

**Nahfeld-induzierte
Elektronenemissions-Mikrospektroskopie
an stark gekoppelten Plasmonen und
metallischen Mikrostrukturen**

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES GRADES
„DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN“
AM FACHBEREICH PHYSIK
DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT IN MAINZ

FLORIAN SCHERTZ
GEB. IN MAINZ
MAINZ, DEN 13. JUNI 2013
(D77)

JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ



1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung:

6. November 2013

„Umwege erweitern die Ortskenntnis.“

Kurt Tucholsky

Kurzfassung

Plasmonen stellen elektromagnetische Moden in metallischen Strukturen dar, in denen die quasifreien Elektronen im Metall kollektiv oszillieren. Während des letzten Jahrzehnts erfuhr das Gebiet der Plasmonik eine rasante Entwicklung, basierend auf zunehmenden Fortschritten der Nanostrukturierungsmethoden und spektroskopischen Untersuchungsmethoden, die zu der Möglichkeit von systematischen Einzelobjektuntersuchungen wohldefinierter Nanostrukturen führte. Die Anregung von Plasmonen resultiert neben einer radiativen Verstärkung der optischen Streuintensität im Fernfeld in einer nicht-radiativen Überhöhung der Feldstärke in unmittelbarer Umgebung der metallischen Struktur (Nahfeld), die durch die kohärente Ladungsansammlung an der metallischen Oberfläche hervorgerufen wird. Das optische Nahfeld stellt folglich eine bedeutende Größe für das fundamentale Verständnis der Wirkung und Wechselwirkung von Plasmonen sowie für die Optimierung plasmonbasierter Applikationen dar. Die große Herausforderung liegt in der Kompliziertheit des experimentellen Zugangs zum Nahfeld, der die Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses des Nahfeldes verhinderte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) bzw. -mikrospektroskopie genutzt, um orts aufgelöst die Eigenschaften nahfeld-induzierter Elektronenemission zu bestimmen. Die elektrodynamischen Eigenschaften der untersuchten Systeme wurden zudem mit numerischen, auf der Finiten Integrationsmethode basierenden Berechnungen bestimmt und mit den experimentellen Resultaten verglichen.

Ag-Scheiben mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ und einer Höhe von 50 nm wurden mit fs-Laserstrahlung der Wellenlänge 400 nm unter verschiedenen Polarisationszuständen angeregt. Die laterale Verteilung der infolge eines 2PPE-Prozesses emittierten Elektronen wurde mit dem PEEM aufgenommen. Aus dem Vergleich mit den numerischen Berechnungen lässt sich folgern, dass sich das Nahfeld an unterschiedlichen Stellen der metallischen Struktur verschiedenartig ausbildet. Insbesondere wird am Rand der Scheibe bei s-polarisierter Anregung (verschwindende Vertikalkomponente des elektrischen Felds) ein Nahfeld mit endlicher z-Komponente induziert, während im Zentrum der Scheibe das Nahfeld stets proportional zum einfallenden elektrischen Feld ist.

Weiterhin wurde erstmalig das Nahfeld optisch angeregter, stark gekoppelter Plasmonen spektral (750-850 nm) untersucht und für identische Nanoobjekte

mit den entsprechenden Fernfeldspektren verglichen. Dies erfolgte durch Messung der spektralen Streucharakteristik der Einzelobjekte mit einem Dunkelfeldkonfokalmikroskop. Als Modellsystem stark gekoppelter Plasmonen dienten Au Nanopartikel in sub-Nanometerabstand zu einem Au Film (nanoparticle on plane, NPOP). Mit Hilfe dieser Kombination aus komplementären Untersuchungsmethoden konnte erstmalig die spektrale Trennung von radiativen und nicht-radiativen Moden stark gekoppelter Plasmonen nachgewiesen werden. Dies ist insbesondere für Anwendungen von großer Relevanz, da reine Nahfeldmoden durch den unterdrückten radiativen Zerfall eine große Lebensdauer besitzen, so dass deren Verstärkungswirkung besonders lange nutzbar ist. Ursachen für die Unterschiede im spektralen Verhalten von Fern- und Nahfeld konnten durch numerische Berechnungen identifiziert werden. Sie zeigten, dass das Nahfeld nicht-spärischer NPOPS durch die komplexe Oszillationsbewegung der Elektronen innerhalb des Spaltes zwischen Partikel und Film stark ortsabhängig ist. Zudem reagiert das Nahfeld stark gekoppelter Plasmonen deutlich empfindlicher auf strukturelle Störstellen des Resonators als die Fernfeld-Response.

Ferner wurde der Elektronenemissionsmechanismus als optischer Feldemissionsprozess identifiziert. Um den Vorgang beschreiben zu können, wurde die Fowler-Nordheim Theorie der statischen Feldemission für den Fall harmonisch oszillierender Felder modifiziert.

Abstract

Plasmon resonances are electromagnetic modes associated with the excitation of collective oscillations of quasi-free electrons in metals. During the last decade, the field of plasmonics has exhibited a rapid development based on the improvement of manipulating samples on the nanoscale as well as the progress in spectroscopic methods, enabling systematic single particle investigation of well-defined tailored nanostructures. Besides an amplification of the optical scattering intensity which is radiated into the far-field, the excitation of plasmons results in a non-radiative enhancement in the immediate vicinity of the metallic structure (near-field), provoked by the coherent pile-up of charge at the metal surface. Thus, the optical near-field is a substantial physical quantity to obtain an insight into the essential effects and interactions of plasmons as well as to optimize plasmon-based applications. However, a fundamental comprehension of the near-field is still lacking due to the challenging experimental approach.

In the framework of this thesis photoemission electron microscopy (PEEM) and -microspectroscopy was used to determine the lateral distribution of electrons which were emitted by the optical near-field excited in metal micro- and nanostructures. The electrodynamic characteristics of the investigated structures were analyzed by employing numerical calculations based on the finite integration method and then compared with the experimental results.

Ag disks with a diameter of $1\ \mu\text{m}$ and a height of 50 nm were optically excited by the radiation of a fs-laser with a wavelength of 400 nm in dependence of the polarization state of the excitation. The lateral distribution of electrons emitted by a 2PPE process was recorded using PEEM. Comparing the results with the corresponding numerical calculations indicated a complex behaviour of the evolution of the near-field in the disk. In particular a near-field with a finite vertical component is induced at the edge of the disk under s-polarized excitation (vertical component of the electric field equals zero). In contrast, the near-field in the center of the disk is proportional to the incoming electric field for every polarization state of the excitation.

Furthermore, the spectral characteristics (750-850 nm) of the near-field of optically excited strongly coupled plasmons was investigated for the first time and compared to the corresponding far-field spectra of the identical nano-objects. This was accomplished by measuring the optical scattering response of the single objects using a confocal dark-field microscope. Au nanoparticles placed in sub-nanometer

distance to a Au film (nanoparticle on plane, NPOP) served as a model system for strongly coupled plasmons. Applying this combination of complementary techniques on individual objects disclosed the spectral separation of radiative and non-radiative modes of strongly coupled plasmons for the first time. This is important especially for applications, since pure non-radiative modes possess a long lifetime due to the suppression of the radiative decay channel. Therefore, their near-field enhancement is available for a relatively long time. Possible reasons of the differences in the spectral characteristics of far- and near-field could be identified by numerical calculations. According to them, the near-field of non-spherical NPOPs depends strongly on the position in the gap between particle and film due to the complexity of the oscillatory motion of the electrons. In addition the near-field of strongly coupled plasmons is much more sensitive to structural imperfections compared to the far-field response. Furthermore, the electron emission mechanism was identified as an optical field emission process. To describe the data, the Fowler-Nordheim equation related to static field emission was modified for the case of a harmonic oscillating field.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Grundlagen	9
2.1. Wechselwirkung von Licht mit Metall	9
2.1.1. Dielektrische Funktion eines Drude-Metalls	9
2.1.2. Oberflächenplasmonen	13
2.1.3. Lokalisierte Plasmonen	17
Nanopartikel als optische Antennen – Nahfeld vs. Fernfeld . .	23
2.1.4. Plasmonenzerfall und -nachweis	26
2.1.5. Wechselwirkung von Plasmonen – Das Hybridisierungsmodell	28
2.1.6. Grenzen der Beschreibung durch klassische, lokale Elektrodynamik	30
2.2. Elektronenemissionsprozesse	32
2.2.1. Thermalisierung nach optischer Anregung	33
2.2.2. Photoemission	36
Multiphoton-Photoemission	38
Einfluss von Plasmonanregungen auf die Photoemission	40
Above Threshold Photoemission	42
Energieverteilung photoemittierter Elektronen	42
2.2.3. Feldemission	44
Energieverteilung feldemittierter Elektronen	49
Optische Feldemission	51
3. Untersuchungsmethoden	53
3.1. Femtosekundenlaser-stimulierte Elektronenemissionsmikrospektroskopie	53
3.1.1. Femtosekundenlaser	53
3.1.2. Photoelektronenmikrospektroskopie	56

3.2. Konfokale Dunkelfeldmikroskopie	62
3.3. Numerische Berechnung elektrodynamischer Felder	64
4. Elektronenemission aus Ag-Scheiben	69
4.1. Grundlegende Idee	69
4.2. Probenpräparation	69
4.3. Durchführung des Experiments	71
4.4. Ergebnisse und Diskussion	71
4.5. Zusammenfassung	84
5. Nah- und Fernfelduntersuchungen an stark gekoppelten Plasmonen	87
5.1. Grundlegende Ideen	87
5.2. Optische Eigenschaften von SOP	88
5.3. Probenpräparation	90
5.4. Der Elektronenemissionsprozess	91
5.4.1. Durchführung des Experiments	92
5.4.2. Ergebnisse und Diskussion	92
Emissionsort der Elektronen	93
Elektronenemissionsprozess	98
Energieverteilung der Elektronen	
– ponderomotorische Beschleunigung	109
5.5. Optische Eigenschaften individueller NPOPs – Vergleich von Nahfeld und Fernfeld	115
5.5.1. Durchführung des Experiments	115
5.5.2. Ergebnisse und Diskussion	116
5.5.3. Numerische Berechnungen	124
5.6. Zusammenfassung	136
6. Zusammenfassung und Ausblick	139
A. Vollständige NPOP-Identifizierung in den verschiedenen Detektionsmethoden	145
B. Nahfeld- und Fernfeldspektren aller untersuchten NPOPs	147
Literaturverzeichnis	149

Inhaltsverzeichnis	1
Abbildungsverzeichnis	167
Veröffentlichungen	171

1. Einleitung

Die Plasmonik bildet den Teil der Optik bzw. der Festkörperphysik, der sich mit optischen Phänomenen auf der Nanometerskala beschäftigt. Sie stellt einen sich in den letzten Jahren rasant entwickelnden Teilbereich der Physik dar, der ausgeprägten Einfluss auf die benachbarten Naturwissenschaften wie Chemie, Biologie und Medizin sowie auf technische Applikationen hat. Die Wechselwirkung von Licht mit den frei beweglichen Elektronen in Metallen kann unter bestimmten Umständen eine kohärente, oszillierende Ansammlung der Elektronen an der Festkörperoberfläche hervorrufen, die eine Verstärkung des einfallenden Feldes an der Grenzfläche zwischen Metall und dem umgebenden Dielektrikum bewirkt [1–3]. Zum einen wird also das Feld verstärkt, zum anderen durch die Beschränkung auf die Grenzfläche stark lokalisiert, auf Längenskalen deutlich kleiner als das Abbesche Diffraktionslimit frei propagierender Wellen [4]. Die optischen Eigenschaften nanostrukturierter Materie unterscheidet sich somit stark von denen des entsprechenden Volumenmaterials. Neben der Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in unmittelbarer Umgebung des Metalls (Nahfeld) erhöht sich bei resonanter Anregung der Kollektivschwingung auch der Wirkungsquerschnitt der optischen Streuung (Fernfeld) [3].

Die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel wurden seit der Antike bei der Herstellung von Buntglas u.a. in Kirchenfenstern genutzt, lange bevor eine tiefere Kenntnis der zugrundeliegenden physikalischen Phänomene erzielt wurde [5]. Das heutige Verständnis basiert auf den Arbeiten von G. Mie [6] in 1908 und R. Ritchie [7] in 1957, die die Wechselwirkung von Licht mit kolloidalen Metalllösungen [6] und metallischen Oberflächen [7] systematisch untersuchten.

In den letzten eineinhalb Jahrzehnten beschleunigte sich die Entwicklung dieses Forschungsgebietes enorm. Ursächlich für dieses gesteigerte Interesse ist zum einen die Perfektionierung der Nanostrukturierung von metallischer Materie. Sie ermöglicht die systematische experimentelle Untersuchung für plasmonische Systeme, bei denen gezielt Parameter in der Probenpräparation wohldefiniert verändert werden können. Desweiteren konnten Untersuchungsmethoden optimiert werden, die z. B. die optische Spektroskopie von nanoskaligen plasmonischen *Einzelstrukturen*

ermöglichen, so dass die Mittelung der Signale aus Ensemblesmessungen vermieden werden konnte [8]. Ebenso beeinflusste die Verbesserung numerischer Methoden [9] und die Entwicklung neuer theoretischer Konzepte [10, 11] zur Berechnung der optischen Eigenschaften plasmonischer Strukturen die rasante Entwicklung der Plasmonik in den vergangenen Jahren. Sie schafft die Voraussetzung für ein genaueres Verständnis der Wechselwirkung von Licht mit der nanostrukturierten Materie durch die Zuordnung einzelner Moden zu den experimentell ermittelten Ergebnissen. Das Zusammenwirken dieser verbesserten Präparations- und Untersuchungsmethoden ermöglicht die Maßschneiderung plasmonischer Systeme für spezielle wissenschaftliche Fragestellungen [12]. Ein Ziel ist die vollständige Manipulation und Kontrolle von optischen Feldern auf der Nanometer-Skala [13].

Die Besonderheit, dass sich optische Energie durch die Anregung plasmonischer Moden im nanoskaligen Volumen konzentrieren lässt, sowie die Sensitivität der Plasmonresonanz auf die dielektrischen Eigenschaften des umgebenden Materials, macht das Gebiet neben der grundlegenden Bedeutung für optische Phänomene weit unter dem Diffraktionslimit auch für Anwendungen interessant. Die durch die Anregung von Plasmonen erreichten Verstärkungseffekte können gezielt für die Effizienzsteigerung von photophysikalischen und -chemischen Prozessen genutzt werden, bis hin zur Realisierung stark nichtlinearer Effekte [14].

Im Jahr 1977 wurde z. B. eine extreme Verstärkung der Raman-Streuung von an Metall adsorbierten Molekülen (engl. Surface-Enhanced Raman-Scattering, SERS) entdeckt [15]. Diese Signalverstärkung wurde später u. a. der Anregung von Oberflächenplasmonen zugeschrieben [16]. Mit Hilfe plasmonischer Verstärkungseffekte kann sowohl die Signalstärke als auch die Ortsauflösung bei der optischen Spektroskopie derart erhöht werden, dass einzelne Moleküle spektroskopierbar sind [17, 18], was für Biologie und Medizin von außerordentlicher Bedeutung ist [19]. Auch die Länge von Molekülen kann mit sogenannten Plasmon-Linealen bestimmt werden, indem die Abstandsabhängigkeit der Resonanzwellenlänge bei der Wechselwirkung zweier plasmontragender Strukturen genutzt wird [20, 21]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten finden sich in der Krebstherapie, indem z. B. Nanopartikel funktionalisiert werden um an Tumorzellen anzulagern, welche dann thermisch zerstört werden können [22, 23]. Auch der Wirkungsgrad von Solarzellen kann mit Hilfe plasmonische Anregungen gesteigert werden [24, 25]. Im technischen Bereich bieten Plasmonen die Möglichkeit der

Datenverarbeitung im Nanometerbereich, so z.B. optische Datenspeicherung [26], Lichtwellenleiter [27] und Nanoschaltkreise [28]. Weiterhin wird durch die Plasmonik die Entwicklung ultrakleiner, wellenlängen- und richtungsabhängiger Detektoren [29] bzw. Emitter [30] ermöglicht. Die exakte Nanostrukturierung ermöglicht die Entwicklung von künstlichen Materialien wie Metamaterialien, die sich durch einen negativen Brechungsindex auszeichnen, eine Eigenschaft, die in natürlichen Materialien noch nie beobachtet werden konnte. Dies ermöglicht prinzipiell sowohl die Entwicklung von Tarnkappen im optischen Frequenzregime [31] als auch die Entwicklung plasmonischer Linsen (superlensing) [32].

Die meisten dieser Vielzahl an Anwendungen basiert auf der Ausnutzung der Lokalisierung und Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in unmittelbarer Umgebung der plasmonischen Struktur, also des Nahfeldes. Ebenso verhält es sich mit der Wechselwirkung von Plasmonen untereinander, wenn die Abstände der plasmonischen Strukturen klein und damit die Kopplung zwischen ihnen stark ist. Analog zum Unterschied zwischen Fern- und Nahfeld eines Hertzschen Dipols [33] wurden auch deren Unterschiede bei der Anregung von Plasmonen theoretisch vorhergesagt [34, 35]. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Anregungsmoden, die nicht radiativ zerfallen, die sog. Dunkelmoden [36]. Sie sind reine Nahfeldmoden. Durch die Blockierung des strahlenden Zerfalls besitzen diese eine vergleichsweise lange Lebensdauer und sind daher für Anwendungen von besonderer Relevanz.

Für ein umfassendes Verständnis von Wechselwirkungen jedweder Art, an denen Plasmonen beteiligt sind, ist also ein vertieftes Verständnis der Nahfeldeigenschaften unerlässlich. Bisherige experimentelle Untersuchungsmethoden blieben aber größtenteils auf optische Spektroskopie und damit auf die Messung von Fernfeldcharakteristika beschränkt. Der Grund ist der sehr herausfordernde experimentelle Zugang zur Messung des Nahfeldes einer Nanostruktur. In der Rasternahfeld-Mikroskopie [37] (engl. Scanning Near-Field Microscopy, SNOM) wechselwirkt die Messspitze mit dem Nahfeld, beeinflusst dieses folglich, was zu Veränderungen in der optischen Antwort führen kann. Durch die Verwendung einer Spitze ist außerdem nur die Untersuchung zweidimensionaler Strukturen möglich, deren Substrukturen, wie z.B. Spalten, zudem nicht kleiner sein dürfen als der Spitzendurchmesser.

Es konnte gezeigt werden, dass die ortsaufgelöste Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) als Untersuchungsmethode zur Abbildung optischer Nahfelder geeignet ist [38, 39]. Die Elektronenemission

wird demnach durch das elektromagnetische Feld an der Oberfläche des Metalls verursacht, so dass orts aufgelöst die relative Stärke des Nahfeldes bestimmt werden kann.

Diese Erkenntnis liegt der vorliegenden Arbeit zugrunde. Es ergibt sich die Fragestellung, ob mittels der genannten Methode der experimentelle Zugang zu Nahfeldern stark gekoppelter Plasmonen möglich ist. Die Wechselwirkung von Plasmonen wird durch extrem geringe räumliche Abstände zweier oder mehrere plasmontragender Strukturen unter entsprechend angepasster Polarisation der optischen Anregung realisiert. Bei sehr kleinen Abständen im einstelligen oder gar sub-Nanometerbereich sind wie oben erwähnt gängige Nahfelduntersuchungen (z. B. SNOM) ungeeignet. Photoelektronenemission stellt einen Mechanismus dar, der prinzipiell den spektralen Verlauf der Nahfeldstärke repräsentieren kann. Diese Eigenschaft bevorteilt diese Untersuchungsmethode z. B. im Vergleich zur optischen Untersuchung von Farbstoffmolekülen im Zwischenraum der metallischen Strukturen, da Farbstoffe wellenlängensensitiv sind. In der vorliegenden Arbeit wird die erstmalige Realisierung von Elektronenemission aus im sub-Nanometerabstand zueinander befindlichen metallischen Strukturen vorgestellt, die ein System stark gekoppelter Plasmonen darstellen. Zudem wurden die identischen Objekte mittels optischer Streuung untersucht, so dass erstmalig komplementäre Messmethoden bzgl. optischem Nah- und Fernfeld auf stark gekoppelte Plasmonen angewendet wurden.

Aufbau der Arbeit

Im folgenden Kapitel 2 werden die grundlegenden physikalischen Aspekte der Arbeit erläutert. Als besonderes Phänomen im optischen Verhalten von Metallen bilden Plasmonen einen Schwerpunkt dieses Kapitels. Besondere Berücksichtigung finden hierbei die für die Arbeit relevanten Oberflächenplasmonen und lokalisierte Plasmonen und deren Auswirkungen auf die zu messenden Größen im optischen Nah- und Fernfeld. Der experimentelle Zugang zum optischen Nahfeld erfolgt in den vorgestellten Experimenten durch Elektronenemissionsmikroskopie und -mikrospektroskopie. Daher werden im zweiten Teil des Grundlagenkapitels die wesentlichen Elektronenemissionsmechanismen diskutiert.

Kapitel 3 stellt die wichtigsten verwendeten Untersuchungsmethoden dieser Arbeit vor. Zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist das mit einem Femtosekundenlasersystem kombinierte Photoemissionselektronenmikroskop, das für einen Teil der Messungen

mit einem Energiefilter erweitert wurde, um Elektronenspektroskopie zu ermöglichen. Desweiteren wird die Funktionsweise des für die Aufnahme der Streuspektren eingesetzten optischen Dunkelfeld-Konfokalmikroskops erläutert. Ebenso wird die Datenaufnahme und -auswertung beider Messmethoden vorgestellt. Abschließend wird die Methode zur numerischen Berechnung der elektromagnetischen Nahfelder diskutiert.

In Kapitel 4 werden orts aufgelöste Elektronenemissionsmessungen von optisch angeregten Ag-Mikroscheiben vorgestellt. Die gemessene Polarisationsabhängigkeit der räumlichen Verteilung der Emissionswahrscheinlichkeit von Elektronen wird mit numerischen Berechnungen der elektrischen Feldverteilung verglichen.

Nah- und Fernfeldmessungen an extrem stark gekoppelten Plasmonen werden in Kapitel 5 diskutiert. Als Modellsystem dienen Au Nanopartikel in sub-Nanometerabstand zu einem Au Film. Die Plasmonen der Partikel können durch Anregung mit p-polarisiertem Licht miteinander in Wechselwirkung gebracht werden. Auf diese Weise wurden sowohl Einzelpartikelspektroskopie der optischen Streuung als auch der Elektronenemission nach optischer Anregung durchgeführt. Diese komplementären, Ortsauflösenden Messmethoden ermöglichen die Zuordnung sowohl von Nah- als auch von Fernfeldcharakteristika zu individuellen Nanostrukturen. Die Ergebnisse werden bzgl. der Vorhersagen zum Verhalten stark gekoppelter Plasmonen diskutiert und unter Berücksichtigung numerisch berechneter Feldverteilung interpretiert. Die Auswirkung der extremen Nahfeldverstärkung durch die starke Kopplung der Plasmonen auf den Emissionsprozess der Elektronen wird abschließend diskutiert.

Kapitel 6 befasst sich mit einer neuen Messmethode, durch die mit einer Kombination aus Photoemissionselektronenmikroskop und Energiefilter die Impulsverteilung der emittierten Elektronen bestimmt werden kann. Dies ist besonders relevant für Strukturen, von denen Elektronen unsymmetrisch emittiert werden, wie dies bei den in Kapitel 5 vorgestellten Systemen der Fall ist. Erste Ergebnisse werden vorgestellt und diskutiert.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die dieser Arbeit zugrundeliegenden physikalischen Prozesse vorgestellt. Zunächst wird die Wechselwirkung von Licht mit metallischer Materie diskutiert. Ein Schwerpunkt bildet die Anregung von Oberflächen- und lokalisierten Plasmonen sowie deren Eigenschaften und Wechselwirkungen. Der zweite Teil des Kapitels thematisiert die relevanten Elektronenemissionsmechanismen infolge von Anregung mit elektromagnetischer Strahlung im optischen Frequenzbereich, die den experimentellen Zugang zu den Nahfeldern der angeregten Plasmonen ermöglichen.

2.1. Wechselwirkung von Licht mit Metall

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Licht Plasmonen bzw. nicht-resonante elektromagnetische Moden in definierten edelmetallischen Mikro- und Nanostrukturen angeregt und deren Auswirkungen auf bestimmte physikalische Prozesse wie Elektronenemission und optische Streuung untersucht. Die optische Antwort eines Festkörpers kann beschrieben werden durch die dielektrische Funktion. Zunächst wird diese daher für ein Drude-Metall vorgestellt, bevor ihre Bedeutung für die Anregung von Oberflächenplasmonen und lokalisierte Plasmonen diskutiert wird.

2.1.1. Dielektrische Funktion eines Drude-Metalls

Das optische Verhalten von Metallen wird bestimmt durch Übergänge von Elektronenzuständen innerhalb eines Bandes (Intrabandübergänge) und zwischen verschiedenen Bändern (Interbandübergänge). Es kann formal durch die material- und frequenzabhängige dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ erfasst werden. Im Drude-Sommerfeld-Modell betrachtet man das Metall als ein positiv geladenes Ionenrumpfgitter, in dem sich die Elektronen eines negativ geladenen Elektronengases frei bewegen können [40]. Das Modell geht von der Annahme aus, dass die quasifreien Elektronen des Leitungsbandes unter Einfluss eines äußeren elektrischen

Feldes nach den Newtonschen Bewegungsgleichungen beschleunigt werden. Die materialspezifische mittlere Streurrate $\Gamma = 1/\tau$ (τ : mittlere Zeit zwischen zwei Stößen) gibt die Häufigkeit für nicht näher spezifizierte Streuprozesse an, nach denen die Bewegungsrichtung der Elektronen zufällig verteilt ist und die mittlere Geschwindigkeit durch die thermische Energie des Metalls gegeben ist. Als Streuzentren können andere Elektronen sowie Gitterionen, Phononen, Defekte usw. auftreten [41]. Das Verhalten der quasifreien Elektronen im Metall, welches im Folgenden als lineares, isotropes Medium angesehen wird, unter Einfluss eines äußeren, harmonisch oszillierenden elektromagnetischen Feldes $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ mit der Amplitude \mathbf{E}_0 kann durch die folgende Bewegungsgleichung beschrieben werden:

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

Dabei repräsentieren m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung und Γ die mittlere Streurrate. Letztere wird im vorliegenden Fall einer Schwingung als Dämpfungskonstante interpretiert. Die Lösung

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (2.2)$$

kann zur Berechnung des induzierten Dipolmoments eines freien Elektrons $\mathbf{p} = e \cdot \mathbf{x}$ und der Gesamtpolarisation $\mathbf{P} = n_e \cdot \mathbf{p}$ für ein Material der Dichte freier Elektronen n_e verwendet werden. Einsetzen in die Maxwell-Materialgleichungen

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \quad (2.3)$$

welche die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} mit der Polarisation \mathbf{P} und der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} in Beziehung setzt, ergibt für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ den Zusammenhang

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}. \quad (2.4)$$

Dabei ist

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.5)$$

die Drude-Sommerfeld Plasmafrequenz, die als die Eigenfrequenz von Ladungsdichteoszillationen des Elektronenkollektivs im Bulkmaterial aufgefasst

werden kann¹. Sie liegt für Metalle i.a. im UV- bis VUV-Bereich ($\hbar\omega_p \approx 5 - 15$ eV) [42]. Die materialspezifische, in die Plasmafrequenz eingehende Größe ist die freie Elektronendichte n_e . Sowohl für Au als auch für Ag ergibt sich als Plasmaschwingungsenergie der freien Elektronen $\hbar\omega_p \approx 9,1$ eV [43]. Die verschiedenen von den gebundenen Elektronen hervorgerufenen Offset-Konstanten ϵ_∞ ($\epsilon_\infty(\text{Ag}) \approx 6$ [44], $\epsilon_\infty(\text{Au}) \approx 9,3$ [45]) führt zu unterschiedlichen Resonanzenergien von Au und Ag für die in den folgenden Abschnitten 2.1.2 bzw. 2.1.3 diskutierten Oberflächenplasmonen und lokalisierten Plasmonen. Durch Einführung der empirischen Offset-Konstante ϵ_∞ wird zusätzlich noch der Beitrag der an die Gitterionen gebundenen Elektronen zur Polarisation berücksichtigt. In Edelmetallen ist dieser Anteil durch die gefüllten d-Bänder dominiert [45], die einen abschirmenden, polarisierten Hintergrund im Vergleich zu einem reinen, freien Elektronengas bilden. Soll die Abschirmung in der dielektrischen Funktion berücksichtigt werden, kann diese somit geschrieben werden als

$$\epsilon_{\text{Drude}}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \approx \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i\frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega^3} \quad (2.6)$$

Vernachlässigt man in Gleichung 2.6 die Dämpfungskonstante Γ ($\Gamma \cdot \omega \ll 1$), so dass die dielektrische Funktion nach Drude sich zu $\epsilon_D = \epsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2$ vereinfacht, so lassen sich leicht die verschiedenen optischen Regimes unterscheiden: Für $\omega > \omega_p/\sqrt{\epsilon_\infty}$ ist ϵ_D positiv, so dass der zugehörige Brechungsindex $n = \sqrt{\epsilon_D}$ eine reelle Größe ist. In diesem Fall können elektromagnetische Wellen in das Metall eindringen, da die Lichtfrequenz zu hoch ist, als dass die Elektronen schnell genug der Feldoszillation folgen und somit die elektromagnetische Strahlung abschirmen können. Das Metall ist dann transparent. Für kleinere Frequenzen $\omega < \omega_p/\sqrt{\epsilon_\infty}$ wird die dielektrische Funktion negativ und der Brechungsindex damit komplex. In diesem Frequenzbereich wird das Licht vom Metall im Wesentlichen reflektiert.

In dieser Arbeit spielen die dielektrischen Eigenschaften von Gold im Kapitel 5 in einem Wellenlängenintervall von einigen hundert Nanometern eine wichtige Rolle, während die Silberstrukturen aus Kapitel 4 lediglich bei einer festen Wellenlänge von 400 nm angeregt wurden, so dass die Wellenlängenabhängigkeit der dielektrischen Funktion hierfür nicht relevant ist. In Abb. 2.1 sind daher die von Johnson und Christy [46] experimentell ermittelten Daten der dielektrischen Funktion von Gold

¹Daher auch die Bezeichnung *Volumen-* oder *Bulk-*Plasmafrequenz

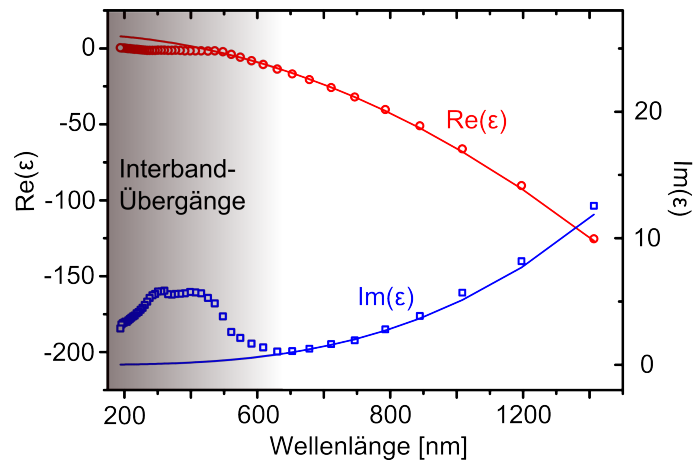


Abb. 2.1.: Dielektrische Funktion von Gold. Dargestellt sind als Datenpunkte die von Johnson und Christy [46] experimentell ermittelten Daten des Realteils bzw. Imaginärteils der dielektrischen Funktion von Gold. Die Kurven beschreiben den Fit nach dem Drude-Sommerfeld-Modell mit den im Text angegebenen Fitparametern. Das Einsetzen von Interbandübergängen im Bereich kleiner Wellenlängen ist für die Abweichung der Daten von der Fitfunktion verantwortlich, da im Drude-Sommerfeld-Modell nur ungebundene Elektronen berücksichtigt sind.

mit dem entsprechenden Fit nach dem Drude-Sommerfeld-Modell dargestellt. Als Fit-Parameter für das Drude-Sommerfeld-Modell wurden $\epsilon_\infty = 9,32$, $\omega_p = 9 \text{ eV}$ und $\Gamma = 0,075 \text{ eV}$ [45] für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion aus Gleichung 2.6 gewählt. Die Daten werden für Wellenlängen größer 600 nm gut durch das Drude-Modell repräsentiert. Die Abweichungen im Imaginärteil der dielektrischen Funktion bei kleineren Wellenlängen, also größeren Photonenenergien, kommen durch das Einsetzen von Interbandübergängen zustande. Um diese zu beschreiben, muss die Bewegungsgleichung 2.1 durch einen Rückstellkraft-Term ergänzt werden (Lorentz-Modell) [47]. Interbandübergänge treten bei Ag unterhalb von ca. 320 nm und bei Au unterhalb von ca. 500 nm auf [48]. Da in der vorliegenden Arbeit die untersuchten Anregungen in Wellenlängenbereichen durchgeführt wurden (400 nm bei Ag in Kapitel 4, 700-850 nm für die Spaltresonanzen bei Au in Kapitel 5), in denen folglich Interbandübergänge keine Rolle spielen, wird das Lorentz-Modell hier nicht weiterführend diskutiert.

2.1.2. Oberflächenplasmonen

An der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum können sich unter bestimmten Bedingungen spezielle elektromagnetische Moden wellenförmig ausbreiten, die sich durch die Kopplung der einfallenden Strahlung mit den kollektiven Ladungsdichteoszillationen der Leitungselektronen des Metalls auszeichnen. Sie werden Oberflächenplasmon-Polaritonen² (engl.: surface plasmon polariton, SPP) genannt. Der Ausdruck „Oberflächenplasmon“ geht auf R. Ritchie zurück [49], der die Moden erstmals durch Elektronenenergieverlustspektroskopie nachwies und interpretierte [7]. Im folgenden werden die Voraussetzungen für deren Auftreten sowie ihre grundlegenden physikalischen Charakteristika diskutiert.

Wesentliche Eigenschaften von Oberflächenplasmonen lassen sich aus der Lösung der homogenen Maxwell-Gleichungen an der Grenzfläche zweier Medien mit bestimmten dielektrischen Eigenschaften ableiten. Eine grundsätzliche Bedingung für die Ausbildung von propagierenden Oberflächenplasmonen ist die Existenz von freien beweglichen Elektronen an der Grenzfläche beider Medien, wie sie in Metallen auftreten. Im Folgenden wird die Herleitung der Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen kurz skizziert. Eine detaillierte Herleitung findet sich z.B. in [1] und [2].

Oberflächenplasmonen stellen Eigenmoden eines aus zwei Halbräumen bestehenden Systems dar. Im Halbraum $z \leq 0$ gelte die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon_1 = \epsilon_M(\omega)$ mit einem für Metalle bei Frequenzen $\omega < \omega_p/\sqrt{\epsilon_\infty}$ charakteristischen negativen Realteil $Re(\epsilon_1) < 0$. Im Halbraum $z > 0$ gelte die dem Dielektrikum zugehörige positive, reelle dielektrische Konstante $\epsilon_2 = \epsilon_D$ (siehe dazu Abb. 2.2). Dazu wird die Helmholtz-Gleichung als Wellengleichung für zeitharmonische elektrische Felder für die entsprechenden Randbedingungen gelöst:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0 \quad (2.7)$$

Die einfallende Welle breite sich in \mathbf{x} -Richtung parallel zur Grenzfläche aus. Aus den Stetigkeitsbedingungen der Felder an der Grenzfläche,

$$E_{x,M} = E_{x,D} \quad \text{und} \quad \epsilon_M E_{z,M} = \epsilon_D E_{z,D}, \quad (2.8)$$

²auch kurz: Oberflächenplasmon

folgt die Bedingung für die Existenz von Oberflächenplasmonen

$$\frac{k_{z,M}}{\epsilon_M} = \frac{k_{z,D}}{\epsilon_D}. \quad (2.9)$$

Wegen der Ausbreitung in \boldsymbol{x} -Richtung gilt $k_{x,M} = k_{x,D} \equiv k_x$ sowie in dieser Geometrie

$$k^2 = \epsilon_i(\omega/c)^2 = k_x^2 + k_{z,i}^2 \quad i = M \text{ oder } D. \quad (2.10)$$

Daraus folgt die Dispersionsrelation für Oberflächenplasmonen:

$$k_{SPP} = k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_M \epsilon_D}{\epsilon_M + \epsilon_D}} \quad (2.11)$$

in der $k_{SPP} = k_x = 2\pi/\lambda_{SPP}$ der Wellenvektor des Oberflächenplasmons und $k_0 = 2\pi/\lambda_0 = \omega/c_0$ der Wellenvektor frei propagierender elektromagnetischer Strahlung im Vakuum ist. Oberflächenplasmonen können mit p-polarisierten elektromagnetischen Wellen angeregt werden, mit s-polarisierter Strahlung sind die Randbedingungen nicht erfüllbar [1].

Der Grenzfall großer Wellenvektoren k_{SPP} bedingt die betragsmäßige Minimierung des Nenners in Gleichung 2.11, also $|\epsilon_M + \epsilon_D| \rightarrow 0$. Für ein Drude-Metall, bei dem die Dämpfung, also der Imaginärteil der dielektrischen Funktion, zunächst vernachlässigt werden soll ($\epsilon_M = \epsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2$, siehe Gleichung 2.6) folgt daraus wegen $\epsilon_D + \epsilon_\infty - 1 - \omega_p^2/\omega^2 \stackrel{!}{=} 0$ für die Kreisfrequenz $\omega = \omega_p/\sqrt{\epsilon_D + \epsilon_\infty}$. Diese Frequenz wird auch als Oberflächenplasmon-Frequenz ω_{SPP} bezeichnet. Für den Spezialfall eines freien Elektronengases ($\epsilon_\infty = 1$) und Vakuum bzw. Luft als Dielektrikum ($\epsilon_D = 1$) ergibt sich folglich $\omega_{SPP} = \omega_p/\sqrt{2}$. Die Oberflächenplasmon-Frequenz ω_{SPP} liegt also niedriger als die Volumenplasmon-Frequenz ω_p .

Der Verlauf der Dispersionsrelation aus Gleichung 2.11 ist unter der Berücksichtigung des Zusammenhangs $\omega = k \cdot c$ für Frequenzen $\omega < \omega_p$ in Abb. 2.3 dargestellt. Die Kurve verläuft unterhalb (rechts) der Lichtlinie. Bei einer gegebenen Energie $\hbar\omega$ hat ein Oberflächenplasmon demzufolge einen größeren Impuls als Photonen identischer Energie. Dies ist darin begründet, dass in einem SPP als Polariton das elektromagnetische Feld an die Elektronenoszillationen gekoppelt ist und somit massebehaftete Teilchen involviert sind, die zur Vergrößerung des Impulses beitragen. Als Folge können Oberflächenplasmonen an idealen Oberflächen nicht mit Licht angeregt werden. Die Impulsdiskrepanz Δk_x muss durch Störstellen wie

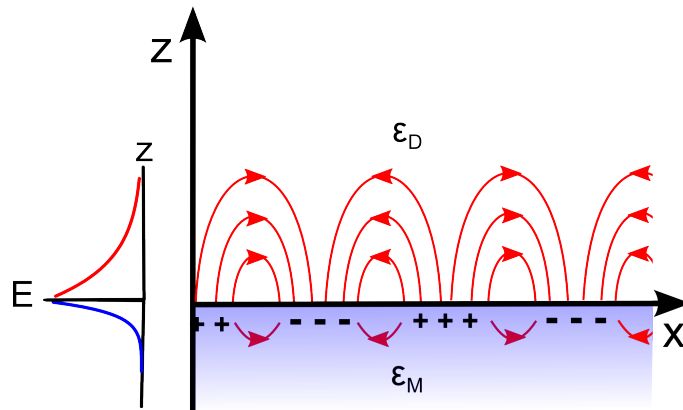


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung eines Oberflächenplasmonen-Polaritons. Die Kopplung der einfallenden elektromagnetischen Strahlung an die freien Elektronen des Metalls bewirken Ladungsträgersoszillationen, die zu exponentiell abfallenden elektrischen Feldstärken in z -Richtung (evaneszente Felder) führen während die Mode in x -Richtung propagiert.

Rauhigkeit der Oberfläche, Nanopartikel, Kanten, gezielte Manipulation der Probe durch eine periodische Überstruktur (z.B. Gitter) oder durch Prismeneinkopplung [50, 51] überwunden werden. Alternativ können Oberflächenplasmonen z.B. durch Bestrahlung mit geladenen Teilchen, wie bspw. Elektronen, angeregt werden [7].

Durch den Einfluss der komplexen dielektrischen Funktion des Metalls in Gleichung 2.11 ergibt sich für die Ausbreitungsrichtung (x -Richtung) eine komplexe Wellenzahl, deren Imaginärteil die Dämpfung der Ladungszoszillation beschreibt. Dies bewirkt eine Beschränkung der Reichweite der Oberflächenplasmonen. Typische Reichweiten betragen bei den Edelmetallen Au und Ag für das optische Regime einige zehn μm [3, 52].

Für die z -Richtung senkrecht zur Grenzfläche gilt wegen Gleichung 2.10

$$k_z = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_i^2}{\epsilon_M + \epsilon_D}}. \quad (2.12)$$

Da wie eingangs des Abschnitts erwähnt die beiden Halbräume dielektrische Funktionen mit unterschiedlichen Vorzeichen besitzen sollen, folgt aus Gleichung 2.12, dass für $|\epsilon_M| > |\epsilon_D|$ die z -Komponente des Wellenvektors $k_{z,i}$ imaginär ist. Die Mode ist dann also an die Grenzfläche gebunden, die zugehörige elektrische Feldstärke fällt senkrecht zur Metalloberfläche exponentiell mit zunehmenden Abstand zur

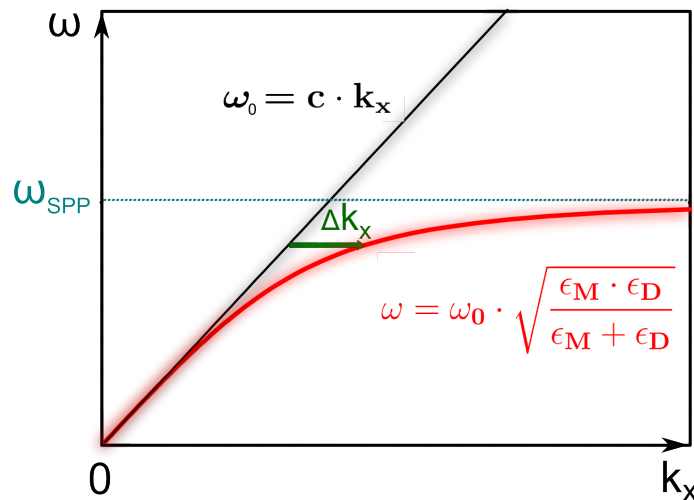


Abb. 2.3.: Dispersionsrelation von Oberflächenplasmon-Polaritonen.

Dargestellt ist die Dispersionsrelation $\omega(k_x)$ für ein Oberflächenplasmon an der Grenzfläche zwischen einem Drude-Metall und Vakuum. Die Kurve der SPP-Dispersionsrelation verläuft rechts der Lichtlinie, so dass für jede Frequenz eine Impulsdiskrepanz Δk_x zwischen beiden Kurven vorliegt. Diese verhindert die direkte Anregung eines SPP durch Licht auf perfekt glatten Oberflächen an Luft bzw. im Vakuum. Für große k_x konvergiert die Kreisfrequenz asymptotisch gegen die Oberflächenplasmon-Frequenz $\omega_{SPP} = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_D}$.

Grenzfläche ab (evaneszente Welle, siehe auch Abb.2.2). Die elektromagnetische Energie des Oberflächenplasmons ist folglich auf extrem kleine Volumina um die Grenzfläche herum konzentriert.

Experimentell nachweisen kann man Oberflächenplasmonen bspw. durch Reflexionsmessungen an metallischen Filmen. Werden die Anregungsbedingungen erfüllt, so tritt im Reflexionsspektrum ein Minimum auf [50, 51], da die eingestrahlte Energie an der Grenzfläche lokalisiert bleibt und daher im Fernfeld nicht nachweisbar ist. Das durch die Ladungsansammlung verstärkte Feld in unmittelbarer Umgebung der Grenzfläche (Nahfeld) kann durch Photoemissionsexperimente [53] und optische Rasternahfeldmikroskopie (engl. Scanning Nearfield Optical Microscopy, SNOM)[54] experimentell nachgewiesen werden. Die Anregung eines SPP hat auch Auswirkungen auf die Spektroskopie von auf der Metallfläche befindlichen Molekülen. Die verstärkten, lokalisierten Felder an der Oberfläche des Metallfilms wirken auf die Moleküle und ermöglichen eine extrem erhöhte Signalausbeute, insbesondere bei

nichtlinearen Effekten, wodurch z. B. der Streuquerschnitt in der Raman-Streuung³ um den Faktor 10^{11} verstärkt werden kann [55].

2.1.3. Lokalisierte Plasmonen

Während das Oberflächenplasmon in einer Raumdimension senkrecht zu Grenzfläche von Dielektrikum und Metall stark lokalisiert ist und sich, je nach Geometrie, in den anderen beiden Dimensionen entlang der Grenzfläche ausbreiten kann, spricht man im Falle einer Begrenzung in allen drei Raumdimensionen von einem lokalisierten Plasmon (LSP)⁴. Ein lokalisiertes Plasmon bezeichnet folglich eine resonante, kollektive Oszillation eines räumlich stark beschränkten Elektronengases. Meist wird diese räumliche Einschränkung durch die Verwendung von Nanopartikeln realisiert. In diesem Zusammenhang wird daher auch häufig der Begriff „Partikelplasmon“ verwendet.

Durch die starke räumliche Beschränkung des Elektronengases in einem Nanopartikel ist die Eindringtiefe elektromagnetischer Felder in der Größenordnung der räumlichen Ausdehnung des Partikels, so dass einfallendes Licht auf die Gesamtheit der Elektronen wirkt [3]. Werden die Elektronen durch das elektrische Feld des Lichts im Falle eines Partikelplasmons zu einer resonanten Oszillation angeregt, so schwingen also die frei beweglichen Elektronen kollektiv und kohärent. Schematisch ist dies für ein sphärisches Nanopartikel in Abb. 2.4 dargestellt. Diese Möglichkeit der Anregung von lokalisierten Plasmonen in nanostrukturierter Materie eines Materials führt zu einer deutlichen Abweichung vom optischen Verhalten des entsprechenden Bulk-Materials. Im Folgenden wird die Anregung eines LSP in dem einfachsten System – einem sphärischen Nanopartikel – diskutiert.

Erstmals wurde die Wechselwirkung von Licht mit kleinen metallischen Partikeln von M. Faraday [56] untersucht und von G. Mie[6] durch das Lösen der Maxwell'schen Gleichungen für eine metallische Kugel in einem homogenen, dielektrischen Medium erklärt. Im Fall von Nanopartikeln mit einer Größe von einigen zehn Nanometern kann bei Anregung mit Licht im optischen Regime (Wellenlänge einige hundert Nanometer) die aufwendige Miesche Lösung approximiert werden. Es ist dann möglich, das oszillierende Feld zu einem gegebenen Zeitpunkt näherungsweise als konstant über das gesamte Partikelvolumen anzusehen. Das Problem ist somit in

³Daher auch die Bezeichnung „Oberflächenverstärkte Raman-Streuung“, engl. Surface Enhanced Raman Scattering, SERS

⁴engl.: Localized Surface Plasmon, LSP

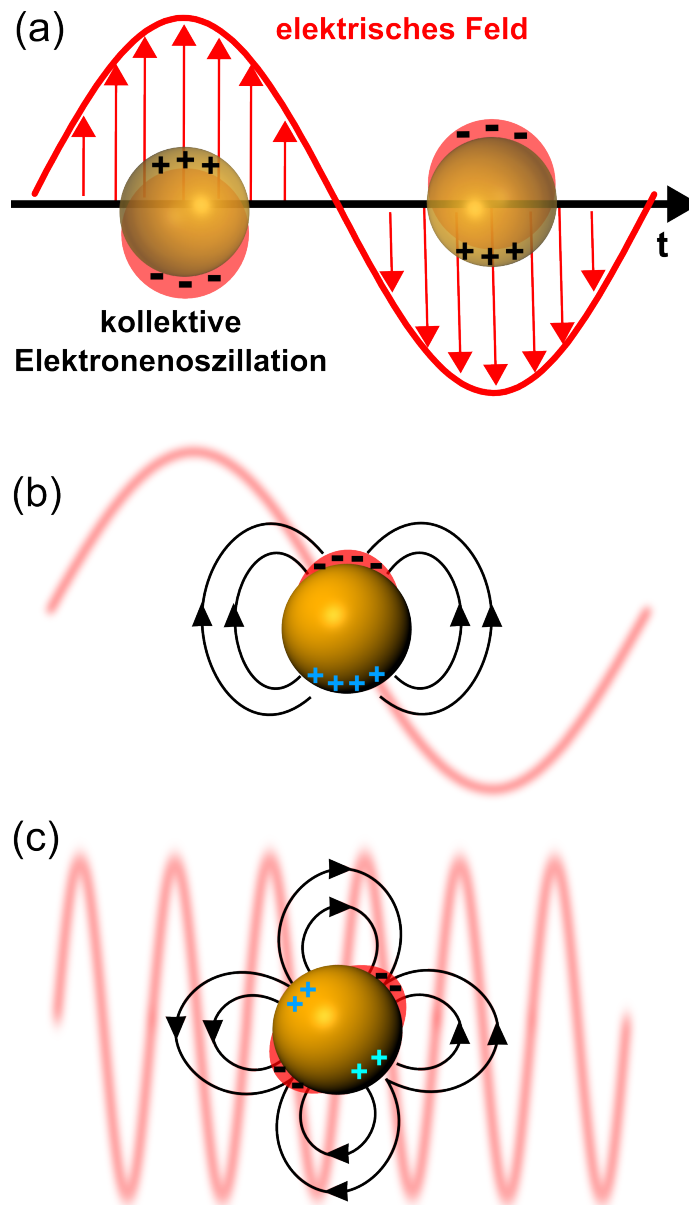


Abb. 2.4.: Partikelplasmon. (a) Das oszillierende elektrische Feld der Lichtwelle bewirkt eine kohärente, kollektive Schwingung der freien Elektronen im Metall. Die so hervorgerufene Ladungsansammlung an der Partikeloberfläche verursacht eine Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in der Umgebung des Partikels (Nahfeld). Ladungs- und Feldverteilung einer (b) Dipolmode bzw. (c) Quadrupolmode. Letztere kann durch kleinere Wellenlängen bzw. in Strukturen geringer Symmetrie angeregt werden. Wenn die Partikelgröße im Bereich der Wellenlänge liegt (wie hier gezeigt), spielen Retardierungseffekte der Phasenlage über das Partikel eine Rolle.

der quasistatischen Näherung beschreibbar. Die Dynamik wird abschließend sowohl durch die Berücksichtigung der Dispersion der metallischen dielektrischen Funktion als auch durch die Multiplikation der statischen Ergebnisse mit der harmonischen Zeitabhängigkeit bei der Berechnung der Feldgrößen berücksichtigt.

Der Metallkugel mit Radius R wird eine dielektrische Funktion $\epsilon_M = \epsilon_M(\omega)$ ⁵, dem nicht-absorbierenden umgebenden Medium die dielektrische Konstante ϵ_D zugeordnet. Mit diesem Ansatz werden dann die elektrischen Potentiale innerhalb und außerhalb der Kugel in Multipolentwicklung dargestellt und dann die Laplace-Gleichung $\nabla^2\Phi = 0$ unter Berücksichtigung der Randbedingungen gelöst, so dass anschließend die elektrische Feldverteilung $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ bestimmt werden kann. Das Potential außerhalb der Kugel ergibt sich aus der Superposition aus dem angelegten äußeren Feld und dem durch die Ladungsverschiebung in der Kugel induzierten Feld, das als im Mittelpunkt der Kugel befindlicher Dipol interpretiert wird. Das zugehörige Dipolmoment ist proportional zum angelegten, äußeren Feld \mathbf{E}_0 und ergibt sich zu [33, 47]

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_MR^3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_D} \mathbf{E}_0$$

Als Proportionalitätsfaktor wird die Polarisierbarkeit α eingeführt, so dass gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \epsilon_M\alpha\mathbf{E}_0 \quad \text{mit} \\ \alpha &= 4\pi\epsilon_0R^3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_D} = 3\epsilon_0V \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_D} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Für die elektrischen Feldstärken innerhalb und außerhalb der Kugel ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\epsilon_D}{\epsilon_M + 2\epsilon_D} \mathbf{E}_0 \quad (2.14)$$

$$\mathbf{E}_{au\beta} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_D} \frac{1}{r^3} \quad (2.15)$$

Der Vektor \mathbf{n} ist der Einheitsvektor in Richtung des Evaluierungspunktes, r dessen

⁵Die eigentliche quasistatische Behandlung geht von der fehlenden Dynamik von dielektrischen Konstanten aus. Es wird dann erst im Endergebnis die dielektrische Konstante ϵ_M durch die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\epsilon_M(\omega)$ ersetzt. Der besseren Übersicht wegen wird hier von Beginn an $\epsilon_M(\omega)$ benutzt.

