischen Energie photoemittierter Elektronen aus einzelnen Au-Nanostäbchen durchgeführt.

Zunächst werden die Energiespektren von Au – Nanostäbchen P9 diskutiert. Die Bestimmung des Nullpunkts der kinetischen Energie sowie die Untergrundkorrektur der Messung wird in Kapitel 4.2.3 beschrieben. Das Energiespektrum von P9 ist in Abbildung 21 für vier verschiedene Laser-Leistungsdichten ($166\text{-}664\text{ MW/cm}^2$) dargestellt. Es ist zu beachten das, wie schon in 3.1. erwähnt, mit Laser-Leistungsdichte die Leistungsdichte während des 100 fs langen Pulses gemeint ist und nicht die mittlere Leistungsdichte. In Abbildung 22 ist das Energiespektrum von P9 bei fester Leistungsdichte (498 MW/cm^2) im Vergleich zu den Spektren von 4 weiteren Nanostäbchen dargestellt. Im Niedrigenergiebereich ($E_{\text{kin}} < 0,8\text{ eV}$) sind Abweichungen sichtbar, die auf statistische Fehler der Untergrundkorrektur zurückzuführen sind. Im Hochenergiebereich ($E_{\text{kin}} > 0,8\text{ eV}$) ist der Verlauf nahezu identisch und unterscheidet sich lediglich in der unterschiedlichen Maximalintensität. Dies bestätigt, dass die Ergebnisse von P9 repräsentativ für alle Nanostäbchen gelten.

Da die beleuchtete Fläche zwischen den Messungen nicht geändert wurde, ist die Laser-Leistungsdichte proportional zur mittleren (Laser-) Leistung. Alle Spektren zeigen ein Maximum bei einer kinetischen Energie von $0,8\text{ eV}$. Der Intensitätsunterschied der Maxima entspricht der in Abbildung 20 dargestellten Leistungsabhängigkeit. Um den qualitativen Verlauf zu vergleichen, werden die Emissionsspektren in Abbildung 21 (b) auf den Maximalwert normiert. Um den Verlauf der abfallenden Flanke näher zu untersuchen, ist in Abbildung 21 (c) eine logarithmische Auftragung der Intensität gewählt und zusätzlich das Spektrum des ITO Substrates bei einer Leistung von 498 MW/cm^2 dargestellt. In der logarithmischen Auftragung ist auf der abfallenden Flanke des Spektrums ab $1,3\text{ eV}$ ein linearer Abfall zu erkennen. Der Betrag der (negativen) Steigung wird für größere Leistungen kleiner, eine Fermi-Kante ist nicht zu erkennen. Betrachtet man die Cut-Off Energie, welche darüber definiert ist, dass 99% der detektierten Elektronen eine kinetische Energie zwischen 0 und E_{Cutoff} besitzen, entspricht das Spektrum bei 166 MW/cm^2 mit $1,54\text{ eV}$ den Erwartungen, da bei einem reinen 3PPE Prozess die Cut-Off Energie maximal eine Photonen-Energie betragen kann [siehe Gleichung (3)]. Bei Laser-Leistungsdichten ab 332 MW/cm^2 steigt die Cut-off Energie auf $2,1\text{-}2,2\text{ eV}$. Da die eingestrahlten Photonen lediglich eine Energie von $1,55\text{ eV}$ besitzen, sind die Elektronen mit kinetischer Energie größer $1,55\text{ eV}$ nicht allein durch einen 3PPE-Prozess zu erklären. Mögliche Erklärungen für die hohe kinetische Energie sind eine Nachbeschleunigung der emittierten Elektronen, ein optischer Feldemissionsprozess, thermisch

unterstützte Emission bzw. „above threshold“ nPPE-Prozesse. Diese Möglichkeiten werden im Folgenden diskutiert.

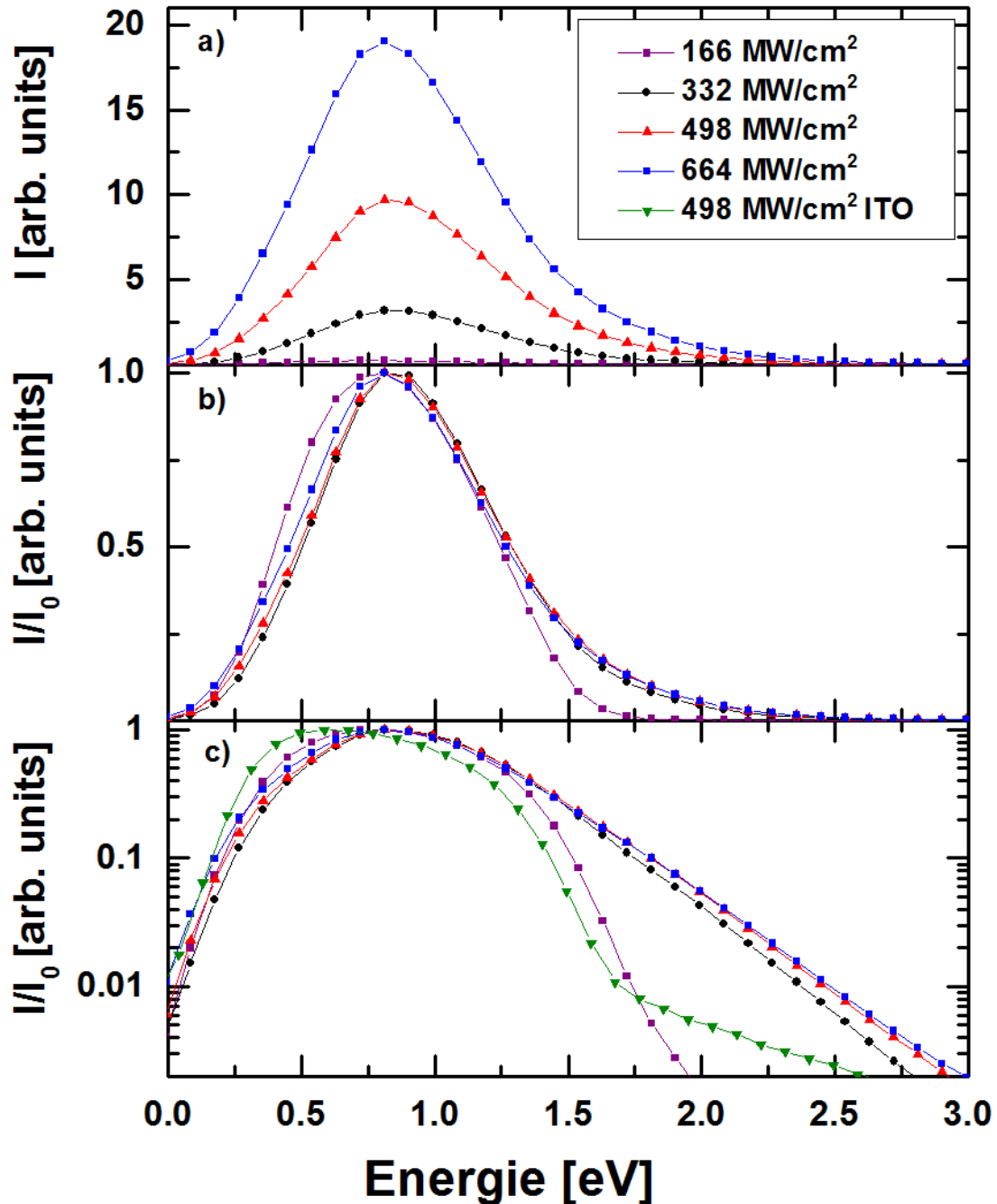


Abbildung 21: Leistungsabhängige Energiespektren eines Au-Nanostäbchens. (a) Photoemissionsstrom für 4 unterschiedliche Laser-Leistungsdichten. (b) Gleiche Daten wie in (a) auf den Maximalwert normiert. (c) Gleiche Daten wie in (b) in logarithmischer Auftragung. Die Daten sind hintergrundkorrigiert wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben. In (c) ist zusätzlich das Spektrum aus dem Bereich des unbedeckten ITO-Substrats (bei 498 MW/cm²) in Grün gezeigt.

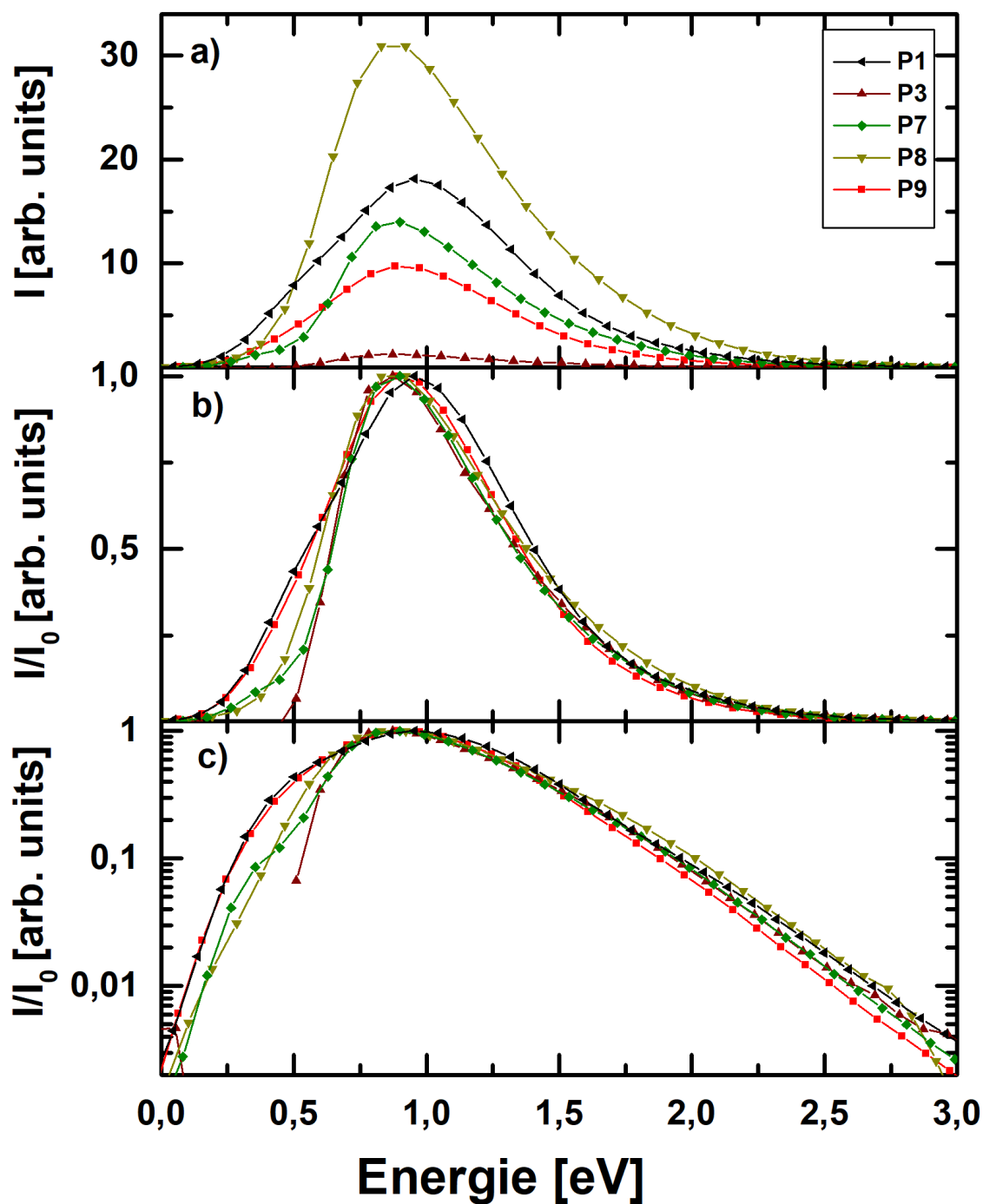


Abbildung 22: Leistungsabhängige Energiespektren von 5 Au-Nanostäbchen. (a) Photoemissionsstrom für 5 verschiedene Au-Nanostäbchen bei 498 MW/cm^2 . (b) Gleiche Daten wie in (a) auf den Maximalwert normiert. (c) Gleiche Daten wie in (b) in logarithmischer Auftragung. Die Daten sind hintergrundkorrigiert wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben. Abweichungen im Niedrigenergiebereich sind auf imperfekte Untergrundkorrektur zurückzuführen.

Ponderomotorische Beschleunigung

Auf geladene Teilchen im inhomogenen elektrischen Wechselfeld wirkt eine ponderomotorische Beschleunigung [48]. Die ponderomotorische Kraft lässt sich beschreiben als:

$$F_{Pond} = -\frac{e^2}{4m\omega} \nabla E^2. \quad (12)$$

Das elektrische Feld E oszilliert mit der Kreisfrequenz ω , wodurch ein geladenes Teilchen in diesem Wechselfeld sowohl eine Oszillation um seine Ruhelage erfährt als auch eine Beschleunigung in Richtung schwächer werdender Feldstärke.

Ein ausreichend starkes Nahfeld kann somit auf emittierte Elektronen beschleunigend wirken und sehr hohe kinetische Energien ermöglichen. Dieser Effekt ist bekannt [49], und führt nach Walther et al. [50] zu einer linearen Steigerung der Cut-off Energie mit der Feldstärke. Für die vier in Abbildung 21 dargestellten Spektren ergibt sich die Cut-off-Energie, abhängig von der Laser-Leistungsdichte, zu 1,54 eV bei 166 MW/cm², 2,08 eV bei 332 MW/cm² und 2,18 eV bei 498 MW/cm² sowie 664 MW/cm². Die Erhöhung der Cut-off-Energie um 0,1 eV, und somit lediglich 5 %, bei Verdopplung der Laser-Leistungsdichte von 332 MW/cm² auf 664 MW/cm² schließt signifikante Beiträge ponderomotorischer Beschleunigung zum Spektrum aus. Dies schließt jedoch nicht kategorisch die Möglichkeit ponderomotorischer Beschleunigung aus; Es ist möglich dass ein Teil der emittierten Elektronen beschleunigt wird, dieser Anteil jedoch so klein ist dass die Form des Spektrums nicht beeinflusst wird. Dies wird in 4.2.3. diskutiert.

Optische Feldemission

Um die (optische) Feldemission von nPPE-Prozessen abzugrenzen, wird wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben der Keldysh-Parameter für ein Au-Nanostäbchen berechnet; wobei Werte größer 2 für nPPE und kleiner 1 für Feldemission sprechen, Werte zwischen 1 und 2 definieren ein Übergangsregime, in dem die Feldemission gerade einsetzt [51].

Für die Rechnung wird eine Verstärkung der Feldstärke im Nahfeld um den Faktor 60, durch die plasmonische Nahfeldverstärkung, berücksichtigt. Dieser Wert wurde in Ref. [30] von Nesbitt et al. bestimmt. Für die Austrittsarbeit des Au-Nanostäbchens wird ein Wert von 3,4 eV angenommen. Dieser unerwartet niedrige Wert, im Vergleich zu dem Literaturwert von ca. 5 eV für Gold [52] [53], wurde aus dem Experiment wie folgt bestimmt:

Durch die leistungsabhängige Emissionsmessung des ITO-Untergrundes konnte eindeutig ein 3PPE-Prozess identifiziert werden. In der Messung des ITO-Spektrums ist die Fermi-Kante

bei $E_{kin} = 1,25$ eV klar sichtbar (siehe Abbildung 21 (c)). Für Elektronen an der Fermi-Kante gilt $E_B = 0$, womit die Energiebilanz nach Gleichung (3) mit $n = 3$ und $E_{kin,Fermi} = 1,25$ eV für das ITO-Substrat eine Austrittsarbeit von:

$$\Phi = nh\nu - E_{kin,Fermi} = 3,4 \text{ eV}$$

ergibt. In mehreren Vergleichsmessungen konnte gezeigt werden, dass sich die Nullpunkte der Spektren von ITO und Au-Nanostäbchen nicht gegeneinander verschieben, wie es für unterschiedliche Austrittsarbeiten beobachtet werden müsste. Dies bedeutet, dass sich die Austrittsarbeit der Au-Nanostäbchen an die des Substrats angepasst hat. Dieses Verhalten wurde schon mehrfach beobachtet, z.B. von Cinchetti et al., der berichtet, dass sich bei Silberpartikeln auf Si(111) die Austrittsarbeit an das Substrat anpasst [54], sowie von Nesbitt et al., der die Emissionseigenschaften von Au Nanostäbchen auf ITO bzw. Pt vergleicht und abhängig vom Substrat einen 3- bzw. 4PPE Prozess beobachtet [55].

Der Keldysh-Parameter eines Au-Nanostäbchens berechnet sich mit diesen Werten nach Gleichung (6) zu 1,55-1,84 für eingestrahlte Laser-Leistungsdichten von 332-664 MW/cm². Dieser Wert von $1 < \gamma < 2$ weist auf ein Übergangsregime zwischen nPPE und Feldemission hin [51]. Die einsetzenden Feldemissionsprozesse sind begrenzt auf die Spitzen der Nanostäbchen, an denen die plasmonische Anregung zur größten Feldverstärkung führt. Da das Nahfeld senkrecht zur Oberfläche des Stäbchens zeigt, ist es an den Spitzen der Stäbchen parallel zum Substrat und erzeugt einen Beitrag von emittierten Elektronen mit hohen $k_{||}$. Bei der niedrigsten verwendeten Laser-Leistungsdichte von 166 MW/cm² berechnet sich der Keldysh-Parameter zu 2,75. Somit ist hier nicht mit einem zusätzlichen Feld-Emissionsbeitrag zu rechnen.

Thermisch unterstützte und thermionische Emission

Plasmonische Resonanz-Effekte in Nanopartikeln führen zu einer verstärkten Licht-Absorption und somit potentiell zu Aufheizeffekten des Volumens bzw. des Elektronengases. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, muss die wesentlich größere Zeitskala für Thermalisierung des Elektronengases (1-10 ps) im Vergleich zur Länge des Laserpulses (100 fs) berücksichtigt werden. Dies bedeutet, dass sich das Elektronengas für die Dauer des Laserpulses im thermischen Nicht-Gleichgewicht zum Kristallgitter befindet. Da der Abstand von 2 Laserpulsen zueinander wiederum Größenordnungen größer ist (12,5 ns), können aufeinanderfolgende Pulse komplett unabhängig voneinander betrachtet werden. Eine kurze Rechnung zeigt, dass sich die Volumen-Temperatur der Au-Nanostäbchen durch einen Laserpuls nur unwesentlich ändert:

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{C} = \frac{\tau_p I \sigma}{\rho V_{NP} c} \approx 300 \text{ K}, \quad (13)$$

mit Pulslänge $\tau_p = 100 \text{ fs}$, Laser-Leistungsdichte $I = 664 \text{ MW/cm}^2$, Dichte bzw. spezifische Wärmekapazität von Gold, ρ (19.32 g/cm^3) bzw. c (128 J/(Kg K)) und Volumen des Nanopartikels V_{NP} . Der effektive Wirkungsquerschnitt $\sigma = 1.5E^{-9} \text{ cm}^2$ ist einen Faktor 100 größer als der geometrische Querschnitt eines Nanorods. Diese Vergößerung des effektiven Wirkungsquerschnitts ist ein bei plasmonischer Anregung bekannter Effekt [56]. Die demnach resultierende Maximaltemperatur des Volumens beträgt 600 K.