Abstand zum Mittelpunkt der Kugel. Die Nahfeldstärke fällt also mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche stark ab und ist daher ausgeprägt lokalisiert. Neben dem Polarisationsfeld der Kugel und damit der elektrischen Feldstärke in der Umgebung des Nanopartikels beeinflusst die Polarisierbarkeit α auch direkt die Wirkungsquerschnitte der optischen (Fernfeld-) Größen der Kugel wie den Absorptionsquerschnitt

$$\begin{aligned}\sigma_{abs}(\omega) &= \frac{\omega}{c} \Im[\alpha(\omega)] \\ &= 3\epsilon_0 V \frac{\omega}{c} \Im\left[\frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_D}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_D}\right] \\ &= 3\epsilon_0 V \frac{\omega}{c} \frac{3\epsilon_M''(\omega)\epsilon_D}{(\epsilon_M'(\omega) + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_M''(\omega)^2}\end{aligned}\quad (2.16)$$

und den Streuquerschnitt

$$\begin{aligned}\sigma_{str}(\omega) &= \frac{\omega^4}{6\pi c^4} |\alpha|^2 \\ &= \frac{\omega^4}{6\pi c^4} (3V)^2 \frac{(\epsilon_M'(\omega) - \epsilon_D)^2 + \epsilon_M''(\omega)^2}{(\epsilon_M'(\omega) + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_M''(\omega)^2},\end{aligned}\quad (2.17)$$

wobei $\epsilon_M'(\omega)$ der Realteil und $\epsilon_M''(\omega)$ der Imaginärteil der metallischen dielektrischen Funktion und V das Partikelvolumen ist [57]. Die Volumenabhängigkeit der beiden Größen zeigt, dass bei kleinen Partikeln (mit einem Durchmesser bis zu 20 nm) Absorption und bei größeren Partikeln Streuung der maßgebende Prozess ist [3]. Sowohl die Fernfeld-Größen Absorption und Streuung als auch die elektrische Feldstärke in unmittelbarer Umgebung der Nanokugel (Nahfeld) nehmen also mit steigender Polarisierbarkeit α der Kugel zu. In das Nahfeld geht α über das Dipolmoment \mathbf{p} in Gleichung 2.15 ein. Die betragsmäßige Minimierung des Nenners der Polarisierbarkeit gibt die Resonanzbedingung vor:

$$|(\epsilon_M'(\omega) + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_M''(\omega)^2| \rightarrow \min \quad (2.18)$$

Ist $|\epsilon_M''(\omega)| \ll |\epsilon_M'(\omega)|$, wie es für Metalle im optischen Frequenzbereich üblich ist, so vereinfacht sich die Resonanzvoraussetzung zu $\epsilon_M'(\omega) = -2\epsilon_D$ (Fröhlich -Bedingung). Für ein Drude-Metall, dessen Realteil der dielektrischen Funktion durch $\epsilon_M'(\omega) = \epsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2$ beschrieben werden kann (siehe Gleichung 2.6 in Abschnitt 2.1.1, ergibt

sich folglich für die Resonanzfrequenz

$$\omega_{LSP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty + \epsilon_d}}. \quad (2.19)$$

Hierbei ist ω_p die Volumenplasmafrequenz des Drude-Modells, ω_{LSP} bezeichnet die Resonanzfrequenz des lokalisierten Plasmons. Bei einwertigen Metallen (z. B. Na) sowie z. B. auch bei den Edelmetallen Gold und Silber liegt diese Frequenz im sichtbaren Bereich, falls das umgebende Medium die dielektrische Konstante $\epsilon_D \approx 1$ besitzt, wie es bspw. für Luft bzw. Vakuum der Fall ist. Für Gold gilt dann $\hbar\omega_{LSP}(Au) \approx 2,4 \text{ eV}$ entsprechend einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{LSP} \approx 520 \text{ nm}$, für Silber gilt $\hbar\omega_{LSP}(Ag) \approx 3,1 \text{ eV}$ ($\lambda_{LSP}(Ag) \approx 400 \text{ nm}$) [58].

Gleichung 2.18 zeigt auf, dass die Existenz lokalisierter Plasmonen nicht skaleninvariant ist, da Metalle in anderen Frequenzbereichen aufgrund der Dispersion der dielektrischen Funktion (siehe dazu Abb. 2.1) die Fröhlich-Bedingung nicht erfüllen.

Die Abhängigkeit der lokalisierten Plasmonresonanz von der dielektrischen Eigenschaft der Umgebung ϵ_D in Gleichung 2.18 ermöglicht es, metallische Nanopartikel als Sensor z. B. für Moleküldetektion einzusetzen. Aufgrund der großen Feldverstärkung lassen sich so *einzelne* Moleküle detektieren [18, 59]. Die Plasmonresonanz verschiebt sich zu kleineren Frequenzen bzw. größeren Wellenlängen bei größerer dielektrischer Konstante des umgebenden Mediums [60]. Weiterhin ist die Resonanzfrequenz abhängig von der Größe und Form des Nanopartikels [3]. Allgemein gilt, dass sich bei Edelmetallen und anderen durch das Drude-Modell beschreibbaren Metallen für steigende Partikelgröße die Resonanzfrequenz rotverschiebt. Zusätzlich zur Rotverschiebung wird die spektrale Breite der Resonanz größer, die Lebensdauer der Anregung also kleiner.

Bei im Vergleich zur Wellenlänge des anregenden Lichts kleinen Partikeln ist die dipolare Plasmonresonanz sehr dominant, so dass die optischen Eigenschaften durch die oben diskutierte quasistatische Näherung gut beschrieben wird. In größeren Partikeln kann das elektrische Feld des Lichts zu einem gegebenen Zeitpunkt nicht mehr als konstant über das gesamte Partikelvolumen betrachtet werden (Retardierung). In diesem Fall ist die induzierte Schwingung der freien Elektronen nicht kohärent, es müssen Multipolmoden höherer Ordnung berücksichtigt werden [3] (siehe Abb. 2.4(c)). Ähnliches gilt für Partikel mit komplexerer Form.

In Abbildung 2.5 ist die numerisch berechnete Abhängigkeit der Plasmonresonanz

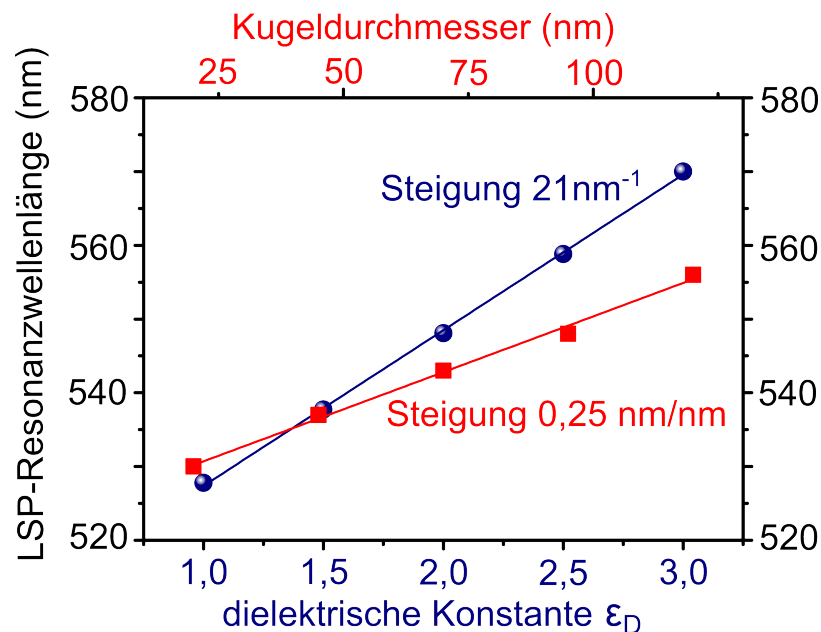


Abb. 2.5.: Abhängigkeit der LSP-Resonanzlage von Partikelgröße und dielektrische Umgebung. Dargestellt ist die berechnete Verschiebung der LSP-Resonanzwellenlänge einer Nanokugel in Abhängigkeit der dielektrischen Konstante des umgebenden Mediums (blaue Punkte) und des Partikeldurchmessers (rote Quadrate). Die Variation von ϵ_D wurde für einen Partikeldurchmesser von 20 nm durchgeführt. Die Partikelgrößenvariation wurde für eine Nanokugel im Vakuum ($\epsilon_D = 1$) berechnet. Im gegebenen Bereich sind beide Abhängigkeiten linear. Die Resonanzfrequenzen wurden numerisch mit CST MWS 2010 berechnet (siehe Kapitel 3.3).

in (a) von der Nanopartikelgröße und in (b) von der das Partikel umgebenden Dielektrizitätskonstante dargestellt. Grundsätzlich tritt eine Rotverschiebung der Resonanz für größere Partikel und größere Dielektrizitätskonstanten auf.

Die mathematische Behandlung komplexerer Probleme mit Strukturen, in denen Moden höherer Multipolordnung relevant werden, erfordert i. A. die Anwendung numerische Verfahren. In dieser Arbeit wird die in Kapitel 3.3 vorgestellte „Finite Integrations Technik“ (FIT) verwendet. Alternativ kann unter bestimmten Umständen auch das in Abschnitt 2.1.5 diskutierte Hybridisierungsmodell verwendet werden. Lediglich für sphärische Partikel ist die Miesche Theorie für höhere Mutlipolordnungen⁶ anwendbar.

⁶Da in dieser Arbeit Multipolordnungen für isolierte sphärische Partikel nicht relevant sind, wird auf eine Diskussion der vollständigen Mie’schen Theorie verzichtet.

Lokalisierte Plasmonen unterscheiden sich grundlegend von den in Abschnitt 2.1.2 diskutierten propagierenden Oberflächenplasmonen. Durch den Bruch der Translationsinvarianz in allen drei Raumdimensionen kann frei propagierende Strahlung direkt an das lokalisierte Plasmon koppeln und somit im Gegensatz zum Oberflächenplasmon ohne unterstützende Maßnahmen direkt durch Licht angeregt werden. Zudem bewirkt die Begrenzung in allen drei Raumdimensionen während der Oszillation der Elektronen eine Ansammlung von sehr vielen Ladungsträgern in einem extrem kleinen Volumen an der Oberfläche des Partikels. Dies führt i. A. zu einer im Vergleich zum Oberflächen-Plasmon noch größeren Nahfeldverstärkung.

Ist die Resonanzbedingung der Anregungsfrequenz eines Partikelplasmons beim Bestrahlen eines metallischen Nanoteilchens mit elektromagnetischer Strahlung nicht erfüllt, so werden die freien Elektronen im Partikel trotzdem zu einer (nicht-resonanten) Oszillation angeregt. Auch in diesem Fall erfolgt somit eine Ladungsansammlung an der Partikeloberfläche zu bestimmten Zeitpunkten der Oszillation. Diese ist allerdings sehr viel weniger ausgeprägt als im Falle einer Plasmonanregung. Trotzdem kann es, insbesondere bei geeigneten Oberflächenformen wie z. B. konvexen Krümmungen, zu leichten Verstärkungen des Nahfeldes kommen [61, 62]. Dieser Effekt wird in der Literatur „Lightning-Rod Effect“ genannt⁷.

Nanopartikel als optische Antennen – Nahfeld vs. Fernfeld

Metallische Nanopartikel können für den optischen Frequenzbereich als Antennen interpretiert werden. Nach der Definition ist eine Antenne eine Anordnung, die effizient frei propagierende Strahlung in lokalisierte Energie verwandelt und umgekehrt [63]. Durch die Ausbildung eines verstärkten Nahfeldes und der etwaigen Reemission ins Fernfeld ist dies bei einer Nanostruktur im Falle der Anregung eines Plasmons durch elektromagnetische Strahlung gegeben.

Vergleichbar mit den Unterschieden von Nah- und Fernfeld eines Hertzschen Dipols [33] weichen auch Nah- und Fernfeld eines plasmonischen Resonators voneinander ab. Der grundlegendste Unterschied ist die Richtungsabhängigkeit der Verstärkung in Nah- bzw. Fernfeld. Wie in Abb. 2.6 gezeigt, ist bei einer Plasmonanregung durch eine sich in x -Richtung ausbreitende und in z -Richtung polarisierte elektromagnetische Welle das Nahfeld durch die Ladungsansammlung an der Oberfläche in Richtung

⁷Da in der deutschsprachigen Literatur kein gleichwertiger Begriff benutzt wird und die wörtliche Übersetzung „Blitzableiter-Effekt“ bzw. „Fangstangen-Effekt“ irreführend sein könnten, wird in dieser Arbeit im folgenden der Begriff „Lightning-Rod Effekt“ verwendet

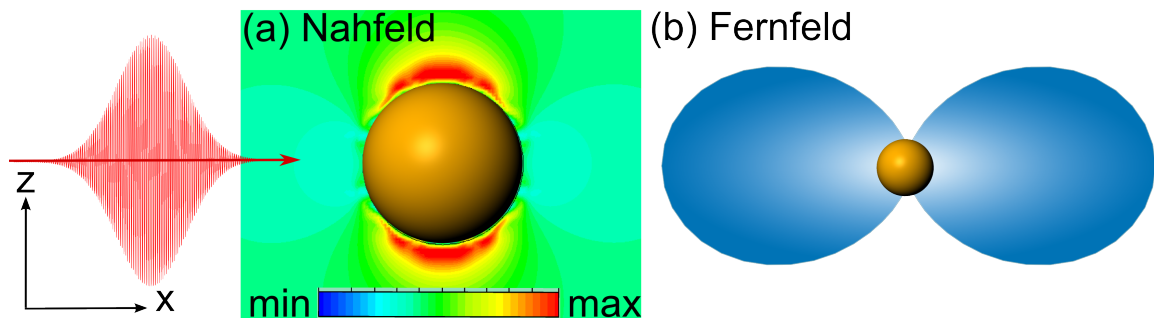


Abb. 2.6.: Nahfeld und Fernfeld eines Partikelplasmons. In einer Au Nanokugel wird mit in z -Richtung polarisiertem und sich in x -Richtung ausbreitendem Licht das Partikelplasmon angeregt. Dargestellt ist die x - z -Ebene des (a) Nahfeldes sowie (b) qualitativ die Richtungsabhängigkeit des Streuquerschnitts ins Fernfeld. Während das Nahfeld in z -Richtung verstärkt ist, befindet sich das Streumaximum in der x - y -Ebene gemäß der Abstrahlung eines Hertschen Dipols. Nah- und Fernfeld wurden numerisch mit CST MWS 2010 berechnet (siehe Kapitel 3.3).

des elektrischen Feldes (also in der z -Richtung) verstärkt (Abb. 2.6(a)), während die Streuung ins Fernfeld in der $x - y$ -Ebene maximal ist (Abb. 2.6(a)), analog zur Charakteristik eines Hertschen Dipols.

Da Nahfelder nicht propagieren und zudem die Randbedingungen erfüllen müssen, besitzen sie neben anderen Abstandsgesetzen auch von Fernfeldstrahlung verschiedene Polarisationszustände [64]. So können im Nahfeld longitudinale elektrische Feldkomponenten auftreten [34]. Zudem geht mit der starken Lokalisierung des Feldes eine andere elektromagnetische Impulsverteilung einher. Den Photonen frei propagierender Strahlung der Wellenlänge λ wird der elektromagnetische Impuls $p_{Ph,FF} = \hbar\omega/c = h/\lambda$ zugeordnet. Das Nahfeld dagegen beinhaltet eine Impulsverteilung der Breite $p_{Ph,NF} = \pi\hbar/\Delta$, wobei Δ das Maß der räumlichen Beschränkung ist [63], also bei stark gekoppelten Plasmonen (siehe Abschnitt 2.1.5) bis zu $\Delta \approx 1$ nm. Nahfeldimpulse sind daher bis zu einem Faktor $\lambda/\Delta \approx 10^2 - 10^3$ größer als die Impulse frei propagierender Photonen.

Somit können sich auch die durch ein Nahfeld induzierten photophysikalischen Prozesse von denen durch eine frei propagierende Welle induzierten Prozesse unterscheiden: Bei der Anregung von Elektronen in einem Festkörper durch Absorption von frei propagierenden Photonen ist bspw. der Photonenimpuls im optischen und UV-Bereich im Vergleich zum Impuls eines Elektrons vernachlässigbar klein, so dass im Bandstrukturschema lediglich vertikale –

also elektronenimpulserhaltende – Übergänge möglich sind. Die Impulse der Nahfeldphotonen dagegen können in der gleichen Größenordnung wie die Elektronenimpulse liegen, so dass nicht-vertikale Übergänge ermöglicht werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen Fernfeld- und Nahfeld-Größen kann in der Lage der Resonanzfrequenz liegen. Im Nahfeld kann diese bei einer anderen Wellenlänge erfolgen als im Fernfeld [34, 65]. Eine anschauliche Erklärung dieses Phänomens erfolgt durch Zuloaga et al. [35]: Betrachtet man die Plasmonanregung als getriebenen, gedämpften Oszillator, so tritt die größte Nahfeldverstärkung – die proportional zur plasmon-induzierten Oberflächenladung ist – bei einer Anregungsfrequenz auf, bei der die Amplitude der gedämpften Schwingung maximal wird. Diese Frequenz ist im Vergleich zu der eines ungedämpften Oszillators zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Größe dieser Rotverschiebung hängt direkt von der Dämpfungskonstante ab. Fernfeldgrößen wie Absorption und Streuung kommen in Resonanz, wenn die vom Oszillator absorbierte Energie maximal wird. Die zugehörige Anregungsfrequenz ist unabhängig von der Dämpfungskonstante. Lediglich die Breite dieser Resonanz wird von der Dämpfung beeinflusst. Häufig sind die Rotverschiebungen der Nahfeldresonanz im Vergleich zu den Fernfeldgrößen experimentell nicht aufzulösen.

Die Fernfeldgrößen werden am häufigsten zur experimentellen Charakterisierung der Plasmonanregung genutzt [66], während allerdings die Nahfeldverstärkung die für die meisten Applikationen relevante Größe ist. Daher ist es für ein umfassendes Verständnis einer plasmonischen Struktur notwendig, sowohl Fernfeld- als auch Nahfeld-Charakteristika zu bestimmen.

Da die Nahfeldeigenschaften für ein gegebenes System im Wesentlichen unbekannt sind, erfolgt eine Interpretation experimenteller Daten meist unter einer sehr vereinfachenden Annahme [67]: Das Nahfeld $\mathbf{E}_{NF}(\omega)$ wird beschrieben als Produkt aus der eingestrahlten Feldstärke $\mathbf{E}_0(\omega)$ und einem frequenzabhängigen Verstärkungsfaktor $f(\omega)$:

$$\mathbf{E}_{NF} = f(\omega) \cdot \mathbf{E}_0(\omega) \quad (2.20)$$

Auch wenn nahfeldspezifische Polarisationszustände in diesem Ansatz unberücksichtigt bleiben, so wird doch die eigentliche Verstärkung des Nahfeldes durch die Polarisierung der Struktur als auch eine etwaige Rotverschiebung berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit wird der Feldverstärkungsfaktor $f(\omega)$ ggfs. frequenzabhängig numerisch mit der in Kapitel 3.3 vorgestellten Methode

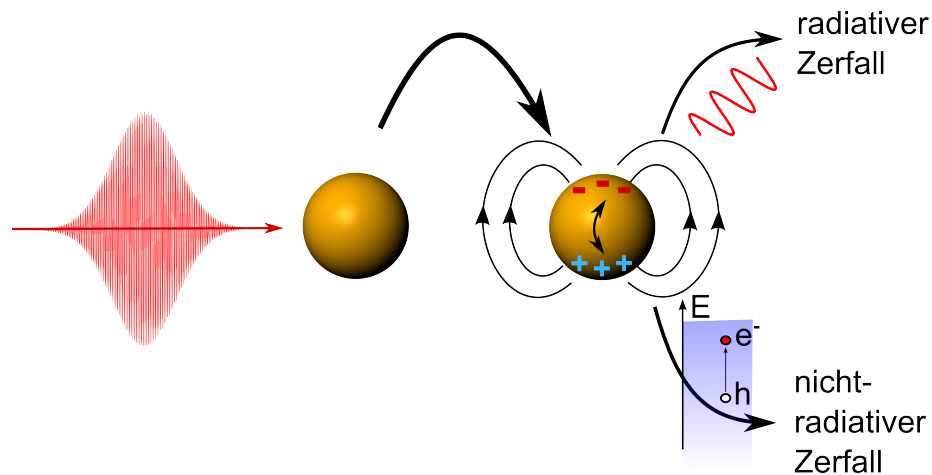


Abb. 2.7.: Plasmonzerfall. Ein Partikelplasmon kann radiativ durch die Aussendung von Photonen oder nichtradiativ durch Elektron-Loch-Anregung zerfallen. Nach [69].

berechnet.

2.1.4. Plasmonzerfall und -nachweis

Wie in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 diskutiert, handelt es sich bei einem Plasmon um eine kohärente Oszillation eines frei beweglichen Elektronenkollektivs. Die Lebensdauer dieser Anregung ist durch Dephasierungsprozesse beschränkt.

Grundsätzlich werden zwei Prozessarten unterschieden, die zum Zerfall der plasmonischen Anregung führen: radiative Dämpfung, bei der die Anregungsenergie durch die Reemission von Photonen abgegeben wird und nicht-radiative Zerfälle, bei denen die an der Schwingung beteiligten Elektronen u.a. durch Elektron-Elektron-Streuung, Streuung an Phononen, der Partikeloberfläche oder Störstellen [68] die Kohärenz der Kollektivschwingung verlieren (siehe Abb. 2.7). Bei letzterem Prozess entstehen im Metall Elektron-Loch-Paare, deren angeregten Elektronen sowohl Intraband- als auch Interbandübergänge vollziehen können [69]. Der Plasmonzerfall findet typischerweise auf einer Zeitskala von ca. 1-10 fs statt [70].

Die Art des Zerfalls ist stark abhängig von der Beschaffenheit der plasmontragenden Struktur. Zum Einen existiert eine starke Größenabhängigkeit. Bei sphärischen Nanopartikeln mit einem Durchmesser $d > 50$ nm ist der radiative Zerfall der dominierende Dämpfungsmechanismus mit einem Anteil

$> 98\%$, [71]. In kleineren Partikeln ($d < 10\text{ nm}$) dominieren nicht-radiative Dämpfungsprozesse, wie z.B. Elektronenstreuung an der Partikeloberfläche [72], da das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis sehr groß ist. Desweiteren beeinflusst auch die Form des Partikels den Zerfallsprozess. Der radiative Zerfall ist ein dipolartiger Prozess, da frei propagierende elektromagnetische Strahlung im Wesentlichen Dipolcharakter besitzt [73]. Beim Zerfall von Plasmonen in komplexeren, unsymmetrischen Strukturen können leicht auch Moden mit höherer Multipolordnung angeregt werden [74]. Dies wird ermöglicht durch die Wechselwirkung der Nahfelder der Substrukturen, die im Gegensatz zu frei propagierenden elektromagnetischen Wellen starke Multipolcharakteristika haben können. Diese Moden zerfallen nicht-radiativ. Sie werden aufgrund des nicht möglichen direkten Nachweises im Fernfeld auch Dunkelmoden genannt [73]. Es handelt sich hierbei folglich um reine Nahfeldmoden. Aufgrund des unterdrückten radiativen Zerfallkanals besitzen Dunkelmoden eine relativ große Lebensdauer [36]. Die Nahfeldverstärkung wirkt also lange andauernd, was diese Moden für Applikationen besonders interessant macht.

Plasmonen lassen sich durch ihre Zerfallsprodukte nachweisen [71]. Bei radiativem Zerfall werden Photonen ins Fernfeld emittiert und können dort durch optische Spektroskopiemethoden detektiert werden. Im Falle der nicht-radiativen Dämpfung kann das Zerfallsprodukt lediglich dann nachgewiesen werden, wenn die Anregungsenergie des Elektron-Loch-Paares hinreichend groß ist, so dass die Austrittsarbeit des Festkörpers überwunden werden kann. Das Elektron kann dann den Festkörper verlassen (Elektronenemission). Die emittierten Elektronen können ortsaufgelöst mittels Elektronenemission-Mikroskopie (EEM) abgebildet werden [39, 71].

Ist die Zerfallsenergie der nicht-radiativen Mode zu klein, um Elektronenemission zu induzieren, so muss der Modennachweis durch die Messung bzw. Ausnutzung des Nahfeldes während der Plasmonschwingung erfolgen. In der Rasternahfeld-Mikroskopie (engl. Scanning Near-Field Microscopy, SNOM) [37] wird das Nahfeld direkt vermessen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind mit dieser Technik allerdings die Nachteile verbunden, dass die Mikroskopiespitze mit dem Nahfeld wechselwirkt und dieses modifiziert. Desweiteren können mit SNOM lediglich Bereiche untersucht werden, deren Ausdehnung größer ist als der Durchmesser der Mikroskopie-Spitze. So ist es bspw. nicht möglich, mit SNOM die Nahfelder stark gekoppelter Plasmonen zu detektieren, bei denen die

plasmonischen Strukturen Abstände kleiner als ca. 5 nm zueinander besitzen. Daher sind Messmethoden erforderlich, deren zugrundeliegende Prozesse sensitiv auf das Nahfeld sind. Bei der Elektronenemission ist die Emissionswahrscheinlichkeit aus dem Festkörper an einem gegebenen Ort direkt abhängig von der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche, also der Nahfeldstärke (siehe dazu Abschnitt 2.2). Mit einem Photoelektronenemissions-Mikroskop (PEEM) kann somit neben dem oben erwähnten direkten Nachweis des nicht-radiativen Zerfallsprodukts des Plasmons ebenso die Nahfeldverteilung orts aufgelöst dargestellt werden [39].

In Kapitel 5 wird gezeigt, dass mit Elektronenemission sogar die Nahfelder in Spalten zwischen plasmonischen Strukturen spektroskopiert werden können, deren Größe kleiner ist als 1 nm. In diesem Kapitel werden erstmals beide komplementäre Methoden der Nahfeld- und Fernfeldspektroskopie für stark gekoppelte Plasmonen an identischen Einzelobjekten durchgeführt. Wie in Abschnitt 2.1.3 aufgezeigt und durch die Ergebnisse in Kapitel 5 belegt, ist durch die grundsätzlich unterschiedliche Natur von Nah- und Fernfeld dieses komplementäre experimentelle Vorgehen für das Erreichen eines umfassenden Verständnisses essentiell.

2.1.5. Wechselwirkung von Plasmonen – Das Hybridisierungsmodell

Häufig ist es wünschenswert, die resultierenden Moden aus der Wechselwirkung von Plasmonen oder Moden in komplexen plasmonischen Strukturen zu bestimmen. Eine Möglichkeit ist die Verwendung numerischer Verfahren (siehe dazu auch Kapitel 3.3).

Ein Modell, welches einen intuitiven Einblick in die Wechselwirkung von Plasmonen gewährt, wurde im Jahr 2003 von Nordlander et al. vorgestellt [10]. Sie entwickelten das Plasmon-Hybridisierungsmodell, mit dem u.a. Moden von miteinander wechselwirkenden plasmonischen Strukturen berechnet werden können. Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Moden der Einzelstrukturen hybridisieren, vergleichbar mit der Wechselwirkung der Elektronenorbitale von Einzelatomen in einem Molekül. Die quasi-freien Elektronen werden als inkompressible, wirbelfreie Flüssigkeit vor einem positiv geladenen Hintergrund mit der dielektrischen Permittivität ϵ_∞ beschrieben (siehe Abschnitt 2.1). Die inkompressiblen Deformationen der Flüssigkeit werden ausgedrückt über ein Geschwindigkeitsfeld, das die Geschwindigkeiten der einzelnen Volumenelemente beschreibt. An Oberflächen äußern sich diese inkompressiblen Deformationen

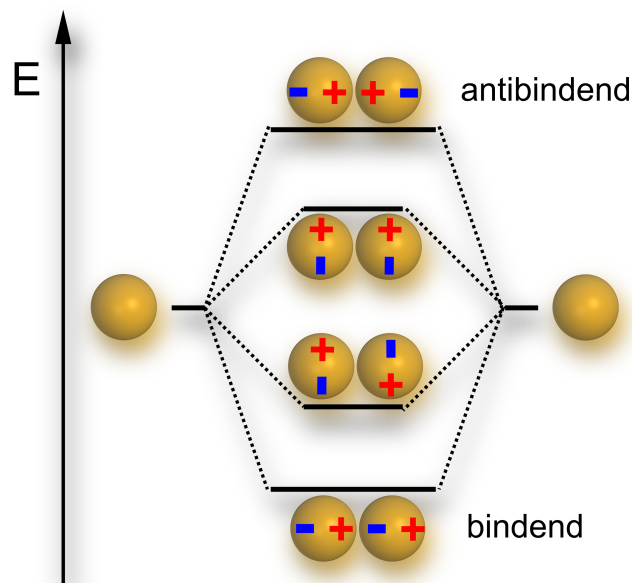


Abb. 2.8.: Plasmonhybridisierung eines Nanopartikeldimers. Bei der Wechselwirkung von Plasmonen hybridisieren die Energieniveaus der Einzelplasmonen in Analogie zur Hybridisierung von Elektronenzuständen in einem Molekül aus den Zuständen der beteiligten Atome. (Nach [75]).

in Oberflächenladungen in den Nanostrukturen. Bei der Annahme miteinander interagierender Plasmonen findet die Wechselwirkung durch das Coulombpotential statt. Die „primitiven“ Plasmonmoden, d. h. die der Einzelstrukturen, sind dann nicht mehr Eigenmoden des Systems. Die gekoppelten Moden ergeben sich aus einer Superposition der primitiven Moden.

Ein Beispiel für die plasmonische Wechselwirkung zweier Au Nanopartikel als das einfachste wechselwirkende System ist graphisch in Abb. 2.8 veranschaulicht [75]. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsdichteschwankung in den einzelnen Nanokugeln macht es einen Unterschied, ob die Elektronen in den beiden Partikeln gleichphasig oder gegenphasig zueinander schwingen. Je nach Ladungsverteilung während des Oszillationsvorgangs entstehen daher durch die Kopplung verschiedene Moden mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Sie werden analog zur Hybridisierung von Molekülorbitalen als „bindend“ für die gleichphasige bzw. „antibindend“ für die gegenphasige Oszillation bezeichnet. Bei der gleichphasigen Schwingung bildet sich ein effektiver Dipol aus, die Mode kann an

frei propagierende Strahlung koppeln und radiativ sowohl angeregt werden als auch zerfallen. Die antibindende Mode hat ein verschwindendes Netto-Dipolmoment und koppelt daher nur sehr schwach an frei propagierende Strahlung (Dunkelmode).

In den letzten Jahren trat die Kopplung von Plasmonen immer stärker in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses [76]. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass bei der Wechselwirkung von Plasmonen zum einen der Feldverstärkungsfaktor besonders groß ist, zum anderen die Lokalisierung des Verstärkungsbereichs auf ein extrem kleines Volumen erfolgt, was in einer außerordentlich hohen elektromagnetischen Energiedichte resultiert. Die entsprechende, aus der Kopplung der Plasmonen entstehende Mode wird als „Spaltresonanz“ bezeichnet. Die Möglichkeit durch Wechselwirkung von Plasmonen aufgrund verminderter Symmetrie Moden höherer Multipolordnung anzuregen, die wie in Abschnitt 2.1.4 erläutert nicht radiativ zerfallen (Dunkelmoden) und daher eine lang anhaltende Nahfeldverstärkung besitzen, macht die Kopplung von Plasmonen auch für Anwendungen sehr interessant. In Kapitel 5 werden erstmals Nahfeldmessungen an gekoppelten Plasmonen vorgestellt, deren tragende Strukturen sub-Nanometerabstände zueinander besitzen.

2.1.6. Grenzen der Beschreibung durch klassische, lokale Elektrodynamik

Die approximative Beschreibung eines elektrodynamischen Problems durch Lösen der Maxwell-Gleichungen mit einer räumlich universellen, lediglich frequenzabhängigen dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ für ein gegebenes Material kann in der Nano-Optik an Grenzen stoßen. Die Verwendung einer universellen, makroskopischen dielektrischen Funktion zur Beschreibung der optischen Antwort eines Festkörpers auf ein äußeres elektrisches Feld basiert auf der Annahme, dass das Feld zu einem gegebenem Zeitpunkt auf einer Längenskala der mittleren freien Weglänge der Elektronen nicht stark variiert. Dies ist i. A. bei der Anregung mit elektromagnetischen Wellen im optischen Regime mit einer Wellenlänge von einigen hundert Nanometern eine hinreichend gute Näherung. In stark lokalisierten Nahfeldern, die bei der Anregung von Plasmonen auftreten, ist dies durch die in Abschnitt 2.1.3 diskutierten hohen Photonen-Impulse nicht mehr zwangsläufig gegeben. In diesem Fall hängt die Reaktion eines Elektrons neben dem Ort auch von seiner Geschwindigkeit ab [77]. Daher wird dieser Einfluss auch als nicht-lokaler Effekt bezeichnet. Nicht-lokale Effekte berücksichtigende Berechnungen von gekoppelten Plasmonen zeigen im

Vergleich zur lokalen Theorie je nach Art der verwendeten nicht-lokalen dielektrischen Funktion unterschiedliche Tendenzen in der Verschiebung der Resonanzfrequenzen und der zugehörigen Feldverstärkung [76, 78–82]. Diese Vielfalt erschwert die Suche nach einer geeigneten nicht-lokalen dielektrischen Funktion.

Eine weitere Auswirkung der starken räumlichen Variation der Nahfelder ist durch die mathematische Darstellung des Übergangs zwischen zwei Medien gegeben. In der klassischen Elektrodynamik ist das Längenmaß durch die Wellenlänge des Lichts vorgegeben, im optischen Frequenzbereich also in der Größenordnung einiger hundert Nanometer. Bezogen auf diese Länge kann eine Grenzschicht zweier Medien als unendlich scharf angesehen werden und der Übergang mit einer Stufenfunktion beschrieben werden. In der Umgebung von verstärkten Nahfeldern kann diese Näherung ihre Gültigkeit verlieren. Wie in Abschnitt 2.1.3 dargelegt, führt die starke Lokalisierung der Nahfelder, deren räumliche Beschränkung durch Δ charakterisiert wird, zu einer photonischen Impulsverteilung der Breite $p_{Ph,NF} = \pi\hbar/\Delta$. Den hohen Impulsen dieser Verteilung wird eine kleine Wellenlänge zugeordnet, die als Längenmaßstab des Nahfeldes dient. Auf dieser Längenskala, die ca. um den Faktor Δ/λ_0 kleiner ist als die Längenskala λ_0 des frei propagierenden Feldes, kann die Oberfläche ggfs. nicht mehr korrekt als Stufenfunktion beschrieben werden.

Im Falle stark gekoppelter Plasmonen mit Interpartikelabständen im Nanometer- oder Subnanometerbereich kann es zudem aufgrund der hohen Nahfeldstärke und des geringen Abstandes zu quantenmechanischen Tunneleffekten zwischen den plasmonischen Komponenten kommen (engl. Charge Transfer Plasmon, CTP) [83]. Zunächst wurde dieser Effekt klassisch als Folge eines Kontakts bzw. Überlapps zweier Nanopartikel beschrieben [84]. Als Folge des Ladungsaustausches bricht die Feldverstärkung im Spalt zwischen den plasmonischen Komponenten im Vergleich zu einer rein kapazitiven Kopplung zusammen. Der Ladungstransfer bewirkt eine Verschiebung der Resonanz im optischen Spektrum. Ob sie zu höheren oder niedrigeren Frequenzen verschoben wird, hängt stark von gegebenen Bedingungen ab wie z. B. der Partikelform [84, 85]. Aus der klassischen, lokalen Elektrodynamik mit unendlich scharfen Partikeloberflächen sind diese Tunnelströme nicht ableitbar. Folglich ist eine rein quantenmechanische Behandlung des Problems wünschenswert. Kleine Systeme, wie ein Nanopartikel-Dimer mit Partikeldurchmesser von ca. 2 nm konnten quantenmechanisch berechnet werden [83]⁸, wobei das Einsetzen des

⁸Als quantenmechanische Methode wurde die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT) verwendet.

CTPs bei einem Interpartikelabstand von 0,5-1 nm vorausgesagt wird. Bei größeren Abständen ähneln die Ergebnisse denen aus dem Hybridisierungsmodell. In einer weiteren Publikation wurden mit identischer Berechnungsmethode an diesem System die Nichtlinearität der Tunnelstromstärken in Abhängigkeit der anregenden Laserleistung vorhergesagt. Dies führt in den Berechnungen zu einer Überproportionalität im Zusammenbrechen des elektrischen Nahfeldes für höher werdende Laserleistungen [86] im Vergleich zur Annahme linear wachsender Tunnelströme. Derartige quantenmechanische Rechnungen sind allerdings extrem zeitintensiv [87] und daher für größere – wie die in dieser Arbeit untersuchten – Systeme nicht praktikabel.

Für prolat deformierte isolierte Nanopartikel mit einer Größe bis zu ca. 5 nm wurden die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen mit denen klassischer Elektrodynamik an identischen Systemen verglichen [88]. Während das Absorptionsverhalten (Fernfeld) in beiden Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefert, ist die Nahfeldverstärkung unmittelbar an der Oberfläche bis zu einer Entfernung von ca. 0,5 nm stark abweichend. Die aus der quantenmechanischen Rechnung hervorgehende kleinere Nahfeldverstärkung wird Abschirmungseffekten von Elektronen an der Partikeloberfläche zugeschrieben.

2.2. Elektronenemissionsprozesse

Elektronenemission kennzeichnet das Herauslösen eines Elektrons aus einem Festkörper. Es existieren zwei grundlegende Mechanismen, die Emission eines Elektrons aus einem Kristall zu bewirken. Zum einen kann dem Elektron die zur Überwindung der Potentialbarriere des Kristalls notwendige Energie zugeführt werden. Nach der Beschaffenheit dieser übertragenen Energie werden die Emissionsprozesse charakterisiert, wie z.B. Photoemission, thermische Emission, thermisch-unterstützte Photoemission, Sekundärelektronen-Emission u.a. Die zweite grundsätzliche Möglichkeit besteht in der Veränderung der effektiven Potentialbarriere des Kristalls durch ein äußeres elektrisches Feld, so dass Elektronen den Kristall aufgrund quantenmechanischen Tunnelns durch die Potentialbarriere den Kristall verlassen können. Dieser Prozess wird Feldemission genannt. Im Rahmen dieser Arbeit sind Photoemission und Feldemission von zentraler Bedeutung und werden daher im Folgenden erläutert. Da thermische Effekte bei der Wechselwirkung von optischen Feldern mit Elektronen im Festkörper prinzipiell relevant sind, aber wie



Abb. 2.9.: Zeitskalen der Thermalisierung nach optischer Anregung.

in Kapitel 5 diskutiert nicht von maßgeblicher Bedeutung für die hier vorgestellten Untersuchungen, beschränkt sich deren Abhandlung auf grundlegende Aspekte. Nach einer kurzen Beschreibung der thermischen Einflüsse nach optischer Anregung – insbesondere durch ultrakurze optische Pulse – werden im Weiteren die relevanten Elektronenemissionsprozesse von linearer Photoemission bis optischer Feldemission in der Reihenfolge größer werdender Anregungsintensitäten vorgestellt.

2.2.1. Thermalisierung nach optischer Anregung

Nach der Absorption von Photonen durch Elektronen im Valenzband eines Metalls entstehen Elektron-Loch-Paare, entweder direkt oder z. B. nach dem Zerfall eines Plasmons (siehe Abschnitt 2.1.4). Es sind also einige Elektronen angeregt und damit nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit dem übrigen Elektronengas. Die im Folgenden vorgestellten Relaxationsprozesse laufen in Nanopartikel ab einer Größe über 10 nm auf vergleichbaren Zeitskalen ab wie die im Volumenmaterial [89]. Auf einer Zeitskala von ca. 100 fs findet durch Elektron-Elektron-Streuung eine Thermalisierung statt [90], noch bevor ein signifikanter Energieübertrag auf das Kristallgitter erfolgen kann. Dieser Prozess der Thermalisierung durch Elektron-Phonon-Streuung erfolgt nach einer Zeitdauer von üblicherweise 1-5 ps [91]. Aufgrund der Energiedifferenz heißer Elektronen (einige zehntel eV) und der Phononen (ca. 0,01 eV) sind mehrere Stöße für die Energierelaxation notwendig, was die größere Zeitskala veranschaulicht. Vor Ablauf dieses Zeitintervalls muss das Elektronensystem als thermisch entkoppelt vom Kristallgitter angesehen werden. Für die in dieser Arbeit verwendeten Laserpulse mit Pulsdauern von ca. 100 fs für die erste und ca. 200 fs für die zweite Harmonische (siehe Kapitel 3) liegt also während der vollständigen Wechselwirkungsdauer mit dem Puls ein thermisches Ungleichgewicht zwischen Elektronen- und Gittersystem vor.

Aufgrund der geringen Wärmekapazität des Elektronengases bei Raumtemperatur

kann sich dieses nach der Anregung durch Photonen auf sehr hohe Temperaturen aufheizen [92], die deutlich höher sind als die Temperatur des Systems nach Thermalisierung mit dem Kristallgitter. Dieses Aufheizen des Elektronensystems hat Auswirkungen auf die Elektronenemissionsprozesse, die in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben werden.

Zunächst soll das thermische Ungleichgewicht innerhalb des Elektronengases diskutiert werden. Photoemissionsexperimente, bei denen mit einem UV-Puls die Elektronenverteilung oberhalb der Fermi-Energie nach Anregung mit einem optischen Puls spektroskopiert wurde [93], zeigten eine Verteilung der Elektronen bis zu einer Energie $E = E_F + \hbar\omega$ 130 fs nach Beginn der Wechselwirkung mit dem Puls. Rethfeld et al. [94] berechneten den Einfluss der Photonenabsorption auf ein Elektronengas mittels Boltzmann Kollision-Integralen für verschiedene Zeiten nach Beginn der Wechselwirkung mit dem Laserpuls. Demnach ist die Verteilung der Elektronen bis ca. 10 fs nach dem Pulsbeginn um die Fermienergie E_F herum stufenförmig abnehmend zu höheren Energien mit einer Stufenbreite von $\hbar\omega$. Es können demzufolge Elektronen in Zustände der Energie $E > E_F + n\hbar\omega$ angeregt werden, wobei n von der Laserleistung abhängt. Die berechnete nicht-thermische stufenförmige Verteilung glättet sich zu einer Fermi-Dirac-Verteilung für ein heißes Elektronengas auf der Zeitskala von 100 fs aus. Nach Ablauf dieser Zeit kann den wieder im thermischen Gleichgewicht zueinander befindlichen Elektronen eine Temperatur T_e zugeordnet werden, die sich von der Temperatur des Kristallgitters T_g unterscheidet. Im Rahmen des Zwei-Temperaturen-Modells [95] werden die beiden Systeme als getrennt und jeweils im thermischen Gleichgewicht befindlich angenommen. Der Energieaustausch zwischen beiden Systemen erfolgt demnach durch einen Kopplungsterm, dessen Größe proportional zur Temperaturdifferenz der beiden Systeme ist. Die Energiebilanz kann dann durch folgendes System gekoppelter Gleichungen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \nabla \cdot (k(T_e, T_g) \nabla T_e - g(T_e - T_g) + I(t)(1 - R)\alpha \exp(-\alpha x)) \\ C_g(T_g) \frac{\partial T_g}{\partial t} &= g(T_e - T_g). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Hierbei ist $k(T_e, T_g)$ die thermische Leitfähigkeit als Funktion der Temperaturen beider Systeme, α der optische Absorptionskoeffizient und R die Reflektivität des Metalls, $g(T_e - T_g)$ der Kopplungsparameter zwischen Elektronensystem und Kristallgitter als Funktion deren Temperaturdifferenz und $C_e = \gamma T_e$ sowie C_g sind die

spezifischen Wärmekapazitäten des Elektronen- bzw. Gittersystems. Der letzte Term in der ersten Gleichung stellt die Energiedichte dar, die durch das Metall während der Wechselwirkung mit der Strahlung der Intensität $I(t)$ absorbiert wird.

Die Maximaltemperatur T_{max} kann abgeschätzt werden, indem die erste Gleichung unter Vernachlässigung von thermischem Transport und Wechselwirkung mit dem Gitter integriert wird [96]:

$$T_{max} = \sqrt{\frac{2F_{abs}\alpha}{\gamma} + T_{raum}^2} \quad (2.22)$$

$$F_{abs} = (1 - R) \int_{-\infty}^{\infty} I(t)dt,$$

wobei F_{abs} die absorbierte Energie pro Flächeneinheit, T_{raum} die Temperatur der Probe vor der Wechselwirkung mit dem Licht und γ der oben eingeführte Proportionalitätsfaktor zwischen spezifischer Wärmekapazität und Temperatur des Elektronensystems ist. Für typische Werte für Metalle ($\gamma \approx 100 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$, $\alpha \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$, $R \approx 0,8$ im sichtbaren Frequenzbereich) und den Laserpuls ($\tau_p \approx 100 \text{ fs}$, $I \approx 10 \text{ GW/cm}^2$ für die erste Harmonische, Verwendung siehe Kapitel 5) ergibt sich eine Maximaltemperatur in der Größenordnung 10^3 K [96], so dass thermische Emission in diesem Fall von Relevanz sein kann. Für die in Kapitel 4 vorgestellten Untersuchungen ist die Intensität der zweiten Harmonischen $I < 0,1 \text{ GW/cm}^{-2}$, so dass hier thermische Emission ausgeschlossen werden kann.

Während bei ns-Pulsdauern eine Intensität von 10 MW/cm^2 ausreicht, um thermische Emission zu induzieren [97], wird bei sub-ps Pulsdauern die Zerstörschwelle des Metalls erreicht, bevor ein rein thermischer Emissionsstrom einsetzt [96]. Knapp unter der Zerstörschwelle wurde thermisch-unterstützte Photoemission nachgewiesen, bei der Elektronen von Energieniveaus oberhalb der Fermi-Energie emittiert werden (siehe z. B. [98, 99]).

Nach der vollständigen Thermalisierung des Elektronen- und Gittersystems findet in einem Zeitbereich von 10-100 ps der thermische Ausgleich des Metalls mit seiner Umgebung (z. B. Substrat) statt [100]. Aus der Repititionsfrequenz des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lasers von $f_{rep} = 80 \text{ MHz}$ folgt eine Dauer von 12,5 ns zwischen zwei Pulsen, d.h. Größenordnungen über der Zeitskala der diskutierten Thermalisierungsprozesse, so dass die optischen Anregungen durch zwei aufeinander folgende Pulse als unabhängig voneinander gesehen werden können.

Für die im Folgenden diskutierten Elektronenemissionsmechanismen ist folglich als thermischer Einfluss im Wesentlichen die Besetzung von Zuständen oberhalb der Fermi-Energie relevant.

2.2.2. Photoemission

Die Entdeckung des photoelektrischen Effekts durch H. Hertz im Jahr 1887 [101] und dessen Deutung unter der Einführung des Begriffs des Lichtquants durch A. Einstein im Jahr 1905 [102] bildet die Grundlage der vielfältigen Entwicklung der Photoemission in den nachfolgenden Jahrzehnten. Elektronen können einen metallischen Festkörper verlassen, falls dessen Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet wird. Erfolgt die Elektronenemission aufgrund der *Absorption* eines Photons durch das emittierte Elektron, so handelt es sich um Photoemission⁹.

Zunächst soll das Drei-Stufen-Modell [103, 104] vorgestellt werden, das einige grundlegenden Ideen zum Photoemissionsprozess aufzeigt. Die Beschreibung erfolgt im Einteilchenbild, in dem das angeregte Elektron unmittelbar nach der Anregung als vom Restsystem entkoppelt angesehen wird¹⁰. Hierbei wird der Prozess in drei voneinander unabhängige Teilvorgänge unterteilt. Der erste Schritt besteht aus der optischen Anregung eines Elektrons im Festkörper von seinem Ausgangszustand $\langle \Psi_i |$ mit der zugehörigen Energie E_i und dem Impuls \mathbf{k}_i in den angeregten Zustand $\langle \Psi_f |$ der Energie E_f und dem Impuls \mathbf{k}_f durch die Absorption eines Photons der Kreisfrequenz ω . Ausgangs- und Endzustand haben eine Energiedifferenz von $E_f - E_i = \hbar\omega$. Im zweiten Schritt propagiert das angeregte Elektron von der Stelle der Absorption zur Oberfläche des Kristalls. Während dieses Teilprozesses kann das Elektron gestreut werden, wodurch Energie und Impuls geändert werden und somit die Information über den Ausgangszustand verloren geht. Im dritten Schritt wird dann die Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons durch die Oberfläche des Festkörpers in das umgebende Vakuum erfasst. Das Verlassen des Festkörpers erfolgt, wenn sich der Endzustand des Elektrons energetisch über dem Vakuum-Level des Kristalls befindet und die Impulskomponente des Elektrons senkrecht zur Oberfläche hinreichend groß ist. Andernfalls streut das Elektron von der Oberfläche in den Kristall zurück. Beim Übergang des Elektrons vom Metall ins Vakuum bleibt seine Impulskomponente parallel zur Oberfläche des Kristalls aufgrund der

⁹im Gegensatz zur optischen Feldemission, bei der der Potentialverlauf an der Kristalloberfläche durch das auftreffende Licht deformiert wird, siehe Abschnitt 2.2.3

¹⁰„sudden approximation“

zweidimensionalen Translationsinvarianz der Grenzfläche erhalten.

Bei der in dieser Arbeit relevanten Photoemission aus dem Valenzband gilt der Anregungsprozess als wesentlicher Prozess, während die Wahrscheinlichkeiten für Streuung und Transmission häufig gleich Eins gesetzt bzw. vernachlässigt werden können [105]. Daher wird im Folgenden der Anregungsprozess diskutiert, der quantenmechanisch durch die Berechnung des Übergangsmatrixelements dargestellt werden kann [106]. Die Wechselwirkung des Elektrons, das sich in einem durch das Potential $V(\mathbf{r})$ beschriebenen System (dem Festkörper) befindet, mit dem Photonenfeld wird mit dem Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + V(\mathbf{r}) \\ &= \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})}_{H_0} - \underbrace{\frac{e}{2mc} \cdot (\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}))}_{H_{WW}} + \frac{e^2}{2mc^2} \cdot |\mathbf{A}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

beschrieben. Die Bewegung des Elektrons im Potential des Festkörpers wird durch H_0 und die Wechselwirkung mit dem durch das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ charakterisierten elektromagnetischen Feld durch H_{WW} beschrieben. Die Absorption von Photonen durch Elektronen führt zu einer Übertragung der Energie und des Impulses des Photons auf das Elektron. Bei niedrigen Photonenenergien, wie sie im Falle einer Anregung im sichtbaren oder UV-Bereich vorliegen (eV-Bereich), ist der Impuls eines Photons im Vergleich zu dem des Elektrons vernachlässigbar. Dies führt im Schema der reduzierten Bandstruktur zu vertikalen (direkten) Übergängen, d. h. der Impuls des Elektrons bleibt beim Übergang erhalten. Dies gilt für frei propagierende Strahlung, der Fall der bei Nahfeldern auftretende Lokalisierung wird ab Seite 40 diskutiert.