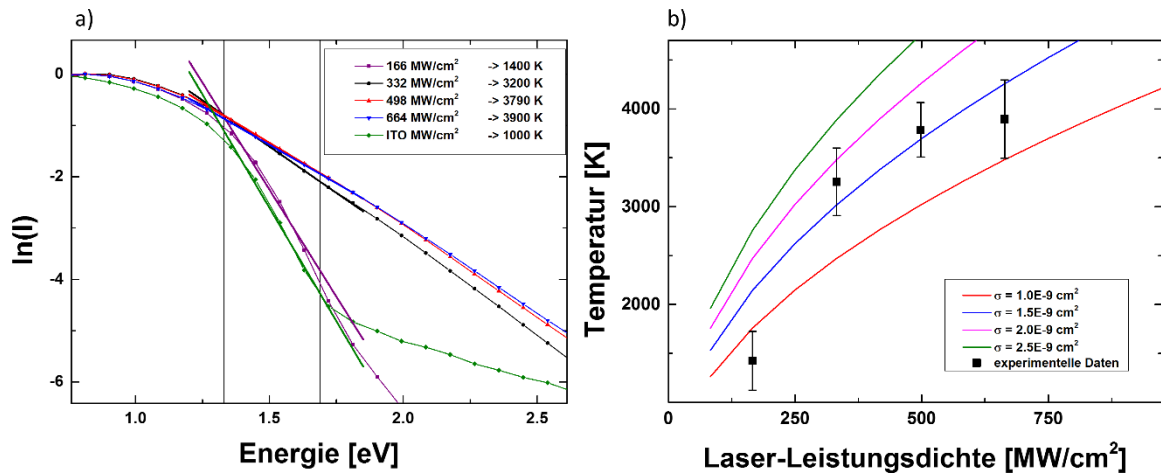


Abbildung 23: Laserleistungsabhängigkeit der Elektronengastemperatur. a) Die Fermi-Kante kann im ITO-Spektrum zwischen 1,3 eV und 1,6 eV identifiziert werden. Ein Fit der Spektren von P9 für unterschiedliche Laserleistungsdichten ergibt eine Elektronengastemperatur, die proportional zur Steigung ist. b) Experimentelle Elektronengastemperaturen (schwarze Quadrate) im Vergleich mit dem Temperaturverlauf nach Gleichung (14) für unterschiedliche Werte des effektiven Wirkungsquerschnitts.

Die Temperatur des Elektronengases in den Au-Nanostäbchen kann jedoch wesentlich höhere Werte als die des Kristallgitters des Au-Nanostäbchens annehmen [57]. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, führt eine hohe Temperatur des Elektronengases zu einem Verschmieren der Fermi-Kante und einem exponentiellen Abfall der Intensität mit steigender kinetischer Energie. Genau das wird in diesem Experiment beobachtet. In der Hochtemperaturnäherung lässt sich die Fermi-Funktion durch:

$$\ln(I_{T \gg 0}) \propto -\frac{\Delta E}{k_B T} \quad (14)$$

beschreiben. Aus der Steigung m eines linearen Fits an der logarithmischen Auftragung des Emissionsspektrums lässt sich demnach die Elektronengastemperatur zu $T_{el} = -\frac{1}{mk_B}$ bestimmen. In Abbildung 23 a) ist der Ausschnitt der Emissionsspektren von P9 sowie dem ITO-Substrat dargestellt. Aufgetragen ist der natürliche Logarithmus der

Intensität gegen die kinetische Energie. An der Position der Fermi-Kante, zwischen 1,3 eV und 1,6 eV, wird durch einen linearen Fit die Steigung bestimmt, sie liegt abhängig von der Laserleistung zwischen $-2,99 \text{ eV}^{-1}$ und $-8,21 \text{ eV}^{-1}$. Hiermit können Elektronengastemperaturen von 1500-3900 K berechnet werden. Die Position der Fermi-Kante wird aus der Messung des ITO-Substrates entnommen.

Diese Elektronengastemperatur kann mit einem Modell verglichen werden, bei dem angenommen wird, dass die auf die Projektionsfläche des Au-Nanopartikels eingestrahlte Energie pro Puls ausschließlich auf das Elektronengas übertragen wird. Das ist aufgrund der viel kürzeren Thermalisierungszeit des Elektronengases im Vergleich zum Gitter gerechtfertigt. Die Wärmekapazität des Elektronengases kann mit Hilfe des Sommerfeld-Modells abgeschätzt werden [30].

Demnach lässt sich die Temperatur des Elektronengases berechnen zu:

$$T_e = \sqrt{T_0^2 + \frac{2 \sigma I \tau_p T_F}{\pi^2 N_e V_{NP} k_B}} \quad (15)$$

Hierbei bezeichnet T_0/T_F die Ausgangs- (300 K) bzw. Fermi-Temperatur ($6.4 \cdot 10^4 \text{ K}$) des Au-Nanostäbchens und N_e die Leitungs-Ladungsträgerdichte ($5.9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Der effektive Wirkungsquerschnitt σ ist nicht bekannt und wird durch den Vergleich des Temperaturverlaufs mit den aus dem Fermi-Fit bestimmten Temperaturen auf $\sigma = 1.5 \text{ E}^{-9} \text{ cm}^2$ abgeschätzt. Dieser Vergleich ist in Abbildung 23 b) für 4 verschiedene Werte von σ dargestellt. Nach Formel (15) ergibt sich für die hier verwendeten Laser-Leistungsdichten demnach für $166 - 664 \text{ MW/cm}^2$ eine Elektronengastemperatur von 2100 K – 4200 K in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Bei Elektronengastemperaturen von 2500-3900 K, entsprechend Laser-Leistungsdichten von 332 MW/cm^2 bis 664 MW/cm^2 , kann es sowohl zu Beiträgen thermionischer als auch thermisch unterstützter Emission kommen, was den Hochenergie-Anteil des Spektrums sowie den exponentiellen Abfall erklären würde. Beide Prozesse resultieren in einer homogenen Verteilung der Impulse der emittierten Elektronen.

4.2.3 Impulsmessungen

Wie in Kapitel III beschrieben, wird die Impulsverteilung emittierter Elektronen eines einzelnen Au-Nanostäbchens gemessen:

Dafür wird zunächst ein Stäbchen durch die Irisblende ausgewählt, so dass kein anderes Partikel im Gesichtsfeld sichtbar ist. Nun wird die Spannung an P1 umgestellt, um in den Impulsmodus umzuschalten. Jede Messung ergibt nun einen 3D-Datensatz der Intensität $I(k_x, k_y, E_{kin})$ in Abhängigkeit der parallelen Impulskomponenten k_x , k_y und der kinetischen Energie E_{kin} . Ein solcher Datensatz ist in verschiedenen Ansichten in Abbildung 25 dargestellt.

Untergrundkorrektur

Da der im Realraumbild gewählte Bereich bei den hier verwendeten Einstellungen etwa $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ groß ist und damit erheblich größer als das Au-Nanostäbchen, ist das Signal-Untergrund-Verhältnis trotz der plasmonisch verstärkten Emission des Au-Nanostäbchens sehr klein (zwischen 1:1 und 1:2). Um die Photoemissionsintensität aus dem Bereich außerhalb des Au-Nanopartikels zu berücksichtigen, wird ein entsprechendes Untergrundsignal von der gemessenen Gesamt-Intensität abgezogen. Diese Untergrundkorrektur ist in Abbildung 24 illustriert und wird im Folgenden beschrieben.

Nimmt man an, dass die Emission des Untergrunds polarisationsunabhängig ist, kann ein Untergrundbild erzeugt werden, indem die Polarisation des Lasers um 90° gedreht wird. Während sich die Emission des ITO-Substrats nicht ändern sollte, verschwindet die Emission des Au-Nanostäbchens, da es keine Komponente des elektrischen Feldes mehr parallel zur langen Achse gibt. Jedoch wurde eine leichte Polarisationsabhängigkeit des Untergrunds festgestellt. Dies könnte in einer leichten Schiefstellung der Probe begründet sein und konnte nicht systematisch beseitigt werden. Diese Polarisationsabhängigkeit äußert sich ausschließlich in einer Änderung der Emissionsintensität, nicht jedoch in Änderung der relativen Winkelverteilung der aus dem Substrat emittierten Elektronen. Praktisch bedeutet dies, dass sich die Impulsverteilung für 2 unterschiedliche Polarisationsrichtungen um einen Korrekturfaktor c unterscheidet, der durch das Verhältnis der Gesamtemission gegeben ist. Dieses Verhältnis ist im Impulsraum sowie im Realraum identisch. Somit lässt sich der Korrekturfaktor bestimmen, indem für jede verwendete Leistung sowohl im Real- als auch im Impulsraum zwei Messungen mit Polarisation entlang der langen Achse des Nanostäbchens sowie senkrecht dazu durchgeführt werden. Das Verhältnis der Intensität des Untergrunds, und somit der Korrekturfaktor c , wird aus der Realraum-Messung bestimmt. Da die ROI im Realraum $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ groß ist, und somit viel größer als ein Au-Nanostäbchen, kann man in

dieser Messung einen Bereich auswerten, der nur Untergrund enthält. Das Impulsbild mit senkrechter Polarisation (Untergrundbild) wird nun mit diesem Korrekturfaktor multipliziert, bevor man es vom Impulsbild mit paralleler Polarisation abzieht. Bezeichnet man mit 0° die Polarisation entlang der langen Achse des Au-Nanostäbchens gilt demnach:

$$I_{k,\text{korr}} = I_{k,0^\circ} - I_{k,90^\circ} \cdot c = I_{k,0^\circ} - I_{k,90^\circ} \cdot \frac{U_{r,0^\circ}}{U_{r,90^\circ}} \quad (16)$$

Hierbei bezeichnet I_k Bilder im Impulsraum und U_r die Intensität des Untergrunds im Realraum. Der korrigierte Datensatz wird mit einer 3D-Gauss-Funktion geglättet.

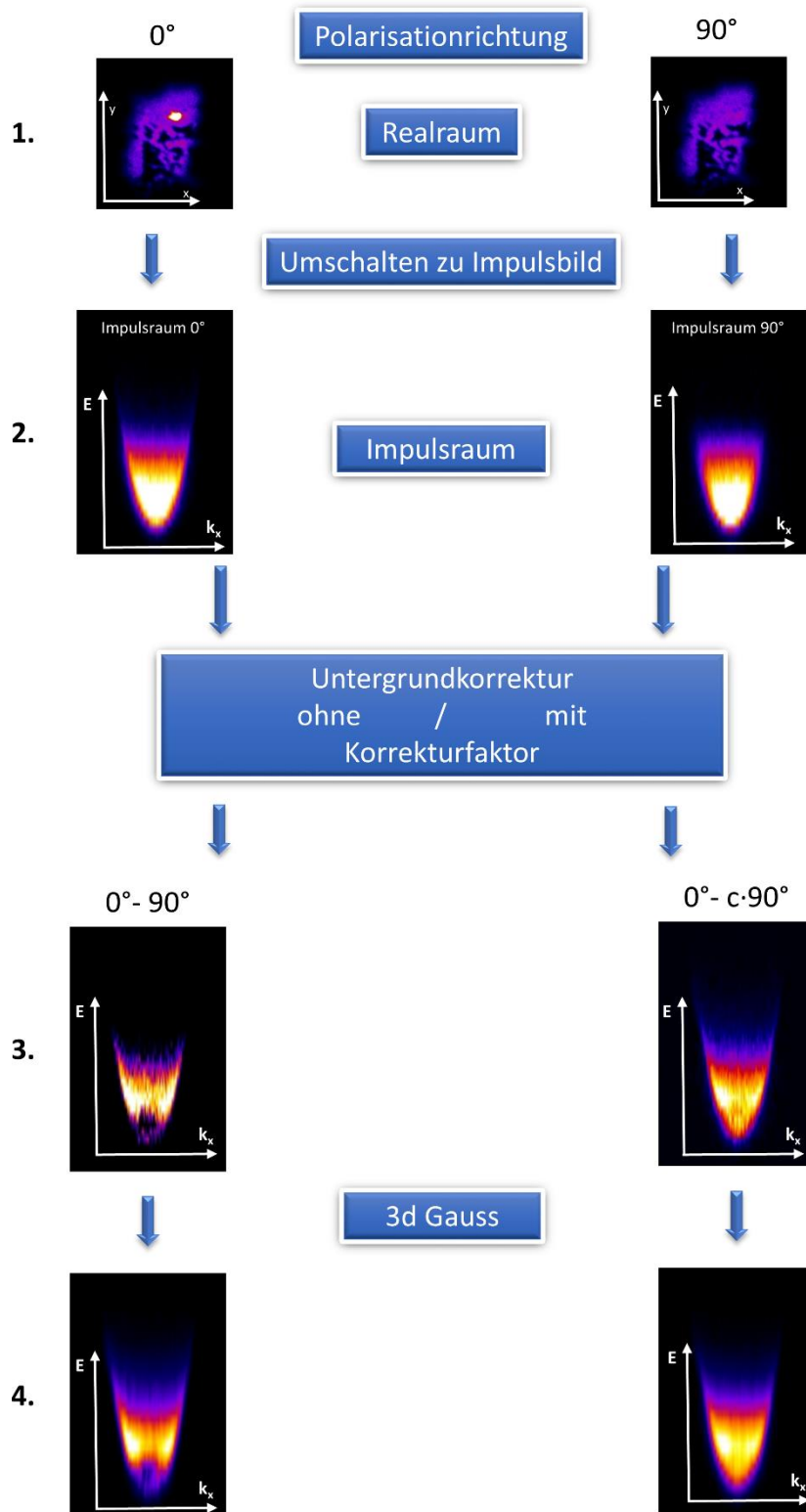


Abbildung 24: Untergrundkorrektur der Impulsmessungen. (1) Im direkten Vergleich der Messung im Realraum für Polarisation 0° (Resonanz des ausgewählten Nanostäbchens) und 90° (keine Emission des ausgewählten Nanostäbchens) erkennt man den großen Beitrag des Untergrunds aufgrund der wesentlich größeren Fläche, die er verglichen mit dem Nanostäbchen einnimmt. Schaltet man in den Impulsraum (2), sind Unterschiede zwischen 0° und 90° erkennbar, aber das Signal vom Au-Nanostäbchen und die Intensität vom umliegenden Gebiet sind ungefähr gleich groß. Unter der Annahme eines polarisationsunabhängigen Untergrunds zieht man das Impulsraumbild mit Polarisation senkrecht zum Stäbchen von dem mit Polarisation parallel zum Stäbchen ab und erhält den linken Zweig in (3). Dadurch ergeben sich am Parabelboden negative Werte (dunkler Bereich in 3.) Berechnet man aus den Bereichen ohne Au-Nanostäbchen im Realraum einen Korrekturfaktor und zieht den korrigierten Untergrund vom Gesamtsignal ab, erhält man den rechten Zweig in (3). Im letzten Schritt wird eine 3D-Gauss-Korrektur durchgeführt, um das Signal zu glätten (4).

Auswertung der Impulsmessungen

In Abbildung 25 ist ein untergrundkorrigierter Datensatz von P9 bei einer Laser-Leistungsdichte von 498 MW/cm^2 dargestellt. Abbildung 25 (a) und (b) zeigen einen Schnitt entlang eines konstanten k_y - bzw. k_x -Wertes ($=0$), so dass eine Auftragung k_x bzw. k_y gegen E_{kin} resultiert. Hieraus können zwei Erkenntnisse gezogen werden:

1. Ein Nullpunkt der Energieachse kann festgelegt werden, indem die scharfe Kante der Parabel für niedrige Energien mit dem üblichen Photoemissionshorizont $E_{kin} = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ verglichen wird. Diese Parabelform ist eindeutig und legt den Nullpunkt mit einer Messungenauigkeit $< 0,1 \text{ eV}$ fest. Diese Nullpunkteichung wird in allen gezeigten Spektren verwendet.
2. Vergleicht man den Verlauf von k_x mit k_y , ist eine eindeutige Abweichung zu erkennen. Während k_y eine homogene Parabel zeigt, erkennt man in k_x (also parallel zur Laserpolarisation/langen Achse des Au-Nanostäbchens) erhöhte Intensität für größere k_x -Werte. Da beide Schnitte mit der gleichen Farbskala dargestellt sind, ist ersichtlich, dass es sich um einen zusätzlichen Beitrag in k_x -Richtung handelt (da die Intensität abseits dieser Maxima identisch ist).

Die leicht asymmetrische Intensität in (b) ist auf eine leichte Fehlstellung der Elektronenoptik zurückzuführen und ist kein Resultat des Emissionsprozesses.

Um die Intensitätserhöhung in k_x -Richtung zu verdeutlichen, können Schnitte durch die Impulsparabel bei konstanter Energie durchgeführt werden. Das ist in Abbildung 25 c-e) zu sehen, entsprechend $E_{kin} = 1,27/0,72/0,27 \text{ eV}$. Während bei $0,27 \text{ eV}$ (e) keine Asymmetrie ersichtlich ist, sind bei $0,72 \text{ eV}$ (d) sowie $1,27 \text{ eV}$ (c) zwei klare Maxima bei k_x -Werten nahe dem Photoemissionshorizont erkennbar.

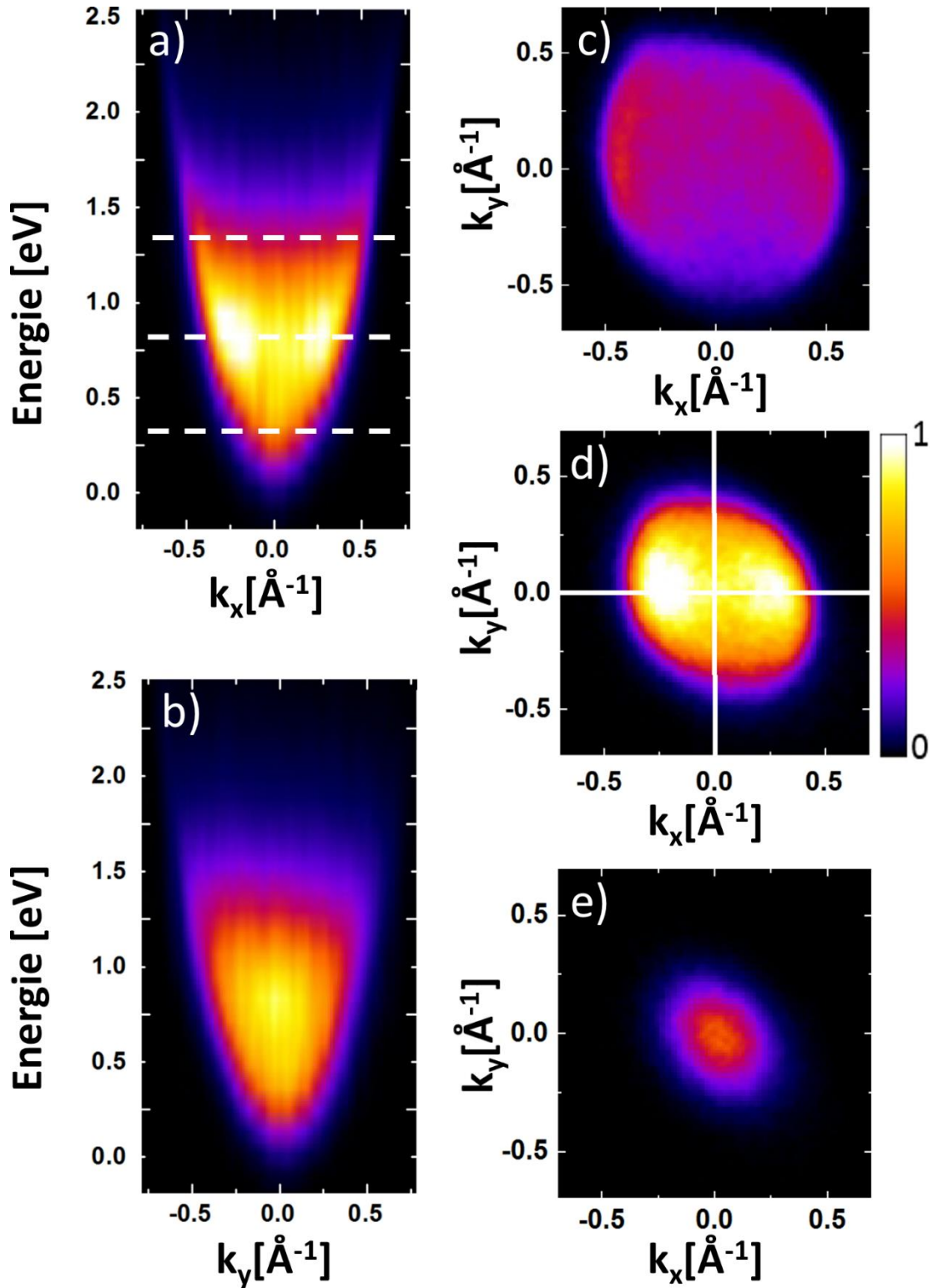


Abbildung 25: Impulsparabel eines einzelnen Au-Nanostäbchens. (a) und (b): Konstante Impulsschnitte durch die Impulsparabel für $k_y = 0$ bzw. $k_x = 0$. (c) bis (e): konstante Energie-Schnitte durch die Impulsparabel für 1,27/0,72/0,27 eV [in (a) durch gestrichelte Linien gekennzeichnet]. Die Laserpolarisation zeigt entlang der x-Achse, die Impulsparabel wurde untergrundkorrigiert wie im Text beschrieben.

Um den Verlauf der Maxima klarer hervorzuheben, ist ein Linienprofil mit einer Breite von 40 \AA^{-1} entlang k_x bzw. $k_y=0$ für unterschiedliche Energien und unterschiedliche Leistungen in Abbildung 26 dargestellt. Die Daten sind normiert, indem sie durch den jeweiligen Wert bei $k_x = k_y = 0$ geteilt wurden, um einen Vergleich des Verlaufs für verschiedene Laserleistungen zu ermöglichen. Für alle Energien gilt in y -Richtung, dass das (normierte) Linienprofil nahezu unabhängig von der Laserleistung ist und die senkrechte Emission ($k_y = 0$) das Maximum darstellt. Während bei 166 MW/cm^2 das Linienprofil in x - und y -Richtung nahezu identisch verläuft, entwickeln sich bei höheren Laser-Leistungen und kinetischen Energien über 0.72 eV in x -Richtung lokale Maxima für hohe k_x -Werte aus, dies ist in Abbildung 26 a,b) klar zu

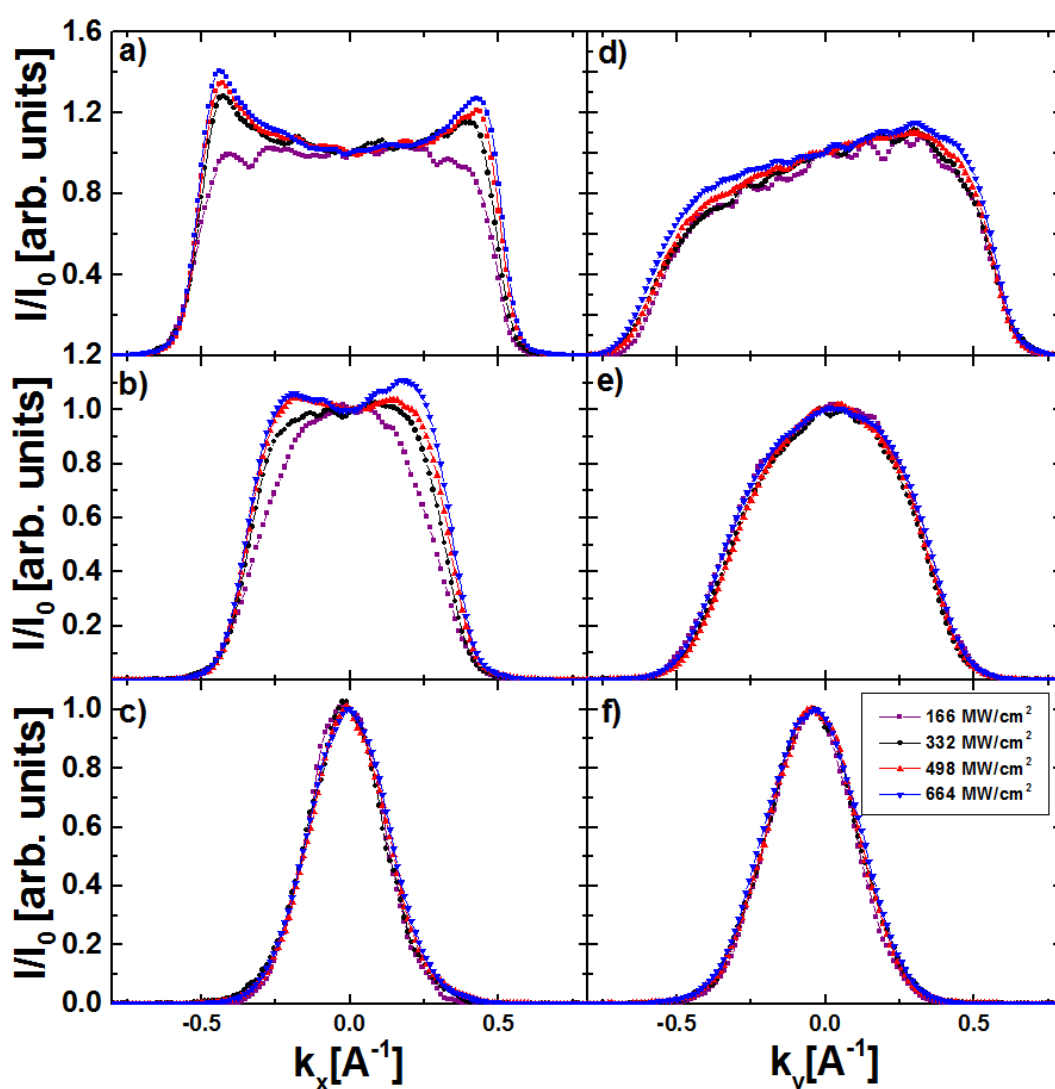


Abbildung 26: Linienprofil durch die Impulsparabel. Linienprofil der Breite $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ entlang $k_y = 0$ (a-c) / $k_x = 0$ (d-f), für verschiedene Laserleistungsdichten für $E_{\text{kin}} = 1.27 \text{ eV}$ (a,d), 0.72 eV (b,e) und 0.27 eV (c,f). Die Daten sind auf den Wert für $k_x = k_y = 0$ normiert aufgetragen, um den Verlauf vergleichen zu können. Die Laser-Polarisation zeigt entlang der x -Achse. Die Position der Linien, entlang derer das Linienprofil erstellt wurde, sind in Abbildung 25 (d) skizziert. a,d) sind leicht asymmetrisch. Dies ist auf eine Fehlstellung der Elektronenoptik zurückzuführen und hängt nicht mit dem Emissionsprozess zusammen.

erkennen. Für niedrige Energien (Abbildung 26 (c) und (f)) ist kein Unterschied mehr zwischen k_x - bzw. k_y -Richtung erkennbar.

Unter der Annahme, dass eine Superposition von 2 Emissionsmechanismen, einer isotropen thermisch unterstützten 3 Photonen-Photoemission sowie einem gerichteten Feldemissions-Prozess an der Spitze der Nanostäbchen, vorliegt, können diese beiden Prozesse im Impulsraum voneinander getrennt werden. Da der Feldemissions-Prozess nur parallel zur Laserpolarisation/langen Achse des Nanorods auftreten kann, besteht die Emission in y -Richtung ($k_x = 0$) allein aus thermisch unterstützt emittierten Elektronen. Die Impulsverteilung für diesen Prozess ist symmetrisch in x - und y -Richtung. Die in Abbildung 25 b) dargestellte Impulsverteilung in y -Richtung ist demnach für den thermisch unterstützten Prozess in x -Richtung identisch. Somit kann der Feldemissions-Anteil isoliert werden, indem von der Gesamtemission in x -Richtung der auf thermisch unterstützte Emission zurückzuführende Teil abgezogen wird. Dies ist in Abbildung 27 a) für die Laser-Leistungsdichte von 498 MW/cm^2 dargestellt. Durch den Vergleich der integralen Intensität des Differenzbildes (Abbildung 27 a)) und der Gesamtintensität in x -Richtung (Abbildung 25 a)) ergibt sich ein Anteil der Feldemission an der Gesamtintensität in x -Richtung von 29 %. Die Emission in x -Richtung wiederum ist 20 % der Gesamtintensität, womit sich der Anteil der Feldemission an der Gesamtintensität zu 5,8 % berechnen lässt.

Der Vergleich der Linienprofile in x - sowie y -Richtung bei 166 MW/cm^2 bestätigt, dass für diese niedrige Leistung der Feldemissions-Prozess noch nicht eingesetzt hat; das Profil in x - sowie y -Richtung ist identisch. Hierdurch ist es möglich, einen zur Feldemission konstanten Faktor zu berechnen, indem das Linienprofil bei einer festen Energie (0.72 eV) und 166 MW/cm^2 von dem Linienprofil gleicher Energie aber unterschiedlicher Leistungen abgezogen wird. Integriert man nun über diese Differenz, erhält man einen zum Anteil der Feldemission proportionalen Faktor, mit Hilfe dessen und den schon bekannten Werten für 498 MW/cm^2 , für 332 MW/cm^2 sowie 664 MW/cm^2 der Feldemissionsanteil zu 3,6 % bzw. 7,6 % berechnet werden kann. Die Differenz der Linienprofile sowie der berechnete Feldemissionsanteil sind in Abbildung 27 b) dargestellt. Ein linearer Fit des Feldemissionsanteils in Abhängigkeit der Laser-Leistungsdichte ergibt eine Steigung von $0,015 \text{ \% / MW/cm}^2$

Die feldemittierten Elektronen haben eine Minimalenergie von ca. 0.6 eV. Das ist auf eine ponderomotorische Beschleunigung der feldemittierten Elektronen zurückzuführen, die bevorzugt auf niedrigenergetische Elektronen im Maximum des Nahfelds wirkt.

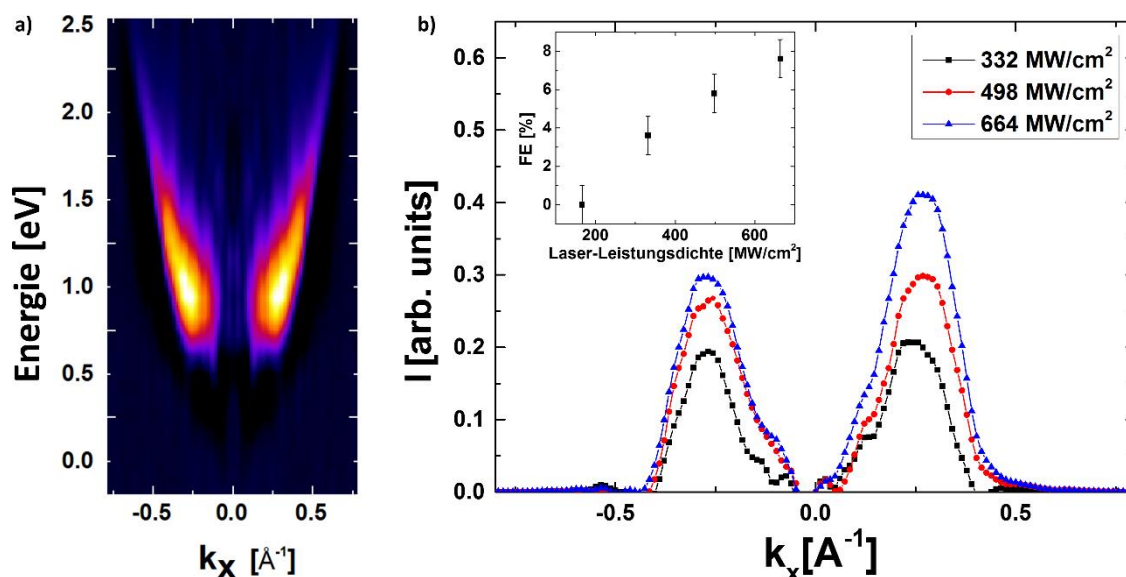


Abbildung 27: Darstellung des Feldemissions-Anteils im Impulsraum sowie als Linienprofil. a) Differenz der Impulsschnitte für k_x bzw. $k_y = 0$ aus Abbildung 25. b) Differenz der Linienprofile bei 0,72 eV und unterschiedlicher Laser-Leistungsdichte sowie bei 166 MW/cm². Der Inset zeigt den aus dem Integral berechneten Anteil der Feldemission.

Durch den geringen Anteil des Feldemissions-Prozesses an der Gesamtintensität bestätigt sich die Annahme, dass die Form des Emissions-Spektrums von dem thermisch unterstützten 3PPE-Prozess dominiert wird. Dies rechtfertigt die Berechnung der Elektronengas-Temperatur durch einen Fit der Fermi-Funktion an der Fermi-Kante und erklärt, warum die ponderomotorische Beschleunigung der feldemittierten Elektronen sich nicht als Erhöhung der Cut-Off Energie zeigt. Ebenfalls durch den 3PPE-Prozess dominiert ist die Leistungsabhängigkeit der Intensität, was erklärt, warum keine Abweichung vom $I \propto p^3$ Verlauf erkennbar ist (Abbildung 20), wie es für einen Feldemissions-Prozess erwartet wird (siehe 2.2.3).

4.2.4 Zusammenfassung – Au-Nanostäbchen

Die Leistungsabhängigkeit der Emissionsintensität eines einzelnen Au-Nanostäbchens folgt dem, für einen 3PPE-Prozess erwarteten, Zusammenhang $I \propto P^3$. Durch den Vergleich der leistungsabhängigen Emissionsspektren mit dem Emissionsspektrum des ITO-Substrates konnte gezeigt werden, dass sich die Austrittsarbeit an das Substrat angepasst hat. Das Au-Nanostäbchen hat demnach eine effektive Austrittsarbeit von 3,4 eV, eine Abweichung von mehr als einem Elektronenvolt vom Literaturwert für Gold. Die Fermi-Kante ist bei Laser-Leistungsdichten $>332 \text{ MW/cm}^2$ durch ein Verschmieren aufgrund hoher Elektronengastemperaturen, im Bereich von 2500-3900 K, im Spektrum nicht sichtbar. Diese hohe Elektronengas-Temperatur wurde durch einen Fit der Fermi-Funktion an das Emissionsspektrum bestimmt und mit einer Rechnung basierend auf dem Sommerfeld-Modell für die Wärmekapazität des Elektronengases verglichen. Der Temperaturverlauf stimmt näherungsweise überein, unter der Annahme eines stark vergrößerten effektiven Wirkungsquerschnitts der Au-Nanostäbchen, welcher durch die plasmonische Anregung gerechtfertigt werden kann. Die hohe Elektronengastemperatur führt zu einer thermisch unterstützten 3 Photonen-Photoemission mit einer isotropen Impulsverteilung.

Zusätzlich wurde ein gerichteter Emissionsprozess parallel zur langen Achse des Au-Nanostäbchens identifiziert. Dieser zweite Anteil der Photoemission lässt sich auf optische Feldemission im stark verstärkten Nahfeld zurückführen. Da die plasmonische Feldverstärkung (um einen Faktor 60) benötigt wird, um ins Feldemissionsregime einzudringen, ist die Feldemission auf die Spitzen der Nanostäbchen limitiert. Des Weiteren muss die Emissionsrichtung der feldemittierten Elektronen zwangsläufig parallel zur Polarisationsrichtung/langen Achse des Nanostäbchens gerichtet sein, was einen hohen Parallelimpuls der feldemittierten Elektronen zur Folge hat. Dieser Effekt kann im Impulsbild als Maximum der Intensität für hohe Energien und hohe k_x -Werte klar identifiziert werden und nimmt mit zunehmender Laserleistung zu, wie für einen Feldemissionsprozess erwartet. Da die Feldemission nur in x-Richtung auftritt, kann der Feldemissions-Anteil isoliert werden. Hierfür wurde die Annahme verwendet, dass der isotrope thermisch unterstützte 3PPE-Prozess symmetrisch in alle Richtung emittiert. Die Feldemission setzt ab einer Laser-Leistungsdichte zwischen 166 MW/cm^2 und 332 MW/cm^2 ein; Der Feldemissionsanteil steigt linear mit der verwendeten Laser-Leistungsdichte mit $0,015 \text{ \% / MW/cm}^2$ und wurde für die maximal genutzte Laser-Leistungsdichte von 664 MW/cm^2 zu $7,6 \text{ \%}$ bestimmt.

V Untersuchung eines Au-Nano-Dreieck-Gitters

Lithographie bietet eine alternative Möglichkeit, plasmonische Nanostrukturen herzustellen. Regelmäßige translationssymmetrische Strukturen sind vorteilhaft für die hier durchgeführten Untersuchungen, weil, unter der Annahme, dass die Partikel identisch und gleich orientiert sind, das Flächenverhältnis von emittierenden zu nicht-emittierenden Bereichen und damit auch das Verhältnis der Emission aus Nanopartikeln zum Untergrund verbessert wird. Die Emissionseffizienz wird erheblich gesteigert. Auch bei kleineren Leistungen erhält man ein gutes

Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

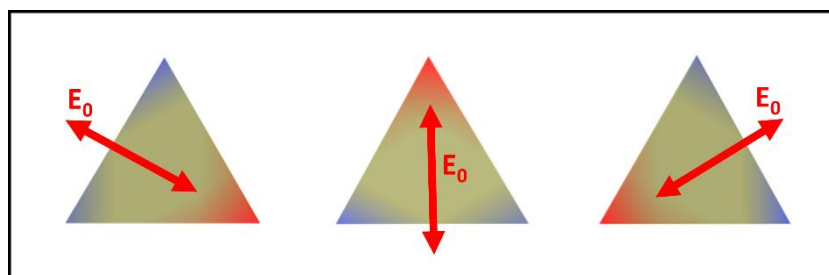


Abbildung 28: Plasmonische Moden eines Gold-Nano-Dreiecks: Drei mögliche Anregungsmoden, schematisch dargestellt, analog zu Ref. [58]. Für jede der drei Moden ist das elektrische Feld des Lasers (als roter Doppelpfeil skizziert) parallel zu einer Winkelhalbierenden des Dreiecks gewählt. Hierdurch ergibt sich eine 6-zählige Rotations Symmetrie.

Die Nano-Dreieck-Struktur wurde aufgrund eines Artikels von Awada et al. gewählt, welcher für gleichseitige Dreiecke der entsprechenden Größe insgesamt drei plasmonische Moden vorhersagt, bei denen jeweils eine Spitze des Dreiecks Elektronen emittiert [58]. Um die unterschiedlichen Moden anzuregen, muss die Laserpolarisation parallel zu einer Winkel-/Seitenhalbierenden eines Dreiecks zeigen. Für ein gleichseitiges Dreieck gibt es dementsprechend drei Moden im Winkelabstand von jeweils 60° ⁸. Die Größe und Dicke der hier untersuchten Dreiecke wurden gemäß Ref. [58] so gewählt, dass die plasmonische Resonanz auf ITO bei 800 nm liegt. Die drei Moden sind in Abbildung 28 dargestellt. Das elektrische Feld des anregenden Lasers ist als roter Doppelpfeil skizziert. Die Stärke des durch die plasmonische Anregung erzeugten elektrischen Feldes im Nano-Dreieck ist durch die rot-

⁸ Nach Rotation des Feldvektors um 180° wird wieder die erste Mode angeregt.

blaue Farbintensität dargesellt. Verstärkte Elektronen-Emission erfolgt jeweils an der rot gefärbten Ecke, da hier das Feld maximal ist.

5.1 Probenherstellung

Die Nano-Dreieck-Gitter-Probe wurde von Dr. Karina Bley an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg nach dem „nanosphere lithography“ Verfahren [59] hergestellt. Hierfür wird auf dem ITO-Substrat eine sich selbst anordnende, einlagige, dichteste Kugelpackung aus Polymer-Nanokugeln aufgebracht. Die Größe der Kugeln, und falls gewünscht ein Abstand zwischen den Kugeln, kann durch einen Ätzprozess angepasst werden. Ist die gewünschte Größe der Dreiecke und der gewünschte Abstand erreicht, wird senkrecht auf die Probenoberfläche zunächst eine 2 nm dicke Titan-Schicht und dann die Gold-Schicht mit der vorher berechneten Dicke aufgedampft. Danach werden die Kugeln mit Hilfe eines Ultraschallbads in CH_2Cl_2 aufgelöst. Zurück bleibt ein Gitter aus Au-Nano-Dreiecken mit den eingestellten Größen- und Abstandsverhältnissen.