Für geringe Intensitäten kann die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem Ausgangszustand $\langle \Psi_i |$ und dem angeregten Zustand $\langle \Psi_f |$ in erster störungstheoretischer Ordnung berechnet werden, so dass sich mit Fermis Goldener Regel für das Quadrat des Übergangsmatrixelements $|M_{fi}|^2$ ergibt:

$$|M_{fi}|^2 = |\langle \Psi_f | H_{WW} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (2.24)$$

Der Photostrom kann dann geschrieben werden als

$$J_{Ph} \propto |M_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}). \quad (2.25)$$

Die Deltafunktionen beschreiben Energie und Impulserhaltung modulo eines reziproken Gittervektors \mathbf{G} . Üblicherweise erfolgt eine Vereinfachung des Hamilton-Operators aus Gleichung 2.23 zur Berechnung des Photostroms für den Fall schwacher, transversaler Felder unter der Verwendung der Coulomb-Eichung¹¹ und der Vernachlässigung des \mathbf{A}^2 -Terms¹² zu $H'_{WW} = e/(mc)\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}$. Zu beachten ist aber, dass die Coulomb-Eichung aufgrund der Translationsinvarianz an Oberflächen nicht anwendbar ist [107] und nur im Volumenmaterial genutzt werden kann. Für die hier vorgestellten Photoemissionsprozesse, die durch plasmonisch verstärkte Nahfelder, welche durch Bestrahlung mittels eines Ultrakurzpulslasers induziert werden, kann zudem der Term $(e/c) \cdot \mathbf{A}/(\mathbf{r})^2$ nicht ohne Weiteres vernachlässigt werden.

Eine auf Multiphotonprozesse verallgemeinerte Formulierung des Photoemissionsstroms geht aus der erweiterten Fowler-DuBridge Theorie hervor. Diese wird daher im Folgenden kurz vorgestellt.

Multiphoton-Photoemission

Die Verwendung von breitbandiger CW-Strahlung niedriger Intensität als Anregung bewirkt im Wesentlichen lineare Photoemission, also die Emission eines Elektrons aufgrund der Absorption eines einzelnen Photons hinreichend hoher Energie. Die Entwicklung des Lasers im Jahr 1960 und die Weiterentwicklung zu Ultrakurzpulslasern ermöglicht durch die hohe Photonendichte auch die Emission eines Elektrons nach Absorption mehrerer Photonen, deren Energie kleiner ist als die Austrittsarbeit des Metalls. Dieser Prozess wird demzufolge als Multiphoton-Photoemission (n PPE) bezeichnet. Er erlaubt bspw. zeitaufgelöste 2PPE-Messungen durch Pump-Probe Experimente [90, 108], bei denen durch den Pump-Puls ein Elektron in einen virtuellen oder realen Zwischenzustand angeregt wird, dessen relaxierender Zeitverlauf dann durch zeitliche Verschiebung des Probe-Pulses dargestellt werden kann.

Bei einem n PPE-Prozess werden die Elektronen durch Absorption von n Photonen entweder simultan oder durch einen Kaskadenprozess angeregt [109]. Der gesamte Photoemissionsstrom ist durch die Summe dieser beiden Prozesse gegeben, wenn die Photonenenergie kleiner als die Austrittsarbeit ist. Bei einer kaskadenartigen

¹¹ $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \propto \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$

¹² $(e/c) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})^2 \ll \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}$ für schwache Felder

Absorption werden die Elektronen in Zwischenzustände oberhalb der Fermi-Energie angeregt.

Die verallgemeinerte Fowler-DuBridge Theorie [110] beschreibt die Emission von Elektronen aus einem Festkörper durch Bestrahlen von dessen Oberfläche mit Photonen im optischen Frequenzbereich. Grundsätzlich werden zwei koexistierende zugrundeliegenden Effekte angenommen: die Elektronenemission durch Absorption von einem oder mehreren Photonen und die thermische Emission durch das Aufheizen der Metalloberfläche. Folgendes wird vorausgesetzt:

- Die Elektronen im Festkörper unterliegen der Fermi-Dirac Verteilung und sind im Impulsraum gleichmäßig verteilt.
- Die Absorptionswahrscheinlichkeit wird als unabhängig vom Ausgangszustand angenommen.
- Durch die Absorption eines Photons wird lediglich die kinetische Energie erhöht, die der Impulskomponente senkrecht zur Metalloberfläche zugeordnet ist; die Impulskomponente parallel zur Oberfläche bleibt unverändert.
- Ein Elektron verlässt den Festkörper, wenn $(\hbar^2 k_{\perp}^2)/2m > \Phi$ gilt, wobei k_{\perp} die Impulskomponente des Elektrons senkrecht zur Kristalloberfläche ist.

Die Gesamtstromdichte der Photoemission kann dann als Summe von Partialstromdichten ausgedrückt werden:

$$J = \sum_{n=1}^{\infty} J_n, \quad (2.26)$$

mit den Partialströmen

$$J_n = a_n \left(\frac{e}{\hbar\omega} (1 - R) \cdot I \right)^n A \cdot T^2 \cdot F(X_n) \quad (2.27)$$

mit

$$F(X_n) = \int_0^{\infty} [\ln(1 + \exp(-(y + X_n)))] dy$$

$$X_n = \frac{n \cdot \hbar\omega - \Phi}{k_B T}.$$

Hierbei ist $A = 120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ die Richardson-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante, R die Reflektivität der Metalloberfläche, Φ die

Austrittsarbeit des Metalls und T die mittlere Temperatur der Metalloberfläche. Die materialabhängige Konstante a_n hängt von den Übergangsmatrixelementen und der Transmissionswahrscheinlichkeit ab. Die Funktion $F(X_n)$ wird „Fowler-Funktion“ genannt. Der Term $AT^2F(X_n)$ bestimmt die der Emission zur Verfügung stehenden Elektronen. Der Faktor a_n ist materialspezifisch, er hängt vom Übergangsmatrixelement und der Fluchtwahrscheinlichkeit des Elektrons aus dem Kristall ab. Der Term $\left(\frac{e}{\hbar\omega}(1-R) \cdot I\right)$ ist proportional zu der vom Material absorbierten Photonen.

Für $n = 0$ ergibt sich die Richardson-Gleichung für thermische Emission. Der n -te Partialstrom J_n gibt den Emissionsstrom einer n -Photonen Photoemission für den Fall $n\hbar\omega > \Phi$ wieder. Die Terme mit $n\hbar\omega < \Phi$ liefern für Temperaturen $T \rightarrow 0$ keinen Beitrag zum Emissionsstrom. Für große T kann Elektronenemission aus der Hochenergieflanke der Fermi-Dirac Verteilung erfolgen, was üblicherweise als thermisch-unterstützte Photoemission bezeichnet wird. Diese Beiträge zum Gesamtmissionsstrom sind klein, so lange die Oberflächentemperatur des Metalls kleiner ist als einige 10^3 K, da in diesem Fall die Besetzungswahrscheinlichkeit der Ausgangszustände klein ist.

Aus Gleichung 2.27 ergibt sich der wichtige Zusammenhang, dass die Photoelektronenstromdichte (unter Vernachlässigung des Einflusses der Temperatur) für einen n PPE-Prozess proportional zu der n -ten Potenz der eingestrahlt Intensität ($J_n \propto I^n$) ist. Die doppellogarithmische Darstellung $\log(J_n) = y_0 + n \cdot \log(I)$ experimentell ermittelter Daten ergibt demnach eine Gerade, deren Steigung gleich der Ordnung n des Elektronenemissionsprozesses ist. Für die Polarisationsabhängigkeit der Emissionsstromdichte von der Oberfläche eines isotropen Mediums in einem n PPE-Prozess $J_n = J_0 + I_n \cdot \sin^{2n}(\alpha)$ [111]. Der Winkel α stellt hier den Winkel zwischen elektrischem Feldvektor und Probenoberfläche dar, es gilt also $\alpha = 0$ für s-Polarisation¹³.

Einfluss von Plasmonanregungen auf die Photoemission

Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, führt die als Plasmon bezeichnete Kollektivschwingung der Elektronen eines Metalls durch die oszillierende Ladungsanhäufung an der Metalloberfläche zu einem verstärkten Nahfeld. Elektronen in einem Metall wechselwirken mit diesem Nahfeld, so dass durch

¹³In [111] ist der Polarisationswinkel auf die Einfallsebene bezogen.

dessen Verstärkung eine im Vergleich zu einem unverstärkten Nahfeld erhöhte Elektronenemission aus dem Valenzband beobachtet werden kann [39, 109].

Eine erste, gut brauchbare Näherung zur Beschreibung des Einflusses des Nahfeldes besteht darin, die Nahfeldverstärkung formal durch einen frequenzabhängigen Verstärkungsfaktor $f(\omega)$ einzubringen [112]. Dabei werden weder die in Abschnitt 2.1.3 diskutierten Besonderheiten in der Polarisations-eigenschaft des Nahfeldes (z. B. longitudinale Polarisationskomponenten [34]) noch evtl. auftretende Multipolanregungen berücksichtigt, da diese analytisch schwer zu bestimmen sind.

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, können bei vielen Metallen lokalisierte Plasmonenresonanzen durch Photonen des sichtbaren Bereichs angeregt werden, was Energien von 1,6 eV - 3,3 eV entspricht. Die Absorption eines einzelnen Photons reicht dann gewöhnlich nicht aus, um die Austrittsarbeit des Kristalls (üblicherweise $\Phi \approx 4-5$ eV für viele Metalle, Ausnahmen bilden Alkali- und Erdalkalimetalle) zu überwinden. Durch die resonante Anregung ist aber die Übertragung der Energie mehrerer Photonen auf ein Elektron durch die hohe Energiedichte im Nahfeld deutlich wahrscheinlicher als im nicht-resonanten Fall, so dass die Anregung des Plasmons Multiphoton-Prozesse induzieren kann. Der Elektronenstrom ergibt sich für einen n PPE-Prozess dann nach Gleichung 2.27, die auch für Nahfeldverstärkung Gültigkeit besitzt [109], durch $J_n \propto E_{NF}^{2n} \propto f(\omega)^{2n} \cdot I^n$ in Abhängigkeit der Nahfeldstärke E_{NF} bzw. der eingestrahelten Intensität I . Durch diese nichtlineare Abhängigkeit von dem Verstärkungsfaktor $f(\omega)$ ist ein n PPE-Prozess besonders sensitiv auf die Feldstärke in der nahen Umgebung des Emissionsortes und daher besonders gut geeignet, die räumliche Verteilung der Nahfeldstärke abzubilden.

Neben der Verstärkung der direkten Übergänge durch Plasmonanregung erlaubt die sehr starke Lokalisierung der Nahfelder – wie sie z. B. bei gekoppelten Plasmonen mit einem Interpartikelabstand von ca. 1 nm auftritt – auch durch die Übertragung von hohen Impulsen auf die Elektronen nicht-vertikale Übergänge im Festkörper (siehe Abschnitt 2.1.3), die bei nicht-resonanter optischer Anregung nicht möglich sind. Dies führt zu einem zusätzlichen Beitrag im Photoemissionsstrom [109], der stark von den Bandstruktureigenschaften des Metalls abhängt. Diese Eigenschaft erschwert den Rückschluss auf den Feldverstärkungsfaktor bei Photoemissionsstrommessungen.

Above Threshold Photoemission

Bei der Bestrahlung metallische Oberflächen mit sehr hohen Lichtintensitäten kann die sog. Above-Threshold Photoemission (ATP)¹⁴ auftreten. Der Effekt wurde erstmalig in Atomen beobachtet [113, 114]. In einem Festkörper absorbiert ein Elektron eine Anzahl n Photonen, die größer ist als die minimale Anzahl der Photonen m , die notwendig ist, um die Austrittsarbeit zu überwinden, also $(m - 1)\hbar\omega < \Phi < m\hbar\omega$ [115]. Dabei dominiert der Beitrag des m PPE-Prozesses die totale Photoemissionsstromdichte. Im Experiment von Banfi et al. an einem monokristallinen Ag-Kristall wurde ein Verhältnis des 3PPE-Beitrags (ATP) zum $m = 2$ -PPE-Beitrag von 10^{-4} für von der Fermi-Kante emittierte Elektronen ermittelt [115]. In der doppellogarithmischen Fowler-DuBridge-Darstellung sind durch diese Dominanz des m PPE-Prozesses Abweichungen von der Steigung m nur schwer auszumachen. Daher erfordert die experimentelle Beobachtung i. A. die Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen, um einen ATP-Prozess identifizieren zu können. Die Auswirkung auf die Verteilung der kinetischen Energien photoemittierter Elektronen wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Energieverteilung photoemittierter Elektronen

Gemäß der in Gleichung 2.25 durch die Deltafunktion beschriebenen Energieerhaltung besitzt ein photoemittiertes Elektron nach der Absorption von n Photonen die kinetische Energie $E_{kin} = n\hbar\omega - E_B - \Phi$, wobei $E_B = E_F - E_i$ die Bindungsenergie eines Elektrons der Energie E_i im Ausgangszustand Ψ_i und $\Phi = E_{Vac} - E_F$ die Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Kristall ist. Es ergibt sich im Tieftemperaturlimit eine Verteilung der kinetischen Energie von $E_{kin}^{max} = n\hbar\omega - \Phi$ für Elektronen von der Fermi-Kante bis $E_{kin}^{min} = 0$ für Elektronen mit der Bindungsenergie $E_B = n\hbar\omega - \Phi$ im Ausgangszustand. Die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen steigt demzufolge für eine gegebene Prozessordnung n linear mit größer werdender Frequenz des Lichts an. Mit zunehmender Lichtintensität können sukzessive höhere Ordnungen n einsetzen.

Die Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen ermöglicht unter Zuhilfenahme der oben diskutierten intensitätsabhängigen Elektronenertragsmessung die Identifikation des Emissionprozesses. Thermische Einflüsse können aufgrund einer Verbreiterung der Fermi-Kante im Spektrum nachgewiesen werden. Above-Threshold

¹⁴In Ermangelung eines üblichen deutschen Begriffs wird der englische Ausdruck übernommen

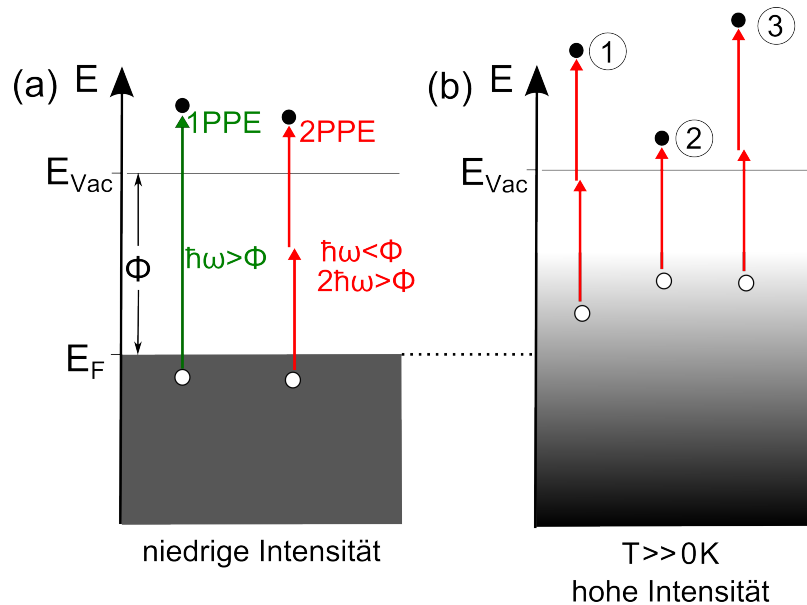


Abb. 2.10.: Photoemissionsprozesse (schematisch). (a) Darstellung der 1PPE und 2PPE (als Beispiel für einen n PPE-Prozess). Reicht die Energie eines Photons nicht aus, um die Austrittsarbeit zu überwinden, so kann ein Elektron – sequentiell oder instantan – 2 (bzw. n) Photonen absorbieren und somit emittiert werden. (b) Bei hohen eingestrahelten Intensitäten wird das Elektronengas aufgeheizt, so dass die Fermikante aufweicht. In diesem Fall kann ein Elektron aus einem Ausgangszustand im hochenergetischen Ausläufer der Fermiverteilung emittiert werden, der bei niedrigeren Intensitäten nicht besetzt wäre. Aufgrund dessen hat das emittierte Elektron eine höhere kinetische Energie (1) als bei Emission gleicher Prozessordnung aus einem nicht aufgeheizten Elektronengas (2). Durch die Anregung der Elektronen im Metall kann es auch zu einer Emission niedrigerer Prozessordnung kommen, falls die entsprechende Photonenenergie ausreicht, um die Austrittsarbeit zu überwinden (2). Bei hohen Intensitäten ist es möglich, dass von einem Elektron mehr Photonen als für die Überwindung der Austrittsarbeit notwendig absorbiert werden (Above-Threshold Photoemission, ATP) (3). Dieser Prozess macht sich durch hohe kinetische Energien der Elektronen bemerkbar.

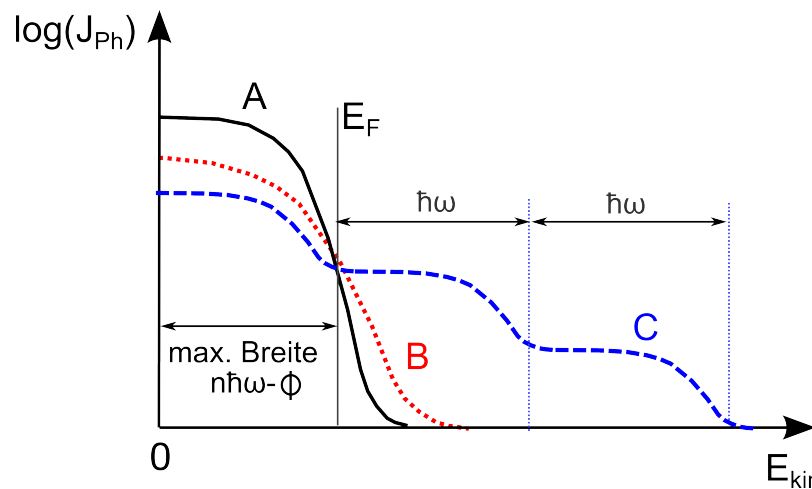


Abb. 2.11.: Energieverteilung nach n PPE (schematisch). Energieverteilung nach einem n PPE-Prozess (A), einem thermisch unterstütztem n PPE-Prozess (B) und einem Prozess mit above-threshold Beiträgen (C). Die durch die Fermi-Kante gekennzeichnete Breite der Verteilung in (A) ist maximal $n\hbar\omega - \Phi$ breit. Die Stufen im Above-Threshold Prozess (ATP) (C) sind exakt $\hbar\omega$ breit.

Photoemission (ATP) wird durch eine stufenförmige Verbreiterung der gesamten kinetische Energieverteilung offenkundig. Bei einem gewöhnlichen n PPE-Prozess im Niedertemperaturlimit hat die Verteilung eine maximale Breite von $\hbar\omega$. Bei einem ATP-Prozess ist die Verteilung stufenförmig zu hohen Energie abnehmend [116], wobei die Stufenbreite $\hbar\omega$ beträgt. Schematisch ist dies in Abb. 2.11 dargestellt.

2.2.3. Feldemission

Ohne äußeres Feld müsste ein Elektron in einem Metall der Temperatur $T = 0$ K an der Grenzfläche zum Vakuum eine unendlich breite Potentialbarriere überwinden, um den Festkörper zu verlassen. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes kann das Potential derart verformt werden, dass eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Emission von Metallelektronen mittels eines Tunnelprozesses durch die Potentialbarriere besteht. Dieser Prozess wird kalte Feldemission genannt, wenn er thermisch unterstützt ist, Schottky-Emission. Dabei wird dem Elektron also nicht - wie im Photoemissionsprozess - im Kristall Energie zugeführt, so dass dieses die Potentialbarriere überwinden kann.

Nach der erstmaligen Beobachtung von Feldemission durch R. W. Wood im

Jahr 1897 wurde der Effekt zunächst durch W. Schottky im Jahr 1923 auf die Verkleinerung der Potentialbarriere zurückgeführt [117]. Aus diesem Modell folgende Vorhersagen konnten experimentell jedoch nicht bestätigt werden. Im Jahr 1928 schließlich konnte durch die quantenmechanische Behandlung des Problems durch R. H. Fowler und L. Nordheim ein wesentlicher Fortschritt im Verständnis der Feldemission erzielt werden [118]. Sie berechneten die Tunnelwahrscheinlichkeit $D(E_e, F)$ eines Elektrons der Energie E_e durch eine „dreieckige“¹⁵ Potentialbarriere, als vereinfachtes, effektives Potential einer Metalloberfläche, an der ein äußeres, statisches elektrisches Feld F anliegt (s. Abb. 2.12). Die Elektronen werden dabei als ein nach der Fermi-Dirac-Statistik verteiltes Gas angenommen. Etwas später wurde zusätzlich die Abrundung des Potentials durch die Berücksichtigung der Bildladung eines bereits emittierten Elektrons mit in die Berechnungen einbezogen [119], so dass sich als effektiver Potentialverlauf

$$V(z) = E_{Vak} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} - eFz, \quad z > 0 \quad (2.28)$$

ergibt (siehe Abb. 2.12). Die Oberflächennormale der Grenzschicht zeigt in z -Richtung. Die Höhe der Potentialbarriere wird dabei um

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.29)$$

reduziert (Schottky-Effekt). Die Dichte des Feldemissionsstroms wird durch einen Teil der Elektronenstromdichte $N(E_\perp)$ gebildet, die vom Inneren des Metalls auf die Kristalloberfläche trifft [120]. Sie berechnet sich mittels

$$j(F) = e \int_0^\infty D(E_\perp, F) N(E_\perp) dE_\perp. \quad (2.30)$$

wobei e die Elementarladung und $D(E_\perp, F)$ die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons mit der Energie $E_\perp = \hbar^2 k_\perp^2 / 2m$ (k_\perp ist die Impulskomponente des Elektrons senkrecht zur Metalloberfläche) durch das abgerundete Dreieckspotential aus Gleichung 2.28 bei der angelegten Feldstärke F ist (siehe auch Abb. 2.12). Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist abhängig von der Breite des Potentialwalls und damit von

¹⁵dreieckig bezogen auf die Eindimensionalität des Problems, bei dem lediglich die Normalkomponente der Metalloberfläche berücksichtigt wird, vgl. Abb. 2.12

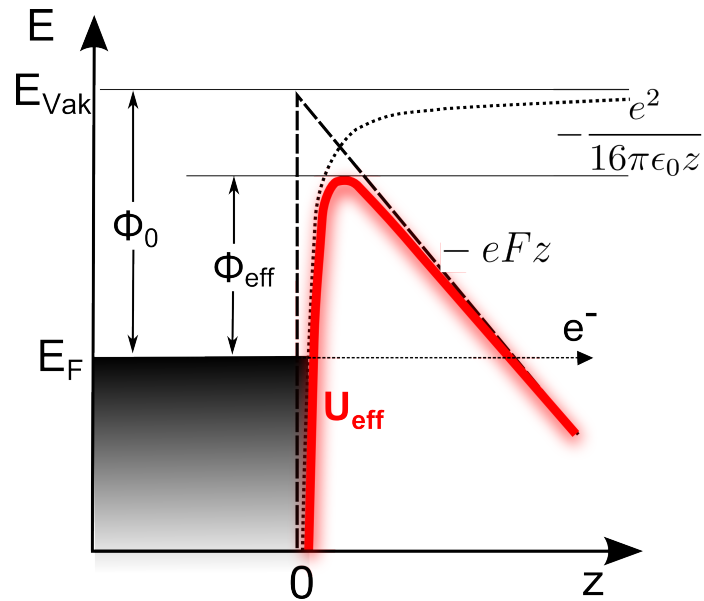


Abb. 2.12.: Potentialverlauf bei der Feldemission. Das äußere Feld F und das Bildladungspotential $-e^2/16\pi\epsilon_0z$ beeinflussen den Potentialverlauf derart, dass Elektronen aus dem Metall in das umgebende Vakuum tunneln können.

der angelegten elektrischen Feldstärke F . Unter Verwendung der WKB-Methode¹⁶ berechnet sich die Feldemissionsstromdichte $j(F)$ für die Temperatur $T = 0K$ ¹⁷ durch die sog. *Fowler-Nordheim Gleichung* [121]:

$$j(F) = \frac{A F^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B \Phi^{3/2} v(y)}{F}\right),$$

wobei

$$A = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar} \quad \text{und} \quad (2.31)$$

$$B = \frac{4\sqrt{2m_e}}{3e\hbar}$$

Wird j in der Einheit A/cm^2 , die Austrittsarbeit Φ in eV und die Feldstärke F in MV/m angegeben, so ist $A \approx 1,54 \cdot 10^{-6}$ und $B \approx 6,83 \cdot 10^9$. Die sog. Nordheim-Funktionen $t(y)$ und $v(y)$ hängen von der durch das Bildladungspotential hervorgerufenen relativen Absenkung der Austrittsarbeit ab: $y = \Delta\Phi/\Phi \propto \sqrt{F}/\Phi$

¹⁶Abkürzung für Wentzel-Kramers-Brillouin Methode

¹⁷aufgrund von $T = 0K$ spricht man häufig auch von kalter Feldemission

(mit $\Delta\Phi$ aus Gleichung 2.29). Die Funktionen $t(y)$ und $v(y)$ sind tabellarisch aufgelistet [122] und werden üblicherweise durch $t^2(y) \approx 1,1$ und $v(y) \approx 0,95 - y^2$ approximiert [123].

In der sog. Fowler-Nordheim Darstellung, in der $\ln(j/F^2)$ gegen $1/F$ aufgetragen wird, ergibt sich aus Gleichung 2.31 eine Gerade mit negativer Steigung, welche proportional zu $\Phi^{3/2}$ ist (siehe Abb.2.13). Um einen messbaren Feldemissionsstrom zu erhalten, sind Feldstärken in der Größenordnung von mindestens 10^9 GV/m notwendig.

Für Temperaturen $T > 0$ K muss Gleichung 2.31 leicht modifiziert werden, um die veränderte Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen oberhalb der Fermi-Energie zu berücksichtigen. Die in diesen Zuständen befindlichen Elektronen müssen eine flachere und schmalere Potentialbarriere überwinden und beeinflussen somit durch ihre höhere Emissionswahrscheinlichkeit die Gesamtemissionsstromdichte. Dazu wird der Ausdruck für die *Emissionsstromdichte* bei $T = 0$ K um einen temperaturabhängigen Faktor ergänzt [119]:

$$j(F, T) = j(F, T = 0) \cdot \frac{\pi p}{\sin \pi p} \quad (2.32)$$

Der dimensionslose Parameter p ist gegeben durch

$$p = \frac{2\sqrt{2m_e \Phi}}{e\hbar F} t(y) k_B T \quad (2.33)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Feldemission ist nicht sehr stark ausgeprägt, siehe Abb. 2.13. Für ein Metall bei Raumtemperatur ist die Emissionsstromdichte im Vergleich zum absoluten Nullpunkt um einige Prozent erhöht.

Feldemission ist ein Oberflächeneffekt und damit sehr sensitiv auf deren Eigenschaften wie Form, Topographie oder adsorbierte Moleküle. Form und Topographie (wie z. B. Kratzer) führen im Wesentlichen zu einer Änderung des lokalen Feldes. Während bei topographischer Beeinflussung der Effekt schwer abzuschätzen ist, konnte die Auswirkung der Oberflächenform auf die Feldemission untersucht werden. So werden Experimente zur Feldemission meist an metallischen Spitzen durchgeführt. An diesen kommt es durch den geringen Krümmungsradius zu einer Erhöhung der Feldstärke an der Oberfläche des Metalls, gemäß dem „Lightning Rod Effekt“ (siehe Abschnitt 2.1.3). Es muss ein Korrekturfaktor $f(\omega)$ für die effektive Feldstärke $F_{eff} = f(\omega) \cdot F$ eingeführt werden, der diese Nahfeldverstärkung

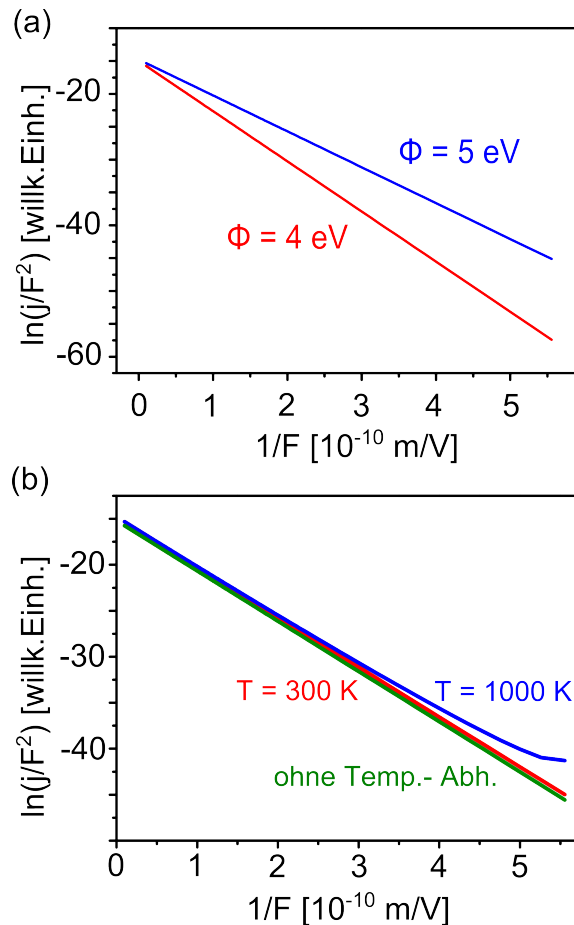


Abb. 2.13.: Fowler-Nordheim (FN) Plot. (a) Einfluss der Austrittsarbeit Φ des Metalls auf den Feldemissionsstrom in der FN-Darstellung für Raumtemperatur ($T = 300\text{ K}$). Die Steigung der FN-Geraden ist proportional zu $\Phi^{3/2}$. (b) Einfluss der Metalltemperatur auf den Feldemissionsstrom in der FN-Darstellung für eine Austrittsarbeit von $\Phi = 4,5\text{ eV}$. Für Raumtemperatur ergibt sich lediglich eine sehr geringe Änderung bezogen auf den temperaturunabhängigen Emissionsstrom (d.h. $T = 0$). Bei $T = 1000\text{ K}$ ist der Emissionsstrom bei niedrigen Feldstärken (großen $1/F$ -Werten) relativ überhöht, da der Gesamtstrom gering ist und so die thermisch angeregten Elektronen, deren Tunnelwahrscheinlichkeit groß ist, einen nennenswerten Beitrag zum Gesamtstrom liefern. Für hohe Feldstärken ist der Emissionsstrom groß, so dass der Beitrag der wenigen angeregten Elektronen zum Gesamtstrom vernachlässigt werden kann.

berücksichtigt [124]. Die Adsorption von Molekülen an der Oberfläche kann verschiedenartige Auswirkungen haben. Hierbei müssen Effekte wie Veränderung der Austrittsarbeit durch die Dipolmomente der adsorbierten Moleküle und resonantes Tunneln durch Oberflächenzustände berücksichtigt werden [125]. Diese können sowohl die Austrittsarbeit als auch den Vorfaktor der Exponentialfunktion in der FN-Gleichung beeinflussen.

Bei sehr hohen Stromdichten ist es möglich, dass Raumladungseffekte die Emissionswahrscheinlichkeit beeinflussen. Bereits emittierte Elektronen schirmen dabei das äußere elektrische Feld ab, so dass an der Metalloberfläche eine reduzierte effektive Feldstärke wirkt. Die Emissionsstromstärke wird durch diesen Effekt für hohe Feldstärken, also kleine Werte von $1/F$, limitiert [126], so dass in der Fowler-Nordheim Darstellung die Kurve nach unten einbricht.

Energieverteilung feldemittierter Elektronen

Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons nimmt mit zunehmender Bindungsenergie E_B im Festkörper exponentiell ab. Da die Besetzungswahrscheinlichkeit in Zuständen oberhalb der Fermienergie klein ist, ergibt sich bei Feldemission eine schmale kinetische Energieverteilung der Elektronen. Die Peakbreite der Verteilung beträgt üblicherweise lediglich einige 100 meV. Die Energieverteilung von Elektronen nach Feldemission aus einem Metall der Temperatur T ergibt sich zu [127, 128]

$$j(E) dE \sim \frac{F}{\sqrt{\Phi} t(y)} \exp\left(\frac{-B\sqrt{\Phi}^3 v(y) + C(E - E_F)\sqrt{\Phi} t(y)}{F}\right) f(E) dE$$

mit

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}.$$
(2.34)

Abbildung 2.14 zeigt den Einfluss der Metalltemperatur (a) bzw. der Stärke des angelegten Feldes (b) auf die (hier normiert dargestellten) Energiespektren der Elektronen nach Gleichung 2.34. Bei Raumtemperatur verbreitert sich demnach das Spektrum um einige hundert meV im Vergleich zu einer Temperatur nahe des absoluten Nullpunktes (5 K). Die Temperatur hat insbesondere Auswirkungen auf die Hochenergieflanke des Spektrums, was von der höheren Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronen oberhalb der Fermi-Energie herrührt, siehe Fermiverteilung $f(E)$

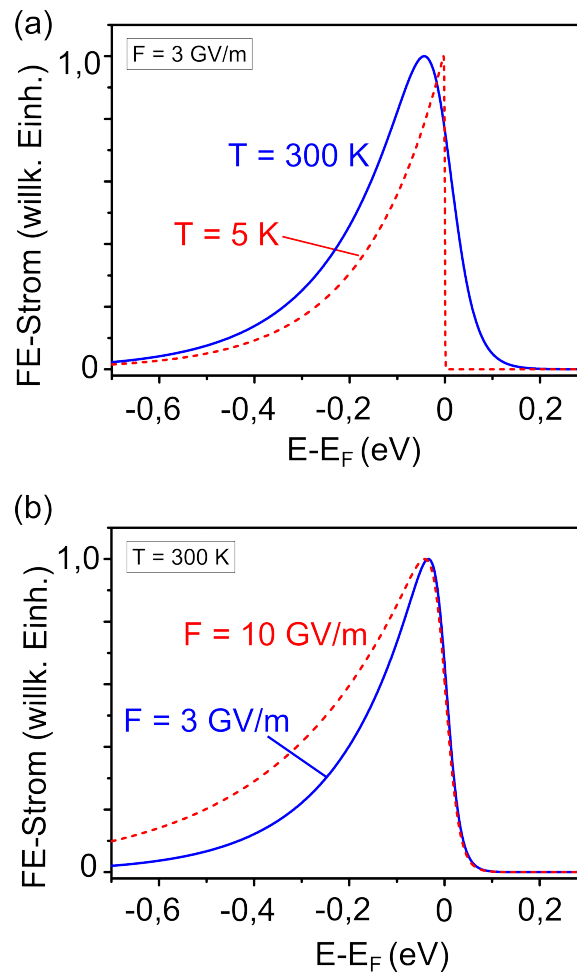


Abb. 2.14.: Energieverteilung nach Feldemission. Einfluss der Temperatur (a) und der Feldstärke (b) auf die Energieverteilung der emittierten Elektronen nach Gleichung 2.34. Die Berechnungen wurden für eine typische effektive Austrittsarbeit von $\Phi = 4$ eV durchgeführt. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt wie eine Erhöhung der Feldstärke eine Verbreiterung der Energieverteilung. Die Hochenergieflanke des Spektrums ist im Wesentlichen durch die Temperatur festgelegt, welche die Besetzungswahrscheinlichkeit oberhalb der Fermi-Energie im Festkörper bestimmt.

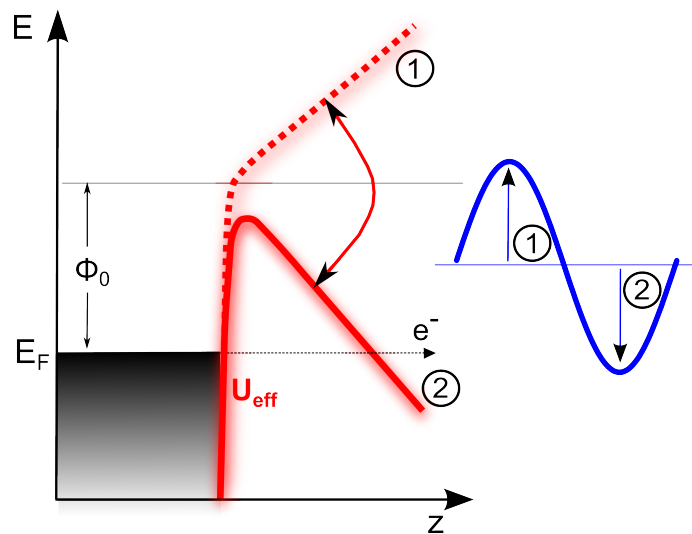


Abb. 2.15.: Potentialverlauf bei optischer Feldemission. Einfallendes Licht kann den Potentialverlauf an der Oberfläche eines Festkörpers wie dargestellt deformieren. Während eines Halbzyklus des elektrischen Feldvektors ist der Potentialverlauf derart, dass Elektronen aus dem Festkörper analog zur statischen Feldemission heraustunneln können (2). Der andere optische Halbzyklus erschwert hingegen die Elektronenemission (1).

in Gleichung 2.34. Desweiteren verschiebt sich das Maximum der Verteilung bei höheren Temperaturen zu niedrigeren Energien. Eine höhere Feldstärke bei gleicher Temperatur des Metalls bewirkt ebenfalls eine Verbreiterung des Spektrums (Abb. 2.34(b)), wobei die Auswirkung im Wesentlichen auf die Flanke niedriger Energien beschränkt ist. Dies resultiert aus der stärkeren Absenkung des Potentials, wodurch sich die Tunnelwahrscheinlichkeit stärker gebundener Elektronen vergrößert. Die Hochenergieflanke des Spektrums variiert mit der Feldstärke dagegen kaum.

Optische Feldemission

Feldemission von Elektronen kann nicht nur durch statische, sondern auch durch oszillierende Felder induziert werden [129]. Dabei wird das Potential außerhalb des Kristalls im Wechsel periodisch erhöht und abgesenkt (siehe Abb. 2.15), so dass während des Halbzyklus mit Potentialabsenkung Elektronen aus dem Festkörper heraustunneln können. Für die Realisierung optischer Feldemission ist demzufolge eine sehr große elektrische Feldstärke notwendig. Die Amplitude der Feldstärke hängt bei elektromagnetischen Wellen im Vakuum über $F = \sqrt{Z_0 \cdot |\mathbf{S}|}$ vom Betrag des

Poynting-Vektors $|\mathbf{S}|$ und damit wegen $I = |\mathbf{S}|$ von der einfallenden Intensität I ab. Der Wellenwiderstand im Vakuum ist für frei propagierende elektromagnetische Strahlung $Z_0 \approx 377 \Omega$. Der Übergang von Photoemission für vergleichsweise schwache Felder zur optischen Feldemission bei starken Feldern ist durch den *Keldysh-Parameter* γ_K definiert [130]:

$$\gamma_K = \sqrt{\frac{\Phi}{\frac{e^2 F^2}{2m\omega^2}}} = \omega \frac{\sqrt{2m \cdot \Phi}}{e \cdot F} \quad (2.35)$$

Der Nenner des ersten Teils der Gleichung repräsentiert die Energie eines freien Elektrons in einem elektromagnetischen Feld (engl. quiver energy). Diese Energie wird auch als ponderomotorisches Potential bezeichnet. Ist die Bindungsenergie des Elektrons deutlich größer als das ponderomotorische Potential, $\gamma_K \gg 1$, so dominiert der Photoemissionsprozess. Für sehr große Feldstärken, die die Bindungsstärke der Elektronen übersteigt, $\gamma_K \ll 1$, ist die optische Feldemission der wahrscheinlichere Prozess. Die Bestrahlung von Metallflächen mit einer Intensität, die einer Feldstärke im Bereich $\gamma_K \ll 1$ entspricht, liegen i. A. über der Zerstörschwelle des Metalls [131, 132]. Durch die in Abschnitt 2.1.3 beschriebene Verstärkung von Nahfeldern durch Ladungsansammlung lässt sich dieses Problem umgehen, so dass optische Feldemission bisher experimentell einige Male an metallischen Spitzen mit Krümmungsradien im Nanometerbereich nachgewiesen werden konnte [133–138], wobei jeweils die Nahfeldverstärkung des Lightning-Rod-Effektes genutzt und zusätzlich zur optischen Anregung eine Gleichspannung an die Spitze angelegt wurde. Die Feldemissionsstromstärke wurde dabei annäherungsweise zwar mit Hilfe der Fowler-Nordheim-Gleichung für statische Feldemission (Gleichung 2.31) erklärt [133], auftretende Abweichungen, die durch die Oszillation der elektrischen Feldstärke hervorgerufen wird, wurden dagegen nicht diskutiert.

In Kapitel 5 dieser Arbeit wird gezeigt, dass auch durch die starke Kopplung von Plasmonen optische Feldemission induziert werden kann. In diesem Rahmen wird die Fowler-Nordheim-Gleichung 2.31 modifiziert und damit für die in der optischen Feldemission auftretenden oszillierenden Felder anwendbar gemacht.

3. Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt. Im Zentrum steht hierbei die Photoemissionsmikroskopie und -spektroskopie, die auf den in Kapitel 2.2 vorgestellten Elektronenemissionsmechanismen basiert. Weiterhin wird sowohl die zur Untersuchung der Spaltresonanzen verwendete optische konfokale Dunkelfeldmikroskopie als auch die Methode zur numerischen Berechnung der elektromagnetischen Felder kurz vorgestellt.

3.1. Femtosekundenlaser-stimulierte Elektronenemissionsmikrospektroskopie

Die Kombination aus einem fs-Pulse erzeugenden Ti:Saphir-Laser und einem Photoelektronenemissionsmikroskop (PEEM) dient zur Untersuchung der Nahfeld-induzierten Elektronenemissionseigenschaften.

3.1.1. Femtosekundenlaser

Der verwendete Ti:Saphir-Laser (MaiTai, Spectra Physics) ist in der Fundamentalen (ω) durchstimmbare von 750 nm bis 850 nm und liefert Pulse mit einer Breite von 100 fs in der Zeitdomäne bei einer Repetitionsrate von 80 MHz. Die pro Puls emittierte Energie beträgt ca. 12 nJ.

Der Strahlverlauf des Lasersystems ist in Abb. 3.1 dargestellt. Im Verlauf (A) kann der Fundamentalstrahl bei Bedarf durch einen BBO-Kristall geleitet werden, in dem die zweite Harmonische (375 nm - 425 nm, 2ω) erzeugt wird. Die Quantenausbeute für die Frequenzverdopplung im nichtlinearen Kristall beträgt etwa 1:6, d.h. hinter dem Kristall ist die Photonendichte der langwelligen Photonen sechs mal höher als die der erzeugten kurzwelligeren. Beide Strahlen werden im Folgenden durch einen dichroitischen Spiegel räumlich voneinander getrennt und durchlaufen unterschiedliche, aber annähernd gleich lange Pfade (siehe Abb. 3.1). Der Pfad des roten Strahls kann durch den Einbau einer mikrometeregenau einstellbaren

Verzögerungsstrecke in seiner Länge modifiziert werden, um die anschließende Überlagerung mit dem blauen Strahl in einem weiteren BBO-Kristall optimieren zu können. In diesem Kristall wird die dritte Harmonische (3ω) mit einer Quantenausbeute von ca. 1:10 bezogen auf den blauen Strahl erzeugt. Für die Erzeugung ist neben der räumlichen auch die azimuthale Überlagerung von höchster Relevanz. Im Folgenden werden die drei Strahlen mit Hilfe dichroitischer Spiegel räumlich voneinander getrennt, um sie gegebenenfalls selektiv blocken zu können, wonach sie je nach Bedarf einzeln oder in Überlagerung auf die Probe geleitet werden.

Vor dem Eintritt in die Ultrahochvakuum-Kammer (UHV-Kammer), in der sich das PEEM befindet, wird die Laserstrahlung auf die im Experiment erforderlichen Bedingungen - wie Polarisationszustand und Intensität - eingestellt und das Strahlprofil mittels eines Teleskops optimiert. Anschließend wird der Strahl leicht fokussiert und trifft unter einem Winkel von $\varphi = 65^\circ$ in Relation zur Oberflächennormalen auf die Probe.

Neben dem beschriebenen Strahlverlauf (A) wurde für die Untersuchung der plasmonischen Spaltresonanzen in Kapitel 5 der ω -Strahl unmittelbar nach dem Laserkopf ausgekoppelt und mit Hilfe einer möglichst geringen Spiegelanzahl zur UHV-Kammer geführt, um die Intensitätsverluste zu minimieren und auf der Probe möglichst hohe Intensität zur Verfügung zu haben (Verlauf (B) in Abb. 3.1). Desweiteren wurde eine Vorrichtung konstruiert, die es erlaubt, die Probe unter einem Winkel von $\varphi = -65^\circ$ zu bestrahlen (Strahlengang (C)). Mit dieser Vorrichtung konnte die in Kapitel 5 diskutierte Vorzugsemissionsrichtung der Elektronen bei Anregung der Spaltresonanz nachgewiesen werden.

Für übliche metallische Proben mit einer Austrittsarbeit von ca. 4,5-5 eV kann die dritte Harmonische mit einer Photonenenergie von ca. $4,7\text{ eV}^1$ benutzt werden, um 1PPE zu induzieren und damit z.B. die Topographie bzw. chemische Zusammensetzung der Probe abzubilden. Für die Anregung der untersuchten Plasmonen in den verwendeten Materialien sind deutlich niedrigere Photonenenergien notwendig, so dass für die eigentlichen Untersuchungen der ω - bzw. der 2ω -Strahl verwendet wurde. Die Nutzung der zweiten Harmonischen (3,1 eV Photonenenergie) erfordert den Energieübertrag von zwei Photonen, um die genannte Austrittsarbeit eines Elektrons überwinden zu können. Dieser 2PPE-Prozess liegt

¹Die Energieangabe bezieht sich hier stets auf die Zentralwellenlänge, also auf 800 nm, 400 nm bzw. 267 nm und weicht bei Durchstimmung des Lasers vom angegebenen Wert ab.

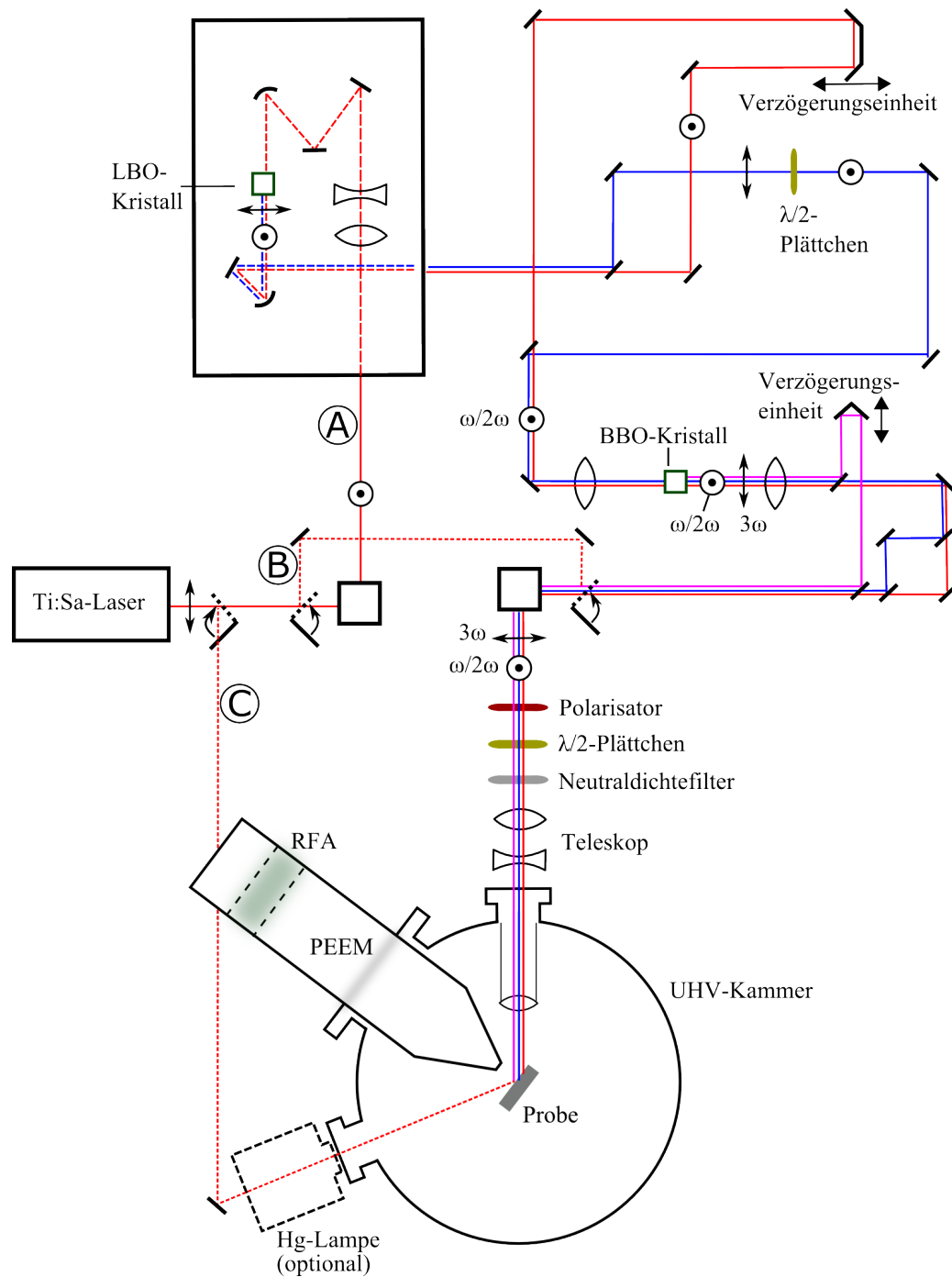


Abb. 3.1.: Strahlverlauf des fs-Lasersystems. Strahlverlauf (A): Sowohl die Fundamentalfrequenz ω (Zentralwellenlänge 800 nm) als auch die zweite und dritte Harmonische (2ω bzw. 3ω) können im Experiment genutzt werden. Die Pfeile und Kreise mit Mittelpunkt im Strahlverlauf geben die Polarisationszustände an. Strahlverlauf (B): Strahlführung der Fundamentalen mit möglichst geringer Spiegelzahl zwecks Nutzungsmöglichkeit der maximalen Intensität im Experiment. Strahlverlauf (C): Strahlführung der Fundamentalen für oppositionelle Beleuchtung der Probe. Details siehe Text.

den Untersuchungen in Kapitel 4 zugrunde. Die Photonen der Fundamentalen besitzen eine Energie von ca. 1,55 eV, wodurch die Absorption von drei bis vier Photonen für die Emission eines Elektrons erforderlich ist. Diese Nichtlinearität des induzierten Photoemissionsprozesses hat den Vorteil, dass die Sensitivität des Elektronenemissionssignals auf das zu untersuchende elektrische Feld viel größer ist als bei einem linearen Photoemissionsprozess (siehe Kapitel 2.2.2).

3.1.2. Photoelektronenmikrospektroskopie

Photoelektronenmikrospektroskopie bezeichnet die orts aufgelöste Abbildung von Photoelektronen bei gleichzeitiger Messung deren kinetischer Energie. In den hier vorgestellten Experimenten wurden die durch die einfallende elektromagnetische Strahlung aus der Probe emittierten Elektronen in einem Photoelektronen Emissions Mikroskop (PEEM) der Firma Focus GmbH orts aufgelöst detektiert.

Als Belichtungsquellen standen die Fundamentale, die zweite und die dritte Harmonische des Ti:Saphir-Lasers sowie eine Quecksilberdampf Lampe (Hg-Lampe) zur Verfügung. Die dritte Harmonische und das Hg-Lampenlicht wurden für 1PPE-Aufnahmen verwendet um die Probe zu charakterisieren. Hierbei bewirken unterschiedliche Austrittsarbeiten Intensitätsunterschiede, die als Kontrastmechanismus genutzt werden. Mit Hilfe der ersten und zweiten Harmonischen wurden die Plasmonen bzw. nicht-resonanten Nahfelder angeregt. In diesem Fall wird der Kontrast dadurch erzeugt, dass diese Anregung der Kollektivoszillation der Elektronen lediglich in den zu untersuchenden Strukturen möglich ist, nicht aber in deren Umgebung, wie z.B. dem Substrat. Das verstärkte Nahfeld unterstützt die Emission von Elektronen wie in Kapitel 2.2 diskutiert.

Das PEEM bietet die Möglichkeit, parallel die Elektronenemissionsintensitätsverteilung flacher, elektrisch leitfähiger Proben stark vergrößert orts aufgelöst abzubilden. Der schematische Aufbau eines PEEMs ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die Führung der Elektronentrajektorien durch das PEEM basiert auf einer geeigneten Abstimmung der an elektrostatischen Linsen anliegenden Spannungen, die individuell angesteuert werden können. Die an den Linsen und der Abbildungseinheit anliegenden Hochspannungen erfordern den Betrieb im Ultrahochvakuum. Die Messungen wurden bei einem Basisdruck von $p \approx 10^{-9}$ mbar vorgenommen. Weiterhin minimiert eine μ -Metallabschirmung den Einfluss äußerer magnetischer Streufelder auf die Trajektorien der Elektronen.