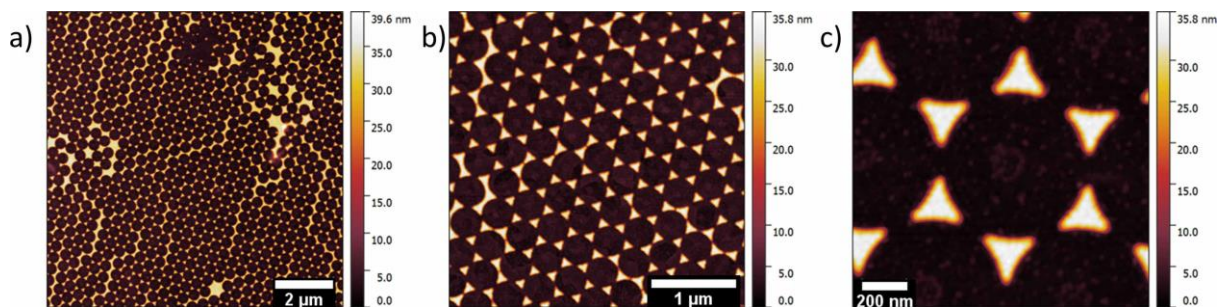


Abbildung 29: AFM-Bilder des Au-Nano-Dreieck-Gitters. (a) Übersichtsbild des Au-Nano-Dreieck-Gitters, Inhomogenitäten sind dem Herstellungsprozess geschuldet. (b) und (c) zeigen die Struktur stärker vergrößert, einzelne Dreiecke sind klar zu erkennen. Die Farbskala gibt die Dicke der Struktur an.

Aufnahmen mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM, atomic force microscope) der so hergestellten Probe sind in Abbildung 29 gezeigt. Die Dreiecke haben eine Seitenlänge von ca. 260 nm und sind ca. 30 nm dick. Analog zu Kapitel IV wird auch hier eine Finderstruktur benötigt, um vermessene Stellen in anderen Systemen eindeutig identifizieren zu können. In diesem Fall wird die Struktur nachträglich aufgebracht. Auch hier wird ein TEM-Findernetz mit Leitsilber aufgeklebt und eine dünne Goldschicht aufgedampft, sodass der Schatten des Netzes eine Finderstruktur auf der Probe erzeugt. REM Bilder der Finderstruktur und des Au-Nano-Dreieck-Gitters sind in Abbildung 30 in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

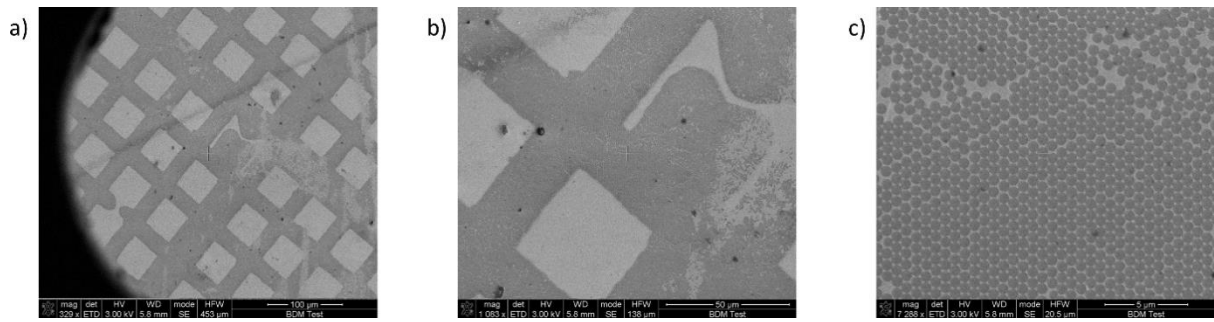


Abbildung 30: SEM-Bilder des Au-Nano-Dreieck-Gitters. Übersichtsbild (a) und zwei Vergrößerungsstufen (b/c) des Au-Nano-Dreieck-Gitters im REM. (c) zeigt den homogenen Bereich, der für die Messung benutzt wurde.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Elektronenemission aus einem Au-Nano-Dreieck-Gitter

Zunächst muss eine möglichst homogene Probenstelle mit einer Mindestgröße von $5\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ gefunden werden, entsprechend der Größe der ROI für den Impulsmodus.

Die Identifikation einer homogenen Messposition wurde im PEEM durchgeführt, indem die Polarisation des Lasers auf eine der drei Vorzugsrichtungen der Dreiecke eingestellt wird. Somit leuchtet je eine Spitze pro Dreieck und Inhomogenitäten sind sehr leicht aufzufinden (vgl. Abbildung 31). Abbildung 30 (c) zeigt den ausgewählten Bereich im REM, Abbildung 31 (c) im PEEM.

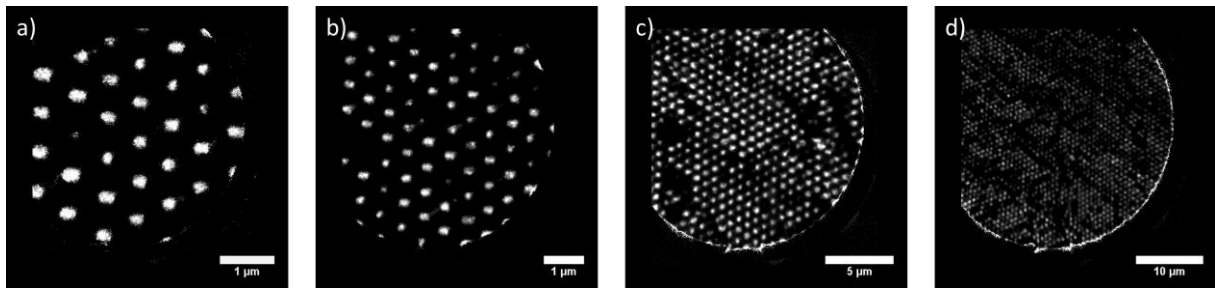


Abbildung 31: PEEM-Bilder des Au-Nano-Dreieck-Gitters. Verschiedene Vergrößerungsstufen des Au-Nano-Dreieck-Gitters im PEEM. Das Gitter wird mit dem Ti:Sa-Laser mit 800 nm beleuchtet, die Polarisation ist entlang einer der 3 Vorzugsrichtungen der Dreiecke ausgerichtet. Die sichtbaren Spots sind je eine Ecke eines Dreiecks (vgl. Abbildung 32).

Um zu verifizieren, dass die abgebildeten Spots auch wirklich den Dreiecksspitzen entsprechen, werden drei stark vergrößerte Bilder mit Polarisationsrichtung entlang der drei Vorzugsrichtungen aufsummiert. Im resultierenden Summenbild sind die Dreiecke klar erkennbar (Abbildung 32). Es ist zu beachten, dass der Abstand von zwei aufeinander zeigenden Spitzen zu klein ist um ihn im PEEM aufzulösen und somit je zwei Spitzen als ein einzelner Spot dargestellt werden.

Die Wellenlängen- und Leistungsabhängigkeit des Emissionsstroms ist in Abbildung 33 dargestellt. Die mittlere Resonanz bei 800 nm ist im Inset klar zu erkennen. Die große Linienbreite ist darauf zurückzuführen, dass eine Ensemblemessung von ca. 600 Dreiecken durchgeführt wird und die Nano-Dreiecke leicht unterschiedliche Abmessungen und damit auch unterschiedliche Resonanzfrequenzen besitzen. In der doppelt-logarithmischen Abbildung des Photoemissionsstroms als Funktion der Laser-Leistungsdichte ist ein linearer

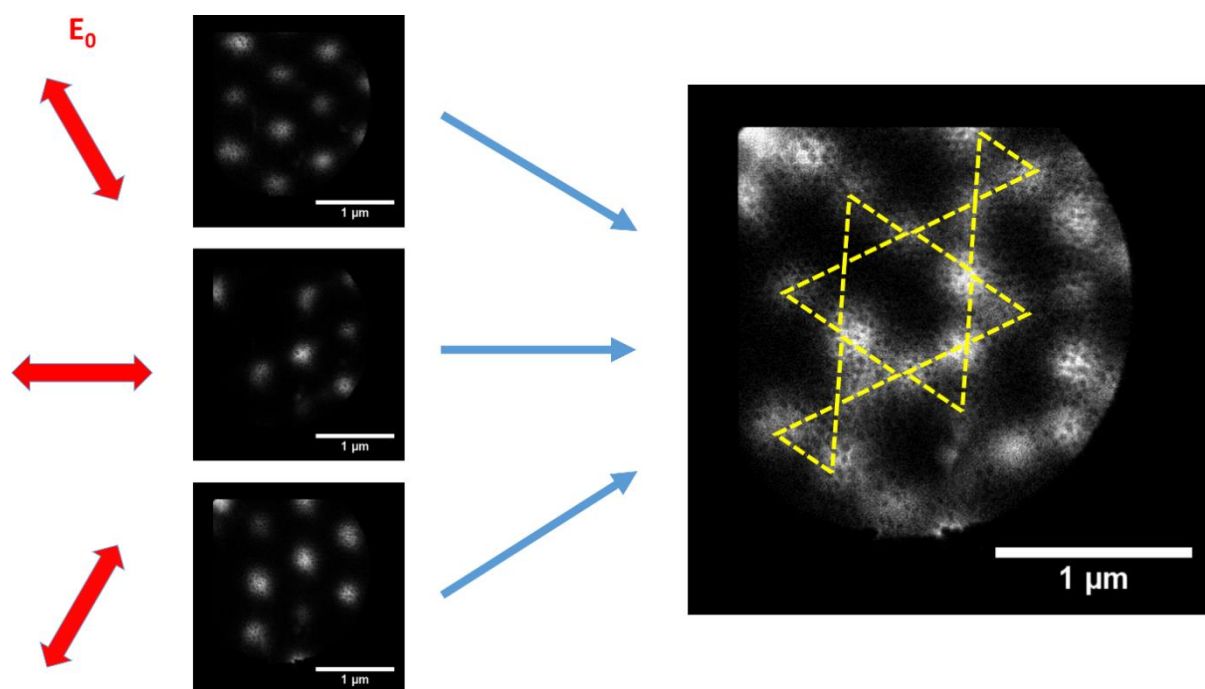


Abbildung 32: PEEM-Bilder des Au-Nano-Dreieck-Gitters in Abhängigkeit der Polarisation. Auf der linken Seite sind Realraumbilder für drei Polarisationsrichtungen, gekennzeichnet durch die roten Pfeile, dargestellt. Die Polarisationsrichtung entspricht den drei um je 60° gedrehten Vorzugsrichtungen der Dreiecke. Summiert man die drei Bilder auf, erhält man das Bild auf der rechten Seite und kann die einzelnen Dreiecke erkennen (skizziert in Gelb).

Zusammenhang zu erkennen. Ein linearer Fit ergibt eine Steigung von $3,98(7)$, und somit einen starken Hinweis auf einen 4PPE-Prozess.

Obwohl die 60° -Symmetrie der Emission der Nanodreiecke durch das Aufleuchten der unterschiedlichen Ecken abhängig von der Polarisation klar zu erkennen ist (Abbildung 32), zeigt die Polarisationsabhängigkeit des Emissionsstroms eine unerwartete 180° -Symmetrie, wodurch eine Richtung mit minimaler Emission ausgezeichnet ist. Um zu sichern, dass diese Vorzugsrichtung ein Effekt der Probe ist und nicht auf einen Fehler im Aufbau zurückzuführen ist, wurde die Probe nach Abschluss aller Messungen um 90° gedreht und erneut vermessen. Der Vergleich der Polarisationsabhängigkeit ist in Abbildung 34 dargestellt. Unterschiede in der Gesamtintensität sind mit Verschmutzungen durch den Drehprozess zu erklären, da die Probe hierfür ausgeschleust, aus dem Probenhalter entfernt und neu eingeklebt werden musste. Der qualitative Verlauf ist jedoch, wie erwartet, um 90° verschoben. Hiermit kann die Vorzugsrichtung eindeutig als Effekt der Probe identifiziert werden und ist somit vermutlich auf den Herstellungsprozess zurückzuführen. Schon ein kleiner Winkel bei der Bedampfung zeichnet eine Richtung aus, in der die Nano-Dreiecke minimal länger sind. Da die Nano-Dreiecke somit nicht mehr gleichseitig sind, jedoch immer noch punktsymmetrisch

angeordnet, kommt es zu einer Symmetriebrechung. Hierdurch können 2 Effekte auftreten, die die Photoemission stark beeinflussen:

1. Durch eine Längenänderung verändert sich die Resonanzwellenlänge der Nano-Dreiecke abhängig von der Richtung. Somit existieren unterschiedliche Resonanzwellenlängen abhängig von der Polarisationsrichtung. Da im Experiment eine feste Wellenlänge verwendet wird, befindet sich also eine Richtung nicht mehr in Resonanz.
2. Wenn die Nano-Dreiecke nicht mehr gleichseitig sind, jedoch punktsymmetrisch angeordnet, hat das zur Folge, dass die Abstände der Spitzen zueinander unterschiedliche Werte annehmen. Werden die Abstände klein genug (wenige nm), kann es zu Wechselwirkungen der plasmonischen Anregung zweier benachbarter Nano-Dreiecke kommen, was die Photoemission stark erhöht [60].

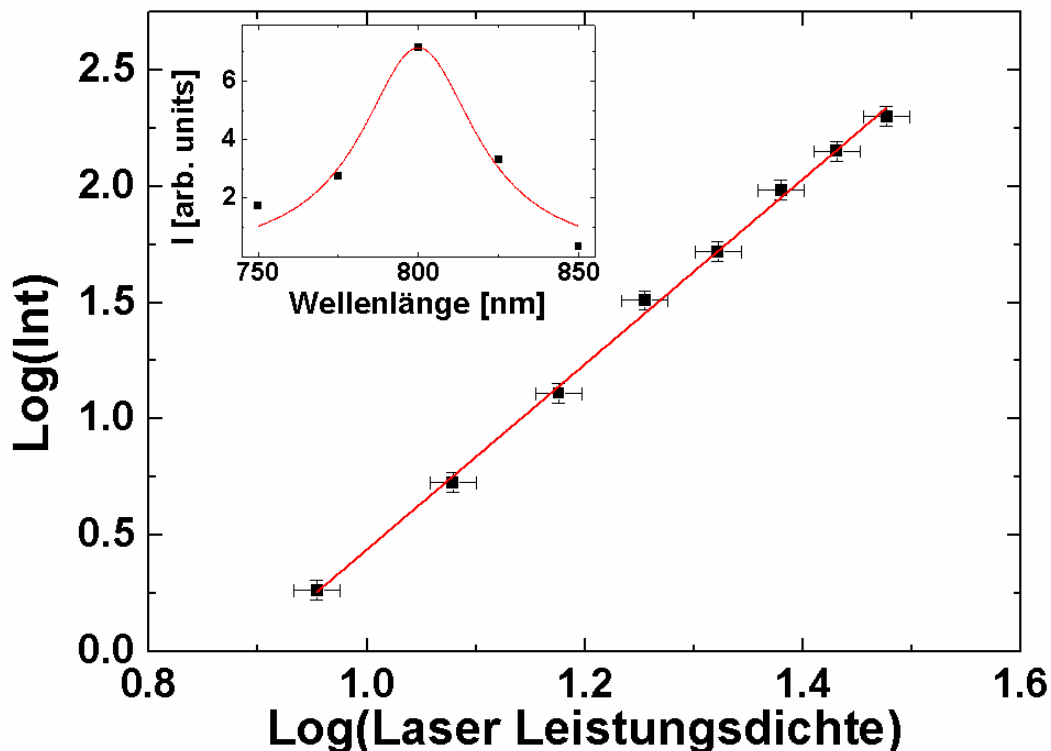


Abbildung 33: Leistungs- und Wellenlängenabhängigkeit des Au-Nano-Dreieck-Gitters. Der Fit (rote Linie) in doppelt-logarithmischer Auftragung des Emissionsstroms gegen die Laser-Leistungsdichte ergibt einen linearen Zusammenhang mit der Steigung 3,98(7). Im Inset ist die Wellenlängenabhängigkeit des Emissionsstroms aufgetragen. Es ist zu beachten, dass die Linienbreite der Resonanz durch die Ensemblemessung von mehreren Dreiecken breiter ist als die eines einzelnen Dreiecks. Der Lorentz-Fit ist aufgrund der zu geringen Anzahl an Messpunkten nicht aussagekräftig, die Resonanz bei 800 nm ist jedoch klar erkennbar.

In der Gesamtintensität der Emission zeigt sich also eine Überlagerung der Polarisationsabhängigkeit einzelner Dreiecke und der gesamten Dreieck-Anordnung. Da der Geometrie-Effekt der Dreiecksanordnung um eine Größenordnung größer ist, ist eine

Identifikation der Polarisationsabhängigkeit der Dreiecke in der Gesamtintensität kaum möglich.

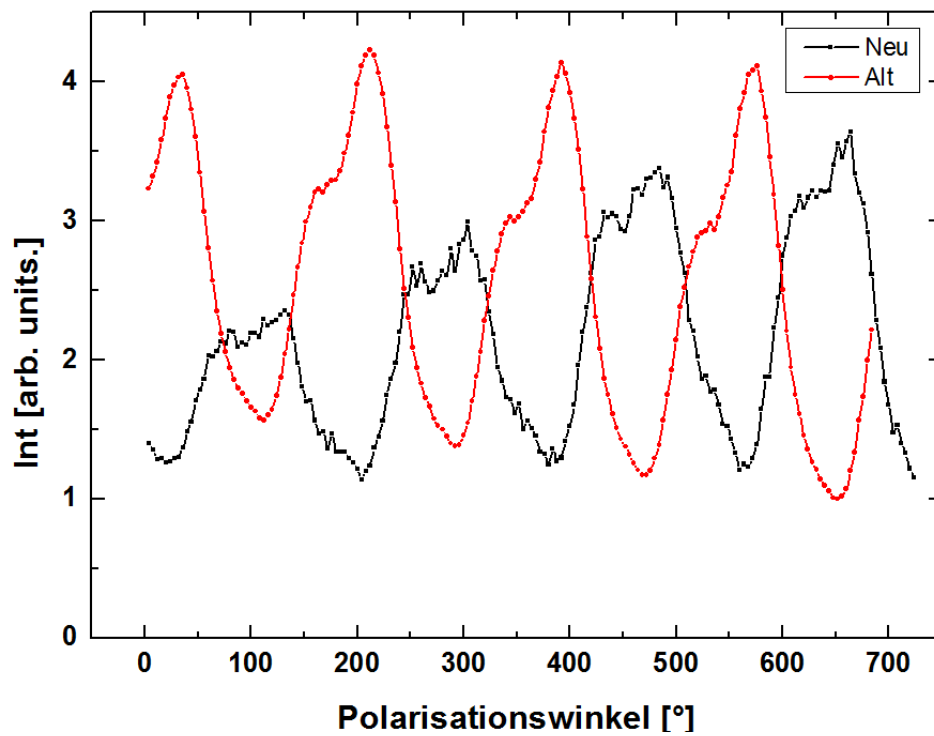


Abbildung 34: Untersuchung der Vorzugsrichtung der Au-Nano-Dreieck-Probe. Aufgetragen ist die Gesamt-Intensität abhängig von der Polarisationsrichtung des Lasers. Die rote Kurve zeigt die ursprüngliche Abhängigkeit, für die in Schwarz dargestellte Messung wurde die Probe um 90 Grad gedreht.

5.2.2 Energiespektren

Die Energiespektren des Au-Nano-Dreieck-Gitters in Abhängigkeit der eingestrahnten Laserleistung sind in Abbildung 35 dargestellt.

Bei Betrachtung der normierten, logarithmischen Auftragung in (c) ist ein linearer Abfall der Intensität bei höheren Laserleistungen im Bereich von 30 MW/cm^2 sichtbar, während für kleinere Laserleistungen ein Knick im Spektrum zwischen $0,7 \text{ eV}$ und 1 eV auftritt, gefolgt von einem linearen Abfall identischer Steigung. Dieser Knick ist umso stärker ausgeprägt, je niedriger die eingestrahlte Laser-Leistung ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um die thermisch verbreiterte Fermi-Kante handelt. Je niedriger die eingestrahlte Laserleistung,

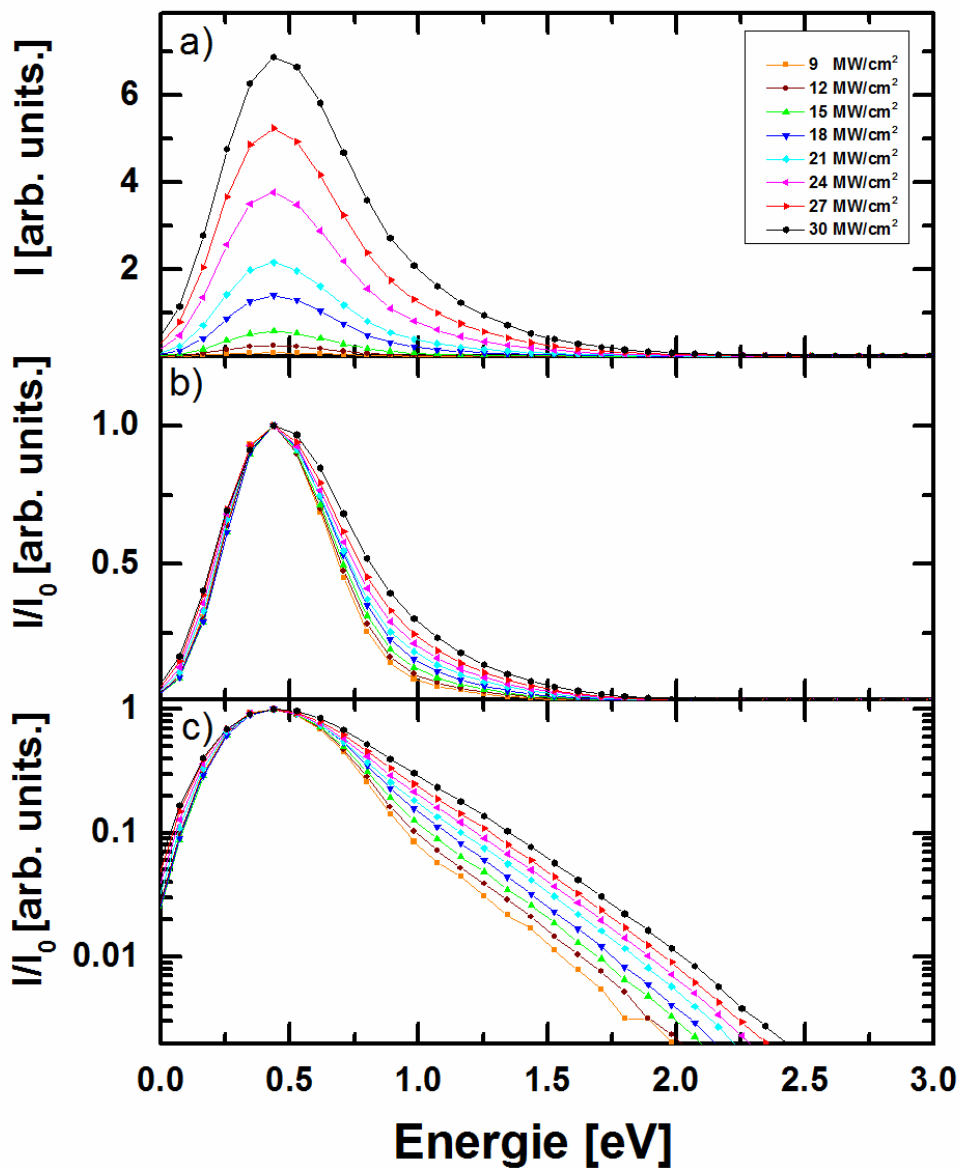


Abbildung 35: Energiespektren des Au-Nano-Dreieck-Gitters bei verschiedenen Laser-Leistungen. (a) Photoemissionsstrom für acht verschiedene Laser-Leistungsdichten. (b) Gleiche Daten wie in (a) auf den Maximalwert normiert. (c) Gleiche Daten wie in (b) in logarithmischer Auftragung.

desto niedriger ist die Elektronengastemperatur und man erwartet daher einen deutlicheren Knick mit fallender Temperatur. Messungen mit noch niedrigerer Laserleistung konnten aufgrund der mangelhaften Statistik für so kleine Emissionsströme nicht durchgeführt werden. Höhere Leistungen führen aufgrund der Totzeit einzelner MCP-Kanäle zu einer stark nicht-linearen Antwortfunktion des Detektors.

Wie bei den Au-Nanostäbchen in Kapitel 4.2.2 ist auch hier die experimentell beobachtete Obergrenze der kinetischen Energie größer als für einen 4PPE-Prozess erwartet, diesmal jedoch klar abhängig von der eingestrahlt Laser-Leistung. Es folgt eine analog geführte Diskussion der alternativen Emissionsprozesse bzw. der Nachbeschleunigung der emittierten Elektronen:

Ponderomotorische Beschleunigung

Abhängig von der Laserleistung steigt die Cut-Off Energie von 1,34 eV bei 9 MW/cm² auf 1,8 eV bei 30 MW/cm². Diese lineare Zunahme der Cut-Off Energie mit der Laserleistung spricht für eine ponderomotorische Beschleunigung und ist in Abbildung 36 dargestellt. Allerdings ist bei der hier verwendeten Laserleistung das elektrische Feld eines einzelnen Nanodreiecks trotz plasmonischer Nahfeldverstärkung zu gering, um eine solche Beschleunigung

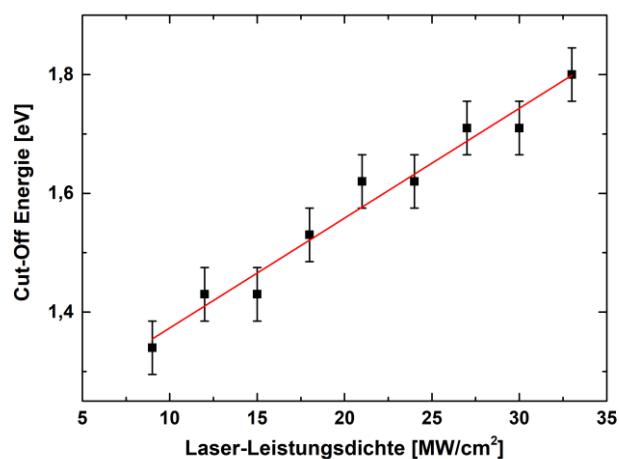


Abbildung 36: Leistungsabhängigkeit der Cut-Off Energie. Der lineare Zusammenhang ist klar erkennbar, der Fit ergibt eine Steigung von 19(1) meV / MW/cm².

hervorzurufen. Die Nahfeldverstärkung der Dreiecke kann nach [31] Werte bis zu 400 annehmen, dennoch erreicht das Nahfeld, aufgrund der geringeren verwendeten Laser-Leistungsdichte, lediglich 12 000 MW/cm² (bei 30 MW/cm² Laser-Leistungsdichte). Das 60-fach verstärkte Nahfeld der Au-Nanostäbchen erreicht im Vergleich einen Maximalwert von ca. 40 000 MW/cm² (bei 664 MW/cm² Laser-Leistungsdichte).

Tatsächlich ist aber die Nahfeldverstärkung im hier untersuchten System größer als in einzelnen Nanodreiecken. Da es sich bei Plasmonen um Elektronenschwingungen mit Dipolcharakter handelt, kann ein Plasmon, welches in Partikel A angeregt wird, mit einem Plasmon in Partikel B über die Coulomb-Wechselwirkung koppeln. Diese Kopplung ist stark abstandsabhängig und führt zu einer weiteren Nahfeldverstärkung. Nach Ref. [60] koppeln

sogenannte Sanduhr⁹-Strukturen, also 2 mit den Spitzen aufeinander zeigende Dreiecke, ab einem Abstand von 80 nm. Die Kopplungsstärke ist dabei abhängig vom Abstand (je kleiner der Abstand, desto größer die Verstärkung) sowie der Größe der Nahfeldverstärkung der einzelnen Plasmonen. Das hier untersuchte Au-Nano-Dreieck Gitter kann auch als die Summe solcher Sanduhr-Strukturen aufgefasst werden. Aufgrund des hier gewählten Herstellungsverfahrens ist der Abstand der Dreiecke, wie schon in 5.1 diskutiert, nicht immer identisch und variiert zwischen 130 nm und 0 nm. Strukturen mit 0 nm Abstand (also verbundene Dreiecke) werden nicht angeregt und sind im PEEM-Bild somit nicht sichtbar. Geht man von einer Normalverteilung des Abstands im Intervall von 0 bis 130 nm aus, so liegen 77 % der Dreieckspaare im Bereich mit Abstand < 80 nm. Es können nach [60] Feldverstärkungen mit einem Faktor bis zu 2000 erwartet werden. Dies resultiert in Feldstärken von bis zu 60 000 MW/cm² und ermöglicht eine ponderomotorische Nachbeschleunigung emittierter Elektronen.

Optische Feldemission

Die im Spektrum sichtbare Fermi-Kante befindet sich bei 0,85 eV. Berechnet man hierdurch mit dem vorliegenden 4PPE-Prozess die Austrittsarbeit, erhält man

$$\Phi = nh\nu - E_{kin,Fermi} = 5,35 \text{ eV},$$

in Übereinstimmung mit dem Literaturwert für Gold [52] [53]. Mit der Annahme einer Feldverstärkung von 400 berechnet sich der Keldysh-Parameter eines Au-Nano-Dreiecks, abhängig von der eingestrahlten Laserleistung, nach Gleichung (6) zu 1,63-2,22 (entsprechend 30 MW/cm² bzw. 9 MW/cm²). Berücksichtigt man auch hier die Kopplung der Plasmonen im Gap zwischen den Dreiecken, so berechnet sich der Keldysh-Parameter einer Sanduhr-Struktur zu 0,73 - 0,99. Somit muss auch hier von einem Übergangsregime zwischen Feldemission und Multiphotonenemission ausgegangen werden, und auch hier beschränkt sich die Möglichkeit der Feldemission auf die Spitze der Dreiecke.

Thermisch unterstützte und thermionische Emission

Eine Berechnung der Elektronengastemperatur analog zu 4.2.2 über die Steigung der Leistungsabhängigkeit an der Fermi-Kante in der logarithmischen Auftragung (Abbildung 37) ergibt Temperaturen von 2000 K bis 4000 K. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der Knick tatsächlich die Fermi-Kante darstellt, die mit höheren Leistungen (höheren

⁹ Im englischen als „bow-tie“ Struktur bezeichnet

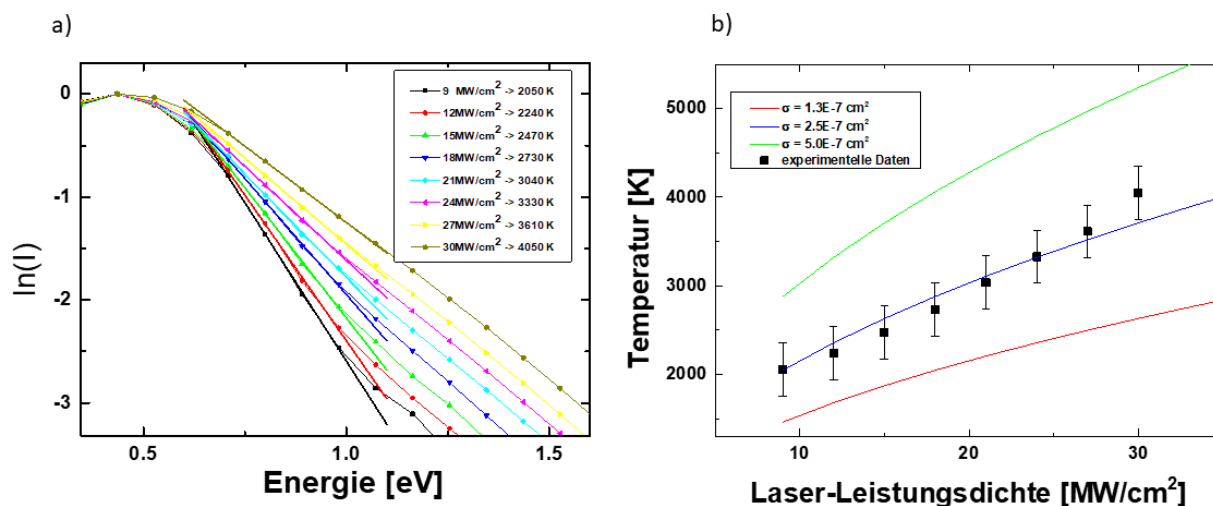


Abbildung 37: Laserleistungsabhängigkeit der Elektronengastemperatur. a) Die Fermi-Kante kann zwischen 0,7 eV und 1 eV identifiziert werden. Ein Fit der Spektren für unterschiedliche Laser-Leistungsdichten ergibt eine zur Elektronengastemperatur proportionale Steigung. b) Der Verlauf der Elektronengastemperatur abhängig von der Laser-Leistungsdichte nach Gleichung (14) im Vergleich zu den berechneten Werten.

Temperaturen) verschmiert. Der Vergleich des durch Gleichung (14) berechneten Temperaturverlaufs mit den experimentell bestimmten Daten ergibt einen effektiven Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 2,5 E^{-7} \text{ cm}^2$. Analog zu Kapitel 4.2.2 können demnach Beiträge von thermionischer bzw. thermisch unterstützter Emission mit einer homogenen Impulsverteilung erwartet werden.

Da die Spektren Unterschiede aufweisen, die nicht mit einem gemeinsamen leistungsabhängigen Faktor erklärt werden können, bietet es sich an, die Leistungsabhängigkeit des Emissionsstroms für unterschiedliche kinetische Energien zu bestimmen. Statt das gesamte Signal aufzusummieren wie in Abbildung 33, ist in Abbildung 38 die Leistungsabhängigkeit für Energieintervalle einer Breite von ca. 90 meV gezeigt. In Abbildung 38 (a) sind drei repräsentative Geraden im doppelt logarithmischen Plot Intensität gegen Laser-Leistungsdichte zu sehen. In Abbildung 38 (b) werden die so bestimmten $d\log(I)/d\log(P)$ -Werte gegen die entsprechende Energie aufgetragen. Man erkennt einen Übergang von $n=4$ nach $n=5$ im Energieintervall in der Nähe des Knicks im Spektrum (0,7-1 eV). Diesen Übergang kann man als Übergang von 4PPE zu 5PPE interpretieren, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass der Knick im Spektrum die Fermi-Kante darstellt. Die Emission oberhalb der Fermi-Kante stammt demnach aus einer Kombination von ponderomotorisch beschleunigten Elektronen sowie einem above threshold 5PPE-Prozess. Dies erklärt auch die identischen Steigungen im

Emissionsspektrum oberhalb von 1 eV, da die Leistungsabhängigkeit unabhängig von der Energie bei $d\text{Log}(I)/d\text{Log}(P)=5$ liegt.

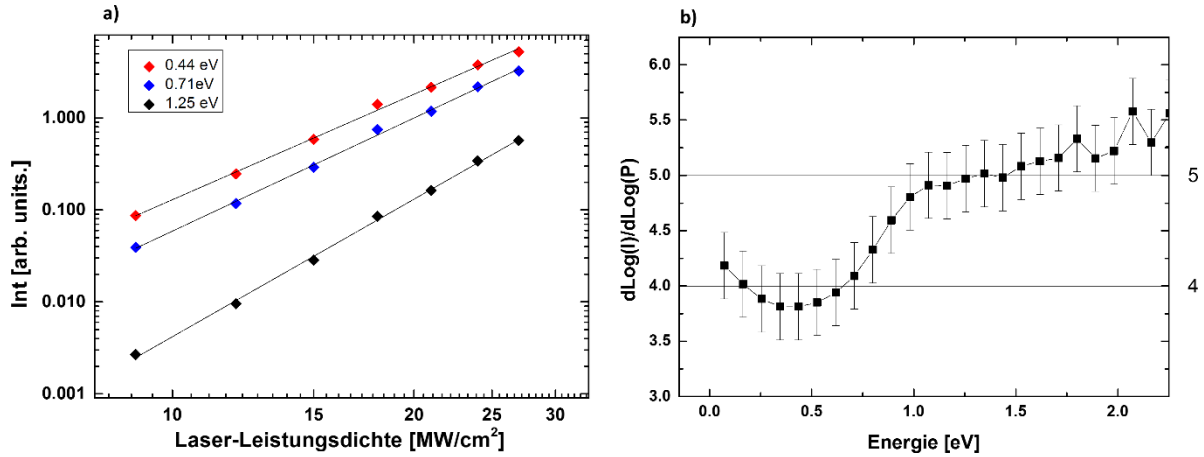


Abbildung 38: $d\text{Log}(I)/d\text{Log}(P)$ für verschiedene Energien. (a) doppelt logarithmische Auftragung der Leistungsabhängigkeit des Emissionsstroms fester kinetischer Energien, mit Steigung 3,18(8) (0,44 eV), 4,09(8) (0,71 eV) und 4,97(8) (1,25 eV). Die Energien wurden so ausgewählt, dass eine vor, eine in und eine nach dem Knick im Spektrum liegt (vgl. Abbildung 33). (b) zeigt die Ergebnisse für 27 Energien mit einem Abstand von ca. 90 meV.

5.2.3 Impulsmessungen

Aufgrund der Limitierung der nutzbaren Laser-Leistung durch Untergrundrauschen nach unten bzw. Überlastung des Detektors nach oben wird die Diskussion anhand der Ergebnisse für 15 MW/cm² und 24 MW/cm² durchgeführt. Ein Vergleich mit weiteren Daten für 9 MW/cm² bis 30 MW/cm² bestätigt die Beobachtungen und zeigt sowohl die mangelnde Statistik im niedrigen Leistungsbereich als auch die einsetzende Überlastung bei hohen Laser-Leistungen und ist im Anschluss bzw. im Anhang dargestellt.

Die entsprechenden Schnitte durch $I(k_x, k_y, E_{\text{kin}})$ für konstante k_x - bzw. k_y -Werte, sowie für konstante Energien sind in Abbildung 39 (15 MW/cm²) und Abbildung 40 (24 MW/cm²) dargestellt. In beiden Fällen zeigt die Polarisationsrichtung entlang der x-Achse. Die Farbkodierung in den beiden Abbildungen ist nicht identisch. Eine identische Wahl hätte einen fehlenden Kontrast in einer der beiden Abbildungen zu Folge, da der Intensitätsunterschied zu groß ist. Für die verwendete Polarisationsrichtung wird nur der Teil der Dreieckspaare angeregt, bei denen eine Winkelhalbierende in x-Richtung zeigt.

Der Schnitt entlang k_y bzw. $k_x = 0$ zeigt in Abbildung 39 (a,b) bzw. Abbildung 40 (a,b) für beide Leistungen eine symmetrische Verteilung der Impulse. Das Maximum der Intensität liegt bei $E_{\text{kin}}=0.5$ eV.