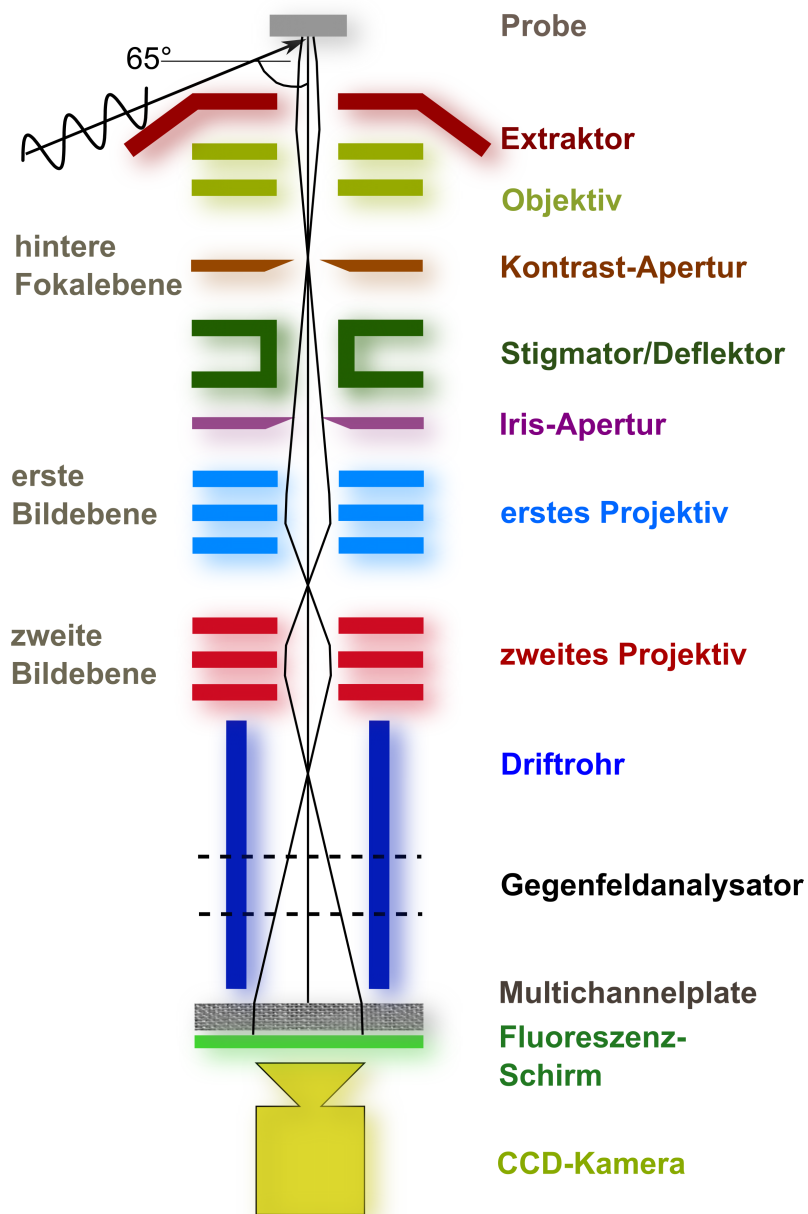


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau eines Photoemissionselektronenmikroskops (PEEM). Licht bestrahlt die Probe unter einem Winkel von 65° . Die derart photoemittierten Elektronen werden durch den Extraktor beschleunigt. Die korrekte Abstimmung der nachstehenden elektrostatischen Linse ermöglicht die Abbildung der lateralen Emissionsverteilung auf der Bildeinheit (Multichannelplatte und Fluoreszenz-Schirm). Die Aunahme des Mikroskopiebildes erfolgt mit einer CCD-Kamera. Der Gegenfeldanalysator kann als Hochpassfilter zur Messung der kinetischen Energien der Elektronen verwendet werden. Details siehe Text.

Eine Kontrastblende in der hinteren Fokalebene des Elektronenmikroskops bietet die Möglichkeit, variabel bestimmte Bereiche dieser Fokalebene zu blockieren. Die Energie- und Emissionswinkelverteilung der emittierten Elektronen bewirken chromatische und sphärische Fehler in der Bildgebung. Durch die Wahl einer geeigneten Blendengröße können lediglich bestimmte Emissionswinkel der Elektronen ausgewählt werden, womit eine höhere Ortsauflösung erzielt wird. Im weiteren Verlauf kann durch den Deflektor und Stigmator mittels einer Oktupollinse ein etwaiger axialer Astigmatismus korrigiert werden. Die nachfolgenden Projektive ermöglichen die Einstellung der gewünschten Vergrößerung. Ist an einem Projektiv eine von dem Säulenpotential U_{col} verschiedene Spannung $U_{p1,p2}$ angelegt, so wirkt dies als Linse. Durch die Abstimmung der Potentiale kann man die Abbildungsart von Einlinsenmodus (Übersichtsmodus, $U_{col} = U_{p1} = U_{p2}$) bis Dreilinsenmodus (starke Vergrößerung, $U_{col} \neq U_{p1}$, U_{p2} und $U_{p1} \neq U_{p2}$) wählen.

Am Ende des PEEMs trifft das emittierte Elektron auf eine Mikrokanalplatte (engl. Multi-Channel Plate, MCP), in der orts aufgelöst in dem getroffenen Kanal Sekundärelektronen freigesetzt werden, die anschließend auf einen Fluoreszenzschirm treffen. Dort lösen die Elektronen an der Auftreffstelle Lichtpulse aus, die durch eine CCD-Kamera integriert werden. Das entstehende Bild wird über einen PC ausgelesen. Nach Ablauf der gewählten Belichtungszeit wurden dann die aufakkumulierten Signale in tiff-Dateien gespeichert.

Unter optimalen Bedingungen kann mit einem auf elektrostatischen Linsen basierenden PEEM eine laterale Auflösung von ca. 40 nm erreicht werden [139].

Die orts aufgelöste Untersuchung von Nanostrukturen erfordert eine besondere Achtsamkeit in der Datenaufnahme. Nach der Vervielfachung des auftreffenden Elektrons im MCP erleidet der aktivierte Kanal eine Totzeit, nach deren Ablauf er erst wieder soweit aufgeladen ist, dass ein weiteres auftreffendes Elektron eine vergleichbare Verstärkung erzeugt. Die Länge der Totzeit beträgt ungefähr $\tau \approx 1$ ms [140]. Wird der Kanal vor Ablauf dieser Zeit getroffen, so findet eine geringere Verstärkung statt. Die Helligkeit des Fluoreszenzsignals ist daraufhin geringer, so dass im Messsignal die Ereignisrate unterschätzt wird. Dies führt zu einer relativen Verringerung hoher Intensitäten, die eine Missdeutung des zu untersuchenden physikalischen Effekts führen kann. Die Beachtung der Totzeit ist insbesondere für die Untersuchung kleiner Strukturen entscheidend, deren emittierte Elektronen auf nur wenige MCP-Kanäle abgebildet werden. Bei der Verwendung des fs-Laser als Anregungsquelle treffen während der Totzeit eines Kanals ca. $8 \cdot 10^4$ weitere Laserpulse

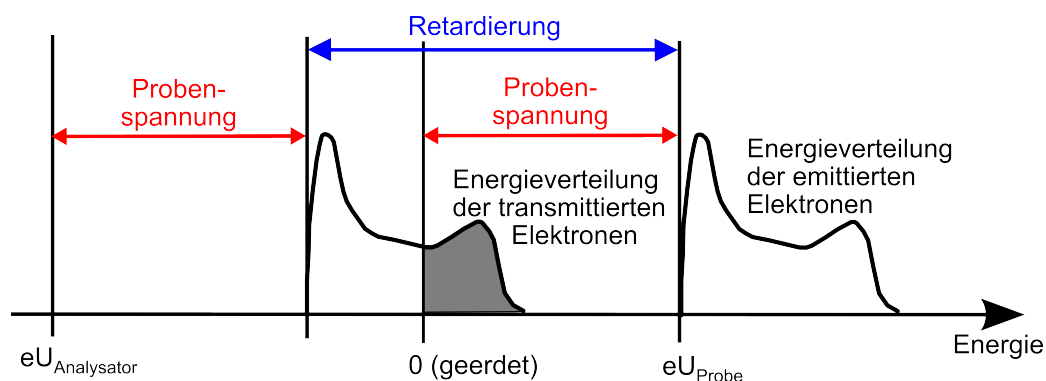


Abb. 3.3.: Funktionsweise des Gegenfeldanalysators. Der Gegenfeldanalysator (RFA) wird als Hochpassfilter genutzt. Die Differenz von Gegenfeldpotential U_{ret} und Probenpotential U_{Probe} definiert den Teil der Elektronen, die den RFA passieren können ($E_{kin} > U_{ret} - U_{Probe}$).

auf der Probe ein. Um zu überprüfen, dass diese keine weiteren, aufgrund der Totzeit unterschätzten Signale auslösen, kann die Abbildung defokussiert werden und die Gesamthelligkeit der Objektabbildung mit der der fokussierten Einstellung verglichen werden. Nimmt die gemessene Gesamtintensität bei der Defokussierung zu, so muss die Elektronenemissionsrate, d. h. die Anregungsintensität entsprechend herunterreguliert werden. Alternativ kann in einem leicht defokussierten Zustand gemessen werden, was aber die Fitprozedur in der Auswertung i. A. erschwert. In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnten die Messungen stets im fokussierten Modus durchgeführt werden.

Zur Messung der kinetischen Energien der Elektronen in Kapitel 5 wurde in das PEEM vor die Bildeinheit ein Gegenfeldanalysator (engl. retarding field analyzer, RFA) aufgerüstet. Dieser arbeitet als Hochpassfilter, indem eine Retardierungsspannung U_{ret} bezogen auf das Probenpotential angelegt wird, die die Transmission von Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} < e \cdot U_{ret}$ verhindert, siehe Abb. 3.3. Der RFA besteht im Wesentlichen aus zwei Elementen, einer Abbrems- und einer Retardierungselektrode (Netz), die letztendlich die bereits abgebremsten Elektronen je nach kinetischer Restenergie stoppt oder transmittieren lässt. Die beiden Komponenten bestehen aus engmaschigen Netzen, an denen die Spannungen angelegt werden. Dieser Aufbau gewährleistet ein homogenes elektrisches Feld zwischen den Netzen.

Eine gute, hochaufgelöste Abbildung erfordert ein Säulenspannung von ca. 8%

der Extraktorspannung [139] (Zuordnung siehe Abbildung 3.2), wobei eine hohe Ortsauflösung eine hohe Extraktorspannung bedingt. Es ist nicht möglich, bei Verwendung des RFA diese Einstellungen beizubehalten, da die hohe Säulenspannung einen Felddurchgriff durch das Netz des RFA hervorrufen würde. Daher wird bei der Messung der kinetischen Energien die Säulenspannung stark reduziert. Dies mindert bereits grundsätzlich die Ortsauflösung der Abbildung, die durch das weitere Abbremsen durch den RFA weiter verschlechtert wird. Daher sind für die Messung der kinetischen Energieverteilungen Probenstellen auszuwählen, die weiträumig isolierte Strukturen enthalten, um Interferenz zweier benachbarter Objekte vermeiden zu können.

Die Bestimmung des energetischen Auflösungsvermögens des Verzögerungsfeldanalysators erfolgte durch Bestrahlung eines polykristallinen Au-Films mit dem Licht einer Hg-Dampflampe, das eine starke Emissionslinie bei einer Energie von $\hbar\omega = 4,9 \text{ eV}$ beinhaltet. Die Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie stammen von der Fermikante. Die Schärfe der Fermikante im Spektrum ist ein Maß für die Energieauflösung. Die gemessene Intensität der emittierten Elektronen in Abhängigkeit der Gegenfeldspannung U_{ret} ergibt das integrierte Energiespektrum $I_{int}(E)$, da der Gegenfeldanalysator als Hochpassfilter fungiert. Man erhält das Energiespektrum $I(E)$ aus der Ableitung $I(E) = (d/dE) I_{int}(E)$. Als Wert der Energieauflösung wird hier das Energieintervall definiert, in dem die Intensität von 84% auf 16% der Maximalintensität fällt. In der Messung ergab sich eine energetische Auflösung von ca. 300 meV. In Abb. 3.4 ist die gemessene, differenzierte Energieverteilung dargestellt. Die dargestellte Kurve ergibt sich aus der Faltung einer Gauß-Funktion mit der Fermi-Dirac-Funktion für eine Temperatur von 300 K nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [141]. Die Aufnahmen der CCD-Kamera werden in tiff-Dateien gespeichert. Um quantitative Aussagen über eine Messreihe treffen zu können, ist die übliche CCD-Korrektur der Bilder erforderlich [142]. Zusätzlich zu dem eigentlichen Rohdatenbild werden daher noch ein Weißbild, ein Dunkelbild und ein Offsetbild aufgenommen. Im vorliegenden Fall ist die PEEM-Bildeinheit ein fester Bestandteil des gesamten optischen Systems, der im Wesentlichen einen konstanten Einfluss auf das Messergebnis hat. Daher wird die hier vorgenommene Bildkorrektur dem Gesamtsystem angepasst, indem die PEEM-Optik in die Korrektur einbezogen wird. Die Prozedur weicht daher teilweise von der üblichen CCD-Bildkorrektur ab. Das Weißbild dient zur Beseitigung von Fehlern des CCD-Chips wie Staub, ungleichmäßige Pixel-Empfindlichkeit u. ä. Im

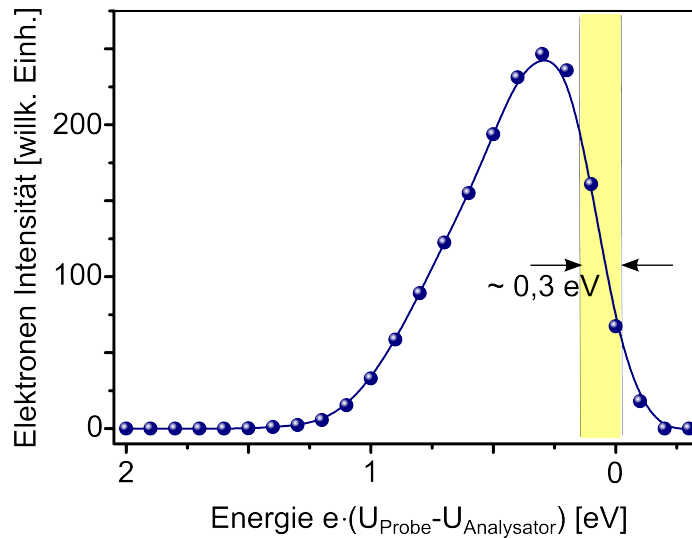


Abb. 3.4.: Energieauflösung des RFA. Dargestellt ist das differenzierte Energiespektrum für aus einem Au-Film emittierten Elektronen nach Anregung durch eine Hg-Lampe. Die gezeigte Kurve ergibt sich aus einer Faltung einer Gauß-Funktion mit der Fermi-Dirac-Funktion für Raumtemperatur. Die so ermittelte Energieauflösung beträgt ca. 300meV.

vorliegenden Fall werden auch Fehler in der PEEM-Bildeinheit auf diese Weise herauskorrigiert. Hierzu wird ein defokussiertes PEEM-Bild einer gleichmäßig Elektronen emittierenden glatten Goldschicht-Probe aufgenommen, so dass Fehlstellen des MCP, des Fluoreszenzschirms und des CCD-Chips erfasst werden. Die Sättigung des Bildes beträgt dabei idealerweise ca. 50%. Das Dunkelbild dient der Berücksichtigung des Dunkelstroms bei langen Belichtungszeiten. Daher wird jeweils ein Bild mit identischen Einstellungen von PEEM und Kamera in Bezug auf das entsprechende Rohdatenbild aufgenommen, mit dem Unterschied, dass die Lichtquelle des PEEM geblockt wird und so keine Elektronenemission auf der Probe induziert wird. Das Offset-Bild enthält die Signalanteile, die unweigerlich vom Chip bei jeder Aufnahme ausgelesen werden. Um dies zu erfassen wird ein Bild mit minimal möglicher Belichtungszeit, hier 1 ms, aufgenommen. Das fertige, auswertbare Signalbild wird dann pixelweise berechnet durch

$$\text{Signalbild} = \frac{\text{Rohbild} - \text{Dunkelbild} - \text{Offsetbild}}{\text{Weißbild} - \text{Dunkelbild} - \text{Offsetbild}} \quad (3.1)$$

Um ein hinreichend gutes Signal-Untergrunds-Verhältnis zu erhalten, werden

mehrere unter identischen Bedingungen aufgenommene Bilder mit ausreichender Sättigung gemittelt. Die ausreichende Sättigung wird bei Messung über unterschiedliche Laser-Intensitäten durch Anpassung der Belichtungszeit erreicht, wobei für jede Laser-Leistung mehrere Belichtungszeiten gemessen und dann die Signalaraten bestimmt werden, um eine hinreichende Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Dies bedingt, dass in der graphischen Darstellung der Messergebnisse teilweise - bei nicht perfekter Übereinstimmung der Einzelmessergebnisse - mehrere Messpunkte für eine gegebene Laserintensität erkennbar werden.

3.2. Konfokale Dunkelfeldmikroskopie

Für die Aufnahme der in Kapitel 5 vorgestellten Streuspektren der stark gekoppelten Plasmonen wurde die Kombination aus Dunkelfeld- und Konfokalmikroskopie verwendet, um die bestmögliche Signalqualität zu erhalten. Im Folgenden werden beide Methoden und deren Kombination kurz vorgestellt.

In der Konfokalmikroskopie wird im Gegensatz zur gewöhnlichen optischen Mikroskopie lediglich eine einzelne Stelle beugungslimitierter Größe auf der Probe zu einem gegebenen Zeitpunkt beleuchtet. Das Gesamtbild entsteht durch das Zusammensetzen der Lichtintensitäten beim Abrastern der Probe. Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie ist die Nutzung der identischen Fokalebene des Beleuchtungs- und des Detektionsstrahls. Dies kann in Auflichtmikroskopie durch die Verwendung eines Strahlteilers realisiert werden (s. Abb. 3.5). Eine Lochblende vor dem Detektor in der hinteren Brennebene blockiert das außerhalb der Fokalebene der Probe gestreute Licht. Diese drastische Reduzierung von Streulicht ermöglicht eine große Auflösungssteigerung senkrecht zu Probenoberfläche.

Diese Methode der Mikroskopie kann durch die Verwendung von geeigneten Blenden zu einem konfokalen Dunkelfeldmodus erweitert werden. Ein Teil des Beleuchtungsstrahls wird dabei blockiert, im Detektionsstrahlengang wird der dazu komplementäre Teil des Strahls geblockt. So gelangt das Licht der Lichtquelle nach reiner (spekularer) Reflexion an der Probe nicht direkt in den Detektor. Das Detektorsignal entsteht also ausschließlich aufgrund von Streuprozessen auf der Probe.

Diese Kombination aus diffraktionslimitierter Beleuchtung und Ausblendung direkt reflektierter Strahlung ermöglicht also hocheffiziente Streumessungen mit sehr gutem Signal-Untergund-Verhältnis an sehr kontrastarmen Proben.

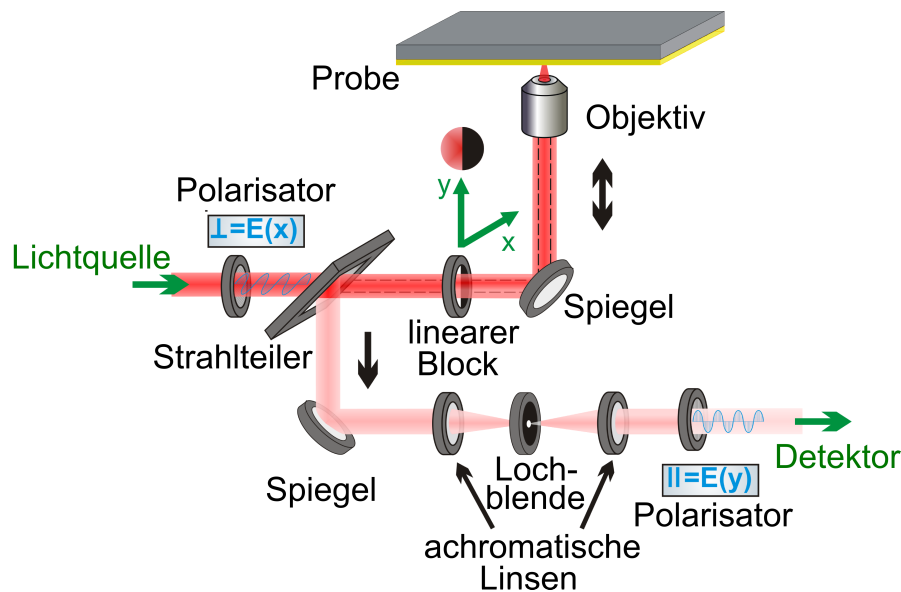


Abb. 3.5.: Schematischer Aufbau des Dunkelfeld-Konfokalmikroskops.
Konfokalmodus: Licht wird nach dem Passieren eines Strahlteilers durch das Objektiv auf die Probe fokussiert, das gestreute Licht

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen konnte das Mikroskop im Max-Planck-Institut für Polymerforschung genutzt werden [143]. Eine schematische Ansicht des kombinierten Aufbaus ist in Abb. 3.5 dargestellt. Der linear polarisierte Anregungsstrahl passiert einen 50/50-Strahlteiler, trifft auf einen linearen Strahlblocker², der einen Teil des Strahls ausblendet und wird dann durch die Objektivlinse auf die Probe geleitet. Das gestreute Licht wird durch dasselbe Objektiv zurück auf den Strahlteiler geführt, wo es vom Anregungsstrahl getrennt und in die Richtung des Detektors reflektiert wird. Nachfolgend wird der Strahl auf eine Lochblende fokussiert und passiert anschließend einen Polarisator, dessen Transmissionsrichtung senkrecht zum Polarisator der Anregung ist. Diese Kombination zweier Polarisatoren ersetzt die komplementäre Blockierung des Detektionsstrahl bezogen auf den Anregungsstrahl. Als Detektor dient wahlweise eine Photodiode für die Abrasterungsbildgebung, um Partikelidentifizierung zu ermöglichen bzw. ein Spektrometer³ für die spektroskopischen Untersuchungen, dem das gestreute Licht mittels einer Multimode-Faser zugeführt wird. Zur

²„Linear“ bezieht sich auf die Form des Blocks in Abgrenzung zum ringförmigen Block

³Andor Shamrock SR303i, Andor Technology, Belfast, Northern Ireland

Durchführung der Streuspektroskopie wird das Licht einer Xe-Lampe in eine Multimode-Faser eingekoppelt und anschließend stark auf die Probe fokussiert. Im Experiment erfolgte die Justage der Blockvorrichtungen über die Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses im Spektrometer.

Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde das Mikroskop mit einer optimierten Objektivlinse ausgestattet⁴, die insbesondere Messungen im nahinfraroten Bereich ($\lambda < 850 \text{ nm}$) ermöglicht, um Messungen im vom Laser-PEEM vorgegebenen Spektralbereich zu ermöglichen, damit Fernfeld- und Nahfeldeigenschaften bei identischen Wellenlängen gemessen werden können.

Die Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit wie folgt durchgeführt: Zunächst wurden die Partikel im bildgebenden Mikroskopiemodus identifiziert. Zur Aufnahme der Spektren wurde die Probenposition eines ausgewählten Partikels mit Xe-Licht für eine angemessene Zeitspanne beleuchtet und das von dieser Probenstelle gestreute Licht als *Rohsignal* mit dem Spektrometer aufgenommen. Als Referenzsignal diente ein Spektrum mit gleicher Belichtungszeit von einer partikelfreien Stelle in naher Umgebung des untersuchten Teilchens. Anschließend wurde sowohl ein *Dunkelsignal* mit geschlossenem Lampenverschluss als auch ein *Spektralsignal* aufgenommen, bei dem als Probe ein Spiegel verwendet wird, so dass die Wellenlängenabhängigkeit der Intensität der Xe-Lampe berücksichtigt wird. Das Signal berechnet sich dann sowohl für die Objekt- als auch die Referenzstelle zu

$$\text{Signal}_i = \frac{\text{Rohsignal}_i - \text{Dunkelsignal}}{\text{Spektralsignal} - \text{Dunkelsignal}} \quad i = \text{Obj, Ref.} \quad (3.2)$$

Im Unterschied zur PEEM-Messung an den Spaltresonanzen ist die optische Streumessung nicht untergrundfrei, so dass sich das eigentliche auszuwertende Signal wie folgt ergibt:

$$\text{Signal}_{\text{Obj}} - \text{Signal}_{\text{Ref}} = \frac{\text{Rohsignal}_{\text{Obj}} - \text{Rohsignal}_{\text{Ref}}}{\text{Spektralsignal} - \text{Dunkelsignal}}. \quad (3.3)$$

3.3. Numerische Berechnung elektrodynamischer Felder

Um ein umfassendes Verständnis der plasmonischen Systeme und eine adäquate Einordnung der experimentellen Daten erhalten zu können, ist es notwendig, die prinzipiellen elektrodynamischen Eigenschaften der Systeme zu kennen. Da

⁴50x, NA = 0.95, Plan-Apochromat MPLAPO, Olympus Deutschland GmbH, Hamburg, Germany

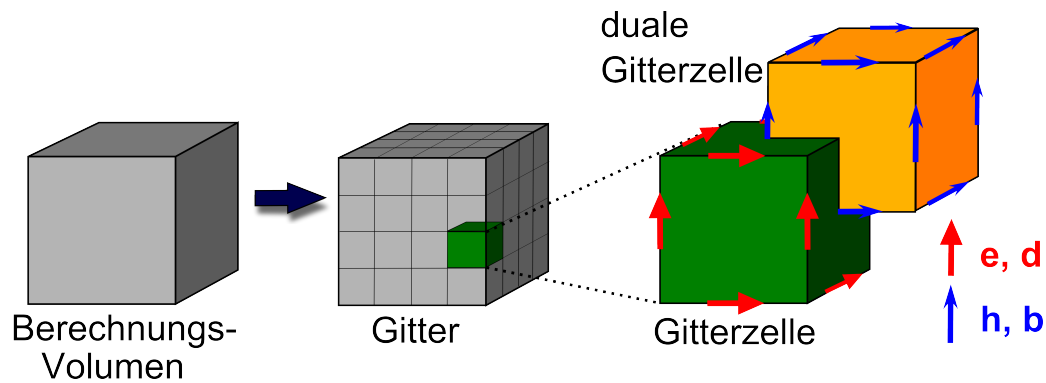


Abb. 3.6.: Diskretisierung in der FIT. Das Berechnungsvolumen wird in geeigneter Weise in Gitterzellen diskretisiert, hier zur Veranschaulichung ein orthogonales hexaedrisches Gitter. Das Programm CST MWS berechnet das duale orthogonale Gitter. Auf den Gittern werden anschließend die Maxwell'schen Gittergleichungen gelöst, Details siehe Text. Nach [147].

die Maxwell-Gleichungen lediglich für besonders einfache Systeme mit hoher Symmetrie analytisch lösbar sind, ist es erforderlich, bei der Beschreibung komplexerer Systeme numerische Methoden anzuwenden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür die in das kommerzielle Software-Paket „CST Microwave Studio“[©] (CST MWS)[144] implementierte Finite Integrations-Technik (FIT)[145–147] in den Programmversionen 2010 bzw. 2011 verwendet. In der FIT werden die Maxwell-Gleichungen in integraler Form diskretisiert. Im Programm CST MWS ist die FIT durch die „Perfect Boundary Approximation“[®] erweitert. Hierbei wird auch sub-zelluläre Information berücksichtigt, so dass die Grenzen der Gitterzellen nicht notwendigerweise mit den Grenzen der modellierten Struktur zusammenfallen müssen. Dies ermöglicht insbesondere die Modellierung von Strukturen mit gekrümmten Oberflächen mit hoher Genauigkeit bei akzeptablem numerischem Aufwand. Die Diskretisierung der Strukturen erfolgt zunächst durch die Festlegung des Berechnungsvolumens, das nachfolgend benutzerdefiniert in Gitterzellen zerlegt wird. Hierbei ist zwischen Präzision der Berechnung und notwendigem Rechenaufwand zu optimieren. Das Programm berechnet zu dem gewählten Gitter G ein duales orthogonales Gitter \tilde{G} . Die Orthogonalität zeichnet sich dadurch aus, dass Kanten des ersten Gitters senkrecht zu den Flächen des zweiten Gitters angeordnet sind und umgekehrt. Dem primären Gitter werden die elektrische Feldstärke und die magnetische Flußdichte, dem dualen Gitter die elektrische

Flussdichte und die magnetische Feldstärke zugeordnet. Die kontinuierlichen Maxwell-Gleichungen werden ersetzt durch die Maxwellschen Gittergleichungen:

$$\oint_{\partial A} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = - \iint_A \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot d\mathbf{A} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{C}\mathbf{e} = - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{b} \quad (3.4)$$

$$\oiint_{\partial V} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{A} = \iiint_V \rho dV \quad \longrightarrow \quad \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{d} = q \quad (3.5)$$

$$\oint_{\partial A} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{s} = \iint_A \left(\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \right) \cdot d\mathbf{A} \quad \longrightarrow \quad \tilde{\mathbf{C}}\mathbf{h} = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{d} + \mathbf{j} \quad (3.6)$$

$$\oiint_{\partial V} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{S}\mathbf{b} = 0 \quad (3.7)$$

Die Verfahrensweise der FIT ist in Abb. 3.7 für das Faradaysche Gesetz veranschaulicht. Zur simulierten Anregung der metallischen Strukturen wurden im Rahmen der Arbeit ebene Wellen verwendet, wodurch die Verwendung offener Randbedingungen obligatorisch ist. Die Materialbeziehungen der Maxwell-Gleichungen werden ebenfalls analog zu Gleichung 3.7 diskretisiert:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} + \mathbf{P} & \longrightarrow & \mathbf{d} = \mathbf{M}_\epsilon \mathbf{e} + \mathbf{p} \\ \mathbf{H} &= \frac{1}{\mu} \mathbf{B} - \mathbf{M} & \longrightarrow & \mathbf{h} = \mathbf{M}_\mu \mathbf{b} - \mathbf{m} \\ \mathbf{J} &= \sigma \mathbf{E} & \longrightarrow & \mathbf{j} = \mathbf{M}_\sigma \mathbf{e} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Diese Materialgleichungen stellen die Verknüpfung des primären mit dem dualen Gitter dar. In diese räumliche Diskretisierung gehen die numerischen Näherungen ein. Die resultierenden Koeffizienten in den Matrizen hängen von den gemittelten Materialparametern und der Gitterzellenauflösung ab. Als Materialparameter der Metalle wurden die experimentell ermittelten dielektrischen Daten von Johnson und Christy [46] für den entsprechenden Wellenlängenbereich interpoliert (gemäß Abb. 2.1 auf S. 12) und als lokale dielektrische Funktion für die Berechnungen in dieser Arbeit verwendet. Für das organische Molekül Cysteamin wurde die von Rueda et al. bestimmte dielektrische Konstante $\epsilon = 2,25$ verwendet [148].

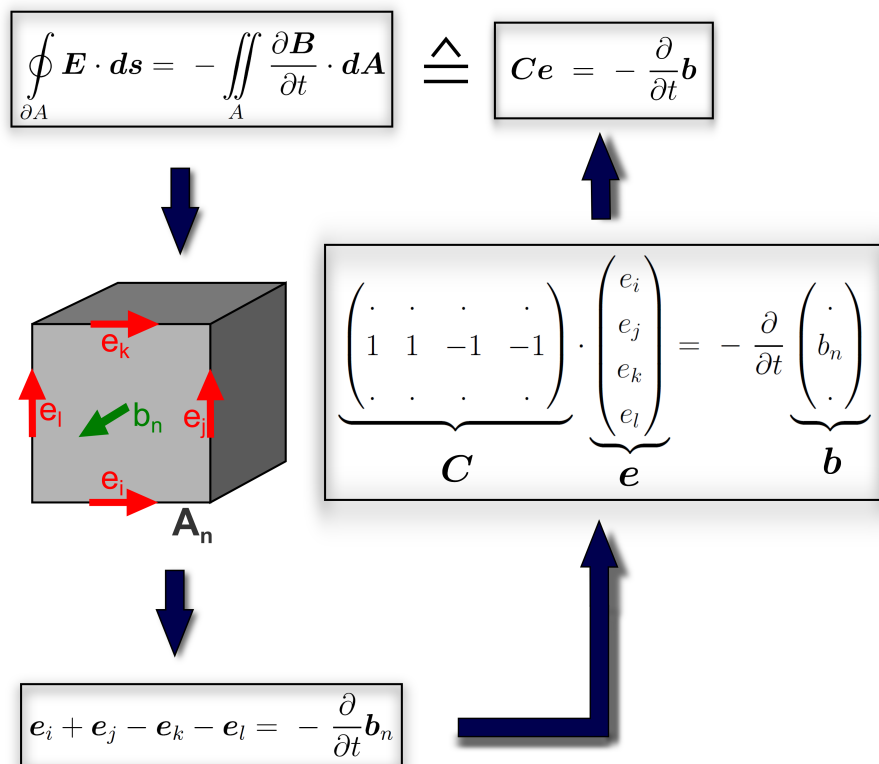


Abb. 3.7.: Konzeption der **Finiten Integrations-Methode (FIT)**. Für jede Fläche jeder Gitterzelle werden die Maxwell-Gleichungen getrennt voneinander formuliert. Beispielfhaft wird hier die Diskretisierung des Faradayschen Gesetzes illustriert. Das Umlaufintegral auf der linken Seite wird als Summe von vier Gitterspannungen e_i - e_l umgeschrieben. In der Matrix \mathbf{C} , die das diskretisierte Analogon zum Rotations-Operator darstellt, werden die Berechnungsvorschriften für alle Gitterzellen-Oberflächen zusammengefasst. Nach [146].

4. Elektronenemission aus Ag-Scheiben

4.1. Grundlegende Idee

In diesem Kapitel wird in Abhängigkeit der Polarisierung der einfallenden Strahlung orts aufgelöst die Emission von Photoelektronen aus Silberscheiben untersucht. Der Durchmesser der Silberscheiben beträgt $D = 1 \mu\text{m}$, die Höhe $h = 40 \text{ nm}$. Im Unterschied zu ovalen oder runden Ag-Scheiben mit Achsenlängen im 100 nm-Bereich ($60 \text{ nm} \times 140 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ [149] bzw. $200 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ [71, 150]) können im hier diskutierten Experiment aufgrund der lateralen Größe der Struktur lediglich in einer Raumrichtung (z -Richtung) lokalisierte Plasmonen angeregt werden. Es wird gezeigt, dass bei Anregung senkrecht zu dieser Richtung eine nicht-plasmonische Ladungssoszillation entsteht, die zur Ausprägung von Nahfeldcharakteristika führt, welche mittels Elektronenemissionsmikroskopie untersucht werden. Die Größe der Scheibe ermöglicht im Gegensatz zu Strukturen im Nanometerbereich eine orts aufgelöste Abbildung der Nahfeldverteilung *innerhalb* der Struktur.

4.2. Probenpräparation

Ein kolloidales Lithographieverfahren diente zur Herstellung der Ag-Scheiben. Eine detaillierte Beschreibung einer vergleichbaren Prozedur zur Herstellung von Au-Scheiben findet sich in [151]. Die schematische Darstellung der Probenpräparation ist in Abb. 4.1 gezeigt. Auf einen gereinigten Silizium-Wafer wird bei einem Restgasdruck von $p \approx 10^{-6} \text{ mbar}$ eine 40 nm dicke Silberschicht thermisch aufgedampft. Anschließend wird eine Suspension von Polystyrol-Kugeln mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ aufgebracht und dann mit Stickstoff-Gas getrocknet, so dass die Kugeln zufällig verteilt auf dem Ag-Film haften. Der Bedeckungsgrad der Kugeln ist deutlich unter einer Monolage. Beim nachfolgenden Sputterprozess mit einem senkrecht auf die Probe auftreffenden Argon Ionenstrahl (RR-I SQ76, Roth & Rau, 500 V, 200 mA) wird der Ag-Film an den Stellen der Probe, die nicht durch die Polystyrol-Kugeln abgedeckt sind, wieder abgetragen. Die Kugeln dienen als

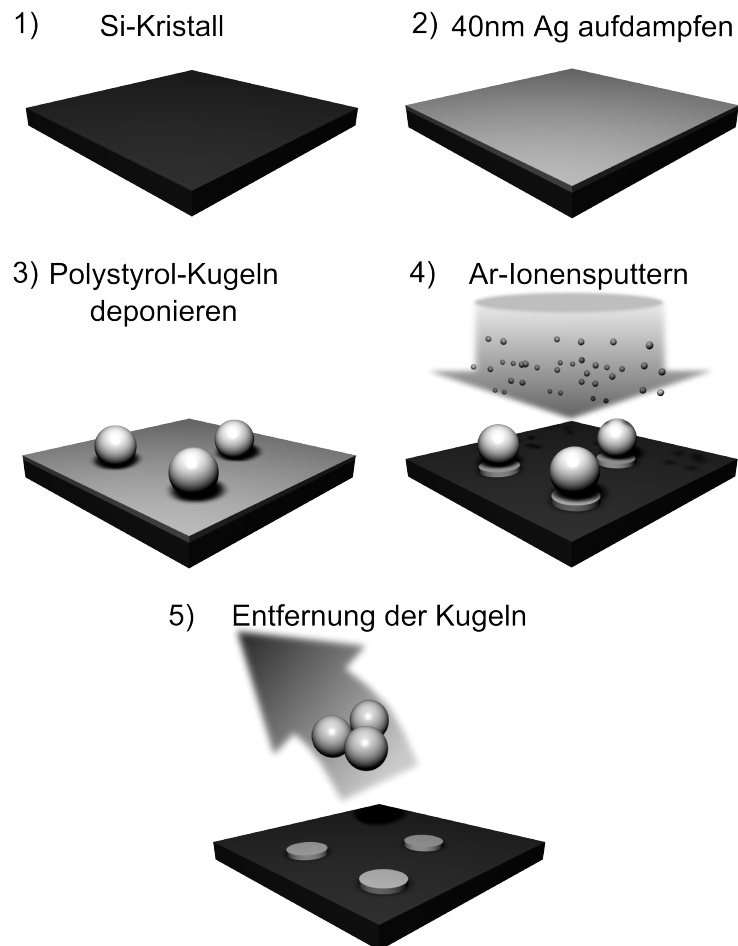


Abb. 4.1.: Präparationsprozess der Ag-Scheiben. Auf einem gereinigten Si-Kristall (1) wird ein 40 nm dicker Ag-Film thermisch aufgedampft (2). Anschließend werden Polystyrol-Kugeln mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ aufgebracht (3). Das nachfolgende Sputtern trägt den Ag-Film an den nicht von Kugeln bedeckten Stellen wieder ab (4). Nach dem Entfernen der Kugeln (5) bleiben die wohldefinierten Ag-Scheiben zurück.

Schutzabdeckung, die das Abtragen des Ag-Films unter ihnen verhindert. Mit einem adhäsiven Band werden die Polystyrol-Kugeln anschließend von der Probe entfernt. Durch einen Ätzprozess werden abschließend Überreste des Sputterprozesses von der Probe beseitigt, um wohldefinierte und saubere Strukturen zu gewährleisten. Dieser Herstellungsprozess resultiert in einer zufälligen Verteilung von 40 nm hohen Silberscheiben mit einem Durchmesser von $1\mu\text{m}$ auf einem Si-Substrat.

4.3. Durchführung des Experiments

Als optische Anregung wird die zweite Harmonische ($\lambda = 400\text{ nm} \hat{=} 3,1\text{ eV}$ Photonenenergie) des Ti:Saphir-Lasers verwendet. Der Strahl wird vor dem Eintritt in die PEEM-Vakuumkammer linear polarisiert. Mit einem $\lambda/2$ -Plättchen kann im weiteren Strahlverlauf der Polarisationszustand eingestellt werden (siehe Abb. 4.2). Bei maximaler Intensität ist die mittlere, auf die Probe gestrahlte Leistung 60 mW, was einer Leistungsdichte von ca. $8 \cdot 10^7\text{ W/cm}^2$ während eines Laserpulses entspricht. Das PEEM detektiert lateral aufgelöst die Elektronenemissionscharakteristik individueller Ag-Scheiben in Abhängigkeit des Polarisationszustandes der einfallenden Photonen. Es wird bei einer Extraktorspannung $U_{\text{ext}} = 10\text{ kV}$ im 3-Linsenmodus betrieben, so dass sowohl eine hohe Ortsauflösung als auch eine starke Vergrößerung nutzbar ist. Die Skalierung der PEEM-Bilder erfolgt durch einen Bildpunkt-zu-Bildpunkt Vergleich mit Aufnahmen der identischen Probenstelle durch ein Raster-Elektronenmikroskop (REM), das einen intrinsischen Maßstab besitzt. Die REM-Aufnahmen wurden nach den PEEM-Messungen durchgeführt, da sich während der Bestrahlung durch Elektronen Kohlenstoffablagerungen auf der Probenoberfläche anlagern, die die optischen Eigenschaften des Silbers verändern können.

4.4. Ergebnisse und Diskussion

Für die Überwindung der Austrittsarbeit von polykristallinem Silber $\Phi_{\text{Ag}} \approx 4,5\text{ eV}$ ist bei der vorliegenden Photonenenergie von $\hbar\omega = 3,1\text{ eV}$ der Energieübertrag von zwei Photonen auf ein emittierendes Elektron notwendig (2PPE-Prozess). Dieser ist, wie in Kapitel 2.2.2 diskutiert, durch die E^4 -Abhängigkeit des Elektronenemissionsertrags sehr sensitiv auf das Nahfeld. Die gewählte Photonenenergie liegt zudem im Anregungsbereich lokalisierter Plasmonen von

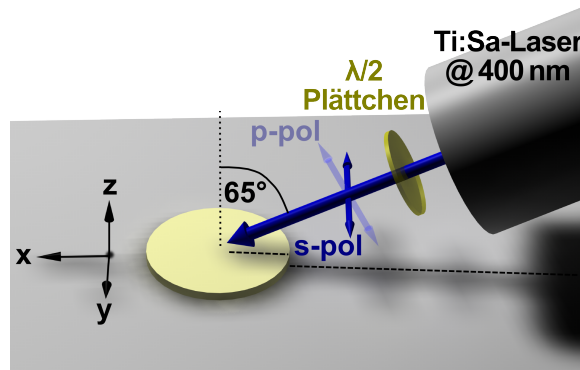


Abb. 4.2.: Geometrie der optischen Anregung. Die laterale Verteilung der Elektronenemissionsströme wurde mit Hilfe des PEEMs in Abhängigkeit des Polarisationszustandes der anregenden Laserstrahlung gemessen. Die Messung erfolgte in 10° -Schritten zwischen s-Polarisation ($\vec{E} \parallel$ zur Oberfläche) und p-Polarisation.

Ag-Strukturen (siehe Kapitel 2.1.3). In z -Richtung (senkrecht zur Probenoberfläche, siehe dazu Abb. 4.2) beträgt die relevante Dimension der Scheiben lediglich 40 nm und ist damit deutlich kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Somit kann eine plasmonische Anregung erfolgen. Dies ist vergleichbar mit der Anregung von Plasmonen in Nanostäbchen oder elliptische geformten Nanostrukturen [149], in denen für die verschiedenen Halbachsen des Partikels unterschiedliche Anregungsenergien notwendig sind. In x - und y -Richtung sind die Ausmaße der Ag-Scheiben mit $1\mu\text{m}$ für die Anregung eines lokalisierten Plasmons zu groß. Durch Ladungsansammlung erzeugte lokale Feldverstärkungen sind hier also nicht-plasmonisch und daher dem Lightning-Rod Effekt (LRE) zuzuschreiben.

Die Untersuchungen wurden an isolierten Ag-Scheiben mit einer sehr guten Reproduzierbarkeit vorgenommen, was sich in identischer Polarisationscharakteristik äußert.

In Abb. 4.3 sind die durch das PEEM detektierten lateral aufgelösten Elektronenemissionsverteilungen von zwei exemplarischen Ag-Mikroscheiben A und B bei der Anregung durch p-polarisiertes Licht (obere Reihe) und s-polarisiertem Licht (untere Reihe) dargestellt. Diese beiden Polarisationszustände stellen dahingehend Extreme dar, dass bei p-Polarisation die z -Komponente E_z des elektrischen Feldes des Lichts maximal ist, während bei s-Polarisation $E_x = E_z = 0$ gilt. Es treten deutlich unterschiedliche Emissionscharakteristika für die beiden Polarisationszustände auf. Bei p-polarisierter Anregung findet die Elektronenemission

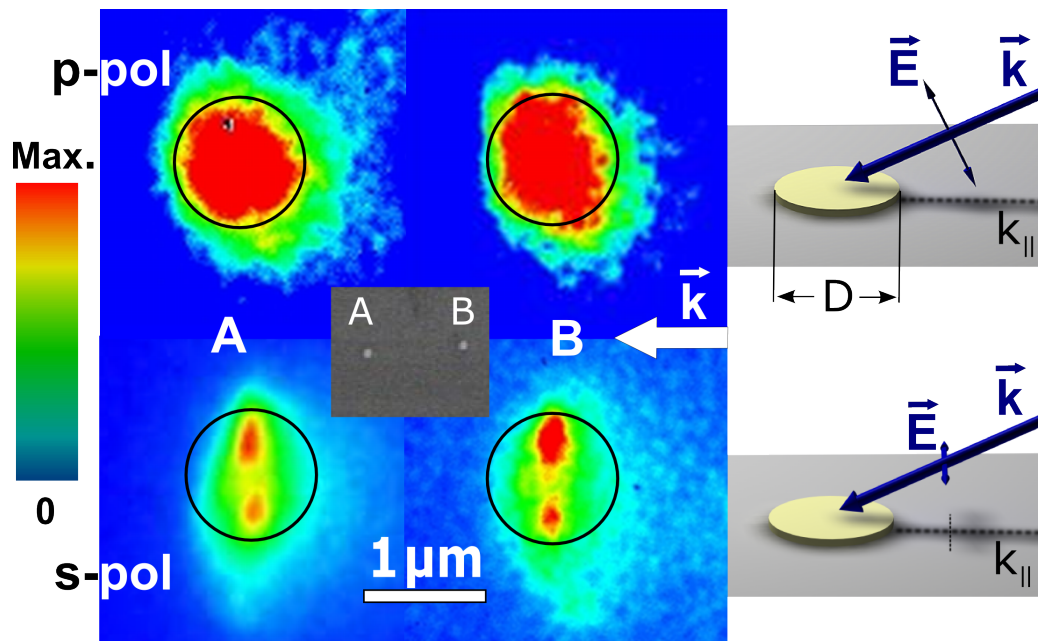


Abb. 4.3.: PEEM-Aufnahmen für s- und p-Polarisation. Lateral aufgelöste Elektronenemission von zwei Ag-Mikroscheiben A und B, angeregt durch p-polarisiertes (oben) bzw. s-polarisiertes Licht (unten). Die Aufnahmezeit bei s-polarisierter Anregung ist um den Faktor 15 länger als bei p-Polarisation. Wie durch den \vec{k} -Vektor gekennzeichnet fällt der Lichtstrahl von rechts ein. Der Längenmaßstab ergibt sich aus dem Vergleich von Rasterelektronenmikroskopie- mit PEEM-Aufnahmen identischer Probenstellen. Die Abbildungen auf der rechten Seite veranschaulichen die beiden Polarisationszustände.

von einer nahezu kreisförmigen Fläche statt. Der schwarze Kreis kennzeichnet die geometrische Abmessung der Scheibe. Im Gegensatz dazu zeigt sich der Emissionsbereich unter s-Polarisation elliptisch verformt mit einer zusätzlichen bimodalen Struktur. Die ungleiche Ausprägung der Maxima bei s-polarisierter Anregung ist einer geringen Fehljustage des $\lambda/2$ -Plättchens zuzuordnen, so dass eine kleine Abweichung von reiner s-Polarisation vorliegt.

Die PEEM-Aufnahmen stellen eine zeitliche Mittelung der Elektronenemission über mehrere optische Zyklen dar. Daher spiegeln die lateralen Photoemissions-Verteilungen stationäre Anregungen wider. Demzufolge entspricht die bimodale Struktur unter s-polarisierter Anregung in Abb. 4.3 einer Vergrößerung der Elektronendichte entlang der y -Achse im zeitlichen Mittel. Dies indiziert die Entstehung einer elektrischen Dipolschwingung in der Scheibe.

Um die Abhängigkeit der Photoemissions-Charakteristik vom Polarisationszustand der einfallenden Laser-Strahlung und somit die sukzessive Ausbildung des Dipols zu ermitteln, wird der Polarisationswinkel α zwischen s-Polarisation (\mathbf{E} -Feld parallel zur Probenoberfläche, definiert als $\alpha = 0^\circ$) und p-Polarisation ($\alpha = 90^\circ$) in 20° -Schritten variiert. Im Experiment liegt die Lichteinfallsrichtung 25° bezogen auf die Probenoberfläche (siehe Abb. 4.2). P-polarisiertes Licht hat folglich einen Projektionsanteil von $\sin(25^\circ) \approx 0,423$ in die Ebene der Probenoberfläche (x -Richtung). Bei s-Polarisation handelt es sich hingegen um einen reinen Polarisationszustand. In Abb. 4.4 sind die Elektronenemissionsintensitäten entlang der y -Achse für verschiedene Polarisationszustände dargestellt, extrahiert durch Linienprofile durch die zugehörigen Verteilungsbilder (mittleres Teilbild). Die maximale Aufspaltung in der Elektronendichteverteilung erscheint bei $\alpha \approx 0^\circ$ (s-Polarisation) und nimmt mit zunehmendem Polarisationswinkel α schnell ab, da eine wachsende p-Komponente auftritt. Die Ausbildung des Dipols ist also durch den Polarisationszustand des Lichts vollständig bestimmt.

Abbildung 4.5 zeigt die numerisch berechnete, zeitlich gemittelte (stationäre) Verteilung der vierten Potenz der elektrischen Komponente des Nahfeldes $E_{z,Nf}^4$ (wegen $2PPE \propto E^4$) über einer Ag-Scheibe für verschiedene Polarisationswinkel α einer optischen Anregung mit einer ebenen Lichtwelle der Wellenlänge 400 nm. Zur Berechnung wurde das in Kapitel 3.3 vorgestellte Programm CST Microwave Studio verwendet. Der Wert der dielektrischen Funktion von Ag für 400 nm wurde aus den Daten der Publikation von Johnson und Christy [46] berechnet. Durch den großen Anteil der z -Komponente des elektrischen Feldes der Lichtwelle ($\cos(25^\circ) \approx 0,906$) bei p-Polarisation (90°) werden die ungebundenen Elektronen im Silber im Wesentlichen zu einer vertikalen Oszillation angeregt (Normalmode). Durch die zeitlich variierende Ansammlung der Ladungsträger an der Scheibenoberfläche wird das einfallende elektrische Feld über der Scheibe im zeitlichen Mittel verstärkt. Aufgrund des großen Scheibendurchmessers ($D = 1\mu\text{m}$) ist diese Schwingung nicht über die komplette laterale Ausdehnung der Scheibe kohärent, so dass die Oszillation an einer gegebenen Position wegen der geringen Scheibenhöhe ($h = 40\text{ nm}$) zwar dipolartig ist, die Gesamtozillation aber Multipolcharakter besitzt. Mit abnehmendem Polarisationswinkel α nimmt die Projektion des elektrischen Feldes der eingestrahlten Lichtwelle in y -Richtung immer mehr zu, so dass die Elektronen zunehmend in dieser Richtung oszillieren (In-Plane-Mode). Besondere Erwähnung soll die Ausbildung einer $E_{z,Nf}$ -Komponente bei s-polarisierter Anregung

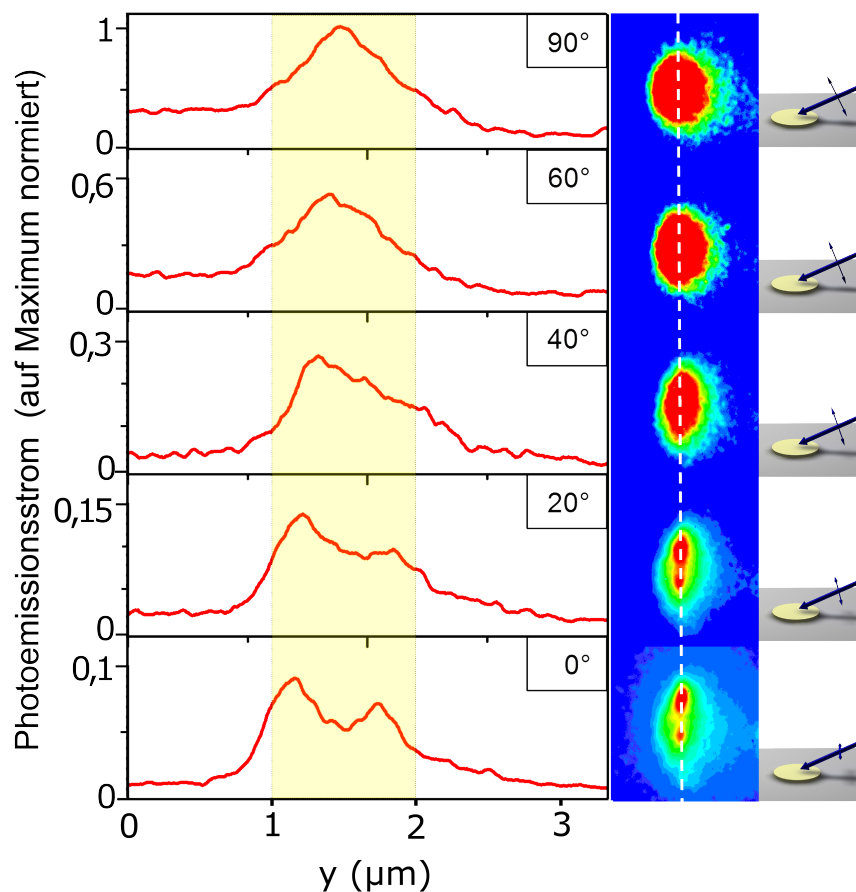


Abb. 4.4.: Linienprofile der Elektronenemission. Die Graphen zeigen die Linienprofile der gemessenen Elektronenemissionsintensität (linke Spalte) von einer exemplarischen Ag-Scheibe ($D=1\mu\text{m}$, $h=40\text{nm}$) entlang der y -Richtung für verschiedene Polarisationswinkel α . Mit zunehmender Polarisationskomponente in y -Richtung bilden sich Emissionsmaxima am Rand der Scheibe heraus. Als Grundlage der Auswertung dienen die in der Mitte gezeigten PEEM-Aufnahmen. Zur besseren Darstellung sind die Achsen der Photoelektronenausbeute für die unterschiedlichen Polarisationszustände alle (auf das Maximum der 90° -Kurve) normiert. Der hervorgehobene Bereich in den Linienprofilen markiert die Position der Scheibe.

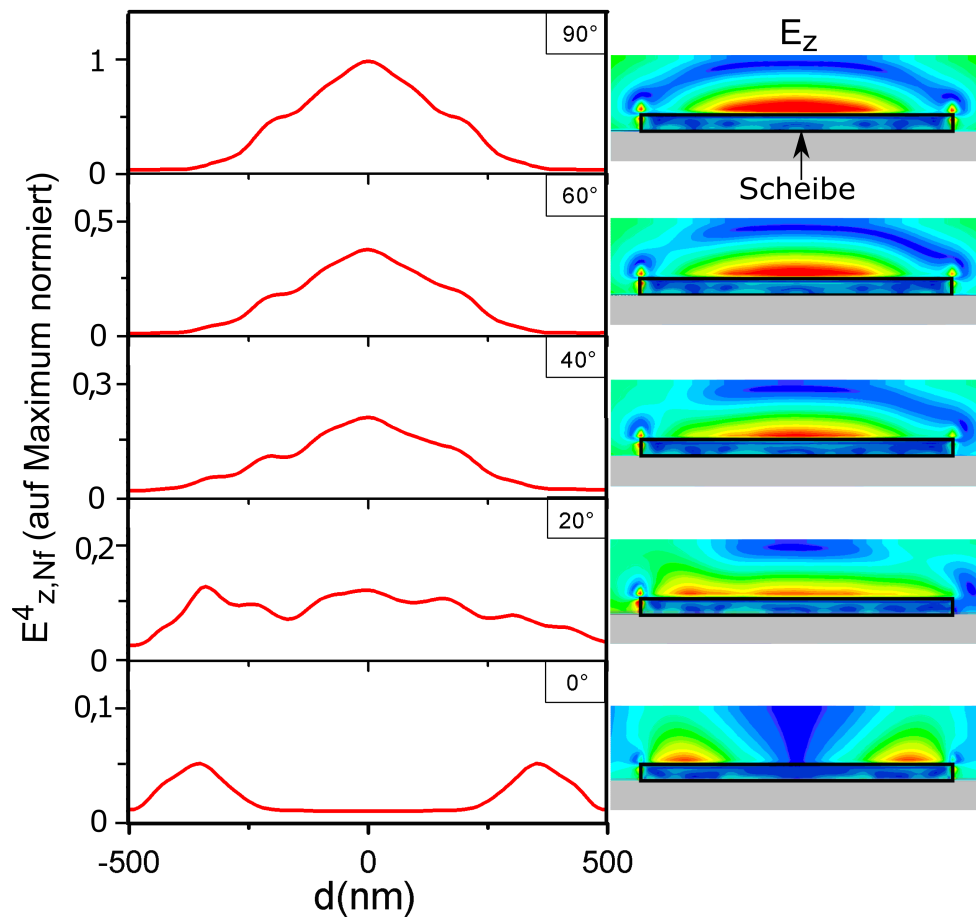


Abb. 4.5.: Berechnete polarisationsabhängige Verteilung von $E_{z,Nf}^4$. Die Abbildung umfasst Querschnitte durch die Ag-Scheiben entlang der y - z -Ebene mit der vierten Potenz (wegen $2PPE \propto E^4$) der elektrischen Nahfeldkomponente $E_{z,Nf}$ (vertikale Komponente) über der Scheibe (rechte Seite) und die dazugehörigen Linienprofile auf der Scheibenoberfläche entlang der y -Achse (linke Seite). Die Linienprofile verlaufen qualitativ vergleichbar mit den entsprechenden Linienprofilen der Photoemissionsintensität in Abb. 4.4. Zur besseren Darstellung sind die $E_{z,Nf}^4$ -Achsen für die unterschiedlichen Polarisationszustände auf das Maximum der 90° -Kurve normiert.

finden, bei der das eingestrahlte Licht vollständig in y -Richtung polarisiert ist, also $E_z = 0$ gilt. Das Nahfeld bildet sich folglich ausschließlich aufgrund der optischen Antwort des Silbers aus. Durch die Oszillation erfolgt je einmal pro optischem Zyklus eine Ladungsansammlung am oberen bzw. unteren Rand der Scheibe¹, hervorgerufen aufgrund der Bewegung der Elektronen entlang der y -Richtung mit der Beschleunigung $-(e/m)\mathbf{E}(t)$ durch das elektrische Feld $\mathbf{E}(t)$ der einfallenden Welle. Dies führt zu einer Ausbildung bzw. Verstärkung der vertikalen Feldkomponente $E_{z,Nf}$ auf der Scheibenoberfläche (Abb. 4.5). Durch diese Feldverstärkung steigt die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenemissionsprozesses, was sich in der bimodalen Struktur des Photoemissionsmusters offenbart. Da die Feldverstärkung aufgrund der Ansammlung von Ladungsträgern erfolgt, stellt die laterale Elektronenemissionsverteilung ein Maß für die zeitlich gemittelte Elektronendichteverteilung dar. Die hantelförmige Form verläuft bei Anregung der In-Plane-Mode ähnlich einem atomaren p-Zustand.

Die in der Abbildung gezeigten Linienprofile wurden entlang der y -Achse auf der Scheibenoberfläche ausgewertet. Der Verlauf der Linienprofile zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung mit den in Abb. 4.4 dargestellten Verläufen der Photoemissionsintensität entlang derselben Achse. Dies deutet darauf hin, dass für die Elektronenemission aus der Scheibe die *vertikale* Komponente ($E_{z,Nf}$) des elektrischen Nahfeldes entscheidend ist.

Bei einem 2PPE-Prozess gilt wie in Kapitel 2.2.2 diskutiert üblicherweise eine $J_{2PPE} \propto E^4$ -Abhängigkeit des Elektronenstroms J_{2PPE} von der Feldstärke \mathbf{E} des einfallenden Lichts. Die Polarisationsabhängigkeit des Elektronenstroms J für diesen Prozess ist nach [111] gegeben durch²

$$J_{2PPE} = J_0 + J_2 \cdot \sin^4(\alpha), \quad (4.1)$$

wobei J_0 ein Offset-Strom und J_2 der reine 2PPE-Beitrag ist. Der Offset-Strom berücksichtigt die Emission von Elektronen, die sich vor der Absorption von s-polarisierten Photonen bereits in z -Richtung bewegen und Aufgrund des Energieübertrags den Kristall verlassen können, ohne einen vertikalen Impulsübertrag zu benötigen.

¹„oben“ und „unten“ beziehen sich für die y -Richtung auf die Darstellung in Abb. 4.3

²In [111] ist der Polarisationswinkel bezogen auf die Einfallsebene definiert, so dass die cos-Funktion für die hier vorliegende Geometrie durch die sin-Funktion ersetzt wird.

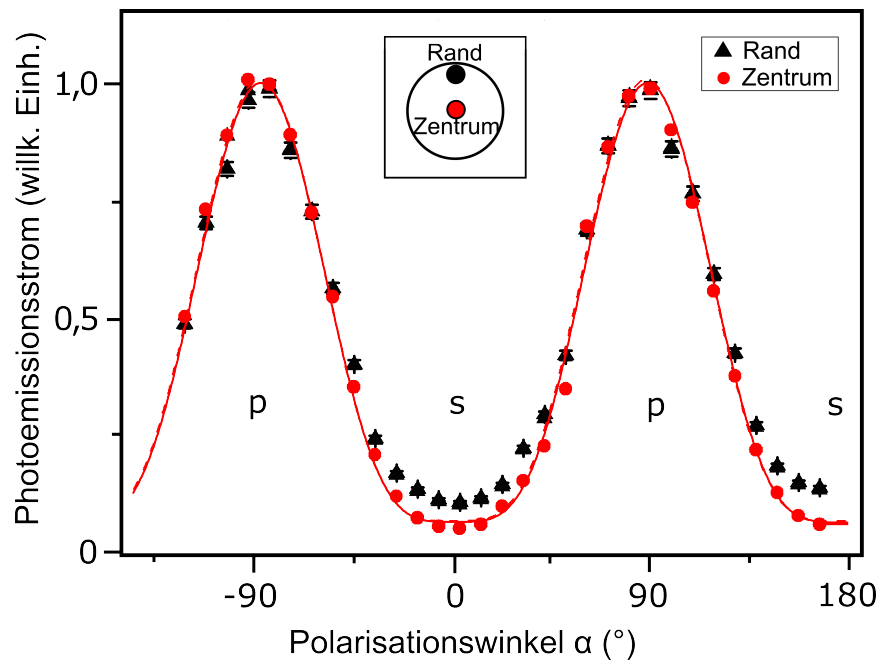


Abb. 4.6.: Polarisationsabhängigkeit des Photoemissionsstroms von der Mitte bzw. dem Rand der Ag-Scheibe. Die roten Punkte stellen den Verlauf in der Mitte, die schwarzen Dreiecke am Rand der Scheibe dar. Zur besseren Illustration sind die Datenverläufe auf ihre Maximalwerte normiert. Die rote, durchgezogene Linie zeigt die \sin^4 -Abhängigkeit, die von der Photoemission aus der Mitte der Scheibe sehr gut erfüllt wird. Der Verlauf des Emissionsstroms vom Rand der Scheibe weicht klar davon ab.

Der Photoemissionsstrom von der Mitte der Scheibe zeigt die erwartete Polarisationsabhängigkeit. Im Gegensatz dazu weicht die Photoemission vom Rand der Scheibe vom \sin^4 -Verlauf der Anregungsfeldstärke ab (siehe Abb. 4.6). Zur Datenauswertung wurden in den PEEM-Bildern gleich große, kreisförmige Bereiche am Rand bzw. in der Mitte der Scheibe mit einer Fläche von ca. 100 Pixeln definiert. Am Scheibenrand erfolgte die Festlegung der Positionierung dieses Auswertebereichs auf dem Maximum der dipolaren Struktur unter s-Polarisation. Die aufgetragenen Werte in Abb. 4.6 stellen die Mittelwerte, die Fehler die Standardabweichung der Pixel-Grauwerte dar. Die Abweichung des Emissionsverhaltens am Rand vom erwarteten Verlauf wird wie folgt erklärt: Die zwei mal pro optischem Zyklus auftretende Ladungsansammlung am oberen bzw. unteren Rand der Scheibe bewirkt zum jeweiligen Zeitpunkt die Ausbildung des Nahfeldes $E_{Nf}(\text{Rand})$. Dieses besitzt, wie für Ladungsansammlungen üblich, i. A. in allen drei Raumrichtungen x , y und z

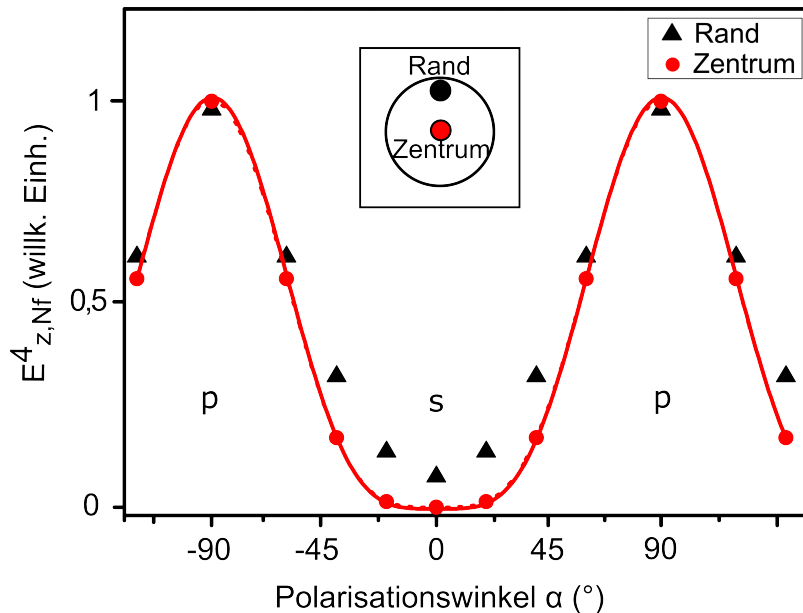


Abb. 4.7.: Polarisationsabhängiger Verlauf von $E_{z,Nf}^4$ im Zentrum und am Rand auf der Ag-Scheibe (berechnet). Die roten Punkte stellen den Verlauf von $E_{z,Nf}^4$ in der Mitte, die schwarzen Dreiecke am Rand der Scheibe dar. Zur besseren Illustration sind die Datenverläufe auf ihre Maximalwerte normiert. Die rote, gestrichelte Linie zeigt die \sin^4 -Abhängigkeit, die von $E_{z,Nf}^4$ in der Mitte der Scheibe sehr gut erfüllt wird. Der Verlauf von $E_{z,Nf}^4$ am Rand der Scheibe weicht klar davon ab.

von Null verschiedene Feldkomponenten. Obwohl also im Falle von s-Polarisation $E_x = E_z = 0$ für das eingestrahlte Laserfeld gilt, bilden sich im Nahfeld diese Komponenten heraus. Insbesondere folgt also die z -Komponente dieses Nahfeldes $E_{z,Nf}$ nicht einem \sin^4 -Verlauf des elektrischen Feldes \mathbf{E} des anregenden Lichts. Dies bedeutet, dass die übliche \sin^4 -Abhängigkeit des Photoemissionsstroms vom Polarisationszustand des anregenden Lichts nicht universell gilt, da sich Nahfelder an unterschiedlichen Stellen in metallischen Strukturen voneinander verschieden ausbilden können. So ist die Ausbildung der Vertikalkomponente des Nahfeldes $E_{z,Nf}$ (Mitte) in der Mitte der Scheibe proportional zu der z -Komponente des einfallenden Lichts. Am Rand der Scheibe gilt diese Proportionalität aufgrund der „Aufstauung“ der Elektronen während der Oszillation durch die Scheibenbegrenzung nicht. Die gute qualitative Übereinstimmung des gemessenen Photoelektronenstroms und der berechneten vierten Potenz der Vertikalkomponente des Nahfeldes $E_{z,Nf}$ für den Rand und die Mitte der Scheibe in den Abb. 4.6 und 4.7 lässt darauf schließen,

dass sich in einem 2PPE-Prozess die Polarisationsabhängigkeit der Emission auf die Polarisationszustände des Nahfeldes und damit nicht notwendigerweise auf die der Anregung bezieht.

Ohne die Übereinstimmung der Polarisationsabhängigkeit des Photoemissionsstroms in Abb. 4.6 mit der berechneten vierten Potenz der Vertikalkomponente des Nahfeldes $E_{z,Nf}$ in Abb. 4.7 ist die Schlussfolgerung naheliegend, dass der unerwartet hohe Emissionsstrom vom Rand der Scheibe bei s-polarisierter Anregung aufgrund von in y -Richtung emittierenden Elektronen aus dem Scheibenrand heraus erfolgt. Derart emittierte Elektronen besitzen eine Emissionswinkel von ca. 90° in Bezug auf die Probenoberflächennormale. Die Winkelakzeptanz des PEEMs ist abhängig von der Extraktorspannung und der verwendeten Kontrastblende in der hinteren Fokalebene. Bei der eingestellten Extraktorspannung von ca. 10 kV ist die Transmission eines solchen Elektrons durch das PEEM prinzipiell möglich, erfordert aber eine größere Kontrastblende als die verwendete mit einem Durchmesser von $70 \mu\text{m}^3$. Elektronen können folglich auf diese Weise emittieren, werden aber mit der verwendeten experimentellen Konfiguration nicht detektiert.

Grundsätzlich wird bei der Untersuchung nicht-ebener Proben mit einem PEEM das lokale, durch das Extraktorpotential erzeugte Feld in der Umgebung von Probenstellen, an denen das Höhenprofil variiert (wie z. B. Kanten), verzerrt. Dies führt zu einer leichten Beeinflussung der Trajektorien der in der Umgebung des Scheibenrands emittierten Elektronen. Durch diese Verzerrung der Felder erscheint die Elektronenemission von der tieferen Stelle der Probe (hier: Substrat) im Vergleich zu der höheren (hier: Randbereich der Scheibe) relativ verstärkt (siehe dazu im Detail [152] sowie dort genannten Referenzen).

Im Folgenden wird der Emissionsstrom aus den Maxima der bimodalen Struktur analysiert. Um die Polarisationsabhängigkeit der in Abb. 4.6 dargestellten Abweichung der Elektronenemission vom Rand und aus der Mitte der Scheibe aufzuzeigen, ist in Abb. 4.8 das Verhältnis V der Photoemissionsströme vom Rand und aus der Mitte der Scheibe dargestellt, definiert durch

$$V = \frac{I_{\text{Rand}}}{I_{\text{Zentrum}}}. \quad (4.2)$$

³Für die genutzten Einstellungen ist mindestens ein Aperturblendendurchmesser von $110 \mu\text{m}$ erforderlich. Dies wurde durch Simulation der Trajektorien mit dem Programm „Simion 8.0“ ermittelt.

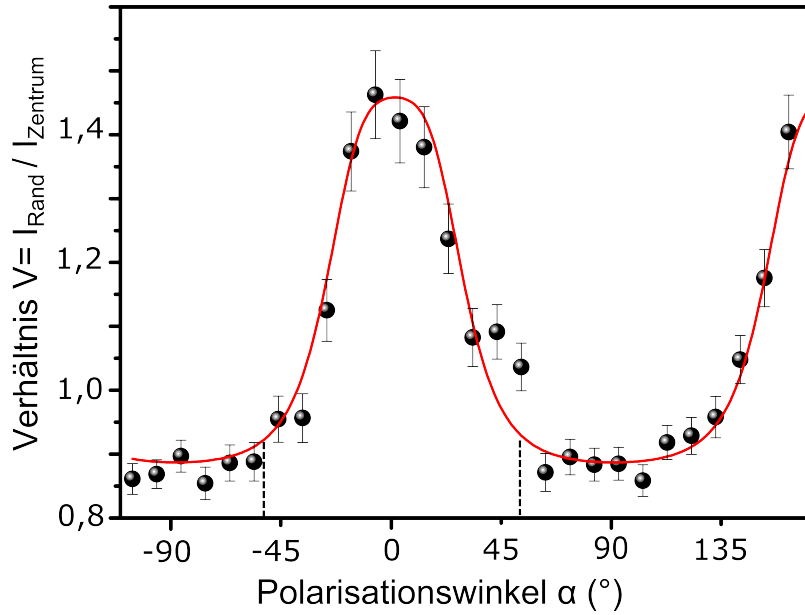


Abb. 4.8.: Polarisationsabhängiges Verhältnis des Photoemissions-Stroms von Zentrum und Rand der Ag-Scheibe. Aufgetragen ist das Verhältnis der Daten aus Abb. 4.6. Die Fehler ergeben sich aus der Addition der relativen Fehler aus Abb. 4.6. Die rote Kurve veranschaulicht das erwartete Verhältnis, wenn für die Beschreibung der Emissionsströme die Gleichungen 4.4 und 4.5 angesetzt werden. Die Abweichung der ermittelten Daten vom Basisniveau bei dem Polarisationswinkel $\alpha_d \approx 50^\circ$ kennzeichnet das relative Dominieren der Photoemission vom Rand in Bezug auf die Mitte der Scheibe. Dies wird als das Einsetzen der In-Plane-Mode des Elektronengases in der Scheibe interpretiert.

abgebildet. Das Verhältnis weicht bei einem Polarisationswinkel von $\alpha_d \approx 50^\circ$ vom Basisniveau $V \approx 0,9$ ab. Für Polarisationswinkel $-\alpha_d < \alpha < \alpha_d$ überwiegt folglich die relative Elektronenemissionsintensität vom Rand über die von der Scheibenmitte. Der Polarisationswinkel α_d kann mit den Komponenten des anregenden elektrischen Feldes

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \cdot \sin(\alpha) \\ \cos(\alpha) \\ \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha) \end{pmatrix} \approx E \cdot \begin{pmatrix} 0,423 \cdot \sin(\alpha) \\ \cos(\alpha) \\ 0,906 \cdot \sin(\alpha) \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

assoziiert werden. Der Winkel φ ist hierbei der Einfallswinkel der Strahlung auf die Probe, wobei im Experiment $\varphi = 65^\circ$ in Bezug auf die Oberflächennormale ist. Unter diesen Bedingungen gilt $E_y = E_z$ für den Polarisationswinkel

$\alpha_{y=z} = \arctan(1/\sin(\varphi)) \approx 48^\circ$. Für alle $\alpha < \alpha_{y=z}$ ist folglich E_y die größte Feldkomponente. Es ist eine gute Übereinstimmung von $\alpha_{y=z}$ mit dem experimentellen Ergebnis α_d (gestrichelte Linien) feststellbar, d. h. dem Einsetzen der relativen Überhöhung des Photostroms vom Rand bezogen auf die Mitte der Scheibe. Dieses Dominieren des Randbereichs repräsentiert die dipolartige Erscheinung in den PEEM-Bildern. Demzufolge lässt sich die Dominanz der In-Plane-Mode des Elektronengases dem Überwiegen der E_y -Komponente über die E_z -Komponente der einfallenden Laserstrahlung zuordnen.

Der Elektronenstrom von der Mitte der Scheibe folgt dem erwarteten Verlauf aus Gleichung 4.1 und wird formuliert als

$$J_M = M_1 + M_2 \cdot \sin^4(\alpha). \quad (4.4)$$

Am Rand der Scheibe induziert die E_y -Komponente des einfallenden Lichtstrahls die für die Ausbildung der z -Komponente des Nahfeldes verantwortliche Ladungsverschiebung. Wegen $E_y \propto \cos(\alpha)$ wird für die Beschreibung des Emissionsstroms vom Rand der Scheibe folgender Ansatz mit den Fitparametern R1, R2 und R3 gewählt:

$$J_R = R_1 + R_2 \cdot \sin^4(\alpha) + R_3 \cdot \cos^4(\alpha) \quad (4.5)$$

Die Datenanpassungskurve in Abb. 4.8 erfolgte unter Einsetzen der Gleichung 4.4 und 4.5 in Gleichung 4.2. Die gute Übereinstimmung validiert die Interpretation, dass die y -Komponente des einfallenden Feldes die z -Komponente des Nahfeldes durch die Ladungsansammlung am Rand der Scheibe bestimmt.

Neben der sich ausbildenden dipolaren Struktur ist mit abnehmendem Polarisationswinkel α die zunehmende elliptische Form der Elektronen emittierenden Fläche im Photoemissionsbild ein auffälliges Charakteristikum. Die Fläche, von der Elektronen emittiert werden, nimmt mit abnehmendem Polarisationswinkel α ab. Die räumliche Einschränkung des angeregten Elektronengases in x -Richtung ist dabei deutlich kleiner als der Scheibendurchmesser. Um die Beschaffenheit der Elektronenemissionsfläche quantitativ erfassen zu können, wird die *Elliptizität* $\epsilon = a/b$ definiert als das Verhältnis der größeren Achse a in y -Richtung (d. h. entlang des elektrischen Feldvektors bei s-Polarisation) und der kleineren Achse in x -Richtung. Die Endpunkte der jeweiligen Achsen wurden definiert als diejenigen

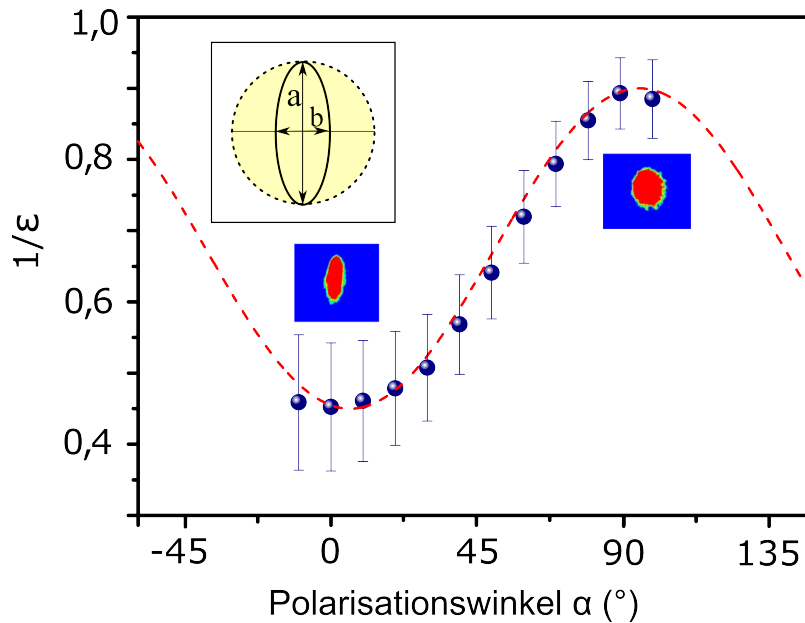


Abb. 4.9.: Polarisationsabhängigkeit der Form der Photoemissionsfläche. Die beiden Achsen a und b wurden mittels der Analyse von Linienprofilen in y - bzw. x -Richtung ermittelt. Als Endpunkte wurden die Stellen definiert, an denen der Photostrom auf 50% des Maximalwertes abgefallen ist. Die eingesetzten PEEM Bilder geben dieses Kriterium wieder. Der Fit erfolgte nach Gleichung 4.6 mit den im Text genannten Parametern.

Stellen, an denen die Elektronenemissionsintensität auf 50% der Maximalintensität abgefallen ist (siehe Abb. 4.9). Die Fehler ergeben sich aus der Addition der relativen Fehler bei der Ermittlung der Achsenlängen a und b (Standardabweichung mehrerer Linescans in den PEEM-Bildern).

Im Folgenden wird die Elliptizität ϵ in Abhängigkeit des Polarisationswinkels α der einfallenden Strahlung untersucht. Dazu werden zunächst zwei Annahmen gemacht:

- Der Durchmesser der Scheibe limitiert die Oszillationsbewegung der Elektronen, so dass die große Achse a in y -Richtung für alle Polarisationswinkel α als konstant angenommen wird.
- Die kleine Achse b wird mit zunehmendem Verhältnis $E_y/|\mathbf{E}|$ der y -Komponente und der gesamten Feldstärke kleiner, wird aber nicht gleich Null aufgrund der Coulomb-Abstoßung des Elektronengases. Sie nimmt den kleinsten Wert für $\alpha = 0^\circ$ modulo 180° und den größten Wert für $\alpha = 90^\circ$ modulo 180° an.

Der erste Punkt führt zu $a \approx l_1 \approx 1\mu\text{m}=\text{D}$. Für die Achse b ist zu beachten, dass die Periodizität eine Beschreibung durch trigonometrische Funktionen erfordert. Der einfachste Ansatz, der alle Anforderungen einschließt, ergibt $b \approx l_2 \cdot (1 - \cos(2\alpha)) + l_3$. Dabei berücksichtigt l_3 die Coulombabstoßung und der zweifache Winkel im Argument der Kosinusfunktion die 180° -Periodizität des Polarisationszustandes des elektrischen Feldes. Es gilt $b_{\min} = l_3$ und $b_{\max} = l_2 + l_3$. Somit ergibt sich für die Elliptizität ϵ

$$\epsilon = \frac{a}{b} \approx \frac{l_1}{l_2 \cdot (1 - \cos(2\alpha)) + l_3} \quad (4.6)$$

mit bestimmten Längenparametern $l_1, l_2, l_3 \leq 1\mu\text{m}$. Für die Parameteranpassung an die experimentellen Daten ist in Abb. 4.9 die inverse Elliptizität der Elektronenemissionsfläche $1/\epsilon$ in Abhängigkeit des Polarisationswinkels α dargestellt. Die gezeigte Anpassungskurve ergibt sich aus $l_1 = 1\mu\text{m}$ per definitionem (Scheibendurchmesser), $l_2 = 0,45\mu\text{m}$ und $l_3 = 0,42\mu\text{m}$.

Die aus der Messung abgeleiteten Größen l_1, l_2 und l_3 können daher interpretiert werden als Längenparameter für die natürliche Form eines Resonators für ein in zwei Raumdimensionen (hier y - und z -Richtung) beschränktes Elektronengas.

4.5. Zusammenfassung

Das Elektronengas in Ag-Mikroscheiben wurde polarisationsabhängig optisch angeregt und die daraus hervorgehende Elektronenemission mit einem PEEM detektiert. Aufgrund der Dimension der Ag-Scheiben ist die Anregung der Normalmode plasmonartig, die der In-Plane-Mode nicht-resonant (Lightning-Rod-Effekt). Der Vergleich der Elektronenemissionscharakteristika mit Berechnungen der Vertikalkomponente des Nahfeldes weist darauf hin, dass sich Nahfelder in metallischen Strukturen an unterschiedlichen Stellen verschiedenartig ausbilden können. So kann aus den Daten geschlossen werden, dass die vertikale Nahfeldkomponente im Zentrum der hier untersuchten Scheiben proportional zur Vertikalkomponente des anregenden Feldes ist. Am Rand wird diese Proportionalität nicht erfüllt. Dies zeigt, dass die bekannte \sin^4 -Abhängigkeit des Emissionsstroms vom Polarisationswinkel in einem 2PPE-Prozess nicht auf die einfallende Strahlung, sondern auf das Nahfeld bezogen werden muss. Infolge der dreidimensionalen Struktur des Nahfeldes ist das Verhalten recht komplex und hängt stark von der Geometrie der metallischen Struktur ab.

Die laterale Verteilung der Elektronenemission von der Ag-Scheibe nimmt mit abnehmendem Polarisationswinkel eine elliptische Form an. Die Einschränkung der Emissionsfläche in x -Richtung bei zunehmender Polarisation der Laserstrahlung in y -Richtung gibt die natürliche Form eines Dipol-Resonators für ein in y - und z -Richtung beschränktes Elektronengas gemäß dem Lightning-Rod Effekt wieder.

5. Nah- und Fernfelduntersuchungen an stark gekoppelten Plasmonen

5.1. Grundlegende Ideen

Wie in Kapitel 2.1.5 diskutiert, führt die Wechselwirkung zweier (oder mehrerer) Plasmonen zu hybridisierten Moden. Diese unterscheiden sich in ihren Anregungsenergien von denen der Resonanzmoden der Einzelstrukturen. Weiterhin ist die räumliche Verteilung der Nahfeldverstärkung dieser Wechselwirkungsmoden im Wesentlichen auf das Volumen zwischen den metallischen Strukturen begrenzt. Sind die Interpartikeldistanzen kleiner als einige zehn Nanometer, so ist die Feldverstärkung zudem deutlich höher als die der Einzelresonanzen. Gekoppelte Plasmonen stellen folglich ein System dar, in dem im Volumen zwischen den plasmonischen Komponenten durch die große Feldverstärkung und die starke Lokalisierung eine extrem hohe elektromagnetische Energiedichte herrscht. Die Auswirkung dieser lokalisierten großen Felder auf photophysikalische und -chemische Prozesse bildet einen bedeutenden Teil aktueller Forschung auf dem Gebiet der Nano-Optik [76, 153–157].

Die Fortschritte in der Präparationstechnik und Nanostrukturierung in den letzten Jahren ermöglicht die Herstellung wohldefinierter Proben, so dass der Einfluss einer gezielten Änderung einzelner Parameter auf die gemessenen Größen untersucht werden kann [76, 158]. Ein umfassendes Verständnis der Wechselwirkung von Plasmonen bedingt sowohl die Untersuchung der Nah- als auch der Fernfeldeigenschaften. Das Nahfeld ist aufgrund seiner Bedeutung für Applikationen (siehe Kapitel 1) von besonderer Relevanz, aber insbesondere für kleine Interpartikelabstände experimentell schwer zugänglich, da bspw. die Untersuchung mittels SNOM für Spaltgrößen kleiner als 5-10 nm nicht möglich ist. Optische Streuexperimente, die Fernfeldeigenschaften wiedergeben, können dagegen für gekoppelte Systeme analog zu Einzelstrukturen durchgeführt werden. In den vergangenen Jahren wurden zahlreicher solcher Fernfeldmessungen an miteinander wechselwirkenden Plasmonen realisiert und interpretiert [76].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Einzelobjektspektroskopie an stark gekoppelten Plasmonen sowohl im Fernfeld durch optische Streumessungen als auch im Nahfeld mittels optisch angeregter Elektronenemission an identischen Strukturen durchgeführt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt. Als Modellsystem stark gekoppelter Plasmonen wird das System eines Au Nanopartikels, das sich in einem Abstand kleiner als 1 nm zu einer Au Fläche befindet (engl. nanoparticle-on-plane, NPOP), untersucht. In beiden Teilstrukturen - Partikel und Film - werden mittels optischer Anregung Plasmonen induziert, die miteinander wechselwirken.

Zunächst werden die wesentlichen bisherigen Erkenntnisse über NPOPs bzw. deren Spezialfall der sphärischen NPOPs (engl. sphere-on-plane, SOP) erläutert. Anschließend wird die Probenpräparation beschrieben sowie der Elektronemissionsmechanismus, der in der extremen Verstärkung des Nahfeldes der gekoppelten Plasmonen begründet ist, erörtert. Schließlich werden die Spektroskopiemessungen des Nah- und Fernfeldes präsentiert und diskutiert. Ergänzend werden einige Ergebnisse der numerischen elektrodynamischen Berechnungen zu diesem System vorgestellt.

5.2. Optische Eigenschaften von SOP

Die Eigenschaften plasmonischer Anregungen auf metallischen Flächen bzw. in metallischen sphärischen Nanopartikeln wurden in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 beschrieben. Hier soll nun die Wechselwirkung dieser beiden Anregungen erörtert werden. In einem vereinfachten Modell geht man davon aus, dass die metallische Kugel mit Radius R einen Abstand d zum Metallfilm besitzt (siehe Abb. 5.1) und die beiden metallischen Komponenten von Vakuum umgeben sind [148]. Durch die Wechselwirkung wird eine neue, hybridisierte Mode generiert, die *Spaltresonanz* genannt wird.

Das System wurde in quasistatischer Approximation seit den 1980er Jahren theoretisch untersucht [159–166]. In dieser Näherung ist das optische Verhalten eines SOP skaleninvariant [166] und vollständig durch das Verhältnis d/R bestimmt. Somit kann die Spaltresonanz auf eine gewünschte, den experimentellen Gegebenheiten angepasste Wellenlänge eingestellt werden, indem der entscheidende Parameter d/R angepasst wird. In der Praxis erfolgt dies meist durch die Veränderung des Radius R des Partikels, da der Abstand d durch die Wahl eines geeigneten Abstandshalters

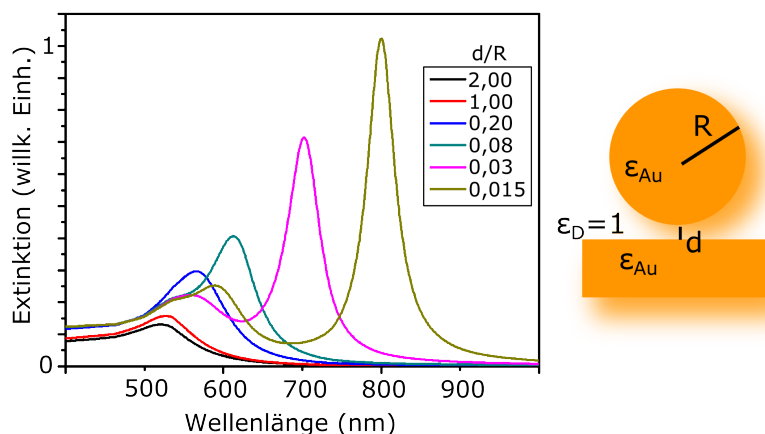


Abb. 5.1.: Extinktion eines SOP-Systems (berechnet). Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion (Summe aus Absorption und Streuung) in quasistatischer Näherung, berechnet nach dem Modell von Wind [159]. Das optische Verhalten ist in dieser Näherung skaleninvariant und bestimmt durch das Verhältnis d/R aus dem Abstand zwischen Film und Partikel d und dem Partikelradius R .

üblicherweise vorgegeben ist.

Abbildung 5.1 zeigt den Einfluss der Variation des Parameters d/R auf die berechnete Ausbildung der Spaltresonanz zwischen einem sphärischen Au-Partikel und einem Au-Film. Die dielektrische Funktion von Gold $\epsilon_{Au}(\omega)$ wurde aus der Interpolation der Daten von Johnson und Christy gewonnen [46]. Die Berechnung erfolgte nach dem Modell von Wind [159]. Bei einem Verhältnis $d/R \approx 1$ ist die optische Antwort des Systems durch die Kugel dominiert und gleicht dem Verhalten einer isolierten Kugel. Für geringere d/R -Verhältnisse bildet sich allmählich die Spaltresonanz heraus, die sich für kleiner werdende d/R stark zu größeren Wellenlängen hin verschiebt und in der Intensität steigt.

Experimentelle Untersuchungen dieses Systems beschränkten sich zunächst auf optische Streu- und Absorptionsspektroskopie [167–172] von Ensemblemessungen. Es wurde nachgewiesen, dass die im Experiment beobachtete Rotverschiebung für kleine d/R stärker ausfällt, als durch Berechnungen in Dipolnäherung vorhergesagt [169]. Dies wurde dem verstärkten Einfluss von Multipolmoden zugeschrieben. Da Moden höherer Multipolordnung nicht stark an das Fernfeld koppeln (siehe Kapitel 2.1.5), ist eine Messung des spektralen Verlaufs der Nahfeldverstärkung von besonderem Interesse, um ein weitergehendes Verständnis der Wechselwirkung zu erlangen.

Die erwähnten Messungen an Teilchenensembles haben den Nachteil, dass über

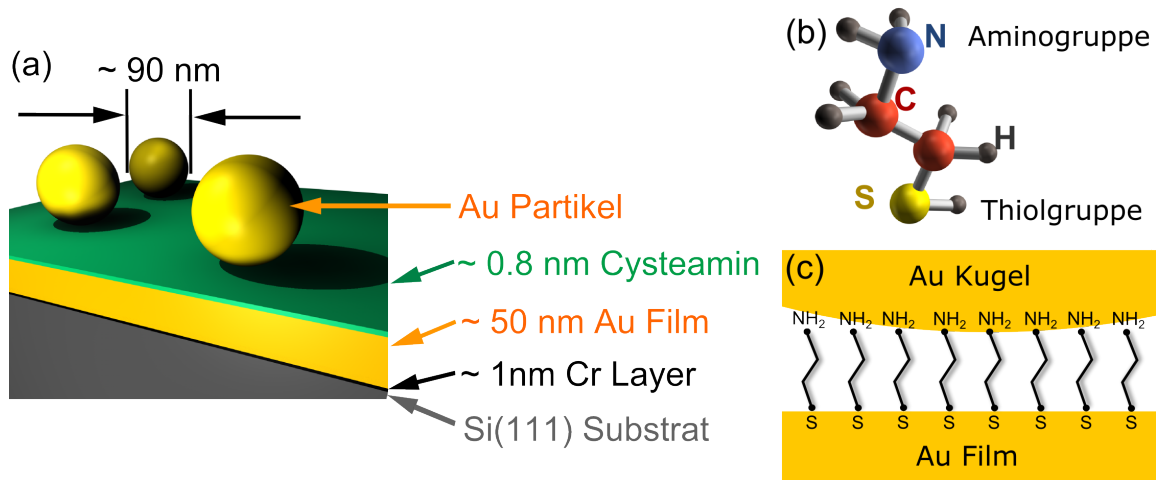


Abb. 5.2.: Schematischer Aufbau der Probe. (a) schematischer Querschnitt durch die Probe, (b) Struktur des Abstandhaltermoleküls Cysteamin und (c) Formation der Cysteamin-Moleküle als monolageriger Abstandshalter.

hunderte von Objekten gemittelt wird, um die notwendige Signalstärke zu erreichen, und somit Einflüsse individueller Abweichungen von der idealisierten Geometrie nicht ausgemacht werden können. Erstmals wurden optische Einzelobjektuntersuchungen an SOPs von Schmelzeisen et al. durchgeführt [143, 173, 174]. Das dort vorgestellte experimentelle Verfahren der konfokalen Dunkelfeldmikroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Streuexperimente genutzt (siehe auch Kapitel 3.2). An den identischen Objekten wurde orts aufgelöste Elektronenemissionsspektroskopie nach der in Kapitel 3.1 vorgestellten Methode durchgeführt.

5.3. Probenpräparation

Die Proben wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung unter Reinraumbedingungen präpariert. Eine schematische Darstellung des Probenquerschnitts findet sich in Abb. 5.2.

Die Goldpartikel wurden durch chemische Reduktion von Tetrachloraurat(III)-Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in wässriger Lösung nach der Methode von Frens [175] hergestellt. Natriumcitrat dient dabei sowohl als Reduktionsmittel als auch als Ligand zur Stabilisierung der Nanopartikel. Die Menge an zugeführtem Reduktionsmittel bestimmt die Größe der entstehenden

Partikel: Eine geringere Konzentration an Natriumcitrat verhindert eine schnelle Stabilisierung der Partikel und ermöglicht so die Aggregation kleiner Partikel zu größeren. Dieser Vorgang bewirkt, dass größere Partikeln weniger monodispers und in ihrer Form unregelmäßiger sind als kleine Partikel.

Auf ein nativ oxidiertes Si(111)-Substrat wurde eine ca. 1 nm dicke Cr-Schicht aufgedampft gefolgt von einer ca. 50 nm dicken Au-Schicht. Das Cr dient als Haftvermittler zwischen Si-Kristall und Au-Film. Die Aufdampftrate lag bei 0,6-0,8 Å/s bei einem Druck von $p \approx 1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Als Abstandshalter wurde das organische Molekül Cysteamin verwendet. In Abb. 5.2(b) ist der Aufbau des Moleküls schematisch gezeigt. Cysteamin besitzt sowohl eine Thiol- als auch eine Aminogruppe, die beide gold-affin sind. Wenn die Probe mit dem aufgedampften Gold-Film in eine Cysteamin enthaltende Ethanollösung eingelegt wird, binden die Thiolgruppen der Cysteaminmoleküle an die Goldoberfläche und bilden derart eine in Abb. 5.2(c) skizzierte selbst-arrangierende Monolage (engl. self-assembled monolayer, SAM). Anschließend wird die Probe in die frisch präparierte Goldkugeln enthaltende Lösung getaucht. Die Au Nanopartikel werden durch die Aminogruppe des Cysteamin gebunden. Durch diese Art der Präparation sind die Au Nanopartikel immobilisiert und besitzen einen sehr gut definierten Abstand zum Au Film.

Die Größe der Partikel wurde mit ca. 90 nm Durchmesser so gewählt, dass die Spaltresonanz unter dem gegebenen Abstand zum Film von ca. 0,8 nm [171] nach Abb. 5.1 in dem limitierten Wellenlängenintervall des Ti:Saphir-Lasers von 750- 850 nm zu erwarten war. Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP) können auf perfekt glatten Oberflächen durch Lichteinfall nicht angeregt werden (s. Kapitel 2.1.2). Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist dies aufgrund der Rauigkeit des Au-Films sowie des Vorhandenseins der Au-Partikel über dem Film möglich, wie in Kapitel 2.1.2 diskutiert.

5.4. Der Elektronenemissionsprozess

Im Folgenden soll der zugrundeliegende Mechanismus der Spaltresonanz-induzierten Elektronenemission diskutiert werden. Zunächst werden die experimentellen Daten bezüglich des Modells der Multiphoton-Photoemission (n PPE) interpretiert und aufgezeigt, inwiefern dies zu Widersprüchen führt. Anschließend wird als wahrscheinlichster Prozess die optische Feldemission abgeleitet und dargelegt, dass

unter dieser Voraussetzung die experimentellen Befunde widerspruchsfrei erklärt werden können. Dazu wird eine Modifizierung der Fowler-Nordheim-Gleichung eingeführt, die in ihrer ursprünglichen Form die durch statische Felder verursachte Feldemission beschreibt. Durch die Umformulierung der Gleichung für dynamische Felder werden die experimentellen Befunde sehr gut wiedergegeben.

5.4.1. Durchführung des Experiments

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wurde für die Elektronenemissionsmessung der Fundamentalstrahl des Ti:Saphir-Lasers unmittelbar nach dem Laserkopf ausgekoppelt und mit einer möglichst geringen Anzahl an Spiegeln auf die Probe geleitet (Strahlengang (B) in Abb. 3.1 auf S. 55), um eine möglichst hohe Maximalintensität zu gewährleisten. In Abhängigkeit der anregenden Wellenlänge und der eingestrahlten Leistungsdichte wurde der Elektronenstrom von verschiedenen NPOPs gemessen und mittels des Gegenfeldanalysators (RFA) deren kinetische Energie bestimmt.

Für die Auswertung der Elektronenemissionsintensität in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge wurden die tiff-Dateien der PEEM-Messungen in eine selbstgeschriebene, in das Programm „IGOR Wavemetrics“ integrierte Auswertungsroutine eingelesen. Die experimentell ermittelten Daten der Intensitätsverteilung der individuellen NPOPs wurden durch zweidimensionale Gaußfunktionen angepasst. Der Maximalwert der Anpassungsfunktion wird als Maß für die Elektronenemissionsintensität interpretiert.

Oberflächendefekte und Verunreinigungen wie z.B. Staubpartikel können bei optischer Anregung zu einem hohen Elektronenstrom (engl. hot spot) führen, der im PEEM nicht leicht von der Elektronenemission von NPOPs unterschieden werden kann. Die Zuordnung der gemessenen Signale im PEEM bedingt also die nachfolgende Untersuchung der analysierten Probenstelle mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einer Zuordnung der gemessenen PEEM-Signale zu den zugehörigen Strukturen.

5.4.2. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst ist es bemerkenswert, dass an NPOPs überhaupt durch optische Anregung im Wellenlängenbereich um 800 nm Elektronenemission nachgewiesen werden kann. Die Photonenenergie ($\hbar\omega = 1,46 - 1,66$ eV) ist zu klein in Bezug auf

die Austrittsarbeit des Elektrons aus Gold ($\Phi(\text{Au}) \approx 5 \text{ eV}$), um 1PPE, 2PPE- oder 3PPE-Prozesse zu induzieren. Für einen stark nicht-linearen Prozess, der aufgrund der Energie-Verhältnisse notwendig ist, ist eine resonante Anregung für eine messbare Emissionswahrscheinlichkeit notwendige Voraussetzung. Die Partikelresonanz liegt für die Größe der vorliegenden Au-Partikel bei ca. 520 nm (siehe Kapitel 2.1.3), also fernab der hier verwendeten Anregungswellenlänge. Freilich wurde die Probenpräparation derart durchgeführt, dass die Spaltresonanz um 800 nm erwartet werden kann, allerdings ist der Spalt durch die Nanopartikel verdeckt, so dass für dort emittierte Elektronen der direkte Weg zur Detektionseinheit blockiert ist. Von großer Bedeutung für das Verständnis des Mechanismus, der der Elektronenemission von einem NPOP zugrunde liegt, ist demgemäß die Kenntnis des genauen Ortes, an dem die Emission stattfindet. Daher wird zunächst der Emissionsort der Elektronen diskutiert. Nachfolgend wird der Emissionsmechanismus und abschließend der Verlauf der Trajektorien unmittelbar nach der Emission erörtert.

Emissionsort der Elektronen

Der offensichtliche experimentelle Zugang zur Feststellung des Emissionsortes eines Elektrons ist die bildgebende Eigenschaft des PEEMs. Wie in Kapitel 4 demonstriert, können emittierte Elektronen durch das hohe laterale Auflösungsvermögen des PEEMs prinzipiell einem Ursprungsort zugeordnet werden. Für NPOPs ist dieses Verfahren nicht möglich. Die Größe der Partikel liegt nur knapp über der theoretisch erreichbaren Auflösung des PEEM von ca. 40 nm. Dieses Auflösungsvermögen ist nur unter optimalen experimentellen Bedingungen realisierbar, die im vorliegenden Fall nicht erfüllt sind, wie u. a. einer ebene Probe, einem linearen Elektronenemissionsprozess und einer schmalen Verteilung der kinetischen Energien. Zudem ist zu erwarten, dass die Trajektorien der Elektronen durch die extrem starken Felder der gekoppelten Plasmonen auch nach der Emission noch beeinflusst werden, und so der Ursprungsort der Elektronen innerhalb eines NPOPs prinzipiell räumlich nicht auflösbar ist. Daher muss die Zuweisung des Emissionsortes im vorliegenden Fall indirekt erfolgen. In Abb. 5.3 ist ein PEEM-Bild derselben Probenstelle unter Anregung mit Laserstrahlung der Wellenlänge 800 nm mit p-Polarisation (Abb. 5.3(a)) bzw. s-Polarisation (b) dargestellt. Unter Bestrahlung mit p-polarisiertem Licht sind einige Stellen hoher Elektronenintensität zu erkennen. Im Gegensatz

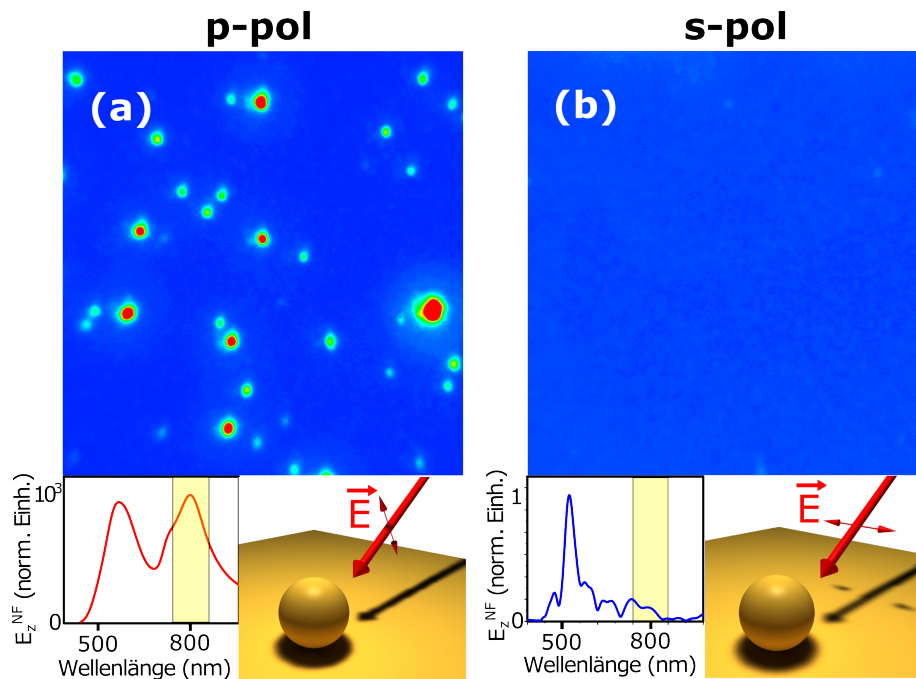


Abb. 5.3.: Polarisationsabhängigkeit der Elektronenemission von NPOPs. PEEM-Bild der identischen Probenstelle unter Anregung mit p-Polarisation (a) und s-Polarisation (b) bei 800 nm. In (a) kann die Spaltresonanz der NPOPs aufgrund der z -Komponente des einfallenden elektrischen Feldes angeregt werden, es findet Elektronenemission statt. In (b) kann die gekoppelte Mode aus Symmetriegründen nicht angeregt werden, trotz ca. 30-facher Belichtungszeit in Vergleich zu (a) ist keine Elektronenemission zu beobachten. Die beiden Graphen zeigen die entsprechende numerisch berechnete Verstärkung der z -Komponente des Nahfeldes E_z^{NF} im Spalt.

dazu ist unter s-polarisierter Beleuchtung trotz ca. 30-facher Belichtungszeit von der kompletten Probenstelle keine Elektronenemission zu beobachten.