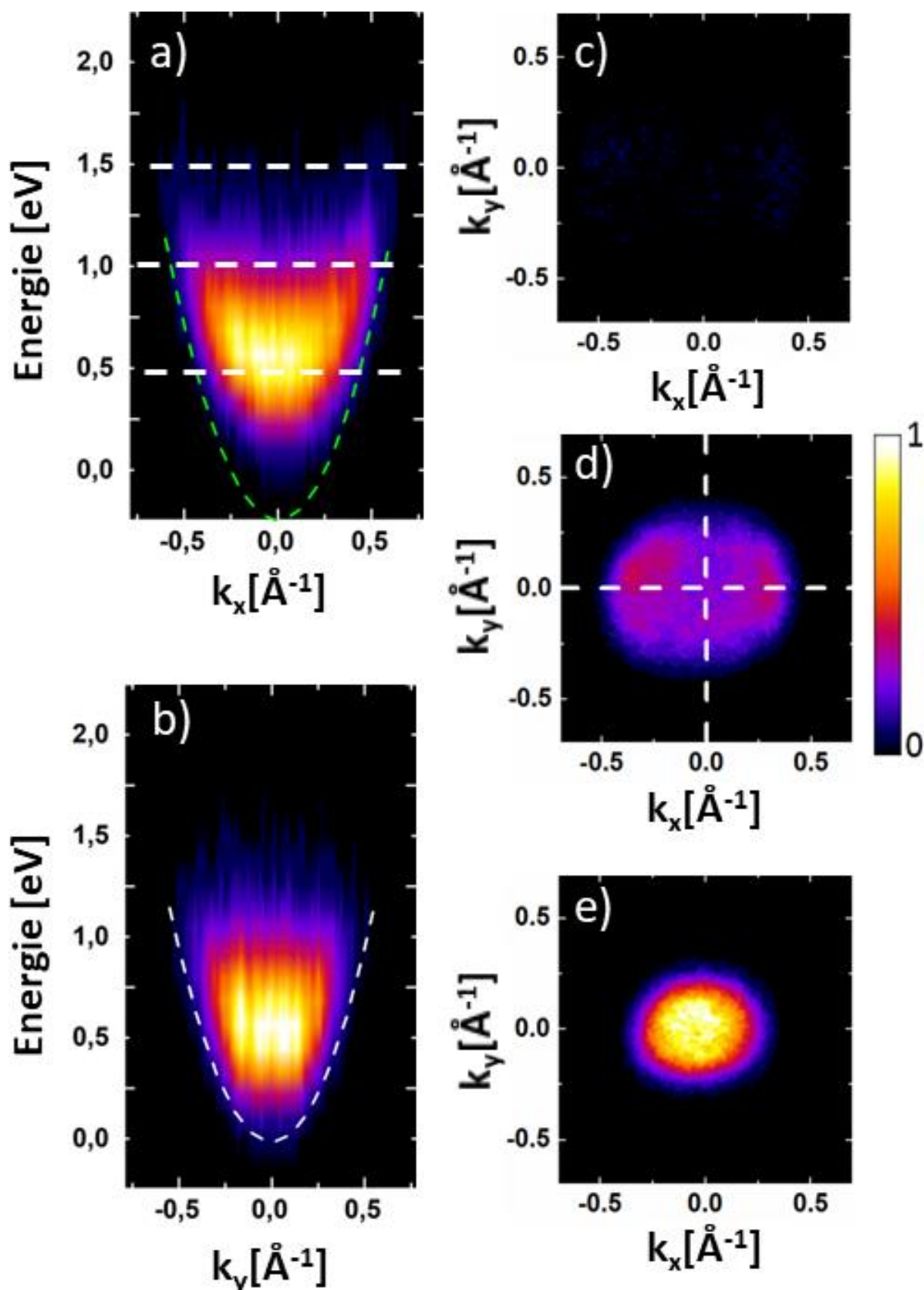


Abbildung 39: Impulsparabel des Au-Nano-Dreieck-Gitters mit 15 MW/cm^2 Laser-Leistungsdichte. (a,b) konstante Impulsschnitte der Intensitätsverteilung $I(k_x, k_y, E_{\text{kin}})$ für $k_y = 0$ bzw. $k_x = 0$. Der Photoemissionshorizont ist in weiß, der verschobene Photoemissionshorizont der Feldemission in grün eingezeichnet. (c) bis (e): konstante Energie-Schnitte durch $I(k_x, k_y, E_{\text{kin}})$ $1,5/1/0,5 \text{ eV}$ (in (a) durch gestrichelte Linien gekennzeichnet). Die Laserpolarisation zeigt entlang der x -Achse.

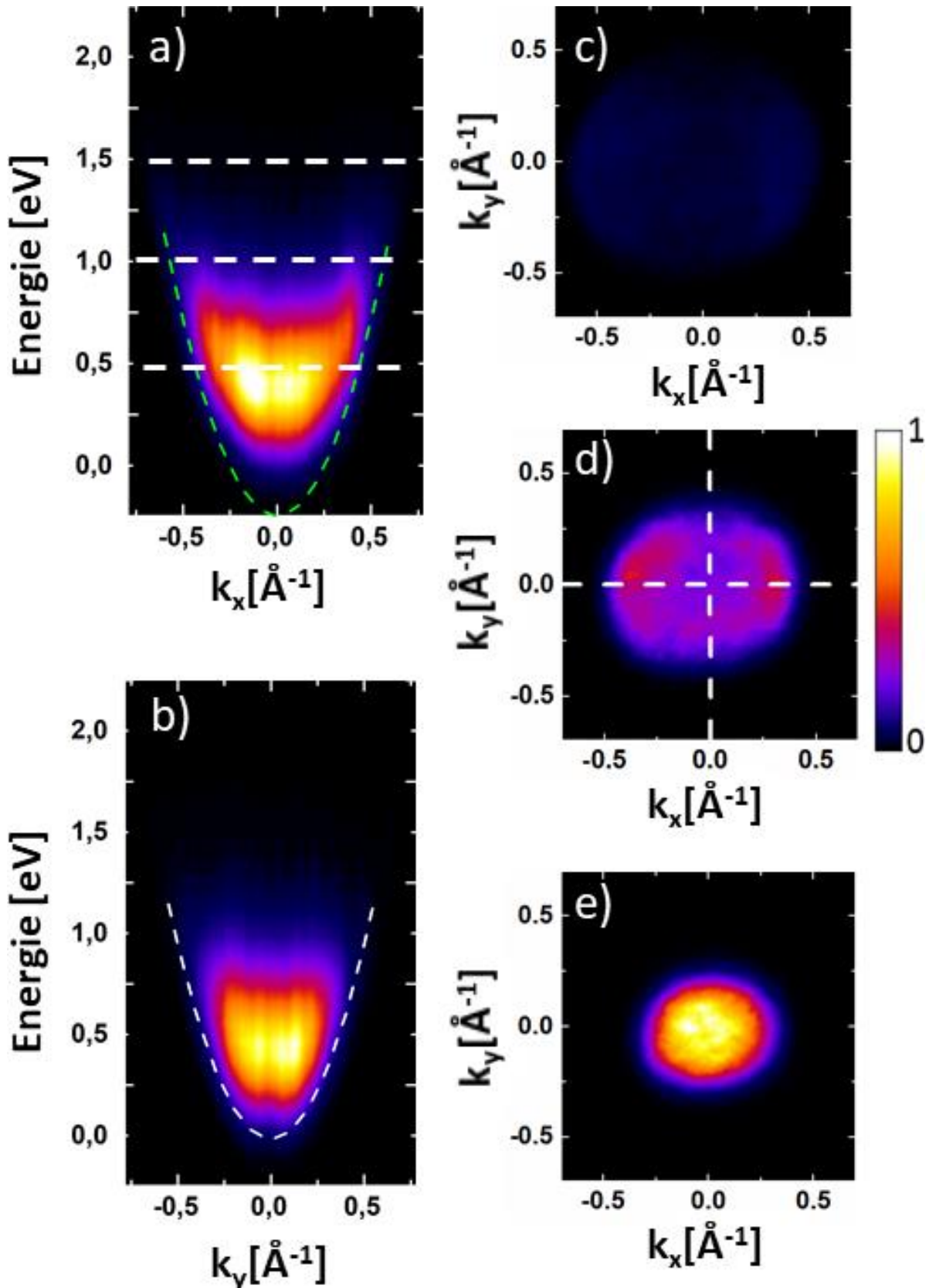


Abbildung 40: Impulsparabel des Au-Nano-Dreieck-Gitters mit 24 MW/cm^2 Laser-Leistungsdichte. (a,b) konstante Impulsschnitte der Intensitätsverteilung $I(k_x, k_y, E_{kin})$ für $k_y = 0$ bzw. $k_x = 0$. Der Photoemissionshorizont ist in weiß, der verschobene Photoemissionshorizont der Feldemission in grün eingezeichnet. (c) bis (e): konstante Energie-Schnitte durch $I(k_x, k_y, E_{kin})$ 1,5/1/0,5 eV (in (a) durch gestrichelte Linien gekennzeichnet). Die Laserpolarisation zeigt entlang der x -Achse.

In beiden Richtungen ist für $E_{\text{kin}} = 0 \text{ eV} - 0.1 \text{ eV}$ kaum Intensität sichtbar; die Parabel scheint im Niederenergiebereich „abgestumpft“. Vergleicht man die Parabel für $k_x = 0$ (b) mit $k_y = 0$ (a), ergeben sich 2 Unterschiede:

1. Für $k_y = 0$; $E_{\text{kin}} > 0,9 \text{ eV}$ bilden sich Maxima für hohe k_x -Werte aus.
2. Für $k_y = 0$ ist die Parabel um $0,5 \text{ eV}$ nach unten verschoben, weswegen sie breiter wirkt als für $k_x = 0$, und somit breiter als der Photoemissionshorizont¹⁰.

Der Blick auf die Intensitätsverteilung konstanter Energie für $E_{\text{kin}} = 0,5$; $1,0$; und $1,5 \text{ eV}$ bestätigt diese Beobachtungen. Es sind sowohl die Maxima für hohe k_x -Werte bei 1 eV sichtbar [Abbildung 39 und Abbildung 40 (d)] als auch die unterschiedliche Breite der Linienprofile (breiter in k_x - als in k_y - Richtung). Analog zu 4.2.3. sind Linienprofile für unterschiedliche Laser-Leistungsdichten entlang der x - bzw. y -Richtung für $E_{\text{kin}} = 0,5$; $1,0$; und $1,5 \text{ eV}$ in Abbildung 41 gezeigt. Die Breite des Linienprofils beträgt $0,4 \text{ \AA}^{-1}$, die Lage ist in Abbildung 39 bzw. Abbildung 40 (d) dargestellt. In Abbildung 41 (a) und (b) ($1,5 \text{ eV}$ bzw. 1 eV ; $k_y = 0$) sind die Maxima für hohe k_x -Werte klar sichtbar, bei kleinerer kinetischer Energie bzw. in k_y -Richtung ist die Verteilung nahezu leistungsunabhängig und isotrop. Bei Laser-Leistungsdichten $> 27 \text{ MW/cm}^2$ ist auch in k_y -Richtung eine höhere Intensität für hohe k_y -Werte zu erkennen. Diese Beobachtung ist jedoch auf die einsetzende Überlastung des MCPs zurückzuführen: Es werden nicht etwa mehr Elektronen mit hohem k_y detektiert, sondern nicht mehr alle mit $k_y = 0$; dies wirkt im Linienprofil wie eine einsetzende Überhöhung für hohe k_y -Werte.

Die scheinbare Verbreiterung der Impulsparabel über den Photoemissionshorizont hinaus in x -Richtung ist darauf zurückzuführen, dass durch die Feldemission die effektive Austrittsarbeit abgesenkt wird. Das resultiert aus dem Tunneleffekt, der eine Emission auch mit einer kinetischen Energie ermöglicht, die kleiner als die Vakuumenergie ist. Eine Verkleinerung der effektiven Austrittsarbeit führt zu einer Absenkung des Parabelbodens und der Photoemissionshorizont des feldemittierten Anteils erscheint um $E_{\text{offset}} = 0,5 \text{ eV}$ nach unten verschoben. Der Parabelboden der nach unten verschobenen Parabel ist nicht sichtbar da die niedrigerenergetischen feldemittierten Elektronen ponderomotorisch zu höheren Energien beschleunigt werden. Für den Photoemissionshorizont der um E_{offset} verschobenen Parabel der feldemittierten Elektronen gilt: $E_{FE} = E + E_{\text{offset}} = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m}$, was zu größeren Werten für k_x führt (Abbildung 42 a).

¹⁰ $E_{\text{kin}} = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$.

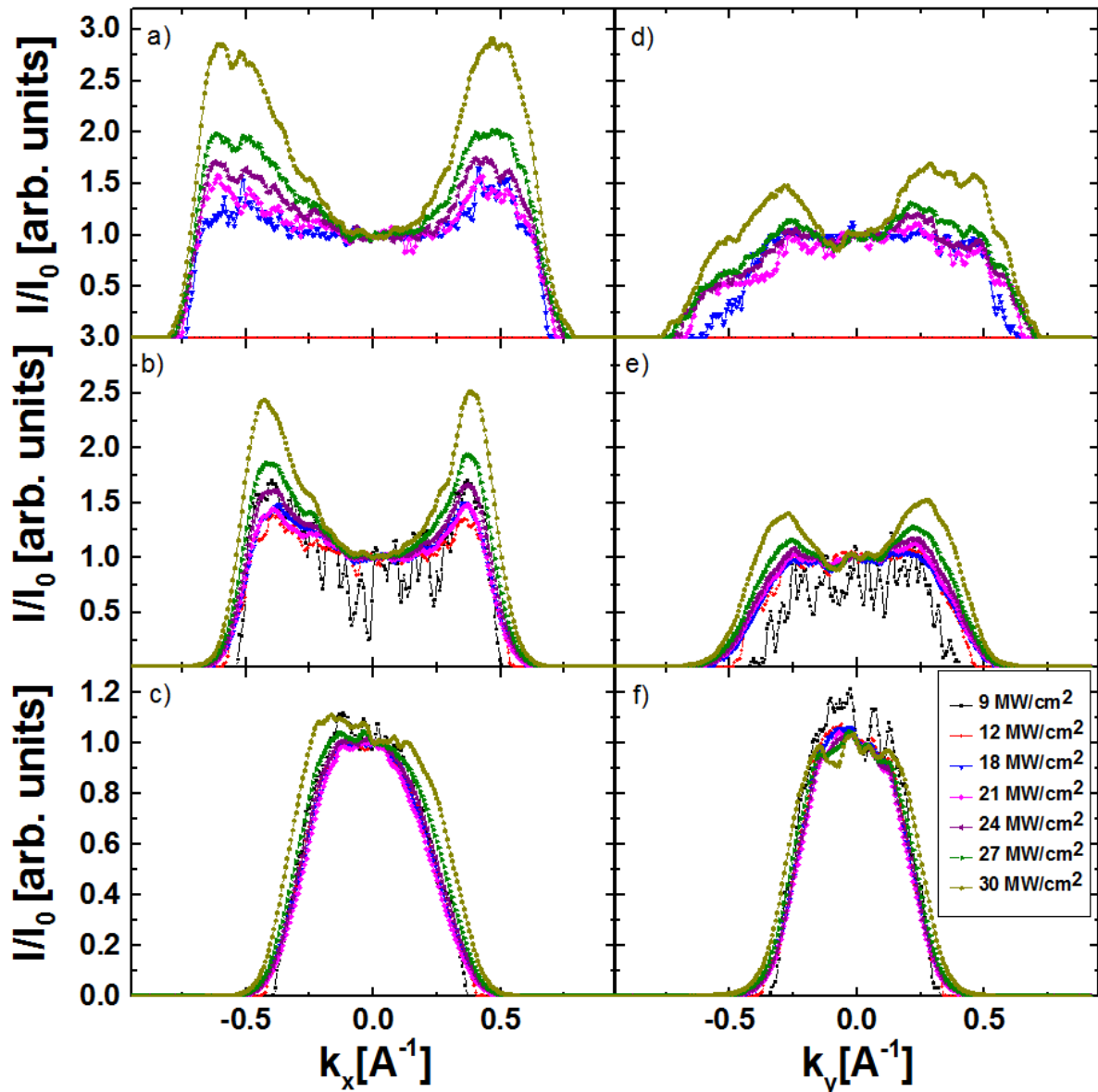


Abbildung 41: Linienprofile durch die Impulsparabel. Linienprofile der Breite $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ entlang $k_y = 0$ (a-c) bzw. $k_x = 0$ (d-f), für verschiedene Laser-Leistungsdichten, für $E_{\text{kin}} = 1,5 \text{ eV}$ (a,d), 1 eV (b,e) und $0,5 \text{ eV}$ (c,f). Die Daten sind auf den Wert für $k_x = k_y = 0$ normiert aufgetragen, um den qualitativen Verlauf vergleichen zu können. Die Laserpolarisation zeigt entlang der x-Achse. Die in (d,e) für höhere Leistungen auftretenden Maxima für hohe k_y -Werte sind erste Zeichen einer Überlastung des Detektors

Das Abstumpfen der Parabel im Niedrigenergie-Bereich ist auf die ponderomotorische Beschleunigung zurückzuführen; die Elektronen erhalten einen zusätzlichen Impuls parallel zur Probenoberfläche und entlang der Polarisationsrichtung des Lasers, und somit auch zusätzliche Energie. Sie werden somit aus dem Parabelboden entlang des Photoemissionshorizonts nach oben verschoben. Die primär von der Beschleunigung betroffenen Elektronen sind die an der Dreieck-Spitze feldemittierten Elektronen, da diese sich im Maximum des elektrischen Nahfeldes befinden. Demnach kann dieser Anteil der Elektronen analog zu 4.2.3 isoliert werden, indem vom Schnitt durch die Impuls-Parabel bei $k_y = 0$ der Schnitt für $k_x = 0$ abgezogen

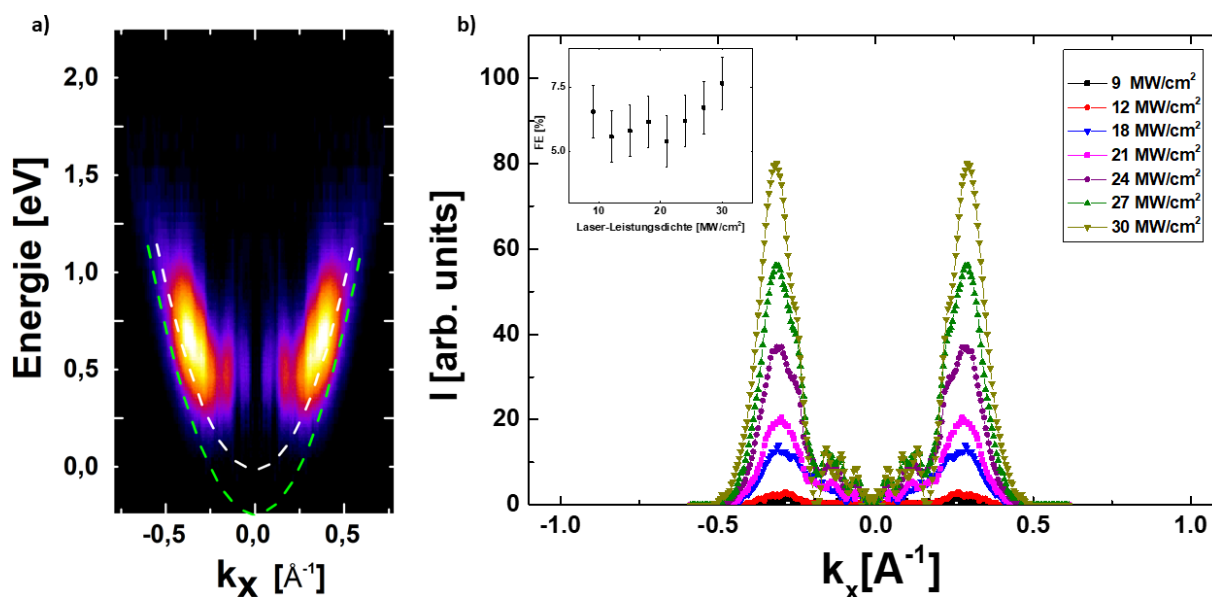


Abbildung 42: Darstellung des Feldemissions-Anteils im Impulsraum sowie als Linienprofil. a) Differenz der Impulsschnitte für k_x bzw. $k_y = 0$ aus Abbildung 40 bei 24 MW/cm^2 . Als gestrichelte Linie eingezeichnet ist der Photoemissionshorizont (weiß) sowie der um $0,5 \text{ eV}$ nach unten verschobenen Photoemissionshorizont der Feldemission (grün) b) Linienprofile der Differenzbilder bei $0,5 \text{ eV}$ für Laser-Leistungsdichten von 9 - 30 MW/cm^2 . Der Inset zeigt den aus dem Integral berechneten Anteil der Feld Emission.

wird, da in y -Richtung weder Feldemission noch ponderomotorische Beschleunigung auftritt. Dies wurde für Laser-Leistungen von 9 - 30 MW/cm^2 durchgeführt und ist im Anhang in Abbildung 43 und Abbildung 44 dargestellt. Repräsentativ ist in Abbildung 42 a) das Differenzbild für 24 MW/cm^2 dargestellt. Die Feldemittierten Elektronen haben eine Minimalenergie von $0,2 \text{ eV}$ aufgrund der ponderomotorischen Beschleunigung. In Abbildung 42 b) sind die Linienprofile durch alle Differenzbilder bei $0,5 \text{ eV}$ gezeigt. Die integrale Intensität der Differenzbilder im Vergleich zur integralen Intensität der $k_y = 0$ Schnitte durch die Impulsparabel ist auch hier ein Maß für den Anteil der Feldemission in x -Richtung. Analog zu 4.2.3 kann dieser Anteil berechnet werden, die Ergebnisse sind im Inset in Abbildung 42 b) dargestellt. Der Feldemissionsanteil beträgt leistungsunabhängig zwischen 5 und 8% .