Der relevante Unterschied zwischen der Anregung mit p-polarisiertem und s-polarisiertem Licht ist, dass ausschließlich bei p-Polarisation eine von Null verschiedene Komponente des elektrischen Feldvektors in Richtung der Oberflächennormalen (z -Komponente) des Films existiert. Diese regt die gekoppelten Plasmonen des Au-Films und des Partikels an.

Mit s-polarisiertem Licht können lediglich Partikelmoden parallel zur Filmoberfläche angeregt werden, während Oberflächenplasmonen im Film selbst mit dieser Polarisation wie in Kapitel 2.1.3 erläutert nicht angeregt werden können. Die Resonanzwellenlänge für isolierte Au Nanopartikel der vorliegenden Größe liegt

aber bei einer Wellenlänge von ungefähr 520 nm (siehe Kapitel 2.1.3), so dass im Wellenlängenbereich des Ti:Sa-Lasers (750 nm - 850 nm) keine reinen Partikelmoden angeregt werden, wie die numerisch berechnete, wellenlängenabhängige Verstärkung der z-Komponente des Nahfeldes E_z^{NF} (Spektren in Abb. 5.3) zeigt. Dadurch ist unter Bestrahlung mit s-polarisiertem Licht im vorliegenden Wellenlängenbereich für NPOPs die Anregung vollständig nicht-resonant und somit keine Elektronenemission zu beobachten. Die starke Abhängigkeit der Elektronenemissionsintensität vom Polarisationszustand des Lichts zeigt folglich, dass im Wellenlängenbereich um 800 nm Elektronenemission unter Anregung der Spaltresonanz erfolgt.

Die angeführten numerischen Berechnungen der Nahfelder wurden mit dem Programm „CST Microwave Studio“ durchgeführt. Als Kugeldurchmesser wurde $D = 90$ nm, als Dicke der Cysteamin-Monolage und damit Abstand zwischen Au Kugel und Au Film wurde $d = 0,8$ nm gewählt. Die dielektrische Funktion des Goldes wurde aus der Interpolation der Daten von Johnson und Christie [46] gewonnen, dem Cysteamin wurde die dielektrische Konstante $\epsilon(Cyst) = 2,25$ [171] zugeordnet¹.

Einen Anhaltspunkt für die weitere Eingrenzung des möglichen Emissionsortes liefert die Winkelverteilung der nachgewiesenen Elektronen. Hierbei kann man sich zunutze machen, dass die Elektronentrajektorien im PEEM vergleichbar sind mit den Strahlengängen in einem Lichtmikroskop. Demzufolge sind die Elektronen in der hinteren Fokalebende (HFE) des PEEMs nach der Größe ihrer lateralen Impulskomponenten (d.h. parallel zur Probenoberfläche) sortiert. Durch das Abbilden der HFE, das durch Nullsetzen der Fokusspannung erreicht wird, lässt sich folglich die Verteilung des Parallelimpulses der Elektronen nach der Emission bestimmen. Die Messung gibt eine Mittelung über einige hundert Partikel wieder, da durch die Abbildung der HFE die Ortsinformation verloren geht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.4 sowohl für die Anregung der Spaltresonanz durch Laserbestrahlung ((a2) und (b2)) als auch für nicht-resonante Anregung mit der Hg-Dampflampe ((a3) und (b3)) dargestellt.

Um Artefakte durch Ungenauigkeiten im Strahlengang des PEEM – z.B. durch Verkippung der Probe – auszuschließen, wurde die Messung sowohl für die Bestrahlung von links (Einfallswinkel $\varphi_l = 65^\circ$, (a1)-(a4)) als auch von rechts ($\varphi_r = -65^\circ$, (b1)-(b4)) durchgeführt. In der resonanten Anregung ist eine signifikante Asymmetrie in der Emissionsrichtung der Elektronen zu beobachten, während

¹Falls nicht anders angegeben wurden die angeführten Werte für alle in dieser Arbeit vorgestellten numerischen Berechnungen verwendet.

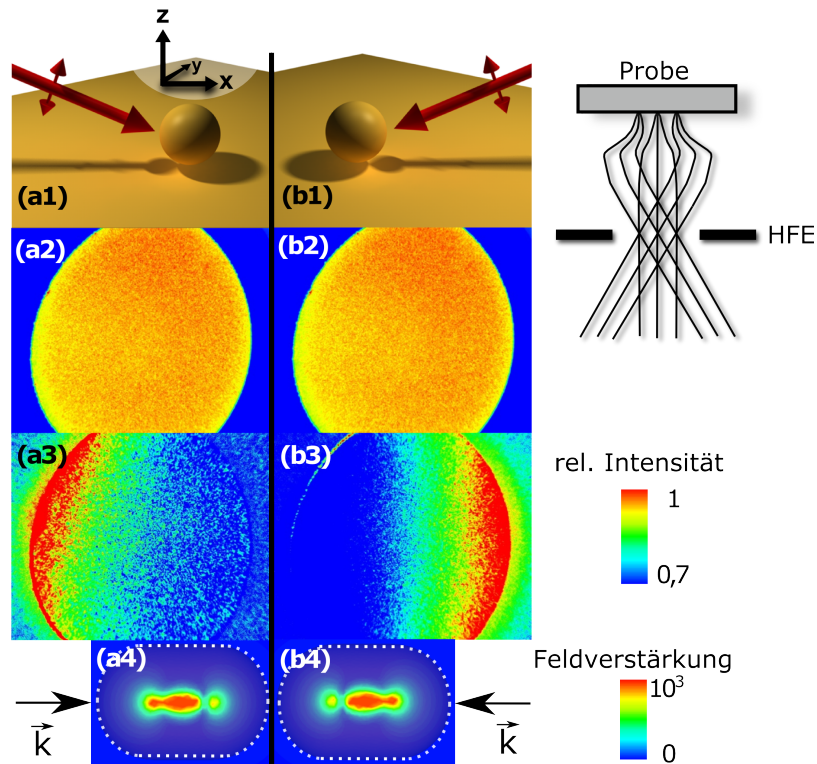


Abb. 5.4.: Richtungsabhängigkeit der Elektronenemission. Lichteinstrahlung von links (a) und von rechts (b). Darstellung der hinteren Fokalebene (HFE), also der Emissionswinkelverteilung der Elektronen, unter nicht-resonanter Anregung mittels Hg-Lampe (a2, b2) bzw. unter Anregung der Spaltresonanz bei 800 nm (a3, b3) bei sonst gleichen Einstellungen. Während die Emission unter nicht-resonanter Anregung keine Vorzugsrichtung besitzt, werden bei resonanter Anregung die Elektronen bevorzugt in Richtung der einfallenden Strahlung emittiert. Dies wird einer asymmetrischen E_z -Verteilung im Spalt zugeschrieben, die in Richtung des einfallenden Lichts verstärkt ist (a4, b4).

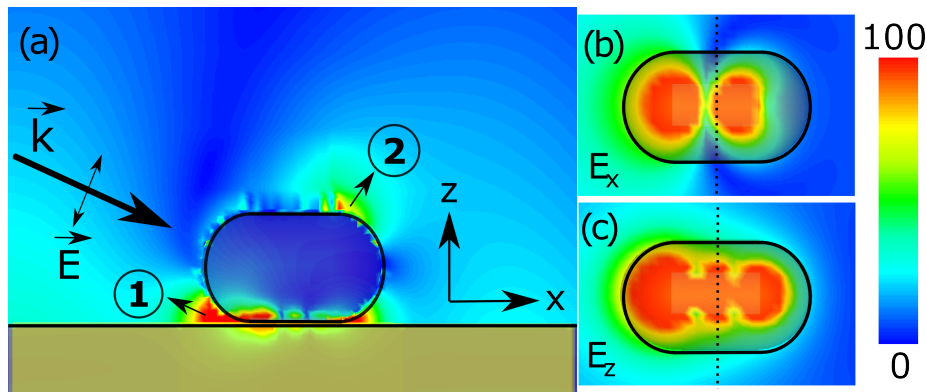


Abb. 5.5.: Richtungsabhängigkeit des Nahfeldes (berechnet). (a) Das Nahfeld eines stabförmigen NPOPs ist unter Anregung der Spaltresonanz im Wesentlichen an zwei Positionen verstärkt: im Spalt in Richtung der einfallenden Strahlung (1) und oberhalb des Partikels in entgegengesetzter Richtung (2). Dementsprechend ist bei einer Emission aus dem Spalt eine bevorzugte Emission in Richtung der einfallenden Strahlung zu erwarten (wie beobachtet). Bei der Emission von der Partikeloberfläche sollte die Emission in entgegengesetzter Richtung dominieren. Die berechnete maximale Feldstärke im Spalt ist um ca. einen Faktor 10^2 größer als auf dem Partikel. Darstellung der berechneten Feldkomponente E_x (b) bzw. E_z im Spalt in Aussicht.

bei nicht-resonanter Anregung die Elektronen gleichmäßig in alle Richtungen emittiert werden. Die Vorzugsrichtung bei resonanter Anregung kehrt sich bei entgegengesetzter Bestrahlungsrichtung um, sie ist stets der Einfallrichtung der anregenden Laserstrahlung zugewandt. Bei resonanter Anregung ist das Maximum der Winkelverteilung um ca. 30% größer als das Minimum.

Grundsätzlich existieren bei der Anregung der Spaltresonanz eines NPOPs zwei Bereiche, in denen das Nahfeld merklich erhöht ist, die also als Ursprungsort eines derart nicht-linearen Prozesses in Frage kommen: der Spalt inklusive der angrenzenden metallischen Oberflächen sowie die Oberseite des Partikels, wie die in Abb. 5.5(a) dargestellten numerischen elektrodynamischen Berechnungen zeigen. Die Feldverstärkung auf der Oberseite ist demnach um mehr als zwei Größenordnungen geringer als im Spalt, was den Spalt als Emissionsort wahrscheinlicher macht. Dagegen spricht allerdings wie oben erwähnt, dass der direkte Weg für im Spalt emittierte Elektronen Richtung Detektor durch das Partikel blockiert ist.

In Abb. 5.5(b) ist die x -Komponente des elektrischen Feldes E_x , in (c) die z -Komponente E_z in der Mitte des Spalts in der x - y -Ebene dargestellt. Das stabchenförmige Partikel wurde durch einen Zylinder mit dem Durchmesser und

der Länge von jeweils 80 nm und abschließenden hemisphärischen Kappen des Durchmessers 80 nm modelliert. Die Position des Partikels über dieser Ebene ist durch die schwarze ovale durchgezogene Linie, die Symmetrieachse des Partikels durch die gestrichelte Linie angedeutet. Beide Feldkomponenten sind in Richtung der einfallenden Strahlung asymmetrisch verstärkt, was zum Einen die Elektronenemission auf der der einfallenden Laserstrahlung zugewandten Seite des Spaltes verstärkt (E_z) und zum anderen den Transport der Elektronen aus der Spaltumgebung heraus (E_x) in diese Richtung ermöglicht.

Die Asymmetrie der Feldverteilung steigt mit zunehmender Deformation des NPOPs, sie ist für spärliche NPOPs am geringsten. Im Experiment lagen aufgrund der in Abschnitt 5.3 für die Herstellung relativ großer Partikel erwähnte Zunahme der Formunregelmäßigkeit hauptsächlich deformierte Partikel vor.

Der Vergleich der Vorzugsrichtung der Elektronenemission mit der berechneten asymmetrischen Feldverteilung in Verbindung mit der um zwei Größenordnungen höheren Feldstärke im Vergleich zur Oberseite des Partikels indiziert, dass die Elektronenemission im Spalt stattfindet. Der Verlauf der Trajektorien, die das Entkommen der Elektronen aus dem Spalt ermöglichen, wird in Abschnitt 5.4.2 genauer diskutiert.

Es ist zu beachten, dass die Ionisierungsenergie von Cysteamin mit ca. 9 eV [176] deutlich größer ist als die Austrittsarbeit einer reinen Goldoberfläche (ca. 5 eV [177]). Zur Photoionisation aus Cysteamin wären folglich sechs Photonen erforderlich, ein Prozess mit extrem niedrigen Wirkungsquerschnitt. Es lässt sich folgern, dass die emittierten Elektronen aus den Au-Strukturen stammen. Zusammengefasst lassen die diskutierten Ergebnisse den Schluss zu, dass die Elektronen während der Anregung der Spaltresonanz durch das Nahfeld im Spalt emittiert werden und aus dem Au-Nanopartikel oder der Au-Filmoberfläche stammen.

Elektronenemissionsprozess

Zur experimentellen Charakterisierung des Emissionsprozesses bieten sich die Messung der Elektronenausbeute in Abhängigkeit der Laserintensität sowie die Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen an (vgl. Kapitel 2.2.2). Eine wichtige Größe bildet in diesem Zusammenhang die Austrittsarbeit, die für das System Au/Cysteamin zu $\Phi_{Au/Cyst} \approx 4,0$ eV bestimmt wurde. Dies erfolgte durch die Messung der kinetischen Energieverteilung der nanopartikelfreien und von

Cysteamin bedeckten Stellen des Au-Films unter Anregung mit Hg-Dampflampe, deren Photonen eine Maximalenergie von 4,9 eV besitzt.

Wie in Kapitel 2.2.2 diskutiert, erhält man nach der Fowler-DuBridge-Gleichung $J \propto I^n$ im Falle von Multiphoton-Photoemission in einer doppelt logarithmischen Auftragung der Elektronenausbeute J gegen die Laserintensität I eine Gerade, aus deren Steigung n die Anzahl der für die Emission erforderlichen Photonen und somit der Grad der Prozessordnung hervorgeht. Die Messung der intensitätsabhängigen Elektronenausbeute wurde an 28 individuellen NPOPs für 11 verschiedene Wellenlängen im Bereich von 750 nm - 850 nm (10 nm-Schritte) durchgeführt. Die Ergebnisse sind für ein exemplarisches NPOP in Abb. 5.6 für drei verschiedene Wellenlängen dargestellt. Die teilweise erkennbaren mehrfachen Messpunkte in einer Messreihe für eine gegebene Laserintensität resultiert, wie in Kapitel 3.1 dargelegt, aus der Verwendung verschiedener Belichtungszeiten bei der Messung des Elektronensignals, aus der dann jeweils die Rate und somit der Emissionsstrom² berechnet wurde. Der Verlauf der Datenpunkte in doppelt logarithmischer Darstellung in Abb. 5.6 ist sehr gut durch einen linearen Zusammenhang beschreibbar.

Für die drei dargestellten Geraden ergeben sich Steigungen von $n(770 \text{ nm}) \approx 5,5 \pm 0,1$, $n(800 \text{ nm}) \approx 5,6 \pm 0,1$ und $n(830 \text{ nm}) \approx 5,5 \pm 0,1$. Der Fit erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Betreffend der Messungen an allen untersuchten NPOPs wurden bei allen Wellenlängen Steigungen im Bereich $4,9 \leq n \leq 6,1$ beobachtet. Die meisten dieser gefitteten Werte für n sind mit statistischen Fehlern von $\Delta n < 0,1$ behaftet, und weichen daher höchst signifikant von der für einen n PPE-Prozess erwarteten Ganzzahligkeit von n ab. Diese ist erforderlich, wenn der Elektronenemissionsmechanismus als *reiner* Multiphoton-Prozess n -ter Ordnung beschrieben werden soll. Die Erklärung der Diskrepanz zur Ganzzahligkeit im Argumentationsbild eines Multiphoton-Photoemissionsprozesses bedarf also einer Überlagerung mindestens zweier verschiedener Ordnungen n_i , z.B. einer gleichmäßigen Beteiligung eines $n_1 = 5$ - und eines $n_2 = 6$ -Prozesses für ein gemessenes $n = 5,5$, was allerdings nur in einem begrenzten Leistungsbereich Gültigkeit hat [178], da die Summe zweier Exponentialfunktion $\exp(x_1) + \exp(x_2)$ nicht durch eine neue Exponentialfunktion beschrieben werden kann. Für eine solche Überlagerung ist ein Anwachsen der

²Als Synonym für Emissionsstrom wird im Rahmen dieser Arbeit auch der Begriff „Elektronenausbeute“ verwendet.

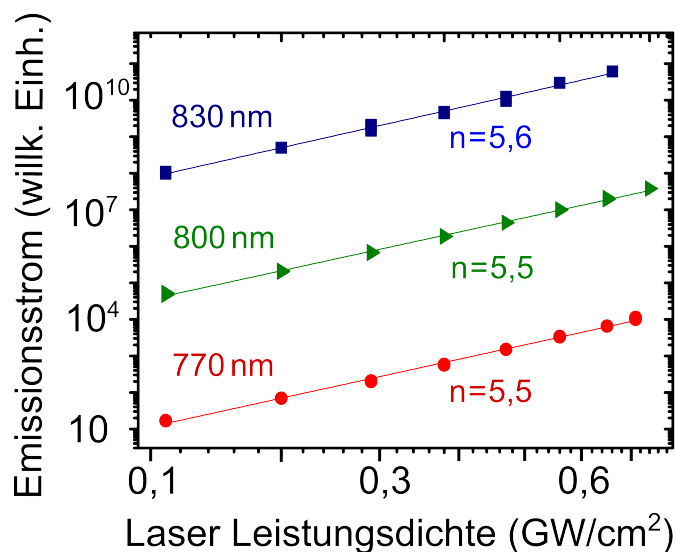


Abb. 5.6.: Emissionsstrom gegen Laserleistung in doppelt logarithmischer Auftragung. Abhängigkeit des Elektronenemissionsstroms von der einfallenden Laserintensität für ein exemplarisches NPOP bei drei verschiedene Wellenlängen 770 nm, 800 nm und 830 nm. Für einen n PPE-Prozess wird in der doppelt logarithmischen Auftragung nach der Fowler-DuBridge Gleichung 2.27 (s. S. 39) ein geradenförmiger Verlauf erwartet, dessen Steigung n die Ordnung des Prozesses wiedergibt. Diese Interpretation ergibt für die angegebenen Daten $n=5,5$ bzw. $n=5,6$. Die Annahme eines n PPE-Prozesses führt allerdings zu Widersprüchen, siehe Argumentation im Text.

Steigung zu hohen Intensitäten zu erwarten, da zu hohen Intensitätswerten der höhere Exponent den niedrigeren immer mehr dominiert. Das im Experiment zugängliche Intensitätsintervall umfasst allerdings nur einen Faktor vier, so dass diese fehlende Abweichung von einem Geradenverlauf in Abb. 5.6 nicht als Ausschlusskriterium im Sinne des n PPE-Argumentationsbildes gewertet werden kann.

Die Erweiterung des Intensitätsbereiches im Experiment, die diese Abweichung offenbaren könnte, schlägt aufgrund von nicht ausreichender Stabilisierung des experimentellen Aufbaus fehl. So würde eine weitere Halbierung der Laserintensität aufgrund der starken Nichtlinearität des Emissionsprozesses eine Belichtungszeitverlängerung um den Faktor $2^{5,5} \approx 50$ erfordern, was einer Belichtungszeit von der Größenordnung eines Tages für einen einzigen Messwert entspräche. Die Probenposition im PEEM kann aber in der erforderlichen Exaktheit

nur in der Größenordnung einer Stunde stabil gehalten werden. Ein leichtes Verrücken der Piezomotorposition an der Probenhalterung z. B. durch mechanische Vibrationen zerstört das orts aufgelöste Signal, wobei es auch durch nachträgliche Korrekturen in der Auswertung nicht möglich ist, die notwendige Genauigkeit des Messergebnisses zu erreichen.

Im Erklärungsbild der Multiphoton-Photoemission wird also durchschnittlich die Energie von $n = 5,5$ Photonen für die Emission eines Elektrons deponiert. Licht der Wellenlänge 800 nm besitzt eine Photonenenergie von 1,55 eV, was einer durchschnittlichen Energiedeposition von $5,5 \cdot 1,55 \text{ eV} \approx 8,5 \text{ eV}$ entspricht. Dies ist eine deutlich höhere Energie, als zur Überwindung der Austrittsarbeit von Gold, bedeckt mit einer Monolage Cysteamin ($\Phi(\text{Au/Cyst}) \approx 4,0 \text{ eV}$) notwendig ist. Es würde ein 3PPE-Prozess für diese Austrittsarbeit bei Anregungswellenlängen von 750 nm - 850 nm erwartet werden. Auch unter der Annahme, dass die Austrittsarbeit von reinem Gold relevant ist ($\Phi(\text{Au}) \approx 5,1 \text{ eV}$ [177]), ist lediglich ein 4PPE-Prozess zu erwarten.

Wie in Kapitel 2.2.2 angeführt, kann es jedoch bei hoher optischer Intensität zur Absorption einer größeren Anzahl von Photonen kommen, als zur Überwindung der Austrittsarbeit erforderlich (engl. above-threshold photoemission). Die überschüssige Energie ist dann aufgrund der Energieerhaltung in der kinetischen Energie der emittierten Elektronen enthalten. Daher ist die experimentelle Bestimmung der kinetischen Energie für die Feststellung des Emissionsmechanismus unerlässlich. Dies wurde, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, mit einem in das PEEM eingebauten, als Hochpassfilter betriebenen Gegenfeld-Analysator umgesetzt. In Abb. 5.7 sind die Energieverteilungen der von einem individuellen NPOP emittierten Elektronen dargestellt, normiert auf maximale Häufigkeit zur besseren Sichtbarkeit. Die doppelt logarithmische Darstellung der Elektronenausbeute gegen Laserintensität ergibt für dieses NPOP $n = 5,5$ bei 780 nm. Die Anregung bei Messung der Energieverteilung erfolgte bei 780 nm mit den drei angegebenen verschiedenen Leistungsdichten. Die Energieverteilung ist demnach intensitätsabhängig. Ihr exponentieller Abfall zu hohen Energien, der sich in Form des nahezu linearen Abfalls in der semi-logarithmischen Darstellung äußert, verhindert die eindeutige Definition einer Maximalenergie. Daher wird die Größe $E_{kin}^{90\%}$ als die Maximalenergie des 90sten Perzentils für eine gegebene Laserleistungsdichte eingeführt. Höhere Leistungsdichten bewirken sowohl eine Verschiebung der Energie mit maximaler Häufigkeit als auch von $E_{kin}^{90\%}$ hin zu höheren Energien. Die experimentell ermittelten Werte für die drei

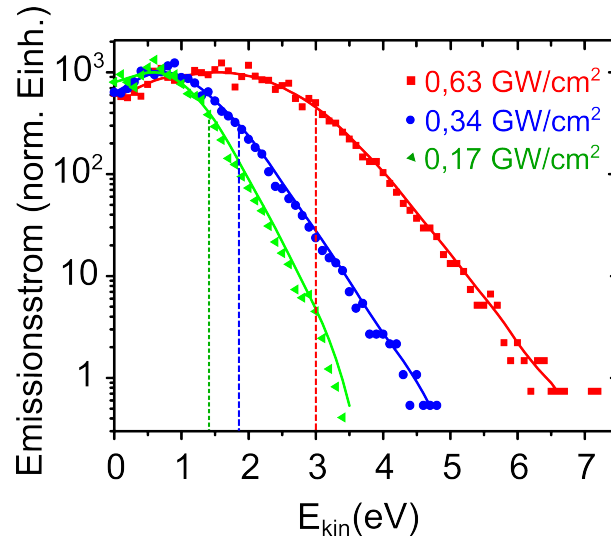


Abb. 5.7.: Energieverteilung der emittierten Elektronen. Energieverteilung der Elektronen nach Anregung der Spaltresonanz für drei verschiedene Laser-Leistungen. Es liegt eine starke Abhängigkeit der Energieverteilung von der anregenden Intensität vor. Die senkrechten, gestrichelten Linien markieren die Maximalenergie des 90sten Perzentils $E_{kin}^{90\%}$. Anschaulich bedeutet dies, dass sich 90% der Elektronen links der gestrichelten Linie befinden.

Laserintensitäten sind $E_{kin}^{90\%}(0,17 \text{ GW/cm}^2) = 1,4 \text{ eV}$, $E_{kin}^{90\%}(0,34 \text{ GW/cm}^2) = 1,8 \text{ eV}$ und $E_{kin}^{90\%}(0,63 \text{ GW/cm}^2) = 3,0 \text{ eV}$. Dieses Verhalten ist durch einen n PPE-Prozess allein nicht erklärbar. Dort wird einem emittierten Elektron unabhängig von der eingestrahlten Laserleistung die Energie $E_{ges} = n \cdot h\nu$ zugeführt. Da die Austrittsarbeit im Wesentlichen intensitätsunabhängig ist, besitzt also ein Elektron der Bindungsenergie E_B (in Bezug auf E_F) die kinetische Energie $E_{kin} = n \cdot h\nu - \Phi - E_B$.

Die leichte intensitätsabhängige Verringerung der Austrittsarbeit für große Anregungsleistungen durch den Schottky-Effekt ist bei der gegebenen Laserintensität in der Größenordnung von meV und kann daher den großen Intensitätseinfluss in den gemessenen Energieverteilungen nicht erklären. Alternativ wird der Effekt der intensitätsabhängigen Veränderung der Energieverteilung im Folgenden einer Post-Emissionsbeschleunigung durch das ponderomotorische Potential der oszillatorischen plasmonischen Anregung zuzuordnen ist, die im nächsten Abschnitt detailliert erläutert wird. Eine entscheidende Eigenschaft dieser ponderomotorischen Beschleunigung ist, dass sie nicht abbremsend wirkt und somit durch ihren Einfluss

ausschließlich Energiezufuhr erfolgt. Betrachtet man nun die Energiebilanz für die kleinste gemessene Laserleistungsdichte von $P = 0,17 \text{ GW/cm}^2$, so erwartet man für die von der Fermi-Kante stammenden Elektronen ($E_B = 0$) eine maximale kinetische Energie von $E_{\text{kin}}^{\text{max}} = n \cdot h\nu - \Phi = 5,5 \cdot 1,59 \text{ eV} - 4,0 \text{ eV} \approx 4,75 \text{ eV}$. Die gemessenen Maximalenergien der 90% schnellsten Elektronen von $E_{\text{kin}}^{90\%}(0,17 \text{ GW/cm}^2) = 1,4 \text{ eV}$, $E_{\text{kin}}^{90\%}(0,34 \text{ GW/cm}^2) = 1,8 \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{kin}}^{90\%}(0,63 \text{ GW/cm}^2) = 3,0 \text{ eV}$ weichen stark von dem erwarteten Wert ab. Diese aus der Leistungsabhängigkeit der Elektronenausbeute sowie deren Energieverteilung abgeleitete Energiediskrepanz stellt sicher, dass Multiphoton-Photoemission als Emissionsmechanismus ausgeschlossen werden kann. Es ist zu beachten, dass der durch die starke Feldkonzentration gegebenenfalls auftretende Schottky-Effekt die effektive Austrittsarbeit absenkt und daher diese Energiediskrepanz sogar noch vergrößert. Ebenso verhält es sich mit der thermischen Anregung der Elektronen im Metall und der daraus resultierenden Besetzung von Zuständen oberhalb der Fermi-Kante. Auch hier wird die relative Austrittsarbeit abgesenkt und somit die Energiediskrepanz vergrößert.

Um den zugrundeliegenden Elektronenemissionsmechanismus ergründen zu können, ist es zweckmäßig, den Keldysh-Parameter $\gamma = \omega \cdot \sqrt{(2m\Phi)/(e \cdot E)}$ aus Gleichung 2.35 in Kapitel 2.2.3 für die gegebenen experimentellen Bedingungen zu bestimmen, wobei ω die Kreisfrequenz und E die Feldstärke des elektrischen Feldes, m die Masse und e der Betrag der Ladung des Elektrons und Φ die Austrittsarbeit des Metalls ist. Der Keldysh-Parameter wurde in Kapitel 2.2.3 für die Abgrenzung des Regimes der Photoemission ($\gamma \gg 1$) vom Regime der optischen Feldemission ($\gamma \ll 1$) eingeführt. Die Abschätzung des Keldysh-Parameters für die vorliegenden Bedingungen erfolgt für die maximale Laserintensität, die im Experiment verwendet wurde. Die Energie von 6 nJ/Puls wird auf eine Fläche von $A \approx 10^{-4} \text{ cm}^2$ verteilt, was bei einer Pulsdauer von $\tau \approx 100 \text{ fs}$ einer Peak-Leistungsdichte³ von $w \approx 6 \cdot 10^{-8} \text{ W/cm}^2$ gleichkommt. Dies entspricht wiederum nach dem Poynting-Theorem für frei propagierende Wellen wegen $|\mathbf{S}| = w = \mathbf{E}^2/Z_0$ einer elektrischen Feldstärke von $E_{\text{Laser}} \approx 50 \text{ MV/m}$, wobei $Z_0 = \sqrt{(\mu_0)/(\epsilon_0)} \approx 377 \Omega$ der Wellenwiderstand des Vakuums ist. Das ist die Feldstärke, die allein von der Laserstrahlung erzeugt wird. Der daraus resultierende Keldysh-Parameter

³Zur Ermittlung der Peak-Leistungsdichte wurde ein rechteckförmiger Puls angenommen. Diese Näherung dadurch gerechtfertigt, dass lediglich die Abschätzung von Größenordnungen für die Argumentation relevant sind.

$\gamma_{Laser} \approx 200$ deutet klar auf das Photoemissionsregime hin.

Die für die Emission der Elektronen relevante Größe ist aber das Feld, das an der Metalloberfläche am Ort der Emission herrscht, also das Nahfeld. Daher wurde die Feldverteilung in der Umgebung eines NPOPs mit Partikel- und Spaltgröße vergleichbar mit den experimentellen Werten numerisch mit Hilfe von CST Microwave Studio berechnet. Die sich daraus ergebende Feldverstärkung im Resonanzfall ist in der Größenordnung von $f \approx 10^3$, entsprechend einer elektrischen Feldstärke im Spalt von $E_{Spalt} = f \cdot E_{Laser} \approx 50 \text{ GV/m}$. Berücksichtigt man dies unter der Prämisse, dass die Winkelverteilung wie oben erwähnt indiziert, dass die Elektronenemission im Spalt stattfindet, so ergibt sich der entsprechende Keldysh-Parameter zu $\gamma_{Spalt} \approx 0,2$. Wenngleich nicht wie für Feldemission gefordert $\gamma \ll 1$ sondern lediglich $\gamma < 1$ gilt, so ist für diesen Teil des Übergangsbereichs zu erwarten, dass Feldemission favorisiert ist. Da die Annahme des Photoemissionprozesses zu einem Widerspruch in der Energiebilanz führte, werden im Folgenden die experimentellen Daten unter der Annahme eines Feldemissionsprozesses analysiert.

Die Elektronenausbeute durch einen Feldemissionsprozess wird durch die in Kapitel 2.2.3 eingeführte Fowler-Nordheim (FN)-Gleichung beschrieben:

$$Y_{dc} = a \cdot E^2 \cdot \exp(-b/E) \quad (5.1)$$

wobei a und b Konstanten sind, die u. a. von Material und Probengeometrie abhängen. Der Index „dc“ markiert den *Gleichspannungsfall* der Feldemission. Die typische graphische Darstellung der FN-Gleichung erfolgt im sogenannten FN-Plot, indem die Gleichung linearisiert wird und $\ln(Y/(a \cdot E^2))$ gegen $1/E$ aufgetragen wird. Eine Gerade in dieser Auftragsform indiziert also ein FN-Verhalten. In Abbildung 5.8 sind die identischen experimentellen Daten aus Abbildung 5.6 in einem FN-Plot aufgetragen. Der Verlauf weicht für alle drei Wellenlängenlängen klar von der für statische Feldemission erwarteten Geraden ab. Die gestrichelte Linie stellt den Fit für die statische FN-Gleichung dar.

Da die Herleitung der FN-Gleichung auf statischen Feldern basiert, soll im Folgenden der Einfluss der Oszillation des elektrischen Feldes im vorliegenden Fall berücksichtigt werden. Während bei der statischen Feldemission das auf die Elektronen wirkende Feld in Betrag und Richtung konstant bleibt, agieren bei einem sinusförmig oszillierenden Feld in der ersten Halbperiode alle Feldstärken zwischen $E_{\min} = 0$ und $E_{\max} = E_{Spalt}$, bevor sich die Feldrichtung in der zweiten

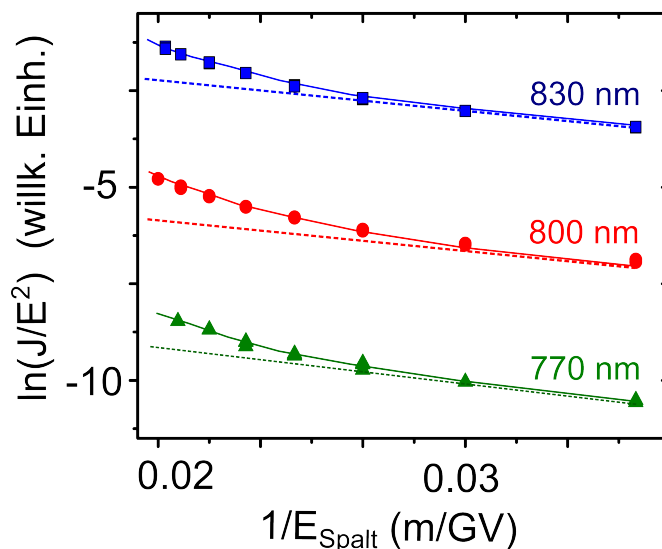


Abb. 5.8.: Emissionsstrom in Fowler-Nordheim Darstellung. Der identische Datensatz aus Abb.5.6 ist in Fowler-Nordheim Darstellung aufgetragen. Die gestrichelten Linien stellen den Verlauf dar, der nach der klassischen Fowler-Nordheim Gleichung 5.1 zu erwarten wäre. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf gemäß der für oszillierende Felder modifizierten Fowler-Nordheim Gleichung 5.2.

Halbperiode umkehrt, wie in Abb. 2.15 (Kapitel 2.2.3, S. 44) dargestellt. Demnach ist pro Periode der Feldoszillation während einer Halbperiode die Feldemission aus dem Au-Film heraus möglich. Durch die Anwesenheit eines Nanopartikels auf der gegenüberliegenden Seite des Spaltes ist in der darauf folgenden Halbperiode Feldemission aus dem Partikel möglich. Letztere Annahme hat zur Folge, dass dem Partikel ständig Ladung entzogen wird und dieses sich somit elektrostatisch auflädt, da es im Gegensatz zum Film nicht leitend mit seiner Umgebung (Substrat) verbunden ist. Diese Aufladung wäre im PEEM in Form von Unschärfe bzw. zeitlich variierenden Emissionsströmen nachweisbar. Derartige zeitliche Veränderungen konnten hingegen auf einer Zeitskala mehrerer Stunden nicht beobachtet werden, woraus folgt, dass die Emission entweder nur aus dem Au-Film erfolgt oder dem aufgeladenen Teilchen Elektronen durch Tunnelprozesse über den Spalt bzw. durch eine gewisse Leitfähigkeit entlang der CH_2 -Kette des Abstandhaltermolekül zugeführt werden.

Der folgenden Ansatz impliziert, dass jede in der zur Feldemission beitragenden Halbperiode auftretende elektrische Feldstärke des oszillierenden Feldes sukzessiv

einen Beitrag zur Feldemission liefert. Die Elektronenausbeute wird dabei für jede Feldstärke wie im statischen Fall berechnet. Daraus ergibt sich für den Elektronenstrom der *optischen Feldemission*

$$J_{OF} = \frac{1}{T} \int_0^T J dt = \frac{1}{T} \int_0^T a^* \cdot E^2(t) \cdot \exp(-b^*/E(t)) dt, \quad (5.2)$$

wobei die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes durch $E(t) = E_{Spalt} \cdot \sin(\omega t)$ berücksichtigt wird. Ein Fit der numerisch bestimmten Funktion an die experimentell ermittelten Daten ist in Abbildung 5.8 durch die durchgezogenen Linien dargestellt. Die Abweichung vom geradlinigen Verlauf der Daten wird durch den Fit sehr gut erfasst, was die dem Ansatz zugrundeliegenden Annahmen bestätigt.

Es ist zu beachten, dass mit dem hier diskutierten Experiment keine absoluten Stromstärken gemessen werden können. Es werden lediglich relative Elektronenströme durch relative Intensitäten des Fluoreszenzsignals der Bildeinheit des PEEMs bestimmt. Desweiteren beruhen die Angaben der Absolutwerte der elektrischen Feldstärke auf Abschätzungen und Näherungen. Diese sind daher lediglich relativ zueinander exakt bestimmt, während die Absolutwerte nur zur Abschätzung dienen. Daher sind die Parameter a^* und b^* der modifizierten FN-Gleichung 5.2 im Rahmen dieses Experiments nicht absolut festlegbar. Sie sind folglich wie auch die a und b aus der statischen FN-Gleichung 5.1 in den Kurvenanpassungen in Abb. 5.8 Fitparameter. Dies macht auch deren Vergleich mit den Konstanten A und B der FN-Gleichung 2.31 in Kapitel 2.2.3 und eine daraus folgende physikalische Interpretation unmöglich.

Die Essenz dieser Diskussion ist die Abweichung der experimentell erfassten Daten von einem klassischen FN-Verhalten und die Auflösung dieser Diskrepanz durch die Modifizierung der FN-Gleichung für dynamische Felder.

Es ist anzumerken, dass die gemessene Tendenz der positiven Krümmung im FN-Plot nicht durch thermische Anregung erklärt werden kann. Die effektive Austrittsarbeit des Materials, von dem die Feldemission ausgeht, bestimmt die Steigung s im FN-Plot, $s \propto -\Phi_{\text{eff}}^{3/2}$. Ist das Elektronengas thermisch angeregt, so sind Zustände oberhalb der Fermi-Kante besetzt. Diese Elektronen besitzen eine verminderte effektive Austrittsarbeit. Im Falle hoher Laserintensität ist eine stärkere thermische Anregung im Vergleich zu niedrigeren Anregungsintensitäten zu erwarten. Demzufolge sollten bei kleinen Werten der inversen elektrischen Feldstärke des

FN-Plots kleinere effektive Austrittsarbeiten und demnach betragsmäßig kleinere Steigungen zu beobachten sein, falls thermische Effekte eine Rolle spielen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die thermische Anregung soll im Folgenden abgeschätzt werden: es ist bekannt, dass die Zeitdauer zwischen zwei Laserpulsen von 12,5 ns für eine vollständige Thermalisierung des Systems ausreicht (siehe Kapitel 2.2.1), da der für diesen Vorgang relevante langsamste Prozess der Elektron-Phonon-Streuung auf der ps-Zeitskala stattfindet. Daher reicht es aus, die thermische Auswirkung eines einzelnen Pulses zu betrachten. Pro Puls wird bei maximaler Laserintensität eine Energie von ca. 6 nJ auf der Probe deponiert. Bei einer Photonenenergie von ca. 1,55 eV bei 800 nm entspricht dies einer Anzahl von ca. $2 \cdot 10^{10}$ Photonen, die sich auf eine Fläche $A \approx 10^4 \mu\text{m}^2 \approx 10^{10} \text{nm}^2$ verteilen, d.h. pro Laserpuls treffen ca. 2 Photonen auf 1nm^2 . Als kritischer Teil des Systems ist das Nanopartikel anzusehen, da es durch die starke räumliche Begrenzung die im Vergleich zum Au-Film deutlich geringere Wärmekapazität besitzt. Gemäß Gleichung 2.22 (s. S. 35) ergibt sich für Gold mit $\alpha \approx 8 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$ [179] und $\gamma = (\pi^2 k_B^2 n_e) / (2E_F) \approx 60 \text{Jm}^{-3} \text{K}^{-2}$ bei einer 100%igen Absorption eine Maximaltemperatur des Elektronengases von $T_{max} \approx 10^3 \text{K}$. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, $n_e = 6 \cdot 10^{-26} \text{m}^{-3}$ die freie Elektronendichte, wobei ein freies Elektron pro Atom angenommen wurde und $E_F = 5,5 \text{eV}$ die Fermi-Energie. Der Wert von T_{max} ist als mögliches oberes Limit zu verstehen, da die gleichzeitige und vollständige Absorption aller einfallenden Photonen vorausgesetzt wurde. Eine thermische Emission kann daher ausgeschlossen werden. Die thermische Anregung der Elektronen führt wie oben diskutiert zu einem gegenteiligen Effekt bzgl. der Krümmung der Kurve in Abb. 5.8.

Des Weiteren kommt der Pulsform und der Träger-Einhüllenden-Phase (carrier-envelope-phase, CEP) entscheidende Bedeutung zu. Ein Experiment unter der Verwendung von aus nur wenigen optischen Zyklen bestehenden Lichtpulsen kann den Einfluss der CEP auflösen. Da dies im vorliegenden Experiment nicht möglich ist, kann lediglich eine qualitative Tendenz des Einflusses der Oszillation des Feldes angegeben werden.

Im Folgenden wird das Auftreten der Linearität in der doppelt logarithmischen Darstellung von Abb. 5.6 diskutiert, die einen n PPE-Prozess nahelegten. Wie oben bereits erläutert, konnte aufgrund der starken Nichtlinearität des Prozesses die Laser-Intensität lediglich ca. um einen Faktor vier variiert werden, da längere Messzeiten aufgrund der experimentellen Instabilität zu nicht verwertbaren

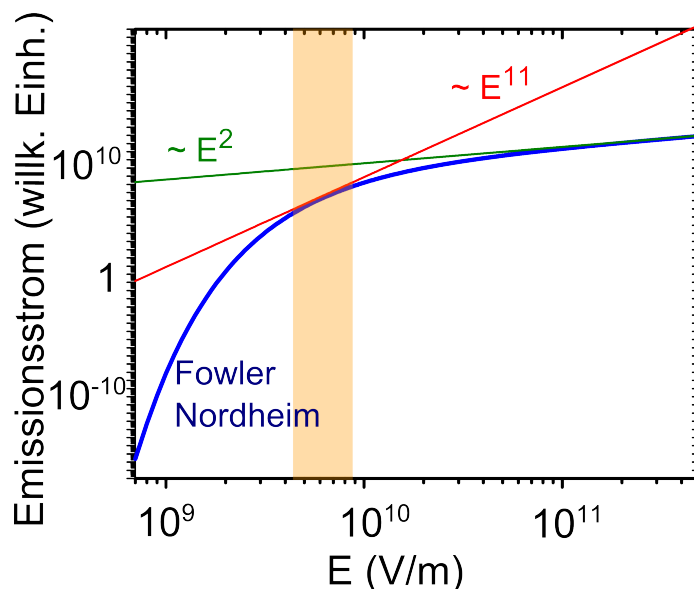


Abb. 5.9.: FN-Verhalten in doppelt logarithmischer Darstellung. Das Verhalten nach der Fowler-Nordheim Gleichung 5.1 in doppelt logarithmischer Darstellung (blaue Kurve) nähert sich für sehr große Feldstärken einer E^2 -Abhängigkeit an (rote Kurve). Für kleinere Feldstärken kann die FN-Kurve mit Geraden höherer Steigung approximiert werden. Der markierte Bereich stellt die im Experiment beobachtete E^{11} bzw. $I^{5,5}$ -Abhängigkeit dar. Dieses Verhalten erklärt das Auftreten eines scheinbar linearen Verlaufs der experimentellen Daten in Abb. 5.6, obwohl kein n PPE-Prozess vorliegt.

Ergebnissen führen. In Abb. 5.9 ist ein FN-Verhalten des Elektronenstroms J_{FN} in Abhängigkeit der Feldstärke E nach Gleichung 5.1 in einer doppelt logarithmischen Darstellung gezeigt. Der Vergleich mit den Abhängigkeiten in Abb. 5.6 ergibt sich durch $E^2 \propto I$. Für große Feldstärken nimmt der berechnete Elektronenstrom einen E^2 -Verlauf an, da der Einfluss der Exponentialfunktion in Gleichung 5.1 für große Feldstärken klein wird. Für kleinere Feldstärke-Werte nimmt die Steigung der FN-Kurve zu. Der markierte Bereich bezeichnet den Feldstärkebereich, in dem der Feldemissionsstrom die im Experiment beobachtete $J \propto I^{5,5} \propto E^{11}$ -Abhängigkeit besitzt. Folglich kann in einem beschränkten Feldstärke-Intervall die Abhängigkeit eines Feldemissionsstroms in doppelt logarithmischer Darstellung scheinbar linear verlaufen. Dies kann ohne die Bestimmung der Energieverteilung der emittierten Elektronen zu Fehlinterpretationen führen.

Es ist zu beachten, dass der markierte Bereich in Abb. 5.9 bezogen auf die

eingestrahle Feldstärke $E_{\text{Laser}} = 50 \text{ MV/m}$ einen im Vergleich zur numerischen Berechnung verringerten Feldverstärkungsfaktor $f_{\text{exp}} \approx 200$ impliziert. Die zu diesem Feldverstärkungsfaktor zugehörigen Keldyshparameter liegen zwischen $\gamma_{\text{min}} \approx 1$ und $\gamma_{\text{min}} \approx 2$. Aufgrund der experimentellen Resultate kann der für dieses Regime erwartete $n\text{PPE}$ -Prozess jedoch klar ausgeschlossen werden.

Energieverteilung der Elektronen

– ponderomotorische Beschleunigung

Die aus der obigen Diskussion abgeleitete Schlussfolgerung, dass Feldemission durch das oszillierende, verstärkte Nahfeld im Spalt zwischen Partikel und Film den Elektronenemissionsprozess bewirkt, erklärt nicht die in Abb. 5.7 gezeigten kinetischen Energieverteilungen der emittierten Elektronen. Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, ist für einen kalten Feldemissionsprozess eine schmale Energieverteilung zu erwarten, deren Breite nur schwach von angelegter Feldstärke und Temperatur des Metalls abhängt. Desweiteren stellt sich die Frage, wie die Elektronen nach der Emission den Spalt verlassen.

Auf ein freies, geladenes Teilchen in einem inhomogenen, oszillierenden elektromagnetischen Feld wirkt neben den Feldstärken die nichtlineare ponderomotorische Kraft F_{pond} [180–183]:

$$\mathbf{F}_{\text{pond}} = -\frac{e^2}{4m\omega^2} \nabla E^2. \quad (5.3)$$

Dabei ist e die elektrische Ladung, m die Masse des Teilchens und ω die Kreisfrequenz des oszillierenden elektrischen Feldes \mathbf{E} . Das Teilchen wird also zusätzlich zur Oszillation um seine Ruhelage in Richtung schwächer werdender Feldstärken beschleunigt. Die Feldstärkeverteilung für ein NPOP ist in Abb. 5.5 dargestellt. Die größte Feldverstärkung findet an der engsten Stelle des Spaltes statt. Sie nimmt mit zunehmender Entfernung von der Mitte des Spaltes sehr schnell ab. Folglich wird ein emittiertes Elektron aufgrund der ponderomotorischen Kraft aus dem Spalt heraus beschleunigt. Im rechten Teil von Abb. 5.10 ist schematisch die durch die ponderomotorische Beschleunigung verursachte Bewegung eines Elektrons aus dem Spalt heraus dargestellt.

Das ponderomotorische Potential bewirkt neben der Änderung der Bewegungsrichtung zu schwächer werdender Feldamplitude eine Erhöhung der

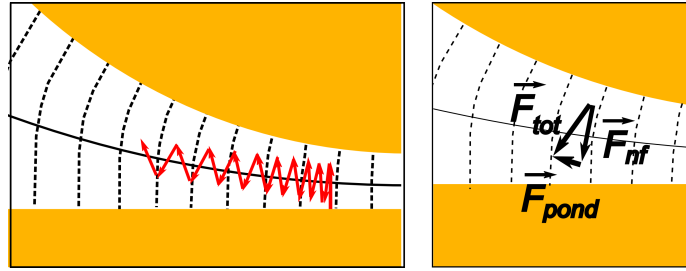


Abb. 5.10.: Schematische Darstellung einer Elektronenbahn nach Emission im Spalt. Die auf das Elektron wirkende ponderomotorische Kraft bewirkt die Beschleunigung in Richtung abnehmender Feldstärke, also aus dem Spalt heraus. Somit kann ein Elektron den Spalt nach der Emission verlassen und anschließend nachgewiesen werden. Die rechte Teil zeigt die auf das Elektron zu einem Zeitpunkt wirkende Kraft \vec{F}_{tot} als Summe der aus dem Nahfeld resultierenden Kraft \vec{F}_{nf} und der ponderomotorischen Kraft \vec{F}_{pond} .

kinetischen Energie der Elektronen. Um diese abzuschätzen, wurde der Einfluss des in der Einfügung von Abb. 5.5(a) dargestellten numerisch berechneten Feldverlaufs auf das ponderomotorische Potential in der Einfallsebene (x - z -Ebene) berechnet. Entlang der in der Einfügung skizzierten Trajektorie eines in der Mitte des Spaltes emittierten Elektrons wird dazu wegen $F_{pond} = -(e^2)/(4m\omega^2) \cdot \mathbf{E}^2$ die Summe der quadrierten Feldverstärkungsfaktoren $f_{ges}^2(r) = f_{E_x}^2(r) + f_{E_z}^2(r)$ berechnet. Die markierte Trajektorie stellt die effektive Bewegung des Elektrons dar, die Oszillation um die Ruhelage, bei der kein Energiezuwachs erfolgt, ist nicht berücksichtigt.

Es gilt in dieser zweidimensionalen Betrachtung $\mathbf{E}^2 = f^2(E_x) \cdot E_{0,x}^2 + f^2(E_z) \cdot E_{0,z}^2$, wobei $E_{0,x,z}$ die Feldstärke im einfallenden Laserstrahl ist. Der Verlauf von f_{ges}^2 ist in der graphischen Darstellung in Abb. 5.11(a) gezeigt. Relevante Verstärkung tritt auf den ersten ca. 12 nm der Wegstrecke auf. Ab einer Entfernung von ca. 20 nm ist $f_{ges} \approx 1$. Die akkumulierte quadrierte Verstärkung erhält man aus der Summation von $f_{ges}^2(r)$ entlang der Trajektorie. Mit der Feldstärke von $E_0 \approx 50$ MV/m des einfallenden Strahls ergibt sich ein maximaler Energiegewinn von $W_{pond,max} \approx 15$ eV für das Durchlaufen des vollständigen ponderomotiven Potentials. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert von $E_{kin}^{max} \approx 7$ eV. Die Abweichung ist begründet in der Annahme, dass die Emissionswahrscheinlichkeit der Elektronen nicht am Anfang, sondern in der Mitte des Pulses maximal ist, sowie der Konsequenz von Abb.5.5, dass der Punkt mit der höchsten Emissionswahrscheinlichkeit nicht im Scheitel des Spaltes liegt.

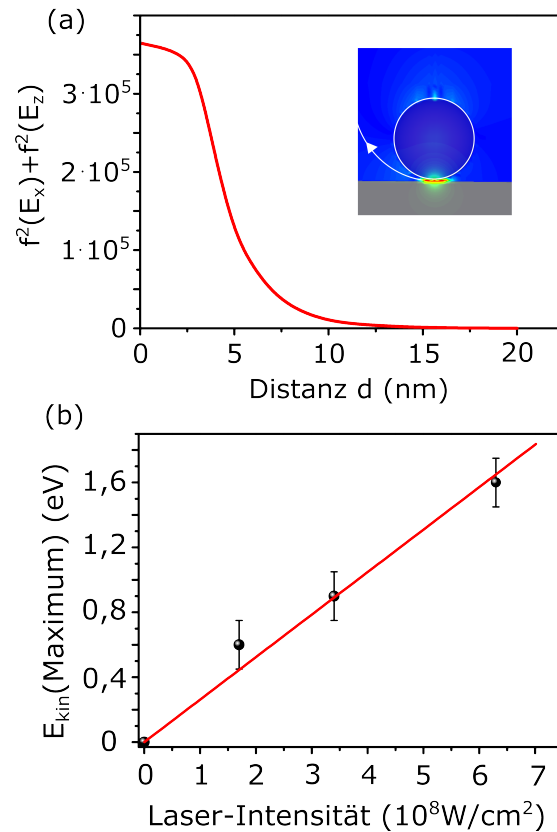


Abb. 5.11.: Auswirkung der ponderomotorischen Beschleunigung auf die Energieverteilung. (a) Summe der quadrierten Feldverstärkungsfaktoren $f_{ges}^2(r) = f_{E_x}^2(r) + f_{E_z}^2(r)$ entlang der Trajektorie (siehe Einfügung). Nach dieser Berechnung erhält ein Elektron einen maximalen Energiezuwachs von ca. 15 eV durch die ponderomotorische Beschleunigung. (b) Maximale Häufigkeit der kinetischen Energieverteilungen aus Abb. 5.7 in Abhängigkeit der Laserintensität. Nach Gleichung 5.3 ist ein linearer Zusammenhang zu erwarten, der gut erfüllt ist. Demnach steigt durch die ponderomotorische Beschleunigung die kinetische Energie maximaler Häufigkeit mit ca. 2,6 eV pro GW/cm^2 eingestrahelter Leistungsdichte. Die Fehler ergeben sich aus dem Auflösungsvermögen des Energieanalysators.

Werden mehrere Elektronen innerhalb einer sehr kurzen Zeitpanne an dicht beieinander liegenden Orten emittiert, so können Raumaufladungseffekte auftreten [184]. Zum einen wird durch die Präsenz der Ladungen das Feld an der Metalloberfläche abgeschwächt und beeinflusst damit die Emissionswahrscheinlichkeit weiterer Elektronen, zum anderen wird die kinetische Energieverteilung durch die Coulombabstoßung modifiziert. Der Einfluss von Raumladungseffekten wird über die Messung des Probenstroms $I_{Probe} \approx 0,2 \text{ nA}$ bei Anregung mit maximaler Laser-Intensität abgeschätzt. Dies entspricht der Emission von $1,25 \cdot 10^9$ Elektronen pro Sekunde bzw. ca. 15 Elektronen pro Laserpuls. Da hunderte NPOPs durch einen Puls angeregt werden, ergibt sich eine Emissionsrate kleiner als 0,1 Elektronen pro Puls und NPOP. Damit kann ein signifikanter Einfluss von Raumladungseffekten auf die gemessenen Größen ausgeschlossen werden.

Die angegebenen Feldstärken im Spalt liegen in einem Bereich, in dem bei Anregung mit frei propagierender Laserstrahlung Effekte wie Ablation von Atomen [121] und thermische Emission (siehe Kapitel 2.2.1) auftreten können. Ein relevanter Einfluss thermischer Effekte konnte in der Diskussion von Abb. 5.8 ausgeschlossen werden. Ablation würde die Resonanzlage in den Spektren zeitabhängig verändern, da diese sehr sensitiv auf Modifikationen der dielektrischen Eigenschaften reagiert. Es muss daher beachtet werden, dass die Feldstärke im Spalt in ihrer physikalischen Wirkung auf das System nicht mit der von frei propagierender Laserstrahlung übereinstimmt. Die extreme Feldverstärkung kommt durch die kohärente Ansammlung von Ladung an zwei metallischen Oberflächen mit sehr geringem Abstand zueinander zustande. Dies ähnelt der Situation eines Plattenkondensators im Hochfrequenzfeld. Die Felder sind sehr stark lokalisiert und wirken daher nicht auf alle Elektronen im Partikel in im Film, sondern lediglich auf die oberflächennahen Elektronen. Obwohl also die Konzentration von elektromagnetischer Energie aufgrund der kohärenten Ladungsansammlung in einem extrem kleinen Volumen sehr hoch ist, ist zu erwarten, dass der gesamte thermische Energieinhalt vergleichbar dem eines Partikelplasmons ist. Für etwaige thermische Schäden ist dieser Energieinhalt abzüglich der Anteile durch radiative oder Elektronenemission im zeitlichen Mittel verantwortlich. Infolgedessen sind thermische Effekte, die bei vergleichbaren Feldstärken in frei propagierender Strahlung auftreten, für stark gekoppelte Plasmonen nicht zu erwarten.

Der Diskussion zufolge hängt das Verlassen des Spaltes eines emittierten Elektrons und damit seine Nachweiswahrscheinlichkeit im PEEM von der Größe des

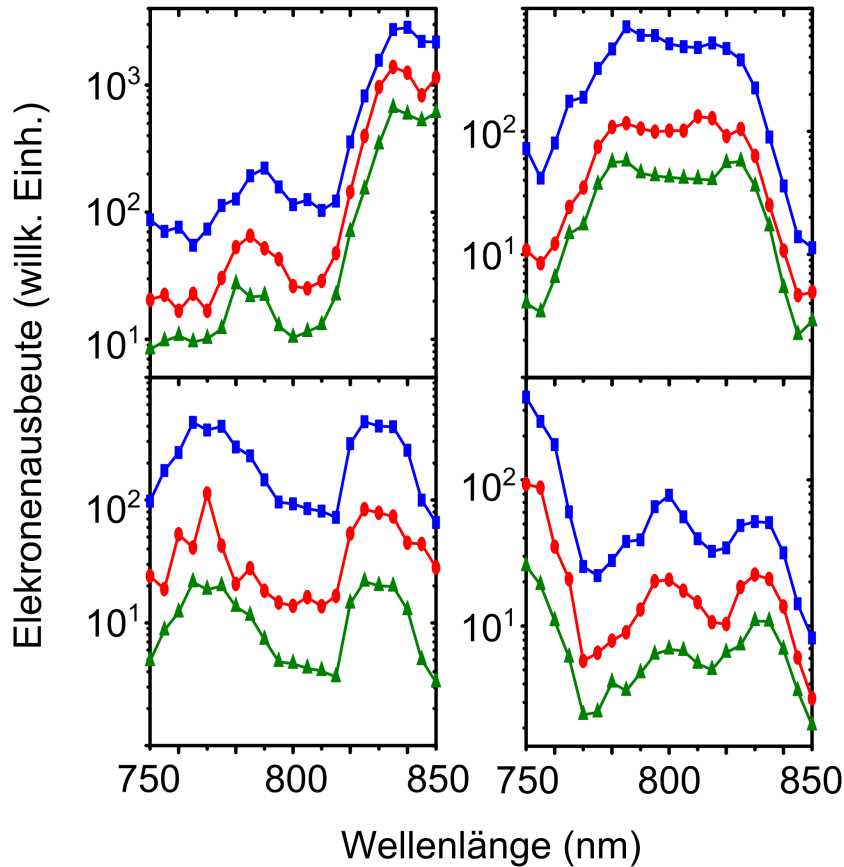


Abb. 5.12.: Wellenlängenabhängigkeit des Elektronenemissionsstroms für die Anregungsintensitäten $0,63 \text{ GW/cm}^2$ (blau), $0,34 \text{ GW/cm}^2$ (rot) und $0,17 \text{ GW/cm}^2$ (grün). Der spektrale Verlauf des Emissionsstroms ist für die gezeigten NPOPs A-D stark verschieden. Für jedes NPOP sind die Elektronenemissionsstromprofile unabhängig von der Anregungsintensität (die Skalierung wurde zur besseren Sichtbarkeit angepasst). Dies zeigt, dass die ponderometrische Beschleunigung im untersuchten Intensitätsregime keine einschränkende Auswirkung auf die Nachweiswahrscheinlichkeit hat. Ebenso kann somit ein Charge Transfer Plasmon (CTP) als Ursache der Elektronenemission ausgeschlossen werden (siehe auch Abschnitt 5.5).

ponderomotorischen Potentials im Spalt ab. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, dass für eine gegebene Anregungswellenlänge das Elektron zwar emittiert wird, aber durch einen ungünstigen Verlauf des ponderomotorischen Potentials nicht nachgewiesen werden kann. Dies kann der Fall sein für Elektronen, die am Ende des Anregungspulses emittiert werden, so dass die Wirkung von U_{pond} nicht ausreicht, um ein Verlassen des Spaltes zu gewährleisten. Ebenso verhält es sich, falls Tunnelströme zwischen Partikel und Film einsetzen, so dass die Feldverstärkung zusammenbricht. Dies entspricht der Ausbildung eines Ladungstransfer-Plasmons (siehe Kapitel 2.1.6)⁴.

Im Falle einer Reduzierung des ponderomotorischen Potentials durch das Einsetzen von Ladungstransfer-Plasmonen (CTP) ist zu erwarten, dass bei geringerer anregender Feldstärke der Ladungstransfer reduziert ist und folglich feldemittierte Elektronen den Spalt verlassen können, die Emissionswahrscheinlichkeit aus dem Spalt also intensitätsabhängig ist. Daher wurde die Messung des Elektronenstroms anregungswellenlängenabhängig für verschiedene Intensitäten gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.12 für vier Partikel A-D dargestellt. Die Elektronenströme sind auf einer logarithmischen Skala aufgetragen, um relative Abweichungen bei kleinen Strömen zu verdeutlichen. Es zeigt sich, dass bei geringeren Anregungsintensitäten sich das spektrale Profil nicht signifikant ändert, insbesondere dass keine zusätzlichen Resonanzen in Erscheinung treten. Daher kann ein relevanter Einfluss einer Veränderung des ponderomotorischen Potentials auf die Nachweiswahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Der relative Zeitpunkt der Emission bezogen auf die Einhüllende des Laserpulses kann bei identischer anregender Intensität als wellenlängenunabhängig angenommen werden. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit der Emission am größten zum Zeitpunkt der größten wirkenden Feldstärken. Dies ist in der Mitte des zeitlichen Verlaufs des Pulses gegeben. Daher wird diesem Effekt kein relevanter Einfluss für die vorgestellten Messungen zugeschrieben. Der experimentelle Zugriff auf diese Fragestellung erfordert die definierte Kontrolle der Phasenbeziehung zwischen der Trägerwelle und der Einhüllenden in der Anregung (engl. Carrier-Envelope-Phase, CEP) mit einem Laser, dessen Pulsdauer lediglich wenige optische Zyklen beträgt⁵.

⁴Die Auswirkungen eines solchen Plasmons wird in Abschnitt 5.5 ausführlich diskutiert.

⁵Siehe dazu auch Kapitel 6

5.5. Optische Eigenschaften individueller NPOPs – Vergleich von Nahfeld und Fernfeld

In diesem Teil des Kapitels werden Messungen vorgestellt, in denen zum einen durch optische Streuspektroskopie das Fernfeldverhalten und zum anderen mittels Anregungsspektroskopie im PEEM die spektralen Nahfeldeigenschaften an identischen, identifizierten NPOPs ermittelt wurden. Der aus den Messungen ableitbare Kopplungsmechanismus der Plasmonen wird diskutiert. Diese Kombination aus komplementären Nachweismethoden ist eine notwendige Voraussetzung für ein umfassendes Verständnis der plasmonischen Wechselwirkung.

In Kapitel 2.1.3 wurden bereits die Unterschiede im spektralen Verhalten von Nah- und Fernfeld plasmonischer Anregungen kurz diskutiert. Im Falle einzelner, lokalisierter Plasmonen können sie auftreten, wenn die quasistatische Approximation nicht mehr anwendbar ist, falls also die räumlichen Ausmaße des Nanopartikels nicht deutlich kleiner als die Wellenlänge des anregenden Lichts sind. Dies ist gleichbedeutend damit, dass eine reine Dipolnäherung zur Beschreibung des Problems nicht mehr ausreicht.

Trotz der großen Bedeutung für das Verständnis plasmonischer Anregungen und Wechselwirkungen die Durchführung derartiger vergleichender Untersuchungen an gekoppelten plasmonischen Strukturen bisher. Ein Grund ist die Nichttrivialität des experimentellen Zugangs zur Untersuchung des Nahfeldes, da z.B. eine in den Nahfeldbereich eingebrachte Sonde das Feld beeinträchtigt. Noch schwieriger ist der Zugang zum Nahfeld stark gekoppelter Systeme, da sich in diesem Fall die größte Feldstärke im Zwischenraum der gekoppelten Strukturen ausbildet, dessen geringe Größe (nm bis sub-nm-Bereich) bei starker Kopplung nicht ausreicht, um mit einer Sonde untersucht werden zu können. Es stellt sich daher die Frage, wie Fern- und Nahfeld durch die plasmonische Wechselwirkung beeinflusst werden.

5.5.1. Durchführung des Experiments

Die Untersuchungen wurden gemäß der in Kapitel 3.1 und 3.2 vorgestellten Methoden durchgeführt. In der konfokalen Dunkelfeldmikroskopie wird die optische Streuung ins Fernfeld einzelner Nanostrukturen gemessen. Wie auch in Kapitel 2.2 diskutiert, wird die im PEEM detektierte Elektronenemission durch das elektromagnetische Feld in unmittelbarer Umgebung des Emissionsortes an der metallischen Oberfläche,

also durch das Nahfeld, induziert. Die Fernfeld-Eigenschaften können aufgrund der breitbandigen Beleuchtung durch die Xe-Lampe im Wellenlängenbereich von 450 nm - 850 nm untersucht werden, während die Nahfeld-Messungen im PEEM auf den Wellenlängenbereich des Ti:Sa-Lasers von 750 nm - 850 nm beschränkt sind. Um zwei solcher Einzelpartikel-Spektroskopiemethoden an identischen Objekten durchführen zu können, ist eine eindeutige Partikelidentifizierung unabdingbar. Neben dem Nachweis der Positionierung der Objekte mit beiden spektroskopischen Messmethoden ist eine Charakterisierung der den Hot-Spots zugrundeliegenden Strukturen notwendig, um auszuschließen, dass das Signal undefinierte Strukturen, wie z.B. Staub oder eng benachbarte Partikel, analysiert werden. Aus diesem Grund wurde die untersuchte Probenstelle nach dem Absolvieren beider Spektroskopiemethoden mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) hochaufgelöst abgebildet. Um die Probenstelle in allen drei Mikroskopievarianten eindeutig bestimmen zu können, muss die Probe großflächig strukturiert werden und wurde daher mittels eines Skalpell mit Markierungen versehen. Die einzelnen NPOPs wurden durch ihre Position relativ zueinander sowie zu den Markierungen identifiziert. Eine Charakterisierung der Probe im REM vor den Messungen der optischen Fern- bzw. Nahfeldeigenschaften wurde vermieden, da sich während der REM-Messungen Kohlenstoffablagerungen auf dem untersuchten Bereich der Probe bilden und so aufgrund der geänderten dielektrischen Eigenschaften eine andere optische Antwort des Partikels und damit auch eine Veränderung der Spaltresonanz auftreten würde.

Die Auswertung der Streuspektren erfolgte wie in Kapitel 3.2, die der Elektronenemission wie in Abschnitt 5.4.1 erläutert.

5.5.2. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5.13 ist ein $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ großer Ausschnitt der untersuchten Probenstelle gezeigt⁶, die mit dem PEEM (a), dem konfokalen Dunkelfeldmikroskop (b) und dem Raster-Elektronen-Mikroskop (c) aufgenommen wurden. Den markierten Elektronenemissionssignalen in (a) und den optischen Streusignalen in (b) können eindeutig die Au-Partikel in (c) zugeordnet werden. Durch REM-Aufnahmen mit stärkerer Vergrößerung kann zudem die Form und Größe der Partikel ermittelt werden.

⁶Die entsprechenden Aufnahmen der gesamten untersuchten Probenstelle findet sich in Anhang A.

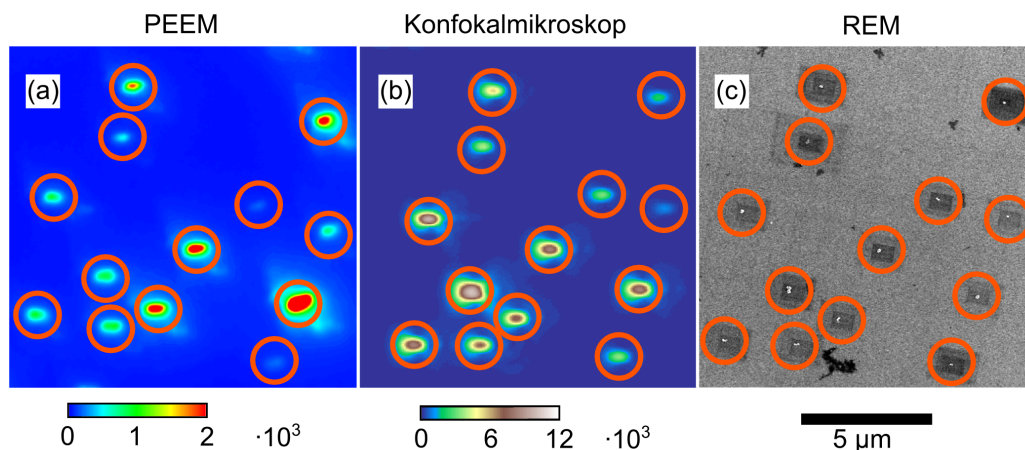


Abb. 5.13.: Partikelidentifizierung der verschiedenen Detektionsmethoden.

Dargestellt ist die identische Probenstelle der Größe $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ aufgenommen durch (a) PEEM, (b) Dunkelfeld-Konfokalmikroskopie und (c) REM. Die Positionen der NPOPs sind durch die orangefarbenen Kreise markiert. Die dunklen, rechteckförmigen Bereiche in der Umgebung der NPOPs im REM-Bild resultieren aus der Kohlenstoffablagerung bei Detailaufnahmen mit höherer Vergrößerung.

In Abb. 5.14 sind sowohl die Fernfeld- als auch die Nahfeld-Spektren von vier exemplarischen NPOPs dargestellt⁷. Ein hochaufgelöstes REM-Bild (Auflösung ca. 2 nm) des zu den jeweiligen Spektren gehörigen Partikels ist in den eingesetzten Bildern dargestellt.

Die Fernfeld-Spektren (schwarze Kurven) zeigen die zwei hybridisierten Resonanzen, die nach Nordlander et al. ([165, 166]) für ein sphärisches NPOP erwartet werden. Die niederwellenlängige Resonanz *A* bei 530 nm - 570 nm wird der leicht rotverschobenen Partikelresonanz zugeordnet. Dem Peak *B* bei ca. 700 nm liegt die Spaltresonanz des Fernfeldes zugrunde. Der Dip bei ca. 730 nm resultiert aus einem Artefakt im Normierungsspektrum und tritt bei allen Streuspektren dieser Messreihe auf. Im Wellenlängenbereich der PEEM-Messungen von 750 nm - 850 nm weisen die Fernfeldspektren keine resonanten Eigenschaften aus, bei Wellenlängen größer als 730 nm findet keine resonante Streuung statt.

Demgegenüber stehen die durch das Nahfeld induzierten Elektronenemissionsspektren (rote Kurven). In dem Wellenlängenbereich, in dem im Fernfeld lediglich die niederenergetische abfallende Flanke der Spaltresonanz

⁷Die Spektren der übrigen untersuchten NPOPs findet sich in Anhang B

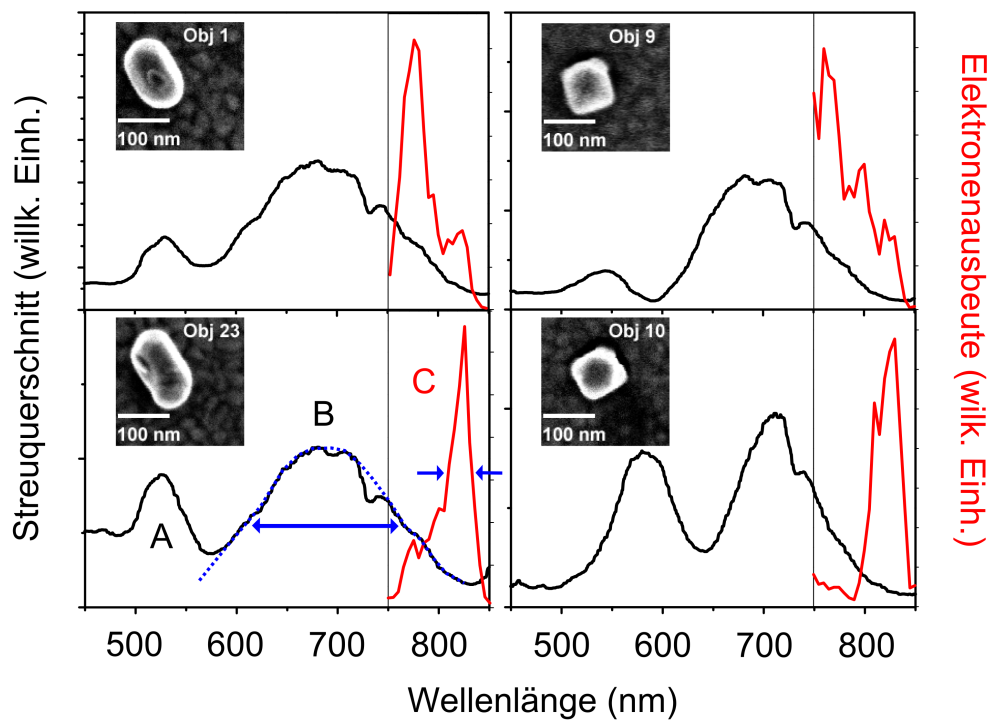


Abb. 5.14.: Anregungsspektroskopie von NPOPs. Gezeigt sind die Anregungsspektren von vier repräsentativen NPOPs. Die schwarzen Kurven stellen die mit konfokaler Dunkelfeldmikroskopie aufgenommenen optischen Streuspektren im Wellenlängenbereich von 450-850 nm dar. Der Dip bei ca. 720 nm taucht in allen Spektren auf und ist einem Artefakt im Normierungsspektrum der Xe-Lampe zuzuschreiben. Die rote Kurve zeigt die Wellenlängenabhängigkeit des Elektronenemissionsstroms bei konstanter Anregungsintensität. REM-Bilder der den Spektren zugehörigen NPOPs sind in den Einsätzen dargestellt. Peak *A* kennzeichnet die partikelartige Resonanz, Peak *B* die radiative Spaltresonanz und Peak *C* die nicht-radiative Spaltresonanz. Die blauen Pfeile in den Spektren von Objekt 23 repräsentieren die FWHM der Spaltresonanz im Nah- bzw. Fernfeld.

zu beobachten ist, finden sich dort zum Teil mehrfache, spektral scharfe Peaks. Die Signalstärkenspanne reicht teilweise nahezu an drei Größenordnungen heran. Das Nahfeld zeigt also stark resonantes Verhalten in einem Wellenlängenbereich, in dem die Streuung ins Fernfeld klar nicht-resonant ist. Dieses Verhalten wird Dunkelmoden zugeordnet, bei denen definitionsgemäß der radiative Plasmonzerfall unterdrückt ist, während die durch das Plasmon verursachte oszillatorische Ladungsanhäufung im Spalt das Nahfeld verstärkt.

Individuelle Unterschiede in den optischen Spektren der verschiedenen NPOPs können von Abweichungen von der sphärischen Partikelform bzw. der unterschiedlichen Rauigkeit des Films in Partikelnähe herrühren. Diese Diskrepanz im individuellen optischen Verhalten sowie die Abweichung zu den in Abb. 5.1 dargestellten berechneten Eigenschaften (z.B. spektrale Breite und relative Intensität der Resonanz) haben für die nachfolgende Diskussion keine einschränkende Auswirkung, da in den Einzelspektroskopieverfahren jedes Objekt *individuell* in seinen Fernfeld- und Nahfeldeigenschaften verglichen wird und daraus die möglichen allgemeinen Schlussfolgerungen gezogen werden.

Die Spektren der Elektronenemission zeigen deutlich schmalere Resonanzen als die der optischen Streuung. Sie liegen in einem Wellenlängenbereich, in dem in den optischen Streuspektren lediglich die strukturlose, abfallende Flanke der Spaltresonanz oder gar ein Minimum im Streuverhalten zu finden ist. Die durch die PEEM-Messung detektierten Nahfeldresonanzen können folglich offenbar radiativ nicht zerfallen. Es handelt sich also um plasmonische Anregungen, in denen das Nahfeld verstärkt wird, deren Anregung aber im Fernfeld nicht detektiert werden kann. Diese Moden werden als nicht-radiative oder kurz Dunkelmoden bezeichnet ([36], siehe auch Kapitel 2.1.4 und 2.1.5).

Die Resonanzen in den Elektronenemissionsspektren besitzen eine deutlich kleinere Breite als die Spaltresonanzen in den optischen Spektren. Dies ist u. a. der hohen Nichtlinearität des Nachweisprozesses zuzuordnen. Wie in Abschnitt 5.4 diskutiert, ist der Elektronenemissionsprozess bezogen auf die einfallende Lichtintensität in der Ordnung $n = 5,5$. Die Halbwertsbreite einer Lorentz-Resonanzkurve ist für diese Ordnung ca. um den Faktor drei schmaler als im linearen Fall. Berücksichtigt man dies und multipliziert daher die Breite der Elektronenemissionresonanzen mit dem Faktor drei, kann man sie mit der optischen Resonanzbreite vergleichen. Exemplarisch werden die Spaltresonanzen von Objekt 23 in Abb. 5.14 analysiert. Für

Resonanz C ergibt sich eine FWHM⁸ von $\Delta E_{FWHM}(C) = 45 \text{ meV}$. Die Spaltresonanz B des Fernfeldes besitzt eine Breite von $\Delta E_{FWHM}(B) = 350 \text{ meV}$. Die zugehörige Lebensdauer τ der Mode berechnet sich durch $\tau = h/(2\pi \cdot \Delta E_{FWHM})$. Es ergeben sich die Lebensdauern $\tau_{\text{nicht-rad}} \approx 14 \text{ fs}$ für die nicht-radiative und $\tau_{\text{rad}} \approx 2 \text{ fs}$ für die radiative Spaltresonanz.

Die deutlich größere Lebensdauer der Nahfeldresonanzen bestätigt deren Zuordnung als Dunkelmode. Durch die Blockierung des radiativen Zerfallkanals ist die Zerfallswahrscheinlichkeit einer Dunkelmode verringert, was zu einer größeren Lebensdauer führt. Daraus resultiert auch deren Bedeutung für Anwendungen, da die Nahfeldverstärkung über einen größeren Zeitraum genutzt werden kann [36].

Dunkelmoden besitzen als reine Nahfeldmoden aber auch für das Verständnis der Wechselwirkung von Plasmonen eine fundamentale Bedeutung. Für sehr stark gekoppelte Plasmonen ist bei Interpartikelabständen in der Größenordnung 1 nm der experimentelle Zugang zum Nahfeld sehr herausfordernd. In den meist für die Untersuchung von Plasmonen angewendeten optischen Streuexperimenten sind Dunkelmoden lediglich indirekt nachweisbar in dem Fall, dass ein spektraler Überlapp mit Fernfeldmoden existiert und beide Moden miteinander interferieren und so z. B. Fano-Resonanzen ausbilden [74]. Für spektral getrennte Moden, wie sie in den vorliegenden Messungen nachgewiesen werden konnten, ist das hier vorgestellte Verfahren mit der Verwendung zweier komplementärer Spektroskopiemethoden die einzige Zugriffsmöglichkeit. Der Vorteil der spektralen Trennung von Dunkel- und Hellmode für Anwendungen liegt in der Möglichkeit, bereits durch die Wahl der geeigneten Wellenlänge die Dunkelmode gezielt anregen zu können.

Im Folgenden soll die Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden diskutiert werden. Durch die unterschiedliche Art der Messgeometrie und der Anregung ist es prinzipiell möglich, dass in beiden Untersuchungsmethoden verschiedene Moden angeregt werden, so dass das Vergleichen der Ergebnisse zu Fehlschlüssen führen könnte. Die Unterschiede sind sowohl in der Intensität als auch der Bandbreite sowie dem Einfallswinkel der Anregung zu finden. Dies beeinflusst die Anregung der an der Hybridisierung der Spaltresonanz beteiligten Plasmonen.

Der Einfallswinkel in den PEEM-Messungen ist bei nachfolgender leichter Fokussierung über eine Brennweite von 80 mm auf 65° Grad zur Oberflächennormalen fixiert, wodurch die Beleuchtung der Probe nur unter einem sehr eingeschränkten

⁸Full Width at Half Maximum

Winkelbereich von $65 \pm 0,3^\circ$ erfolgt. Im Gegensatz dazu wurde im Konfokalmikroskop eine Objektivlinse mit einer numerischen Apertur von $N.A. \approx 0,95$ an Luft verwendet, was einem Einfallswinkelbereich von 0° bis $> 70^\circ$ zur Oberflächennormalen entspricht. Durch den Einfallswinkel wird die Höhe der Spaltresonanz beeinflusst, nicht aber deren Breite, da sie lediglich auf die Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Filmoberfläche (z -Komponente) sensitiv ist. Ein kleinerer Einfallswinkel bezogen auf die Oberflächennormale der Probe besitzt eine kleinere z -Komponente des elektrischen Feldes. Daraus resultiert ein kleinerer Beitrag zum Streusignal. Da aber keine absoluten Intensitätswerte der Nah- bzw. Fernfeldspektren miteinander verglichen werden, haben unterschiedliche Einfallswinkel keinen relevanten Einfluss.

Der Anregungswellenlängenbereich entspricht im Konfokalmikroskopieaufbau dem Spektrum der Xe-Lampe, er ist folglich breitbandig. Dagegen wird im PEEM-Aufbau prinzipiell bei einer festen Wellenlänge angeregt, die durch die geringe Pulsdauer spektral um ca. 1% ($\Delta\lambda \approx 8 \text{ nm}$) verbreitert ist. Für die beiden genannten Kriterien, Einfallswinkel und Breitbandigkeit der optischen Anregung, ist also die Konfiguration im PEEM-Experiment eingeschränkt im Vergleich zum optischen Streuexperiment. Folglich treten Moden, die unter den experimentellen Bedingungen des PEEM-Experiments angeregt werden, ebenfalls unter den Anregungsbedingungen des Streuexperimentes auf⁹. Da in den Elektronenemissionsspektren – also unter eingeschränkter Anregung – im Vergleich zur optischen Streuung *zusätzliche* Moden nachgewiesen wurden, sind die unterschiedlichen Messergebnisse in den beiden komplementären Methoden *nicht* den Unterschieden in der Anregungsgeometrie zuzuschreiben. Da die in den Elektronenemissionsexperimenten detektierten Moden im Fernfeld nicht beobachtet werden, ist daraus zu schließen, dass diese Moden offenbar kein Fernfeld-Signal produzieren und es sich somit um nicht-radiative Moden (Dunkelmoden) handelt.

Ein weiterer Unterschied in den Anregungen der beiden Experimente bildet die Lichtintensität, die im PEEM-Experiment mit fs-Laserbestrahlung deutlich höher ist als im optischen Streuexperiment. Im folgenden werden mögliche Einflüsse dieser Intensitätsunterschiede diskutiert.

Zunächst ist die Möglichkeit der Zerstörung der Abstandshaltermoleküls Cysteamin unter Einfluss der fs-Laserbestrahlung zu erörtern, die prinzipiell die beobachteten Unterschiede im spektralen Verhalten der Elektronenemission und

⁹Eine Ausnahme bilden Moden, deren Anregung eine gewisse Feldstärke erfordern; diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

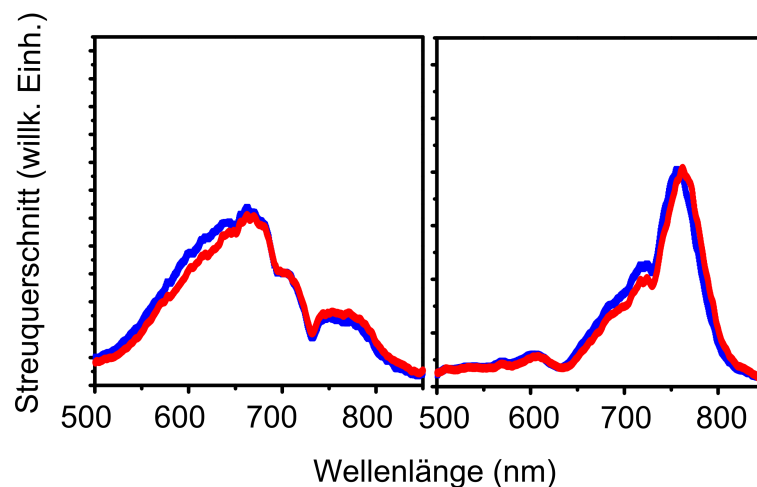


Abb. 5.15.: Einfluss der Bestrahlung durch fs-Laserlicht auf die optischen Eigenschaften von NPOPs. Die Abbildung zeigt die im Dunkelfeld-Konfokalmikroskop aufgenommenen Spektren zweier NPOPs vor (blau) und nach (rot) der Bestrahlung mit fs-Laserlicht der Wellenlänge 780 nm. Die Intensität der Bestrahlung war ca. fünf mal größer als die im PEEM-Experiment. Aus der annähernden Deckungsgleichheit der Spektren vor und nach der Bestrahlung lässt sich folgern, dass die Laserpulse keinen destruktiven Einfluss auf die Probe haben.

der optischen Streuung verursachen könnte. Dies wurde für ein ähnliches System beobachtet, das aus einem durch ein dielektrisches Material von einem metallischen Film getrennten metallischen Nanopartikel bestand [185]. Unter Lichtanregung konnte der Kollaps des Spaltes nachgewiesen werden. Das Partikel bestand hier aus einem dielektrischen Kern und einer metallischen Hülle, so dass z. B. die Wärmekapazität im Vergleich zum hier diskutierten System deutlich reduziert war. Um den Einfluss der fs-Laserstrahlung auf NPOPs im hier vorgestellten Experiment zu untersuchen, wurden zunächst optische Streuspektren von NPOPs aufgenommen. Nach der Bestrahlung der Objekte durch einen fs-Laser bei ca. fünffacher Leistungsdichte relativ zur Anregung im PEEM-Experiment wurden von den identischen Objekten erneut Streuspektren aufgenommen und mit der Erstaufnahme verglichen. Das Resultat für zwei exemplarische NPOPs ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die Spektren sind nahezu deckungsgleich, was einen destruktiven Einfluss der fs-Laserstrahlung auf das Cysteamin ausschließt. Durch die hohe Sensitivität der Spaltresonanz auf den Abstand von Film und Partikel und die dielektrischen Eigenschaften in der Spaltumgebung würde eine Veränderung des Cysteamins eine große Abweichung der

Spektren bewirken.

Um jegliche, zu unterschiedlichen experimentellen Voraussetzungen führende Einflüsse der fs-Laserbestrahlung im Experiment auszuschließen, wurden zudem zunächst die Elektronenemissionsexperimente und anschließend die optische Streuspektroskopie durchgeführt.

Neben der Zerstörung des Cysteamins muss für eine Interpretation der Elektronenemissionsresonanz als Dunkelmode ein Ladungstransferplasmon (CTP, siehe Kapitel 2.1.6) als Ursprung der emittierten Elektronen ausgeschlossen werden. Dabei tunneln Elektronen unter optischer Anregung aus dem Partikel in den Film und umgekehrt. Ein CTP ist grundsätzlich in optischen Spektren aufgrund des Zusammenbrechens der Feldstärke und der daraus resultierenden verminderten kapazitiven Kopplung der Substrukturen nachweisbar [186]. Bei den vorliegenden experimentellen Gegebenheiten durch die vergleichsweise intensitätsschwache Anregung sowie des eingeschränkten Wellenlängenbereichs bis 850 nm in der Streuspektroskopie ist die Abwesenheit einer CTP-Mode im Fernfeldspektrum aber nicht als Ausschlusskriterium haltbar, da das Einsetzen eines CTPs eine Mindestfeldstärke benötigt und seine spektrale Lage sehr weit rotverschoben ist.

Für sehr kleine Nanopartikel-Dimere (ca. 2 nm Durchmesser) wurde durch quantenmechanischen Rechnungen das Einsetzen eines CTP für Abstände im Bereich 0,5-1,0 nm vorhergesagt ([83], siehe auch Kapitel 2.1.6). Der kritische Abstand wird demnach für zunehmende Partikeldurchmesser größer. Dies wird erklärt mit einem verstärkten Einfluss des Bildpotentials und einer Vergrößerung der Zustandsdichte, was eine Zunahme der Leitfähigkeit durch den Spalt bewirkt.

Ein NPOP hat gegenüber einem Nanopartikel-Dimer lediglich *eine* konvex gekrümmte Oberfläche, so dass hier das Feld im Spalt räumlich weniger stark lokalisiert ist. Um den Beitrag eines CTP zur gemessenen Elektronenemissionsintensität auszuschließen, ist gleichwohl ein experimenteller Nachweis notwendig, da die Spaltgröße mit 0,8 nm im Bereich des kritischen Abstandes liegt.

Ein CTP ist ein nicht-ohmscher Prozess, da die Leitfähigkeit durch den Spalt abhängig ist von der Anregungsfeldstärke und somit von der Laserintensität. Die Leitfähigkeit durch den Spalt bestimmt die Dämpfung des CTPs und damit seine spektrale Breite und Resonanzfrequenz. Für ein CTP ist daher bei Veränderung der Anregungsintensität eine Auswirkung auf die spektrale Lage und Breite der Resonanz zu erwarten. In Abschnitt 5.4 wurden in Abb. 5.12 (S. 113) bereits die

intensitätsabhängigen Messungen der Elektronenemissionsspektren vorgestellt. Diese zeigen keine Veränderung bei Anregung mit unterschiedlichen Laserintensitäten. Daher kann ein direkter Beitrag von Ladungstransferplasmonen zu den gemessenen Elektronenemissionsströmen ausgeschlossen werden, wenngleich die grundsätzliche Existenz von CTP-Anregungen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht ausgeschlossen werden kann.

Die in den PEEM-Messungen detektierten Elektronen werden folglich optischen Moden zugeordnet, die aus einer *kapazitiven* Kopplung des Partikels mit dem Film herrühren und im Fernfeld nicht nachweisbar sind (Dunkelmoden).

5.5.3. Numerische Berechnungen

Im Folgenden werden einige numerische Berechnungen zu gekoppelten Plasmonen vorgestellt. Die experimentell ermittelten Unterschiede der spektralen Eigenschaften von Nah- und Fernfeld werfen die Frage auf, welche Gegebenheiten die beiden Größen beeinflussen. Dies wird im vorliegenden Abschnitt auf der Basis numerischer Berechnungen diskutiert, da die Limitierung gegenwärtig nutzbarer Methoden einen experimentellen Zugang zu dieser Fragestellung nicht ermöglicht. Dies ist darin begründet, dass experimentell z. B. die gezielte Einführung einer Störstelle – deren Auswirkung u. a. im vorliegenden Abschnitt diskutiert wird – nicht realisierbar ist.

In Abschnitt 5.2 wurden in quasistatischer Näherung berechnete optische Eigenschaften eines NPOPs mit sphärischem Partikel (SOP) vorgestellt (Abb. 5.1 auf S. 89). Analytische Lösungen setzen zumindest eine zylindrische Symmetrie voraus. Für die meisten nicht-sphärischen Partikel, wie sie in den hier diskutierten Experimenten überwiegend vorlagen, ist somit die Verwendung numerischer Verfahren erforderlich.

Wie in Kapitel 3.3 erläutert, bedingt die Simulation des optischen Verhaltens einer Struktur nach der Anregung durch eine ebene Welle in dem Programm „CST Microwave Studio“ die Verwendung offener Randbedingungen mit zusätzlichem Abstand der Berechnungsvolumengrenze zu der zu analysierenden Struktur¹⁰. Die Ausdehnung des Au-Films bei der Untersuchung eines NPOPs reicht somit nicht bis an die Grenze des Berechnungsvolumens. Daher ist das derart berechnete Fernfeldverhalten eines NPOPs vom Streuverhalten des endlichen Au-Films dominiert. Aus diesem Grund konnte für die in dieser Arbeit experimentell

¹⁰Im Programm: „Boundary Conditions: open (add space)“

untersuchten NPOPs mit der verwendeten numerischen Methode lediglich das spektrale Verhalten des *Nahfeldes* berechnet werden.

Für einen Vergleich von Nah- und Fernfeldeigenschaften wurde daher das System eines Nanokugeldimers verwendet. Es ist zu beachten, dass hierbei die Wechselwirkung zweier LSP erfolgt im Gegensatz zu einem NPOP, bei dem ein LSP mit einem SPP wechselwirkt. Nichtsdestotrotz ermöglicht das System einen Einblick in grundlegende Eigenschaften stark gekoppelter Plasmonen.

Ein strikter Vergleich der Simulationsresultaten mit den experimentellen Ergebnissen verbietet sich weiterhin, da die realen von den idealen Strukturen z. B. durch Oberflächenrauigkeit etc. stark abweichen. Die hier vorgestellten Erkenntnisse dienen vielmehr dazu, einige prinzipielle Eigenschaften der plasmonischen Wechselwirkung zu ergründen.

Zunächst soll der Einfluss der Partikelform auf die spektralen Nahfeldeigenschaften vorgestellt werden. Abbildung 5.16 zeigt das Spektrum der Feldkomponente E_z im Zentrum des Spaltes eines NPOPs mit sphärischem Partikel (schwarze Kurve) sowie eines NPOPs mit stäbchenförmigen Partikel (rote Kurve). Die Komponente E_z wurde gewählt, da sie die Wechselwirkung zwischen Partikel und Film dominiert. Der Durchmesser der Kugel beträgt 80 nm, das stäbchenförmige Partikel wurde zusammengesetzt aus einem Zylinder mit einem Durchmesser von 80 nm und einer Länge 90 nm und zwei abschließenden Hemisphären mit je 80 nm Durchmesser. In der Berechnung wurde in der Mitte des Spaltes zwischen Partikel und Film unter dem Mittelpunkt des Partikels die elektrische Feldstärke in Abhängigkeit der anregenden Wellenlänge in p-Polarisation unter dem im Experiment verwendeten Einfallswinkel von 65° ermittelt.

Das Spektrum des sphärischen NPOPs zeigt die nach Nordlander et al. ([165, 166]) erwarteten hybridisierten Moden, die sich in den beiden Resonanzen bei ca. 600 nm und 740 nm manifestieren. Im Spektrum des stabförmigen NPOPs spalten sich die Resonanzen in Mehrfachpeaks auf und sind zudem gegenüber denen des sphärischen NPOPs rotverschoben. Diese Berechnung zeigt auf, dass eine verminderte Symmetrie des NPOP-Systems zu klar veränderten Eigenschaften des Nahfeldes führt, so z. B. zu Mehrfachresonanzen in einem schmalen Wellenlängenintervall, wie dies auch im Elektronenemissionsexperiment beobachtet wurde (siehe Abb. 5.14 auf S. 118).

Weiterhin werden nun die berechneten Phasenabhängigkeiten der Feldkomponente E_z für verschiedene Anregungswellenlängen für drei unterschiedliche Systeme stark gekoppelter Plasmonen vorgestellt. Diese lassen Rückschlüsse auf die Verteilung der

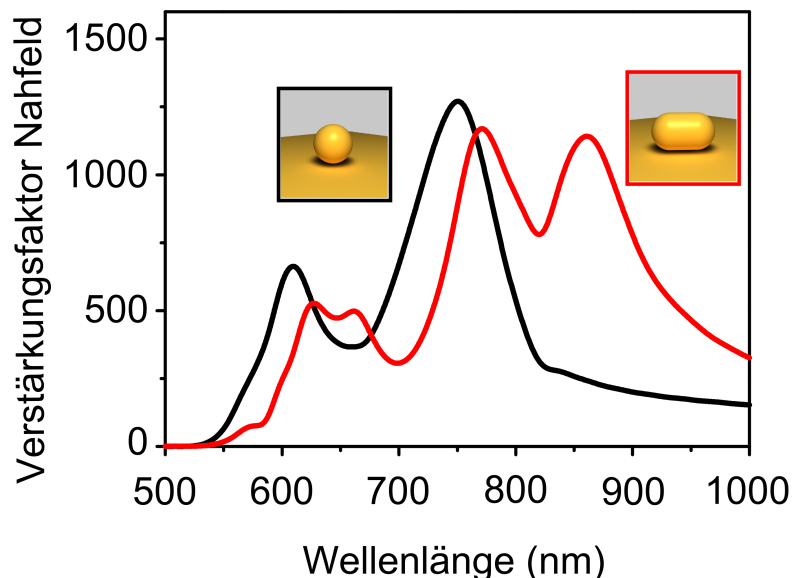


Abb. 5.16.: Vergleich des Nahfeldes eines sphärischen mit dem eines stabförmigen NPOPs (Simulation). Die Stärke des Nahfeldes wurde in der Mitte des Spaltes unter dem Mittelpunkt des Partikels berechnet. Im Nahfeld eines stabförmigen NPOPs (rot) treten sowohl in der Partikelresonanz (600-700 nm) als auch in der Spaltresonanz (750-900 nm) mehrfache Peaks auf. Im Vergleich zum sphärischen NPOP (SOP, schwarz) sind die Nahfeldresonanzen zudem zu größeren Wellenlängen hin verschoben.

Ladung zu gegebenen Zeitpunkten der Oszillation zu.

Das Vorgehen ist in Abb. 5.17 schematisch veranschaulicht. Im gezeigten Beispiel ist die z -Komponente des elektrischen Feldes sowohl im Partikel als auch im Film einheitlich und in beiden identisch (hier: rot). Das Feld im Spalt hat bezogen auf das Feld in den Goldstrukturen eine Phasenverschiebung von 180° (blau). Zu einem bestimmten Zeitpunkt der Oszillation zeigt die z -Komponente des Feldes in den metallischen Strukturen nach unten, während sie zum gleichen Zeitpunkt im Spalt nach oben zeigt. Auf die frei beweglichen Elektronen im Metall wirkt daher eine Kraft, die deren Bewegung nach oben bewirkt, was zu einem negativen Ladungsüberschuss an den oberen Rändern des Partikel bzw. des Films und entsprechend einem positiven Ladungsüberschuss an deren unteren Rändern führt. Analog zum gezeigten Beispiel wurde die Phasenverteilung der elektrischen Feldkomponenten in unterschiedlichen Systemen für verschiedene Wellenlängen berechnet und die Ladungsverteilung daraus abgeleitet. Aus dem gegebenen Beispiel ist ersichtlich, dass zur qualitativen

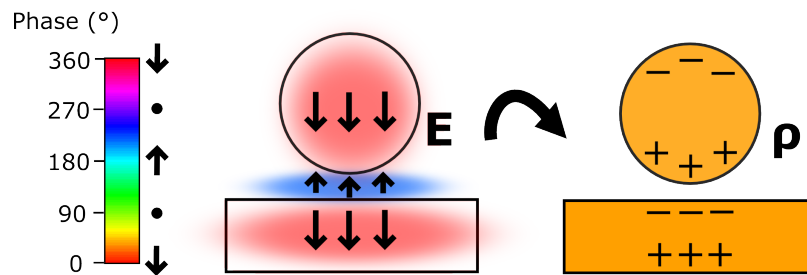


Abb. 5.17.: Abschätzung der Ladungsverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt der Oszillation aus der berechneten Phasenverteilung. Aus den berechneten Phasenverteilung einer elektrischen Feldkomponente (Mitte) lässt sich durch die Farbskalierung (links) über die Vorzeichenverhältnisse der Feldstärke die Ladungsverteilung ρ im System zu einem gegebenen Zeitpunkt im Oszillationszyklus ableiten.

Bestimmung der Ladungsverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt nicht die absoluten Werte der Phasen, sondern lediglich die relativen Phasenbeziehungen innerhalb des Systems relevant sind.

Die im Folgenden gezeigten berechneten Phasenverteilung sind in der Einfallsebene des Lichts dargestellt. Ein Kugel-Dimer stellt die einfachste Struktur dar, in der gekoppelte Plasmonen anregbar sind. Aus diesem Grund wird zunächst die Phasen- bzw. Ladungsverteilung in diesem System diskutiert (Abb. 5.18(1)), um grundlegende Effekte in Strukturen gekoppelter Plasmonen zu verdeutlichen. In diesem Fall erfolgte die Anregung senkrecht zur Verbindungsachse der beiden Kugeln mit je 80 nm Durchmesser mit der Polarisation in Richtung der Verbindungsachse (z -Richtung). Das in der linken Spalte (1) oben gezeigte Spektrum der E_z -Komponente wurde in der Mitte des Spaltes berechnet. Es zeigt die erwarteten, aus den beiden hybridisierten Moden hervorgehenden Resonanzen A1 und B1 bei den Anregungswellenlängen 650 nm bzw. 560 nm. Die zu diesen Resonanzen zugehörigen Phasen- bzw. Ladungsverteilungen sind darunterliegend skizziert. Die Resonanz A1 bei der größeren Wellenlänge 650 nm, die üblicherweise Spaltresonanz genannt wird, zeichnet sich durch eine identische und homogene Phasenverteilung in beiden Partikeln aus. Bei dieser Anregung schwingen folglich die Elektronen gleichphasig in beiden Partikeln. Zu einem Zeitpunkt der Oszillation bildet sich die skizzierte Ladungsverteilung aus. Die Ansammlung der Elektronen am unteren Rand der Kugeln führt zu einem positiven Ladungsüberschuss an den oberen Rändern. Folglich ist das Feld im Spalt aufgrund der zeitgleichen Ansammlung entgegengesetzter

Ladungen extrem verstärkt. In der zu der Resonanz bei 560 nm gehörigen Mode B1 ist die Phase der Feldkomponente E_z innerhalb der Partikel hingegen inhomogen, bzgl. der Symmetrieebenen des Dimers aber symmetrisch. In der Umgebung des Zentrums des Spaltes ist die Feldphase in beiden Partikeln jeweils um ca. 180° gegenüber der homogenen Verteilung im Rest des Partikels verschoben. Zum dargestellten Zeitpunkt der Oszillation ist die Verteilung der Ladung am Spalt folglich in beiden Partikeln vollständig entgegengesetzt, innerhalb eines Partikels aber nicht homogen, d. h. wenn sich im Scheitel eines Partikels Elektronen ansammeln, so tritt in seiner Umgebung ein positiver Ladungsüberschuss auf und umgekehrt. Diese Inhomogenität in der Ladungsansammlung am Rand der Partikel bewirkt eine im Vergleich zur Mode A1 reduzierten Verstärkung der Feldkomponente im Spaltzentrum.

In der mittleren Spalte (2) sind die Phasen- und Ladungsverteilungen für ein sphärisches NPOP (SOP, Kugeldurchmesser 80 nm, Filmdicke 50 nm) dargestellt. Der Einfallswinkel des anregenden Lichts ist mit 65° bezogen auf die Filmoberflächennormale den experimentellen Bedingungen im PEEM-Experiment angepasst. Der spektrale Verlauf der E_z -Komponente im Spalt eines sphärischen NPOPs zeigt bei einer Wellenlänge von 610 nm die partikelartige und bei 750 nm die Spaltresonanz. Analog zum in (1) diskutierten Dimer sind bei der Spaltresonanz A2 die Oszillationen des elektrischen Feldes im Partikel und im Film unter dem Partikel und somit auch die Schwingung der dort befindlichen freien Elektronen vollständig in Phase. Zu dem Zeitpunkt, in dem sich alle Elektronen an der unteren Seite des Partikels ansammeln, befindet sich an der Oberseite des Films folglich ein positiver Ladungsüberschuss. Damit ist die Stärke des durch die Ladungsansammlung aufgebauten elektrischen Feldes maximal, was auch aus dem Nahfeldspektrum hervorgeht. Bei der kurzwelligeren Resonanz B2 (610 nm) erfolgt die Ladungsansammlung im Bereich des Spaltes ebenfalls analog zum Dimer inhomogen: während im Scheitel des Partikels ein positiver Ladungsüberschuss vorliegt, sammeln sich seitlich davon Elektronen an. Das elektrische Feld im Partikel ist in Bezug auf alle gegenüberliegenden Positionen im Film in Phase, was das resonante Verhalten der Nahfeldstärke im Spalt bedingt. Durch die inhomogene Ansammlung der Ladung in Spaltnähe innerhalb der Substrukturen ist allerdings die Feldstärke im Vergleich zur Spaltresonanz etwas geringer.

Im Falle des stabförmigen NPOPs (Zylinderlänge und -durchmesser 80 nm, Hemisphärenradius 40 nm) in der rechten Spalte (3) zeigt sich zusätzlich die Aufspaltung der beiden Resonanzen im Vergleich zum sphärischen NPOP (2).