5.2.4 Zusammenfassung - Au-Nano-Dreieck-Gitter

Der dominante Emissionsprozess des Au-Nano-Dreieck-Gitters konnte aufgrund der Leistungsabhängigkeit als 4PPE-Prozess identifiziert werden. Die Fermi-Kante ist stark verbreitert, aber für niedrige Laserleistungen ($< 18 \text{ MW/cm}^2$) im Energiespektrum zwischen 0,7 eV und 1 eV sichtbar. Dies entspricht einer Austrittsarbeit von 5,35 eV in Übereinstimmung mit den Literaturwerten für Gold. Bei hohen Laserleistungen verbreitert sich die Fermi-Kante zunehmend, ein Fit ergibt Elektronengastemperaturen im Bereich von 2000-4000 K. Die Polarisationsabhängigkeit bestätigt die Anregung aller drei plasmonischen Moden parallel zur Winkelhalbierenden eines Dreiecks. Auch in diesem System ist ein zusätzlicher Feldemissionsprozess aufgrund der plasmonischen Nahfeldverstärkung möglich und wird durch die Kopplung zweier benachbarter Dreiecke verstärkt. Der Keldysh Parameter berechnet sich zu 0,73 - 0,99, der Feldemissionsanteil kann Analog zu Kapitel IV isoliert werden und beträgt Leistungsunabhängig 5-8 %. Im Impulsbild ist eine Verbreiterung der Parabel in x-Richtung erkennbar. Diese Verbreiterung kann auf eine Verschiebung der effektiven Austrittsarbeit des Feldemissions-Prozesses im Vergleich zum thermisch unterstützten 4PPE-Prozess zurückgeführt werden. Hierdurch verschiebt sich die Impulsparabel des Feldemissionsprozesses relativ zur 4PPE-Parabel nach unten und ist somit bei gleicher kinetischer Energie breiter. Die Minimalenergie der feldemittierten Elektronen beträgt ca. 0,2 eV. Dies ist auf die ponderomotorische Beschleunigung der Elektronen im verstärkten Nahfeld der Dreiecke zurück zu führen, die bevorzugt auf die niederenergetischen feldemittierten Elektronen wirkt. Die ponderomotorische Beschleunigung ist belegt durch den linearen Zusammenhang der Cut-Off Energie und der Laser-Leistungsdichte.

VI Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden resonant angeregte Plasmonmoden in individuellen Au-Nanostäbchen sowie in einem Au-Nano-Dreieck-Gitter mit Hilfe von Energie- und impuls aufgelöster Photoemissions-Elektronenmikroskopie und -Mikrospektroskopie untersucht.

Für die Messungen wird ein kommerzielles PEEM der Firma Fokus verwendet. Die Kombination aus Extraktor und Probe wirkt als Immersionslinse, im weiteren Strahlengang befinden sich 3 elektrostatische Linsen (Beugungslinse, P1 und P2) mit deren Hilfe Real- und Impulsbilder auf einen Delayline-Detektor abgebildet werden. Eine 50 cm lange Driftstrecke dient dazu, die Elektronen energie-dispersiv abzubilden. Hierfür werden die Elektronen auf Energien im Bereich von 50 eV-70 eV abgebremst, sodass kleine Unterschiede in der kinetischen Energie als Differenz in der Ankunftszeit am DLD detektiert werden können. Für alle Messungen wird ein durchsichtiges Substrat (ITO) gewählt, so dass die Beleuchtung mit einem Ti:Sa-Femtosekundenlaser senkrecht von hinten erfolgen kann. Das hat den Vorteil, dass keine Änderung des Polarisationszustandes durch schrägen Einfall, wie bei herkömmlichen PEEMs mit 63° Einfallswinkel von vorne, zustande kommt.

In Kapitel IV werden Au-Nanostäbchen mit einer Größe von 69 nm x 19 nm untersucht. Die Au-Nanostäbchen wurden in der Arbeitsgruppe Sönnichsen hergestellt und per Rotationsbeschichtung auf ein, mit einem Au-Findernetz versehenes, ITO-Substrat aufgebracht. Durch Auswahl einer passenden ROI können individuelle Au-Nanostäbchen ausgewählt und ihre Photoelektronenausbeute im Real- sowie Impulsraum energie- und impuls aufgelöst gemessen werden. Zusätzlich zu den PEEM-Messungen werden REM-Messungen durchgeführt, um die Polarisationsrichtung relativ zur Orientierung der Au-Nanostäbchen unabhängig von der Photoemissionsmessung zu bestimmen. Der dominante Emissionsprozess kann als thermisch unterstützter 3PPE-Prozess mit isotroper Impulsverteilung identifiziert werden. Ein weiterer Beitrag zur Emission kommt aus einem Feldemissionsprozess an den Spitzen der Nanorods, hervorgerufen durch die plasmonische Nahfeldverstärkung.

In Kapitel V werden analoge Messungen an einem Au-Nano-Dreieck-Gitter durchgeführt. Das Gitter wurde von Dr. Karina Bley an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg nach dem „nanosphere lithography“-Verfahren auf einem ITO-Substrat hergestellt. Die Dreiecke haben eine Seitenlänge von 260 nm und eine Dicke von ca. 30 nm. Der dominante Emissionsprozess kann als thermisch unterstützter 4PPE-Prozess identifiziert werden.

Zusätzlich können in der Leistungsabhängigkeit der Cut-Off Energie sowie im Impulsbild Hinweise auf eine ponderomotorische Beschleunigung der emittierten Elektronen im Zwischenraum zwischen 2 Dreiecken gefunden werden. Das Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis ist bei der Au-Nano-Dreieck-Probe wesentlich besser, da das Verhältnis der effektiven Flächen des Hintergrundes und der Nanopartikel erheblich vorteilhafter ist.

Durch die Kombination von Photoemissions-Elektronenspektromikroskopie und Impulsmessung kann durch die in Kapitel IV und V dargelegten Ergebnisse ein neues Bild der koexistierenden Emissionsmechanismen eines plasmonisch angeregten Nanopartikels gezeichnet, und die einzelnen Beiträge separiert werden. Während eine einfache Vorstellung der plasmonisch unterstützten Photoemission meist davon ausgeht, dass die Elektronen kohärent innerhalb des Nanopartikels oszillieren und mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit an der Oberfläche des Partikels parallel zur Polarisationsrichtung austreten, was eine klare Vorzugsrichtung der Emission vorhersagt, konnte in dieser Arbeit an zwei unterschiedlichen Systemen gezeigt werden, dass ein großer Anteil der Emission isotrop erfolgt.

In beiden Systemen konnte der Emissionsprozess als Überlagerung thermisch unterstützter Multiphotonen-Photoemission und Feldemission identifiziert werden. Auffällig ist, dass bei den Au-Nanostäbchen ein 3PPE Prozess, bei den Au-Nano-Dreiecken jedoch ein 4PPE Prozess beobachtet wurde. Während der 4PPE Prozess aufgrund der Austrittsarbeit von Au erwartet wird, kann der 3PPE Prozess nur durch eine Absenkung der effektiven Austrittsarbeit erklärt werden. Warum eine solche Absenkung der Austrittsarbeit bei den Au-Nanostäbchen auftritt, ist nicht offensichtlich. Auch andere Autoren [55] haben dieses Phänomen beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist die Verbreiterung der Äquipotentialflächen um das Nanopartikel herum mit zunehmendem Abstand von der Probenoberfläche. Schließlich ist das Vakuum-Niveau in unendlich großem Abstand konstant. Die gegenüber dem Substrat geänderte Austrittsarbeit macht sich dann bei entsprechend kleinen Partikeln nicht mehr bemerkbar und es wirkt nur die Austrittsarbeit des Substrats. Bei größeren Partikeln wird die lokale Austrittsarbeit auch bei Photoemissionsmessungen sichtbar. Daher ist auch die effektive Austrittsarbeit der Au-Nano-Dreiecke bereits so groß, dass kein 3PPE Prozess mehr möglich ist. Die Substrat-beeinflusste Austrittsarbetsänderung der Nanopartikel ließe sich durch eine Messreihe von Au-Nanostäbchen mit unterschiedlicher Größe untersuchen. Bei konstantem Seitenverhältnis bleibt auch die Resonanzwellenlänge konstant, sodass eine solche Messung mit dem hier verwendeten Messsystem möglich wäre, sofern Nanostäbchen mit vergleichbarer Qualität in den entsprechenden Größen herstellbar sind.

Die Energiespektren beider untersuchter Systeme zeigen eine höhere Cut-Off Energie als durch einen 3- bzw. 4PPE- Prozess erwartet. Das kann für beide Systeme auf einen zusätzlichen Feldemissionsprozess im plasmonisch verstärkten Nahfeld zurückgeführt werden. Da die Nahfeldverstärkung auf die Spitze der Au-Nanostäbchen bzw. der Au-Nano-Dreiecke beschränkt ist, und auch dort nur parallel zur Probenoberfläche und Polarisationsrichtung des Lasers erfolgen kann, ist der Feldemissionsprozess gerichtet. Hierdurch kann er im Impulsraum isoliert und der Anteil an der Gesamtemission errechnet werden. Tatsächlich werden bei den hier verwendeten Laser-Leistungsdichten maximal 8% der Elektronen über diesen gerichteten Feldemissionsprozess emittiert. Der Feldemissions-Anteil zeigt bei den Au-Nanostäbchen eine lineare Abhängigkeit von der Laser-Leistungsdichte mit einer Steigung von 0,015 %/MW/cm², bei dem Au-Nano-Dreieck-Gitter zeigt sich nahezu keine Leistungsabhängigkeit. Bis zu welcher Leistung der lineare Zusammenhang gilt, bzw. ob ein solcher Zusammenhang bei größeren Leistungen auch bei den Au-Nano-Dreiecken auftritt, ist im Hinblick auf Anwendungen, wie bspw. als gepulste Elektronenquelle, von großer Relevanz. Der maximal mögliche Feldemissionsanteil konnte in diesem Experiment aufgrund von Limitierungen des Detektors nicht bestimmt werden. Um diese Limitierungen zu umgehen, gibt es mehrere Lösungsansätze: Man könnte mit einem weniger sensiblen Detektor arbeiten, oder die Spannung der Driftstrecke soweit herabsetzen, dass die energetische Aufspaltung der Elektronen eine Überlastung des Detektors verhindert. Des Weiteren könnte im Fall der Au-Nano-Dreiecke die ROI durch eine kleinere Blende noch weiter verkleinert werden. In ähnlichen Experimenten wird mit verschiebbaren Lochblenden mit Durchmesser im μm Bereich gearbeitet. Bei den Au-Nanostäbchen könnte durch ein anderes Substrat mit weniger Emission sowohl das Untergrund-zu-Signal Verhältnis optimiert als auch die Gesamtintensität soweit verringert werden, dass mit höheren Laser-Leistungsdichten gemessen werden kann.

Der dominante, thermisch unterstützte Multi-Photonen-Photoemissionsprozess kann in beiden Systemen nur stattfinden, da das Elektronengas durch jeden Laser-Puls transient aufgeheizt wird. Es ist zu beachten, dass sich nicht etwa das gesamte Nano-Partikel sondern lediglich das Elektronengas durch den Laser-Puls aufheizt, was für die Zeit des Laser-Pulses ein thermisches Nicht-Gleichgewicht erzeugt. Die Elektronengas-Temperatur kann durch den Fit der Fermi-Funktion an die Energiespektren zu 1500-3900 K für die Au-Nanostäbchen (bei 166-664 MW/cm²) sowie 2000-4000 K für das Au-Nano-Dreieck-Gitter (bei 9-30 MW/cm²) bestimmt werden. Der Verlauf der Elektronengastemperatur kann sowohl für die Au-Nanostäbchen als auch für das Au-Nano-Dreieck-Gitter durch eine Berechnung des Temperaturverlaufs in Abhängigkeit der Laser-Leistung mit Hilfe des Sommerfeld-Modells

bestätigt werden. Hierbei wird der effektive Wirkungsquerschnitt der Nano-Struktur als freier Parameter behandelt und um einen Faktor 100 bzw. 800 größer als der geometrische Wirkungsquerschnitt der Au-Nanostäbchen bzw. eines Au-Nano-Dreiecks bestimmt.

Ein Nachbeschleunigungseffekt der emittierten Elektronen tritt in beiden Systemen bevorzugt für die niederenergetischen, feldemittierten Elektronen auf. Das ist im Impulsbild der Feldemission als Fehlen der niederenergetischen Elektronen, die durch die ponderomotorische Beschleunigung zu höheren Energien und höheren k_x -Werten verschoben wurden, sichtbar. Am Au-Nano-Dreieck-Gitter konnte eine lineare Leistungsabhängigkeit der Cut-Off Energie nachgewiesen werden, welche ebenfalls ein starker Hinweis auf einen ponderomotorischen Beschleunigungsprozess ist. Eine scheinbare Verbreiterung des Impulsbildes entlang der Polarisationsrichtung über den Photoemissions-Horizont hinaus tritt nur bei den Au-Nano-Dreiecken auf und konnte auf eine Absenkung der effektiven Austrittsarbeit durch den Feldemissionsprozess zurückgeführt werden. Beide Effekte (Leistungsabhängigkeit der Cut-Off Energie sowie Verschiebung der effektiven Austrittsarbeit) können bei den Dreiecken aufgrund der mit der Kopplung der plasmonischen Anregungen benachbarter Dreiecke verbundenen extremen Nahfeldverstärkung (Faktor 2000) erklärt werden.

Anhang

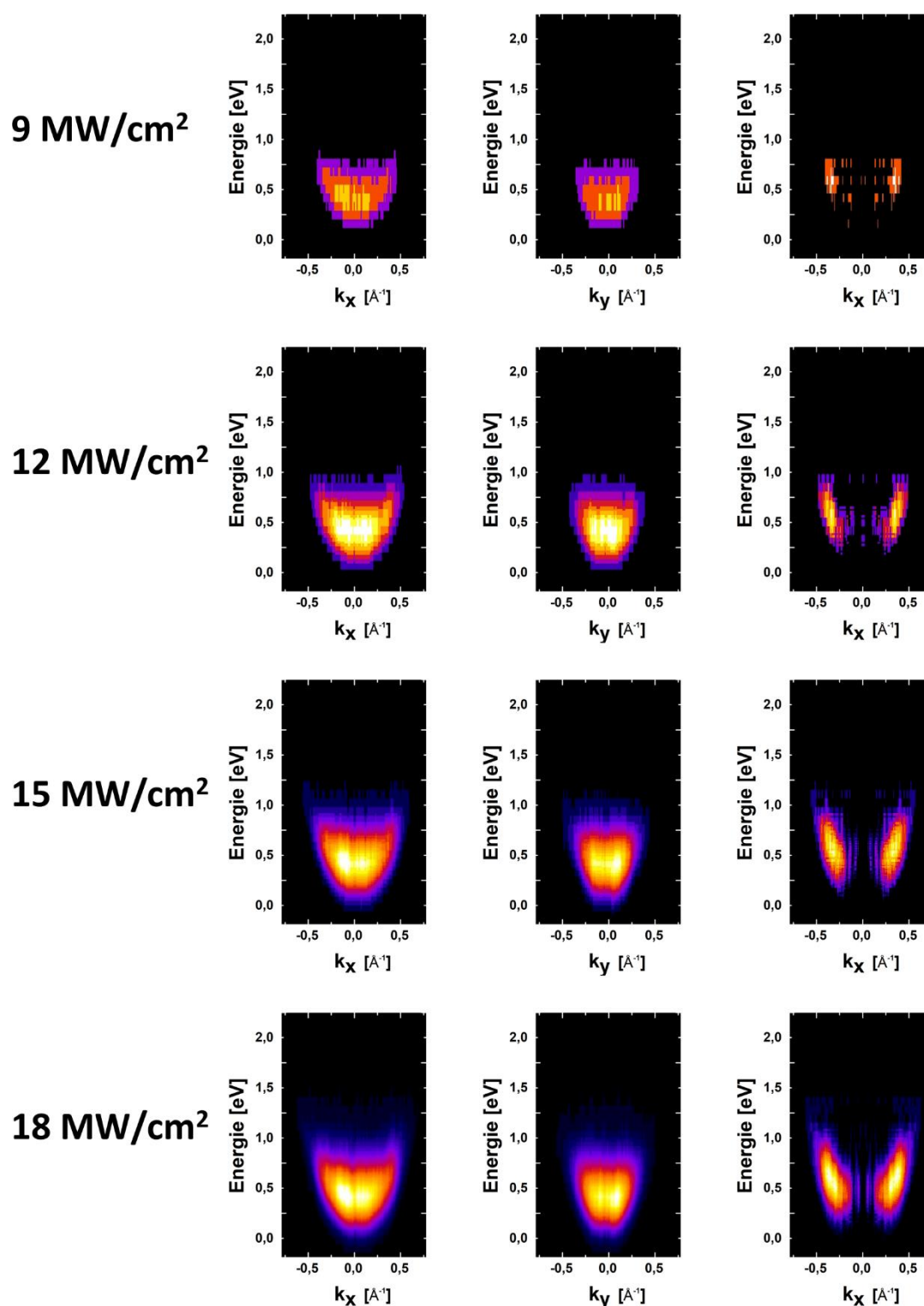


Abbildung 43 Impulsparabeln des Au-Nano-Dreieck-Gitters. Für unterschiedliche Laser-Leistungsdichten werden Schnitte durch die Impulsparabel in x- und y-Richtung (Spalte 1 und 2) sowie der Anteil der Feldemission in x-Richtung (Spalte 3) gezeigt.

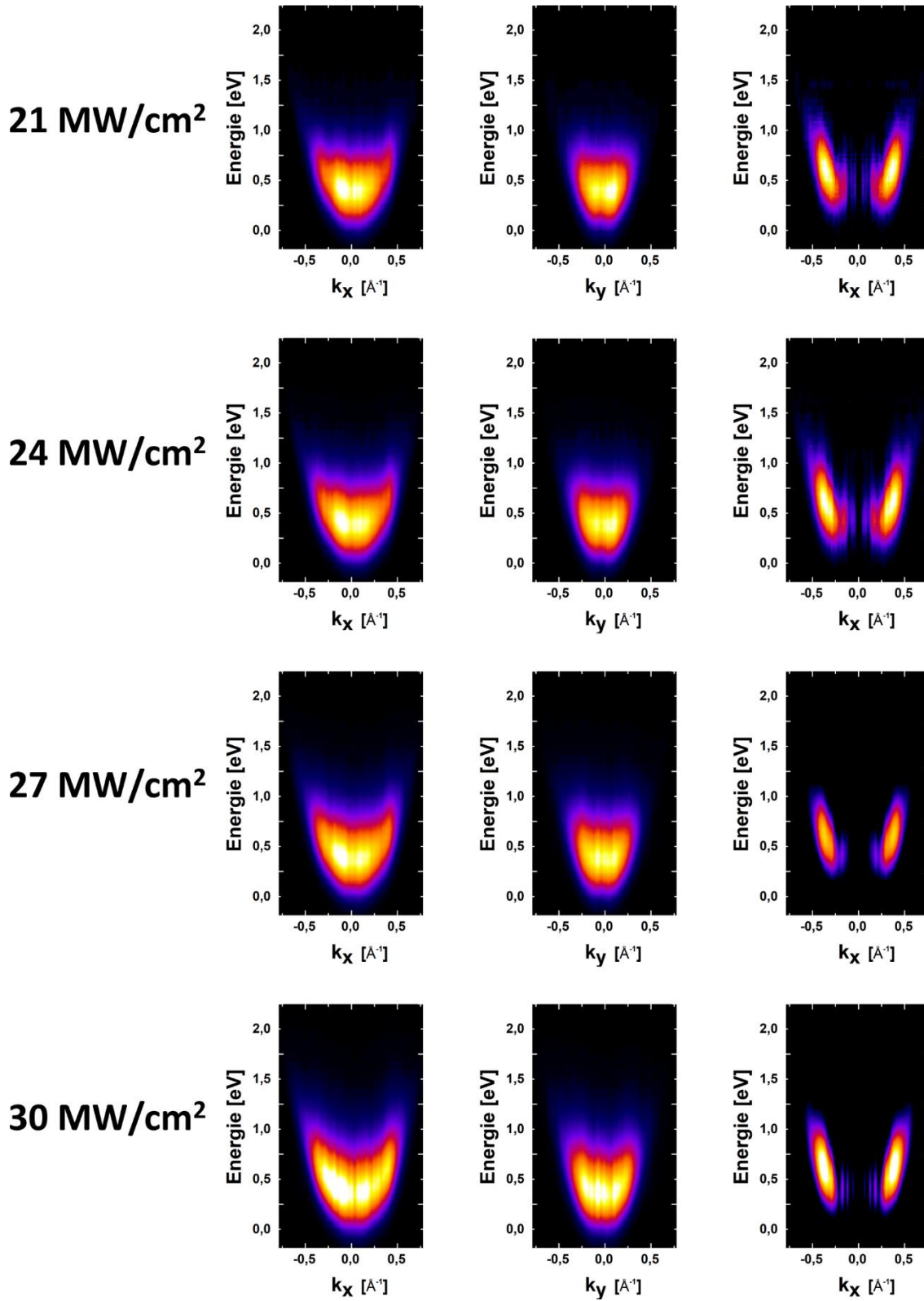


Abbildung 44: Impulsparabeln des Au-Nano-Dreieck-Gitters. Für unterschiedliche Laser-Leistungsdichten werden Schnitte durch die Impulsparabel in x- und y-Richtung (Spalte 1 und 2) sowie der Anteil der Feldemission in x-Richtung (Spalte 3) gezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Abbe, „Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung,“ *Archiv für mikroskopische Anatomie*, Bd. 9, pp. 413-418, 1873.
- [2] E. Ozbay, „Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions,“ *Science*, Bd. 311, pp. 189-193, jan 2006.
- [3] U. Kreibig und M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* Title, Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [4] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Berlin: Springer, 2007.
- [5] L. Novotny und B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Bd. 1, Cambridge: Cambridge University Press, 2006, p. 41.
- [6] K. Saha, S. Agasti, C. Kim, X. Li und V. Rotello, „Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing,“ *Chemical reviews*, Bd. 112, pp. 2739-2779, 2012.
- [7] V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici und H. A. Atwater, „Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells,“ *Nano Letters*, Bd. 8, pp. 4391-4397, 2008.
- [8] P. Kamat, „Meeting the clean energy demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 111, Nr. 7, p. 2834–2860, 2007.
- [9] S. Linic, P. Christopher und D. B. Ingram, „Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy,“ *Nature Materials*, Bd. 10, pp. 911-921, 2011.
- [10] O. Neumann, C. Feronti, A. D. Neumann, A. Dong, K. Schell, B. Lu, E. Kim, M. Quinn, S. Thompson, N. Grady, P. Nordlander, M. Oden und N. J. Halas, „Compact solar autoclave based on steam generation using broadband light-harvesting nanoparticles.,“ *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Bd. 110, pp. 11677-81, 2013.
- [11] P. Nordlander, O. Neumann, A. S. Urban, J. Day, S. Lal und N. J. Halas, „Solar vapor generation enabled by nanoparticles,“ *ACS Nano*, Bd. 7, Nr. 1, pp. 42-9, jan 2013.
- [12] Z. Fang, Y.-R. Zhen, O. Neumann, A. Polman und F. J. Garc, „Evolution of Light-Induced Vapor Generation at a Liquid-Immersed Metallic Nanoparticle,“ *Nano Letters*, Bd. 4, Nr. 13, pp. 1736-1742, 2013.

- [13] M. Kruger, M. Schenk und P. Hommelhoff, „Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip,“ *Nature*, Bd. 475, pp. 78-81, jul 2011.
- [14] D. J. Park, B. Piglosiewicz, S. Schmidt, H. Kollmann, M. Mascheck und C. Lienau, „Strong Field Acceleration and Steering of Ultrafast Electron Pulses from a Sharp Metallic Nanotip,“ *Physical Review Letters*, Bd. 109, Nr. 24, p. 244803, 2012.
- [15] L. Wimmer, G. Herink, D. R. Solli, S. V. Yalunin, K. E. Echternkamp und C. Ropers, „Terahertz control of nanotip photoemission,“ *Nature Physics*, Bd. 10, Nr. 6, pp. 432-436, jun 2014.
- [16] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao und R. P. Van Duyne, „Biosensing with plasmonic nanosensors,“ *Nature Materials*, Bd. 7, Nr. 6, pp. 442-453, jun 2008.
- [17] C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt und A. P. Alivisatos, „A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles.,“ *Nature Biotechnology*, Bd. 23, Nr. 6, pp. 741-745, 2005.
- [18] N. Liu, M. Hentschel, T. Weiss, A. P. Alivisatos und H. Giessen, „Three-Dimensional Plasmon Rulers,“ *Science*, Bd. 332, pp. 1407-1410, 2011.
- [19] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, B. Lamprecht, a. Leitner und F. R. Aussenegg, „Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles,“ *Optics Letters*, Bd. 25, Nr. 8, pp. 563-565, 2000.
- [20] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schönhense, H. Rochholz und M. Kreiter, „Photoemission electron microscopy as a tool for the investigation of optical near fields,“ *Physical Review Letters*, Bd. 95, pp. 1-4, 2005.
- [21] C. Lemke, T. Leißner, A. Evlyukhin, J. W. Radke, A. Klick, J. Fiutowski, J. Kjelstrup-Hansen, H. G. Rubahn, B. N. Chichkov, C. Reinhardt und M. Bauer, „The interplay between localized and propagating plasmonic excitations tracked in space and time,“ *Nano Letters*, Bd. 14, pp. 2431-2435, 2014.
- [22] F. Schertz, *Nahfeld-induzierte Elektronenemissions-Mikrospektroskopie an stark gekoppelten Plasmonen und metallischen Mikrostrukturen*, Dissertation: Universität Mainz, 2013.
- [23] R. H. Ritchie und A. L. Marusak, „The surface plasmon dispersion relation for an electron gas,“ *Surface Science*, Bd. 4, pp. 234-240, 1966.
- [24] G. Mie, „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,“ *Annalen der Physik*, Bd. 330, pp. 377-445, 1908.
- [25] A. Liebsch, „Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: Silver versus simple metals,“ *Physical Review B*, Bd. 48, 1993.

-
- [26] F. Evers, C. Rakete, K. Watanabe, D. Menzel und H. J. Freund, „Two-photon photoemission from silver nanoparticles on thin alumina films: Role of plasmon excitation,“ *Surface Science*, Bd. 593, pp. 43-48, 2005.
- [27] C. Kennerknecht, H. Hövel, M. Merschdorf, S. Voll und W. Pfeiffer, „Surface plasmon assisted photoemission from Au nanoparticles on graphite,“ *Applied Physics B*, Bd. 73, pp. 425-429, 2001.
- [28] C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K. Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer und R. Bachelot, „Off-resonant optical excitation of gold nanorods: nanoscale imprint of polarization surface charge distribution,“ *The journal of physical chemistry letters*, Bd. 2, pp. 7-11, 2010.
- [29] R. Picard, „Singular Electromagnetic Fields and Sources (J. van Bladel),“ *SIAM Review*, Bd. 34, pp. 517-518, 1992.
- [30] A. Grubisic, V. Schweikhard, T. A. Baker und D. J. Nesbitt, „Coherent multiphoton photoelectron emission from single Au nanorods: The critical role of plasmonic electric near-field enhancement,“ *ACS Nano*, Bd. 7, pp. 87-99, 2013.
- [31] K. Q. da Costa und V. Dmitriev, „Comparative analysis of circular and triangular gold nanodisks for field enhancement applications,“ *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, Bd. 9, pp. 123-130, 2010.
- [32] H. Hertz, „Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung,“ *Annalen der Physik*, Bd. 267, pp. 983-1000, 1887.
- [33] A. Einstein, „Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte [AdP 8, 798 (1902)],“ *Annalen der Physik*, Bd. 14, pp. 99-116, 2005.
- [34] H. J. Humpert, H. Schwier, R. Hippler und H. O. Lutz, „Angular distribution of photoelectrons from above-threshold ionization of Xe,“ *Physical Review A*, Bd. 32, Nr. 6, pp. 3787-3789, 1985.
- [35] F. Banfi, C. Giannetti, G. Ferrini, G. Galimberti, S. Pagliara, D. Fausti und F. Parmigiani, „Experimental Evidence of Above-Threshold Photoemission in Solids,“ *Physical Review Letters*, Bd. 94, Nr. 3, p. 37601, jan 2005.
- [36] M. Schenk, M. Krüger und P. Hommelhoff, „Strong-Field Above-Threshold Photoemission from Sharp Metal Tips,“ *2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and 12th European Quantum Electronics Conference, CLEO EUROPE/EQEC 2011*, Bd. 105, Nr. 25, p. 257601, 2011.

- [37] C. N. Berglund und W. E. Spicer, „Photoemission studies of copper and silver: Theory,“ *Physical Review*, Bd. 136, Nr. 4A, 1964.
- [38] H. Petek und S. Ogawa, „Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals,“ *Progress in Surface Science*, Bd. 56, pp. 239-310, 1997.
- [39] S. Link und M. a. El-Sayed, „Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods,“ *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 103, pp. 8410-8426, 1999.
- [40] L. V. Keldysh, „Ionization in the field of a strong electromagnetic wave,“ *Soviet Physics JETP*, Bd. 20, pp. 1307-1314, 1965.
- [41] R. H. Fowler und L. Nordheim, „Electron Emission in Intense Electric Fields,“ *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Bd. 119, pp. 173-181, 1928.
- [42] M. I. Stockman, „Nanoscience: Dark-hot resonances,“ *Nature*, Bd. 467, pp. 541-542, 2010.
- [43] D. Bayer, C. Wiemann, O. Gaier, M. Bauer und M. Aeschlimann, „Time-Resolved 2PPE and Time-Resolved PEEM as a Probe of LSP's in Silver Nanoparticles,“ *Journal of Nanomaterials*, Bd. 2008, pp. 1-11, 2008.
- [44] F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann und F. Träger, „Decay times of surface plasmon excitation in metal nanoparticles by persistent spectral hole burning,“ *Physical Review Letters*, Bd. 84, pp. 5644-5647, 2000.
- [45] A. Oelsner, *private communication*.
- [46] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao und C. B. Murray, „Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded-Growth of Gold Nanorods,“ *Nano Letters*, Bd. 13, Nr. 2, pp. 765-771, 2013.
- [47] S. Link und M. B. Mohamed, „Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 103, Nr. 16, pp. 3073-3077, 1999.
- [48] J. Kupersztych, P. Monchicourt und M. Raynaud, „Ponderomotive acceleration of photoelectrons in surface-plasmon-assisted multiphoton photoelectric emission,“ *Physical Review Letters*, Bd. 86, pp. 5180-5183, 2001.
- [49] F. Schertz, M. Schmelzeisen, M. Kreiter, H.-J. Elmers und G. Schönhense, „Field Emission of Electrons Generated by the Near Field of Strongly Coupled Plasmons,“ *Physical Review Letters*, Bd. 108, p. 237602, jun 2012.

-
- [50] G. G. Paulus, W. Becker und H. Walther, „Classical rescattering effects in two-color above-threshold ionization,“ *Physical Review A*, Bd. 52, Nr. 5, pp. 4043-4053, nov 1995.
- [51] R. G. Hobbs, Y. Yang, A. Fallahi, P. D. Keathley, E. D. Leo, W. S. Graves und K. K. Berggren, „High-yield, ultrafast, surface plasmon-Enhanced , Au Nanorod Optical Field Electron Emitter Arrays,“ *ACS Nano*, Bd. 8, pp. 1-22, 2014.
- [52] H. B. Michaelson, „The work function of the elements and its periodicity,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 48, Nr. 11, pp. 4729-4733, 1977.
- [53] C. S. R. K. Ludwig Bergmann, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 6, Berlin: Walter de Gruyter, 2005.
- [54] M. Cinchetti, D. A. Valdaitsev, A. Gloskovskii, A. Oelsner, S. A. Nepijko und G. Schönhense, „Photoemission time-of-flight spectromicroscopy of Ag nanoparticle films on Si(1 1 1),“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 137-140, Spec. Iss., pp. 249-257, 2004.
- [55] V. Schweikhard, A. Grubisic, T. A. Baker, I. Thomann und D. J. Nesbitt, „Polarization-Dependent Scanning Photoionization Microscopy: Ultrafast Plasmon-Mediated Electron Ejection Dynamics in Single Au Nanorods,“ *ACS Nano*, Bd. 5, pp. 3724-3735, may 2011.
- [56] B. J. Messinger, K. U. Von Raben, R. K. Chang und P. W. Barber, „Local fields at the surface of noble-metal microspheres,“ *Physical Review B*, Bd. 24, pp. 649-657, 1981.
- [57] M. Perner, S. Gresillon, J. März, G. Von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K. J. Berg und G. Berg, „Observation of hot-electron pressure in the vibration dynamics of metal nanoparticles,“ *Physical Review Letters*, Bd. 85, pp. 792-795, 2000.
- [58] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelièvre, A.-L. Baudrion, P.-M. Adam und R. Bachelot, „Selective Excitation of Plasmon Resonances of Single Au Triangles by Polarization-Dependent Light Excitation,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 116, pp. 14591-14598, jul 2012.
- [59] J. C. Hulthen und R. P. Van Duyne, „Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces,“ *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Bd. 13, Nr. 3, pp. 1553-1558, 1995.
- [60] G. Bi, W. Xiong, L. Wang, K. Ueno, H. Misawa und J. R. Qiu, „Fabrication of periodical structure and shape-induced modulating spectroscopy of Au nanoparticles,“ *Optics Communications*, Bd. 285, pp. 2472-2477, 2012.
- [61] P. Klaer, G. Razinskas, M. Lehr, K. Krewer, F. Schertz, X.-F. Wu, B. Hecht, G. Schönhense und H. J. Elmers, „Robustness of plasmonic angular momentum confinement in cross resonant optical antennas,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 106, p. 261101, 2015.

- [62] P. Klaer, F. Schertz, M. Lehr, G. Schönhense und H. J. Elmers, „Spin-polarized photoelectrons resonantly excited by circularly polarized light from a fractional Ag film on GaAs(100),“ *Physical Review B*, Bd. 88, p. 214425, dec 2013.
- [63] P. Klaer, G. Razinskas, M. Lehr, X. Wu, B. Hecht, F. Schertz, H.-J. Butt, G. Schönhense und H. J. Elmers, „Polarization dependence of plasmonic near-field enhanced photoemission from cross antennas,“ *Applied Physics B*, Bd. 122, p. 136, 2016.
- [64] A. Gloskovskii, *Size-selective investigations of spectral and emission properties of small particles and nanotubes*, Dissertation: Universität Mainz, 2006, p. 112.
- [65] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Berlin : Springer , 1995.

Betreuung von Pflichtveranstaltungen

WS 13/14	Experimentalphysik 5c: Festkörperphysik Übungsgruppenleiter
WS 13/14	Physikalisches Praktikum für Mediziner, Zahnmediziner und Pharmazeuten
Ferienblock 2016	Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler 2

Veröffentlichungen

[1] Lehr, M., Heinemeyer, F., Eideloth, S., Brendemühl, T., Münster, D., Lohse, A., Berger, M., Braun, N., Brendel, R. (2013). „How to obtain solderable Al / Ni : V / Ag contacts“. *Energy Procedia*, 38, doi:10.1016/j.egypro.2013.07.292.

[2] Klaer, P., Schertz, F., Lehr, M., Schönhense, G., Elmers, H. J. (Dec 2013). „Spin-polarized photoelectrons resonantly excited by circularly polarized light from a fractional Ag film on GaAs(100)“. *Physical Review B*, 88, 214425. doi:10.1103/PhysRevB.88.214425

[3] Klaer, P., Razinskas, G., Lehr, M., Krewer, K., Schertz, F., Wu, X.-F., Hecht, B., Schönhense, G., Elmers, H. J. (2015). „Robustness of plasmonic angular momentum confinement in cross resonant optical antennas“. *Applied Physics Letters*, 106, 261101. doi:10.1063/1.4923242

[4] Klaer, P., Razinskas, G., Lehr, M., Wu, X., Hecht, B., Schertz, F., Butt, H.J., Schönhense, G., Elmers, H. J. (2016). „Polarization dependence of plasmonic near-field enhanced photoemission from cross antennas“. *Applied Physics B*, 122, 136. doi:10.1007/s00340-016-6410-3

Teile dieser Arbeit wurden als Publikation

„Momentum distribution of electrons emitted from resonantly excited gold nanorods“
M. Lehr, B. Foerster, K. Krüger, M. Schmitt, C. Sönnichsen, G. Schönhense, H.J. Elmers

zur Veröffentlichung in der Zeitschrift ACS Nano Letters eingereicht.

Eidesstattliche Erklärung

Diese Arbeit wurde am Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Von der Ordnung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in Forschung und Lehre und zum Verfahren zum Umgang mit wissenschaftlichem Fehlverhalten habe ich Kenntnis genommen.

Mainz, 14.06.2017, Martin Lehr

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Martin Lehr
Adresse: Lessingplatz 14, 55118 Mainz
Email: lehm@uni-mainz.de
Geburtsdatum, -ort: 14.06.1986, Kusel
Nationalität: deutsch

Ausbildung

2013-2017 **Promotion in Physik**
Einrichtung: Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Titel der Dissertation: Energie- und impuls aufgelöste Photoemissions-Elektronenmikroskopie von optischen Nanoantennen
Betreuer: Prof. Dr. H.J. Elmers

2011-2013 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am ISFH
(Institut für Solarenergieforschung Hameln)
Arbeitsgruppe Solarzellen Produktionsprozesse

2005-2011 **Studium der Physik**
Einrichtung: Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Abschluss: Diplom (Bewertung: „sehr gut“)
Titel der Diplomarbeit: „Zirkulardichroismus in der Photoemission an Co/Pd-Schichtsystemen“
Betreuer: Prof. Dr. H.J. Elmers

2005 **Abitur**
Einrichtung: Gymnasium Kusel