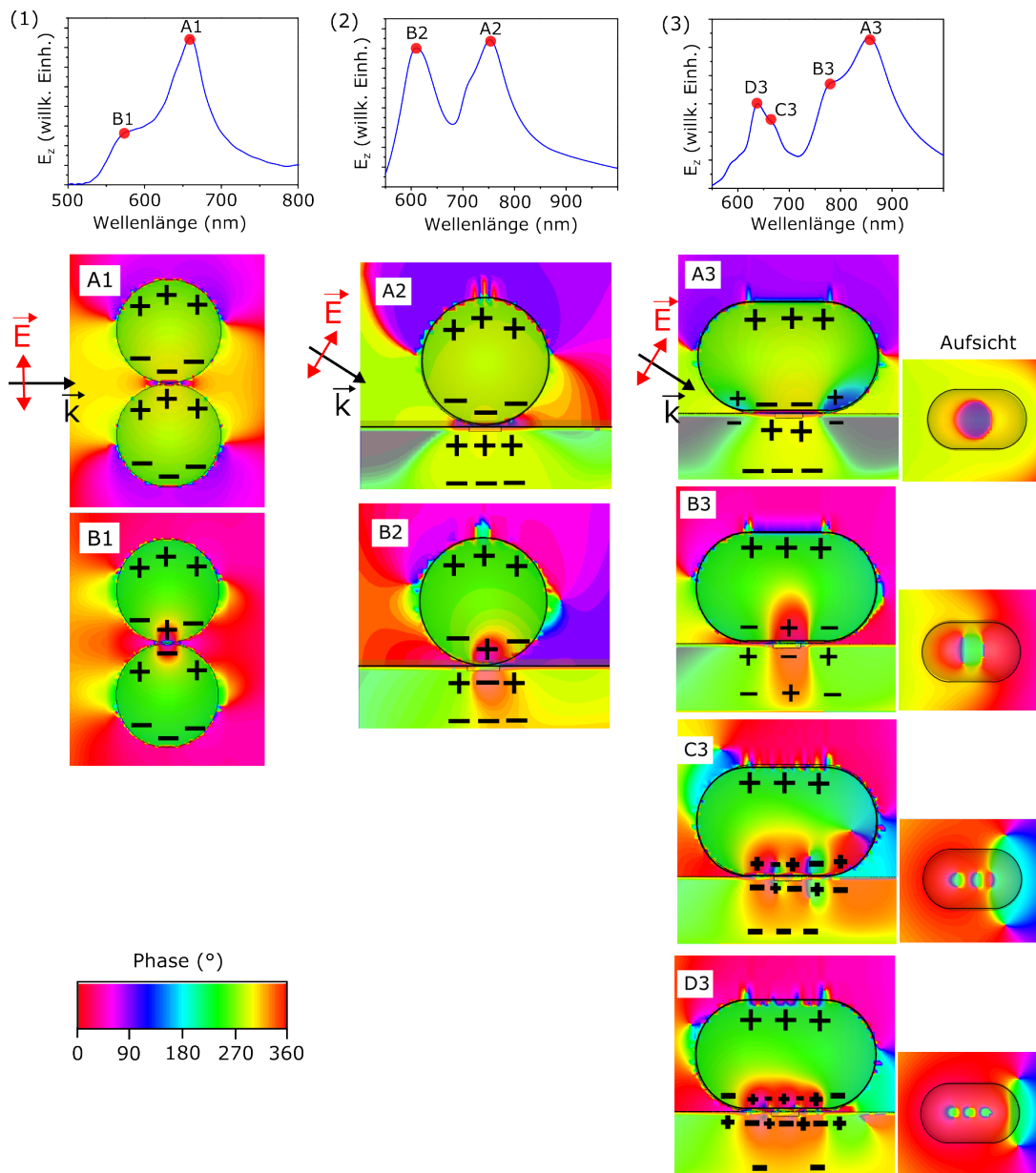


Abb. 5.18.: Feldphasen- und Ladungsverteilung von drei Systemen gekoppelter Plasmonen für (1) Kugeldimer (80 nm), (2) sphärisches NPOP (80 nm) und (3) stabförmiges NPOP (80 × 160 nm). In den Graphen oben ist das spektrale Verhalten der E_z -Komponente im Zentrum des Spaltes dargestellt. Die Phasen- und daraus abgeleitet die Ladungsverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt der Oszillation in der Einfallsebene des Lichts zu den in den Spektrum markierten Wellenlängen sind darunterliegend abgebildet. Die Farbskala (links unten) gilt für alle gezeigten Darstellungen. Zur besseren Sichtbarkeit der Phasenverteilungen in Spalte (3) sind rechts daneben die jeweiligen Phasen in der Mitte des Spaltes in Aufsicht gezeigt.

Sie ist im vorliegenden Fall etwas kleiner als die in Abb. 5.16 aufgrund der kürzeren Länge (160 nm) des Nanopartikels. Aus der Phasenverteilung bei der Resonanz mit der größten Anregungswellenlänge (A3) lässt sich erkennen, dass die Feldverteilung im Partikel inhomogener ist als die vergleichbare Resonanz A2 im System mit sphärischem Partikel. Insbesondere tritt an den Rändern des Spaltes eine Phasenverschiebung von 180° bezogen auf die Mitte des Spaltes auf. Zur Verdeutlichung dieser Konstellationen ist in Spalte (3) sowohl der Querschnitt als auch die Aufsicht der Phasenverteilung (in der Ebene mittig im Spalt) dargestellt. Diese Inhomogenität der Phasenverteilung bewirkt eine Ortsabhängigkeit des spektralen Verhaltens der Nahfeldverstärkung, die in Abb. 5.19 diskutiert wird. Die Verteilung der Phase bei Resonanz B3 bildet sich analog zu Resonanz B1 bzw. B2 aus. Die weiteren Resonanzen bei noch kürzeren Anregungswellenlängen C3 und D3 zeichnen sich durch eine größer werdende Komplexität der Phasenverteilung entlang des Spaltes aus. Die Anzahl der Knotenpunkte (Übergang zwischen Plus und Minus in der Ladungsverteilung) entlang des Spaltes erhöht sich mit abnehmender Wellenlänge. Das System reduziert die elektrostatische Energie durch Ausbildung von ungleichnamig geladenen Bereichen (in Analogie zu Ferroelektrika). Eine größere Knotenanzahl erfordert eine höhere Rückstellkraft wegen des kleineren Abstands der entgegengesetzten benachbarten Ladungen. Die Knotenanzahl nimmt folglich mit abnehmender Anregungswellenlänge zu.

Die in Abb. 5.18 (A3) gezeigte Variation der Phase der elektrischen Feldkomponente E_z eines stabförmigen NPOPs entlang des Spaltes führt wie oben erwähnt zu einer spektralen Abhängigkeit des Nahfeldes, die *positionsabhängig* im Spalt ist. Abbildung 5.19 zeigt den spektralen Verlauf der elektrischen Feldkomponente senkrecht zur Au-Filmoberfläche (E_z) in Abhängigkeit der Wellenlänge an zwei verschiedenen Positionen des Spaltes, dem Zentrum und einem dezentralen Punkt, der sich an der Stelle des in Abb. 5.18 (A3) Phasensprungs der Komponente E_z im Spalt befindet.

Im Zentrum des Spaltes (schwarze Kurve) erfolgt die größte Verstärkung der E_z -Komponente bei einer Anregungswellenlänge von ca. 850 nm. Zu größeren Wellenlängen nimmt die Verstärkung stetig ab. Im Gegensatz dazu liegt an der dargestellten nicht-zentralen Position bei 850 nm ein Minimum im Feldverstärkungsspektrum vor. Bei der in Abb. 5.18 (A3) gezeigten Mode befindet sich hier ein Knoten. Zu größeren Wellenlängen wächst hier die Verstärkung bis zu einem Maximum bei ca. 980 nm wieder an, da sich der Knoten verschiebt. Da in

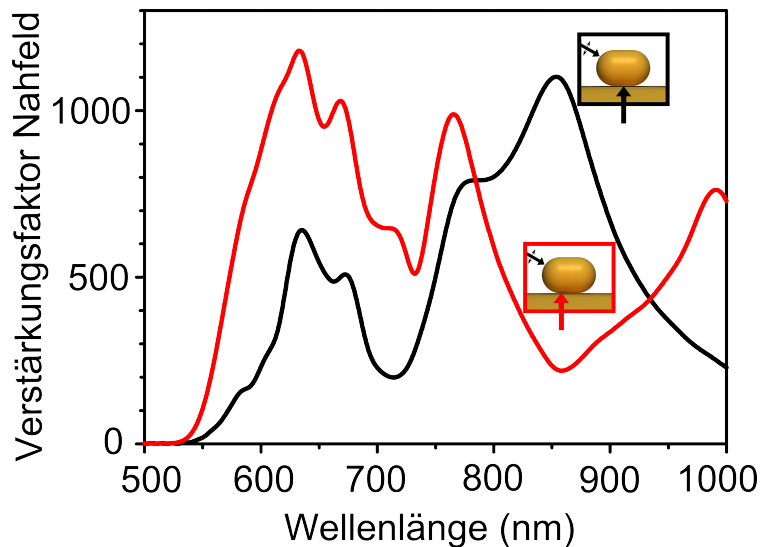


Abb. 5.19.: Ortsabhängigkeit der Nahfeldverstärkung im Spalt eines NPOPs (Simulation). Abgebildet ist der Verstärkungsfaktor der elektrischen Feldkomponente E_z in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge an den in den Einfügungen durch die Pfeile markierten Positionen. Im Zentrum des Spaltes (schwarz) liegt die größte Verstärkung bei einer Anregungswellenlänge von ca. 850 nm vor. Zu größeren Wellenlängen nimmt die Verstärkung stetig ab. An der nicht-zentralen Position liegt dagegen bei 850 nm ein Minimum im spektralen Verlauf der Feldverstärkung vor. Zu größeren Wellenlängen nimmt die Verstärkung bis hin zu einem Maximum bei ca. 980 nm zu. Diese Ortsabhängigkeit der Nahfeldverstärkung im Spalt ist eine Erklärungsmöglichkeit für das Auftauchen von Resonanzen in der Elektronenemission bei größeren Wellenlängen bezogen auf die Resonanzen in der optischen Streuung in Abb. 5.14.

den in Abb. 5.14 dargestellten gemessenen Elektronenemissionsspektren der exakte Emissionsort der Elektronen im Spalt nicht ermittelt werden kann, ist es möglich, dass diese fundamentale Ortsabhängigkeit der Nahfeldverstärkung eine Ursache sowohl für die Mehrfachresonanzen in den PEEM-Spektren (aufgrund unterschiedlicher Ursprungsorte der Elektronenemission) als auch für deren Rotverschiebung (durch die Emission von nicht-zentralen Positionen im Spalt) in Bezug auf die gemessenen Streuspektren ist. Es ist zu beachten, dass die gezeigte Ortsabhängigkeit der Feldverstärkung *nicht* kontinuierlich mit zunehmender Dezentralisierung der Position im Spalt erfolgt. Sie wird verursacht durch die in Abb. 5.18 gezeigte Ortsabhängigkeit der Phasenverteilung. Da der Übergang der Phasenverteilung sehr scharf verläuft, ist die spektrale Abhängigkeit der Feldverstärkung an Positionen mit geringerer

Dezentralisierung identisch mit der aus der Mitte des Spaltes.

Nachfolgend soll die Auswirkung der Einfallrichtung des anregenden Lichts bezüglich der Symmetrieachse eines stabförmigen NPOPs auf die Nahfeldverstärkung an einem festgelegten Punkt untersucht werden. In Abb. 5.20 ist die Verstärkung der E_z -Komponente im Zentrum des Spaltes für verschiedene Einfallrichtungen im Wellenlängenbereich 720-880 nm dargestellt¹¹. Das NPOP wurde vergleichbar zum Experiment mit einem Einfallswinkel von 65° bezogen auf die Oberflächennormale des Films unter p-Polarisation angeregt. Die Einfallrichtung wird als Winkel zwischen der Projektion des \mathbf{k} -Vektors auf den Film und der langen Achse des stabförmigen Partikels definiert. Es zeigt sich, dass die Einfallrichtung den spektralen Verlauf der Nahfeldverstärkung stark beeinflusst. So liegt bei einer Einfallrichtung von 90° (in der Abbildung oben) bei 850 nm ein Minimum vor, während bei den anderen gezeigten Einfallrichtungen die Verstärkung in diesem Wellenlängenbereich ein Maximum aufweist. Ebenso verschiebt sich das Maximum bei ca. 760 nm im Falle der Einfallrichtung 0° für größere Einfallrichtungswinkel zu kleineren Wellenlängen. Die Einfallrichtung der anregenden elektromagnetischen Welle hat bei NPOPs mit deformierten Nanopartikeln folglich eine große Auswirkung auf die Nahfeldverteilung im Spalt.

Abschließend wird diskutiert, wie sich eine leichte strukturelle Manipulation der plasmontragenden Objekte auf die optische Streueigenschaft bzw. die Verstärkung des Nahfelds auswirkt. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 5.21 die spektralen Abhängigkeiten dieser beiden Größen für zwei Nanokugel-Dimere¹² numerisch berechnet. Als Nahfeldgröße dient die E_z -Komponente im Zentrum des Spalts. Zum Einen wurde ein Dimer aus zwei perfekten Kugeln mit einem jeweiligen Durchmesser von 50 nm und einem Abstand von 0,5 nm modelliert, zum Anderen ein Dimer derselben Konfiguration, bei dem allerdings eine der beiden Kugeln mit einer lokalen Veränderung im Spalt versehen wurde. Diese Störstelle wurde durch das Hinzufügen einer Au-Kugel mit dem Durchmesser 0,5 nm in die untere Kugel des Dimers umgesetzt (siehe Einfügung in der Abbildung). Die Störstelle ragt nur 0,1 nm in den Spalt hinein. Im Rahmen der hier angewendeten klassischen, lokalen Elektrodynamik kann dies z. B. als fehlplatziertes Au-Atom interpretiert werden.

¹¹Da dieser Wellenlängenbereich annähernd für die experimentellen Nahfelduntersuchungen relevant ist.

¹²Dieses System wurde hier gewählt, da im Gegensatz zu einem NPOP auch die *optischen Streueigenschaften* mit der verwendeten Methode numerisch berechnet werden können.

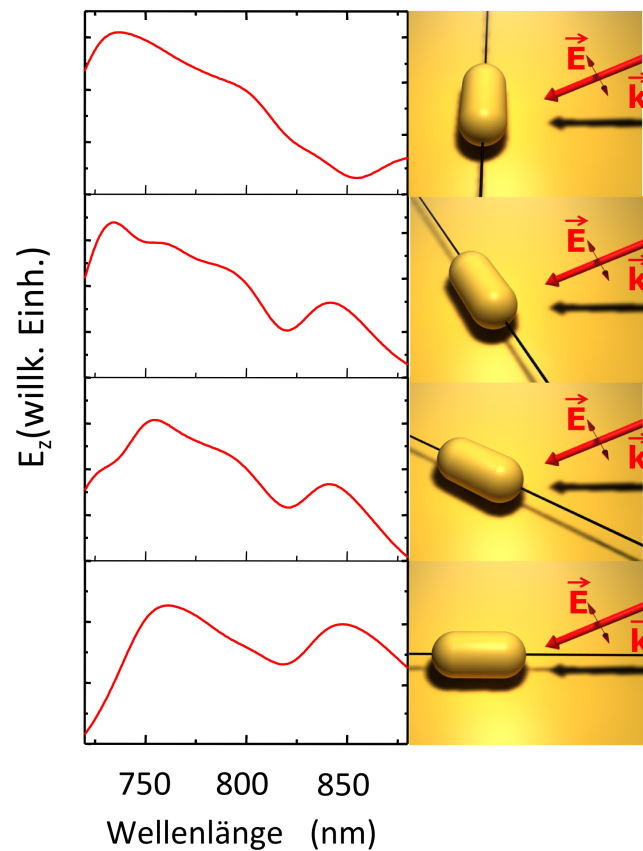


Abb. 5.20.: Abhängigkeit der Nahfeldstärke im Spalt eines stabförmigen NPOPs von der Einfallsrichtung des Lichts (Simulation). In Abhängigkeit der Einfallsrichtung des Lichts bezogen auf die Symmetrieachse eines stabförmigen NPOPs (schwarze Linie in den Skizzen auf der rechten Seite) wurde im Zentrum des Spaltes die z -Komponente des elektrischen Feldes E_z im Wellenlängenbereich 720-880 nm berechnet. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des spektralen Verlaufs von der Einfallsrichtung.

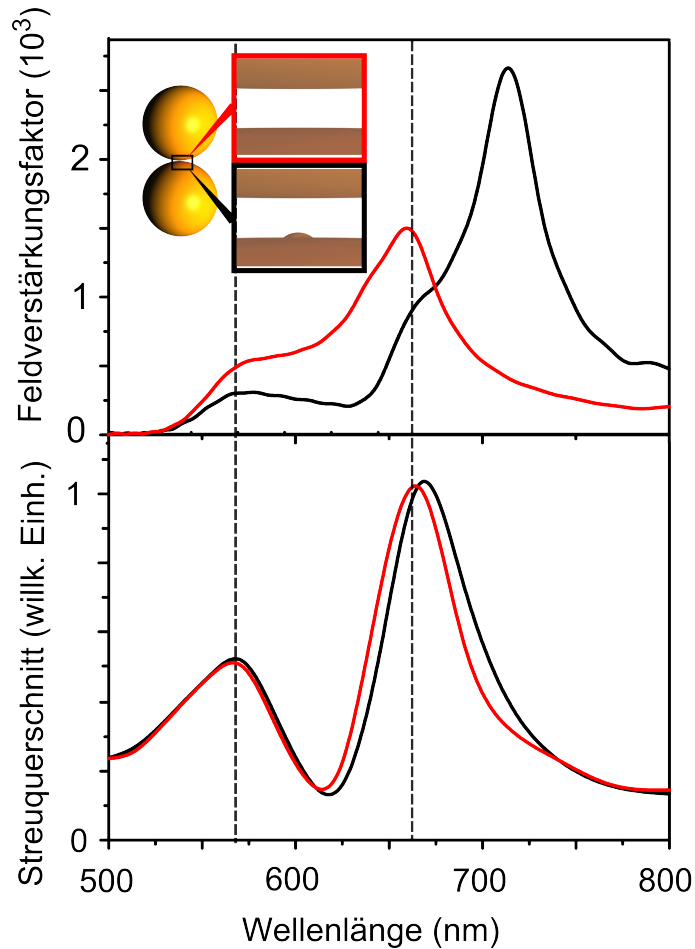


Abb. 5.21.: Einfluss einer Störstelle in einem Au Kugeldimer auf Nahfeldverstärkung und Streuquerschnitt (Simulation). Berechnet wurde der Verstärkungsfaktor des elektrischen Feldes in der Spaltmitte (Nahfeld, oben) bzw. der optische Streuquerschnitt (unten) für ein aus zwei perfekten Kugeln bestehendes Dimer (rote Kurven) bzw. ein Dimer mit einer Störstelle im Spalt (schwarze Kurve). Die Dimere bestehen aus Kugeln des Durchmessers 50 nm mit einer Spaltgröße von 0,5 nm. Die Störstelle beeinflusst das Verhalten des elektrischen Feldes im Spalt sehr stark, während die Wirkung auf die optische Streuung ins Fernfeld gering ist. Die gestrichelten Linien dienen dem Vergleich der Änderung der Spektren durch die Störstelle.

Das Spektrum des perfekten Dimers (rot) zeigt die erwarteten, aus den hybridisierten Moden hervorgehenden Resonanzen. Sie liegen sowohl für das Nahfeld als auch für die optische Streuung ins Fernfeld bei Anregungswellenlängen von ca. 565 nm und 660 nm. Das Nahfeld-Spektrum des Dimers mit Störstelle unterscheidet sich hingegen stark von dessen Fernfeld-Spektrum. Im Nahfeld findet hier die größte Verstärkung bei einer Anregungswellenlänge von ca. 715 nm statt, die beiden anderen Resonanzen sind gegenüber denen des perfekten Dimers abgeschwächt. Im Fernfeld findet dagegen lediglich eine schwache Rotverschiebung um ca. 5 nm sowie eine leichte Verbreiterung der ursprünglichen 660 nm-Resonanz statt.

Die starke Beeinflussung des Nahfeldes rührt von der verringerten effektiven Spaltgröße in der Umgebung der Störstelle her. Die Ladungsansammlung im Verlauf der Oszillation der quasifreien Elektronen erfolgt auch in der Störstelle, so dass Elektronen sich dem Auswertepunkt stärker annähern als im Falle des perfekten Dimers. Die optische Streuung ins Fernfeld wird hingegen nicht ausschließlich durch die Elektronenbewegung in der Umgebung des Spaltzentrums beeinflusst. Vielmehr spielt hier die oszillatorische Bewegung der Gesamtheit der quasifreien Elektronen die entscheidende Rolle. Eine lokale, minimale Störung des Systems hat folglich auf die optische Streuung eine weniger ausgeprägte Auswirkung als auf das Feld in unmittelbarer Umgebung der Störstelle.

Das Fernfeld spiegelt also eher die „globale“ Antwort der Struktur auf das äußere Feld wider, während im Nahfeld lokalen Gegebenheiten und nanoskalige Defekten eine entscheidende Bedeutung zukommt. Dies kann erklärt werden durch die elektromagnetischen Wellenlängen, die in Fern- bzw. Nahfeld relevant sind. Durch die starke Lokalisierung der nicht-propagierenden Felder werden dem elektromagnetischen Nahfeld wie in Kapitel 2.1.3 diskutiert hohe Impulskomponenten zugeordnet, die der starken räumlichen Lokalisierung auf einer sub-nm Skala im Spalt entsprechen. Diese sind sensitiv auf kleine räumliche Änderungen der Struktur. Die großen Wellenlängen der propagierenden Strahlung, die im Fernfeld nachweisbar ist, sind viel größer als die räumliche Ausdehnung des plasmonischen Resonators und bleiben daher durch eine kleine lokale Änderung im sub-nm Bereich (z. B. Oberflächendefekte des Resonators) im Wesentlichen unbeeinflusst.

In der Realität ist eine kleinere Auswirkung einer Störstelle auf das Nahfeld als die in Abb. 5.21 gezeigte zu erwarten, da dieser Fall durch die Beschreibung mittels klassischer, lokaler Elektrodynamik nicht hinreichend genau erfasst wird. Die Rechnung zeigt dennoch auf, dass kleine Veränderungen des Systems das lokale

Feld in unmittelbarer Umgebung der Störstelle stärker beeinflussen als die optische Streucharakteristik. Aus dem Resultat von Abb. 5.21 kann gefolgert werden, dass bspw. Oberflächenrauigkeit im Experiment einen deutlich höheren Einfluss auf das Verhalten des Nahfeldes und damit auf die Elektronenemission hat, als auf die optische Streuung.

5.6. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden erstmalig Experimente vorgestellt, in denen an wohldefinierten stark gekoppelten Plasmonen durch optische Anregung Elektronenemission induziert und orts aufgelöst detektiert wurde. Als Modellsystem stark gekoppelter Plasmonen dienten Au Nanopartikel, die durch eine Monolage des organischen Moleküls Cysteamin in sub-Nanometerabstand von einem Au Film getrennt waren (NPOPs).

Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Elektronen im Zwischenraum der metallischen Strukturen emittiert wurden, in dem das Nahfeld der Struktur maximal verstärkt ist. Es konnte gezeigt werden, dass die ponderomotorische Beschleunigung verursacht, dass die Elektronen den Spalt verlassen und daher nachgewiesen werden können. Der gemessene Elektronenstrom wird daher als Maß für die Nahfeldverstärkung im Spalt eines NPOPs interpretiert. Weiterhin wurde demonstriert, dass die Ergebnisse nicht unter der Annahme eines Multiphoton-Photoemissionsprozesses erklärbar sind. Dies legte die Vermutung nahe, dass die Elektronen durch Feldemission emittiert werden. Die diesbezügliche Fowler-Nordheim Theorie für statische Feldemission wurde daher für den Fall harmonisch oszillierender Fälle erweitert. Dieser Ansatz ermöglicht eine Beschreibung der experimentell gefundenen Ergebnisse mit hervorragender Genauigkeit.

Die spektrale Charakteristik der Elektronenemission wurde an identischen Objekten mit dem spektralen Verhalten der optischen Streuung verglichen. Auf diese Weise konnte erstmalig die Wellenlängenabhängigkeit von Nah- und Fernfeld an stark gekoppelten Plasmonen experimentell untersucht werden. In einem Wellenlängenbereich, in dem das Fernfeld klar nicht-resonantes Verhalten aufweist, fanden sich starke, spektral schmale Resonanzen im Nahfeld. Diese Moden sind folglich nicht-radiativ, also reine Nahfeldmoden (sog. „Dunkelmoden“). Die Ergebnisse zeigen, dass ein umfassendes Verständnis der Wirkung und Wechselwirkung von Plasmonen eine experimentelle Untersuchung mit

komplementären Messmethoden bzgl. Nah- und Fernfeld erfordert. Die gefundene spektrale Trennung radiativer und nicht-radiativer Moden stellt eine große Bedeutung für Nahfeld-nutzende Applikationen dar, da dieserart Nahfeldverstärkungen angeregt werden können, die aufgrund des unterdrückten radiativen Zerfallkanals eine größere Lebensdauer besitzen und daher besonders effektiv genutzt werden können.

Mit Hilfe numerischer, auf klassischer, lokaler Elektrodynamik basierender Berechnungen wurden im zweiten Teil dieses Kapitels die Auswirkungen bestimmter Parameter auf die Nahfeldcharakteristik eines NPOPs untersucht, um Ursachen der im Experiment gefundenen spektralen Unterschiede im Verhalten von Nah- und Fernfeld zu analysieren. Eine Deformation des Partikels von sphärischer zu stabförmiger Gestalt verursacht demnach die Aufspaltung der hybridisierten Moden. Die Berechnung der Phasenverteilung der für die Wechselwirkung entscheidenden elektrischen Feldkomponente E_z in dem Systemen gekoppelter Plasmonen liefert einen Anhaltspunkt für den Verlauf der Elektronenoszillation in den verschiedenen Moden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Reduzierung der Symmetrie des Systems eine verminderte Symmetrie in den Oszillationsmoden der Elektronen verursacht. Dies konnte an den Unterschieden in der Phasenverteilung bei der Anregung eines sphärischen und eines stabförmigen NPOPs demonstriert werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass unterschiedliche Phasen in der Elektronenoszillation eine starke Ortsabhängigkeit im spektralen Verhalten des Nahfeldes bewirken. Dies kann als eine wesentliche, wenn nicht gar die zentrale Ursache für die im Experiment gemessenen Unterschiede im spektralen Verhalten von optischer Streuung und Elektronenemission angesehen werden. Im Rahmen der angewendeten Theorie verursacht eine strukturelle Störstelle im System zudem eine deutlich größere Änderung der Nahfeldcharakteristik in unmittelbarer Umgebung der Störstelle als die der optischen Streuung. Neben der grundlegenden Bedeutung bietet diese Erkenntnis einen weiteren Erklärungsansatz für die Unterschiedlichkeit der experimentellen Ergebnisse, da kleine Inhomogenitäten an der Kontaktfläche eines Nanopartikels mit der Spacerschicht das spektrale Verhalten der Nahfeldresonanzen markant verändern.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung optischer Moden in nanostrukturierter Materie, insbesondere die resonante Anregung in Form von Plasmonen, stellt ein sich zunehmend stärker entwickelndes Gebiet der Physik mit einem großen Potential für Anwendungen dar. Fortschritte in der Nanostrukturierung sowie in den experimentellen Untersuchungsmethoden ermöglichten im Lauf des letzten Jahrzehnts die gezielte Herstellung und Untersuchung wohldefinierte Nanostrukturen. Das verstärkte Nahfeld plasmonischer Anregungen ist zum Einen für ein tiefgehendes Verständnis der Wirkung und Wechselwirkung von Plasmonen und zum Anderen für eine Vielzahl von Applikationen relevant. Die Schwierigkeit in der experimentellen Zugänglichkeit zum Nahfeld führte aber zu einer Konzentration auf die Fernfeldeigenschaften plasmonischer Systeme.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gezielt Plasmonen bzw. nicht-resonante optische Moden in wohldefinierten edelmetallischen Mikro- und Nanostrukturen angeregt und in Einzelobjektanalyse orts aufgelöst deren Nahfeldeigenschaften mit Hilfe von Elektronenemissionsmikroskopie bzw. -mikrospektroskopie untersucht.

Die Experimente wurden unter Verwendung eines kommerziellen Photoemissionselektronenmikroskops (PEEM) vollzogen, das bei Bedarf durch einen Hochpassfilter ergänzt wurde, um orts aufgelöste Elektronenspektroskopie zu ermöglichen. Die Anregung der optischen Moden erfolgte mittels der ersten (Zentralwellenlänge 800 nm) bzw. zweiten (400 nm) Harmonischen eines Ti:Saphir Femtosekundenlasers.

In den in Kapitel 4 vorgestellten Untersuchungen wurde die laterale Verteilung der Elektronenemission von Ag Scheiben mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ und einer Höhe von 50 nm in Abhängigkeit vom Polarisationszustand des anregenden Lichts (Wellenlänge 400 nm) gemessen. Die Resultate wurden mit numerischen Berechnungen der Verteilung der für die Elektronenemission verantwortlichen Feldkomponente E_z senkrecht zur Scheibenoberfläche verglichen. Es zeigte sich, dass bei s-polarisierter Bestrahlung, also verschwindender z -Komponente des einfallenden Lichts, an den Rändern der Scheibe entlang der Polarisationsachse

verstärkt Elektronen emittiert werden. Dies kann der Ausbildung eines Nahfelds am Scheibenrand mit endlicher E_z -Komponente zugeschrieben werden. Dieses bildet sich aufgrund der Ansammlung von Ladungen am Scheibenrand zu bestimmten Zeitpunkten der durch das Licht angeregten Elektronenoszillation aus. Damit konnte gezeigt werden, dass sich Nahfelder in metallischen Strukturen an unterschiedlichen Stellen verschiedenartig ausbilden können: während in der Mitte der Scheibe die z -Komponente des Nahfeldes stets proportional zu der z -Komponente der Anregung ist, ist diese Proportionalität am Rand der Scheibe durch die aus der Begrenzung des Metalls folgende Ladungsansammlung nicht gegeben. Aufgrund der dreidimensionalen Struktur des Nahfeldes ist sein Verhalten komplex und hängt stark von der Geometrie der metallischen Struktur ab.

In Kapitel 5 wurden Untersuchungen zu gekoppelten Plasmonen vorgestellt. Als Modellsystem stark gekoppelter Plasmonen diente das System Nanopartikel-auf-Fläche (nanoparticle-on-plane, NPOP). Es wurde realisiert durch Au Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 90 nm, die durch eine Monolage des organischen Moleküls Cysteamin mit einem Abstand von ca. 0,8 nm von einem Au Film getrennt waren. Die Wechselwirkung der Partikel mit dem Film unter optischer Anregung bewirkt das Auftreten sogenannter Spaltresonanzen. Diese sind gegenüber der Resonanzwellenlänge von Partikelplasmonen in Au (ca. 520 nm) in Abhängigkeit des Verhältnisses von Partikelgröße und dessen Abstand zum Film rotverschoben. Daher erfolgte die Anregung im PEEM-Experiment unter Verwendung der Fundamentalen des Lasers (750 - 850 nm).

Zunächst wurde der zugrunde liegende Emissionsmechanismus der Elektronen untersucht. Neben der Messung der Elektronenströme wurde auch die Verteilung der kinetischen Energien der Elektronen für individuelle NPOPs bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse indizieren, dass die Elektronen im Spalt zwischen den metallischen Strukturen emittiert wurden, in dem das elektromagnetische Feld maximal verstärkt ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Emission der Elektronen durch *kapazitive* Kopplung der Partikel- bzw. Filmplasmonen induziert wird. Die Elektronen werden demnach durch das ponderomotorische Potential aus dem Spalt herausbeschleunigt und können daher nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass die Ergebnisse im Modell eines Multiphoton-Photoemissionsprozesses nicht konsistent erklärt werden können. Die Annahme eines optischen Feldemissionsprozesses lieferte hingegen eine widerspruchsfreie Interpretation. Für die Charakterisierung der beobachteten Feldemission wurde im Rahmen dieser

Arbeit eine Modifizierung der Fowler-Nordheim Gleichung für die Feldemission durch statische Felder vollzogen, in der die harmonische Oszillation der elektrischen Felder berücksichtigt wird. Mit Hilfe dieser modifizierten Gleichung konnten die Tendenzen der Feldstärkeabhängigkeit des Emissionsstroms ausgezeichnet beschrieben werden. Damit wurde gezeigt, dass durch die extreme Feldverstärkung in einem System stark gekoppelter Plasmonen mit der optischen Feldemission ein Starkfeldprozess sogar unter relativ schwacher Fokussierung bzw. Anregungsintensität ($< 1 \text{ GW/cm}^2$) erreicht werden kann.

Da der Elektronenemissionsstrom ein Maß für die Stärke des Nahfeldes ist, wurde er des Weiteren in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge (750-850 nm) gemessen. Damit wurde erstmalig das spektrale Verhalten stark gekoppelter Plasmonen nach optischer Anregung untersucht. Zusätzlich wurden diese Ergebnisse mit den optischen Streuspektren in einem Anregungsbereich von 450-850 nm für identische NPOPs verglichen. Die Streumessungen wurden an einem Dunkelfeldkonfokalmikroskop am Max-Planck Institut für Polymerforschung durchgeführt. Damit wurde erstmals in Einzelobjektspektroskopie experimentell Nahfeld- mit Fernfeldeigenschaften stark gekoppelter Plasmonen verglichen. Diese besitzt gegenüber Ensemblemessungen den essentiellen Vorteil, dass nicht über die bei Nanostrukturierung unvermeidlichen individuellen strukturellen Unterschiede der einzelnen Objekte gemittelt wird.

Die Ergebnisse zeigen resonante Verstärkungen des Nahfeldes in einem Wellenlängenbereich, in dem die optische Streuung klar nicht-resonant ist. Die Nahfeldresonanzen sind spektral deutlich schmaler und somit langlebiger als die Fernfeldresonanzen. Diese erstmals beobachtete spektrale Trennung von nicht-radiativen- und radiativen Moden hat eine große Relevanz für das Nahfeld nutzende Applikationen, da durch den unterdrückten radiativen Zerfallskanal der Schwingungszustand von nicht-radiativ zerfallenden Moden eine große Lebensdauer besitzt und so die Verstärkungswirkung überdurchschnittlich lange anhält. Somit kann in solchen Systemen der radiative Zerfall und damit der „Verlust“ der Plasmonenergie allein durch eine geeignete Wahl der Wellenlänge vermieden werden.

Die einzelnen untersuchten NPOPs unterschieden sich strukturell stark voneinander. Die Auswirkungen dieser Unterschiede auf die spektralen Streueigenschaften waren gering, die Spektren von stark deformierten ähneln denen von sphärischen Partikeln. Die Nahfeldspektren wiesen dagegen große Unterschiede auf. Dies deutet darauf hin, dass das ins Fernfeld gestreute Licht aus einer „globaleren“ Wechselwirkung herrührt, die im Wesentlichen durch die

Partikelgröße und den Abstand zum Film definiert ist, während das Nahfeld von der genauen Struktur der Umgebung, ggfs. sogar der Position einzelner Atome abhängt. Dies wird unterstützt von der Tatsache, dass nach [63] im Nahfeld durch die starke Lokalisierung große Impulskomponenten des elektromagnetischen Feldes existieren, die nicht ins Fernfeld emittiert werden. Diese großen Impulse entsprechen sehr kleinen räumlichen Abständen, so dass im Nahfeld auch interatomare Distanzen eine Rolle spielen können. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies durch die numerische Berechnung von Nahfeld- und Streuspektren eines Nanopartikeldimers mit dem Programm „CST Microwave Studio“ unterstützt werden. Die Modellierung einer Störstelle zeigte eine deutlich größere Auswirkung auf das elektrische Feld in unmittelbarer Umgebung der Störstelle als auf den berechneten Streuquerschnitt.

Zukünftige Untersuchungen

Die in der vorliegenden Arbeit eingeführte Methode des direkten Vergleichs von Nah- und Fernfeldcharakteristika von stark gekoppelten plasmonischen Strukturen in Form von Einzelpartikelanalyse der Elektronenemissions- und Lichtstreuungseigenschaften bietet das Potential, ein tieferes Verständnis plasmonischer Wechselwirkungen zu entwickeln. Die aufgezeigten grundsätzlichen Unterschiede in Nah- und Fernfeld erfordern derartige komplementäre Untersuchungsmethoden ferner, um auf der Verstärkung des Nahfelds basierende Applikationen optimieren zu können.

Um weitere Fortschritte im Verständnis der Wirkung und Wechselwirkung von Plasmonen zu entwickeln, ist es in zukünftigen Untersuchungen erforderlich, die Probenstruktur zu verbessern. Das ideale System der hier diskutierten NPOPs stellt ein sphärische Partikel über einem einkristallinen Au-Film dar (SOP). Die Kugelform des Partikels kann bspw. durch dessen Bestrahlung mit Licht eines Nd:YAG-Lasers erreicht werden. Dabei wird das Partikel kurzzeitig aufgeschmolzen und nimmt nachfolgend eine sphärische Form an [143]. Die Untersuchung eines SOP bietet den Vorteil, dass experimentelle Befunde direkt mit berechneten Eigenschaften in Beziehung gesetzt werden können. Dies kann z.B. die Möglichkeit eröffnen, die zur Beschreibung des Nahfeldes erforderlichen Ergänzungen bzw. Änderungen zu ergründen, wie z.B. die Nichtlokalität der dielektrischen Funktionen oder quantenmechanische Effekte.

Die hier vorgestellten Nahfelduntersuchungen waren auf ein Wellenlängenintervall von 750-850 nm beschränkt. Somit konnte u. a. nicht das spektrale Verhalten des

Nahfeldes im Wellenlängenbereich der Fernfeldresonanz (ca. 680 - 700 nm) untersucht werden. Um dies zu ermöglichen, ist die Verwendung eines fs-Lasers mit größerer Bandbreite erforderlich. Alternativ kann die Spaltresonanz des NPOP-Systems durch Veränderung des Verhältnisses aus Partikelgröße und Abstand zum Film variiert werden und so die Nahfeldeigenschaften über eine große spektrale Bandbreite systematisch untersucht werden. Die Kenntnis der spektralen Nahfeldeigenschaften über einen großen Wellenlängenbereich ist für die Optimierung von Applikationen unabdingbar.

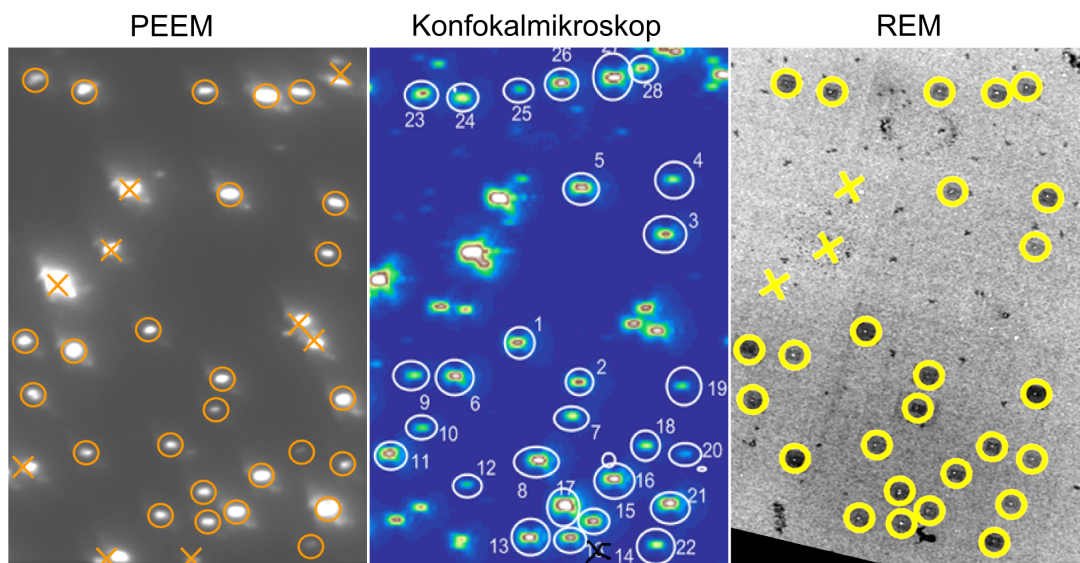
Die Kombination aus Elektronenemissions- und optischen Streuexperimenten bietet die Möglichkeit, die Richtungsabhängigkeit von Nah- bzw. Fernfeld zu untersuchen. Das ponderomotorische Potential beschleunigt die emittierten Elektronen. Durch deren Impulsmessung kann also die Richtungsabhängigkeit des Nahfeldes mit der Richtungsabhängigkeit der optischen Streuung verglichen werden.

Neben der Weiterentwicklung des Verständnisses von Nah- und Fernfeld in plasmonischen Wechselwirkungen bietet sich die detaillierte Untersuchung des Elektronenemissionsprozesses an. Mit der Anregung durch Ultrakurzpulslaser mit einer Pulsdauer von lediglich 4-8 fs und damit bei einer Wellenlänge von 800 nm nur ca. 1,5-3 optischen Zyklen können die Einflüsse der relativen Phasenbeziehung von Trägerwelle und Einhüllender (Carrier-Envelope-Phase, CEP) untersucht werden [187]. Derartige Experimente werden derzeit am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching in der Gruppe von Prof. Dr. Ulf Kleineberg mit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung hergestellten NPOP-Proben, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, durchgeführt.

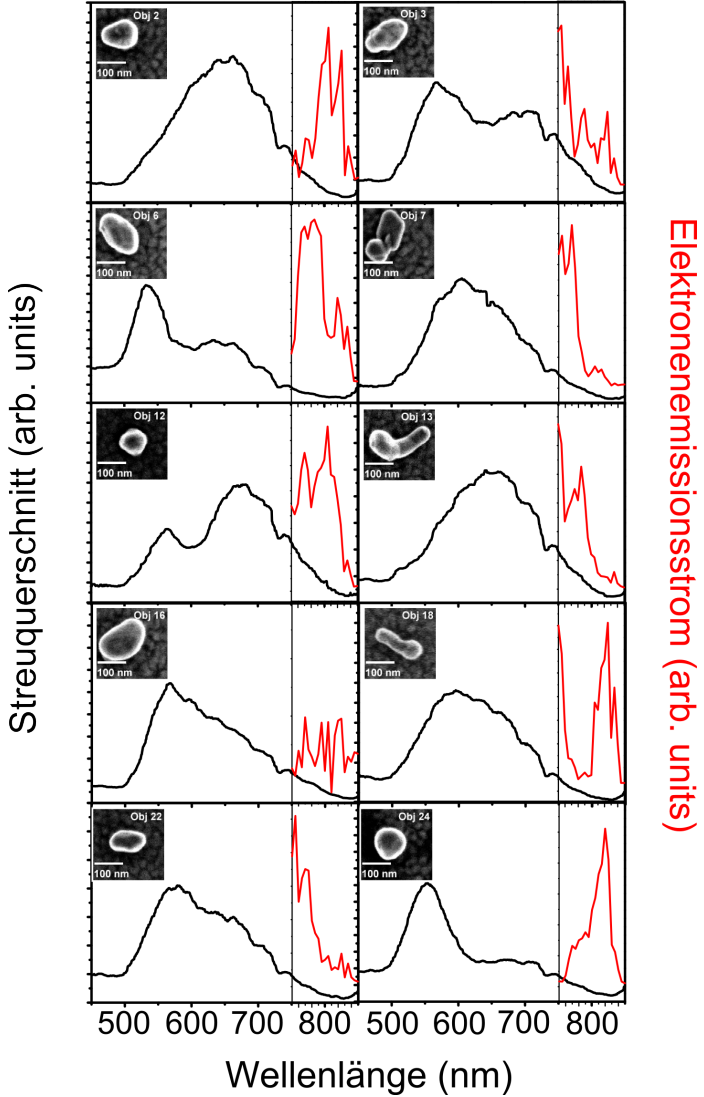
Neben den diskutierten NPOP-Systemen können die bzgl. Nah- und Fernfeld komplementären Messmethoden auf andere plasmonische Systeme angewendet werden. Von besonderem Interesse ist hierbei ein Dimer aus Nanokugeln bzw. -stäbchen mit einem sub-Nanometerabstand zueinander. Mit diesem System lassen sich aufgrund seiner Einfachheit fundamentale Aspekte der plasmonischen Wechselwirkung untersuchen. Da hierbei zwei lokalisierte Plasmonen wechselwirken, findet die Hybridisierung zwischen zwei diskreten Plasmonspektren statt im Gegensatz zum NPOP-System, bei dem das diskrete Spektrum des Partikels mit dem kontinuierlichen des Films hybridisiert. Die Untersuchung der spektralen Nahfeldeigenschaften eines Dimersystems und dessen Unterschiede zum Verhalten im Fernfeld ermöglicht einen Fortschritt im fundamentalen Verständnis der Wechselwirkung von Plasmonen.

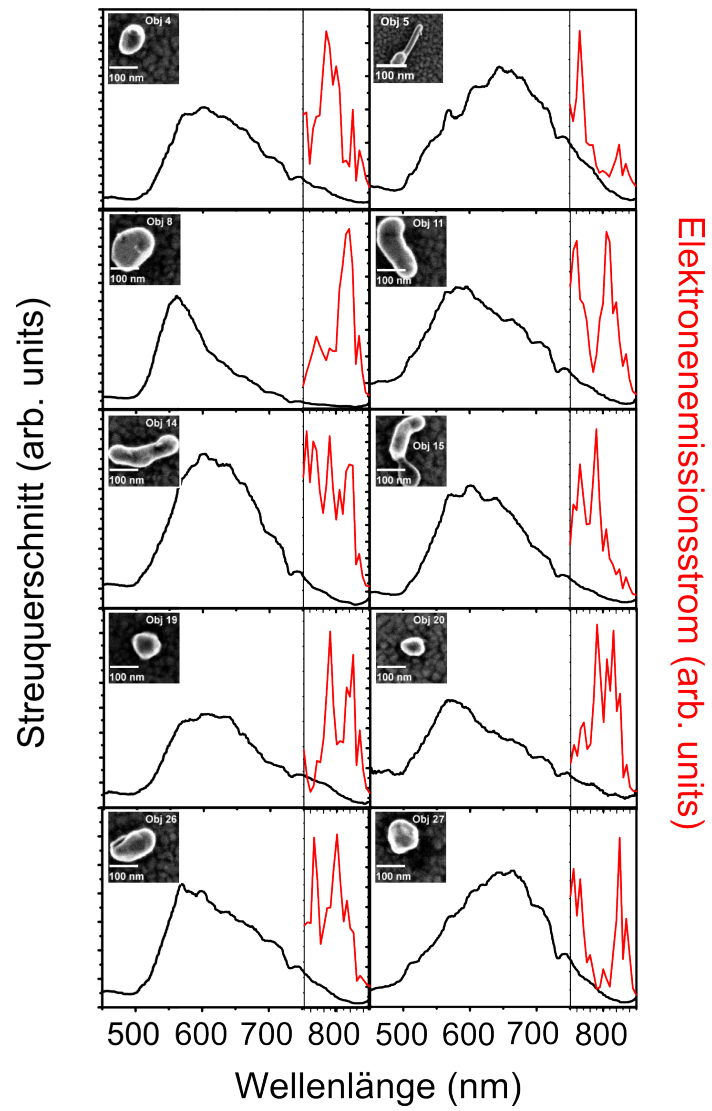
In kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Nordlander et al. [188, 189] konnte gezeigt werden, dass der nicht-radiative Zerfall von Plasmonen in Form von Elektron-Loch-Anregung zur Generierung von „hot electrons“ führt, die an der Oberfläche der plasmontragenden metallischen Struktur photochemische Prozesse wie z. B. die Dissoziation von H_2 -Molekülen [188] induzieren können. Die Untersuchung plasmonischer Anregungen mit PEEM bietet die Möglichkeit, direkten experimentellen Zugriff auf „hot electrons“ zu erlangen, wenn diese oberhalb der Vakuumenergie angeregt werden, die Quantumenergie des Plasmons also eine höhere Energie besitzt als die Austrittsarbeit.

A. Vollständige NPOP-Identifizierung in den verschiedenen Detektionsmethoden



B. Nahfeld- und Fernfeldspektren aller untersuchten NPOPs





Literaturverzeichnis

- [1] MAIER, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, Berlin, 2007.
- [2] NOVOTNY, L. und B. HECHT: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] KREIBIG, U. und M. VOLLMER: *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Berlin Heidelberg, 1st Auflage, 1995.
- [4] OZBAY, E.: *Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions*. Science, 311(5758):189, 2006.
- [5] HALAS, N. J.: *Plasmonics: An Emerging Field Fostered by Nano Letters*. Nano Lett., 10:3816, 2010.
- [6] MIE, G.: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. Phys., 330(3):377, 1908.
- [7] RITCHIE, R.: *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*. Phys. Rev., 106(5):874, 1957.
- [8] N´GOM, M., J. RINGNALDA, J. F. MANSFIELD, A. AGARWAL, N. KOTOV, N. J. ZALUZEC und T. B. NORRIS: *Single Particle Plasmon Spectroscopy of Silver Nanowires and Gold Nanorods*. Nano Lett., 8(10):3200, 2008.
- [9] HALAS, N. J.: *Connecting the dots: Reinventing optics for nanoscale dimensions*. PNAS, 106(10):3643, 2009.
- [10] PRODAN, E., C. RADLOFF, N. J. HALAS und P. NORDLANDER: *A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures*. Science, 302(5644):419, 2003.

- [11] HUIDOBRO, P. A., M. L. NESTEROV, L. MARTIN-MORENO und F. J. GARCIA-VIDAL: *Transformation Optics for Plasmonics*. Nano Lett., 10:1985, 2010.
- [12] DING, W., R. BACHELOT, R. ESPIAU DE LAMAESTRE, D. MACIAS, A. L. BAUDRION und P. ROYER: *Understanding near/far-field engineering of optical dimer antennas through geometry modification*. Opt. Express, 17(23):21228, 2009.
- [13] AESCHLIMANN, M., M. BAUER, D. BAYER, T. BRIXNER, F. J. GARCIA DE ABAJO, W. PFEIFFER, M. ROHMER, C. SPINDLER und F. STEEB: *Adaptive subwavelength control of nano-optical fields*. Nature, 446(7133):301, 2007.
- [14] KIM, S., J. JIN, Y.-J. KIM, I.-Y. PARK, Y. KIM und S.-W. KIM: *High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement*. Nature, 453(7196):757, 2008.
- [15] JEANMAIRE, D. L. und R. P. VAN DUYN: *Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode*. J. Electroanal. Chem., 84:1, 1977.
- [16] MOSKOVITS, M.: *Surface-enhanced spectroscopy*. Rev. Mod. Phys., 57:783, 1985.
- [17] HAES, A. und R. P. VAN DUYN: *A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc., 124:10596, 2002.
- [18] HARAN, G.: *Single-Molecule Raman Spectroscopy: A Probe of Surface Dynamics and Plasmonic Fields*. Acc. Chem. Res., 43(8):1135, 2010.
- [19] ANKER, J. N., W. P. HALL, O. LYANDRES, N. C. SHAH, J. ZHAO und R. P. VAN DUYN: *Biosensing with plasmonic nanosensors*. Nat. Mater., 7:442, 2008.
- [20] SÖNNICHSEN, C., B. M. REINHARD, J. LIPHARDT und A. P. ALIVISATOS: *A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles*. Nat. Biotechnol., 23(6):741, 2005.

- [21] LIU, N., M. HENTSCHEL, T. WEISS, A. P. ALIVISATOS und H. GIESSEN: *Three-Dimensional Plasmon Rulers*. Science, 332(6036):1407, 2011.
- [22] EL-SAYED, I. H., X. HUANG und M. A. EL-SAYED: *Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles*. Cancer Lett., 239:129–135, 2006.
- [23] JAIN, P. K., X. HUANG, I. H. EL-SAYED und M. A. EL-SAYED: *Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine*. Acc. Chem. Res., 41(12):1578, 2008.
- [24] ATWATER, H. A. und A. POLMAN: *Plasmonics for improved photovoltaic device*. Nature Mater., 9(3):205, 2010.
- [25] CATCHPOLE, K. R. und A. POLMAN: *Design principles for particle plasmon enhanced solar cells*. Appl. Phys. Lett., 93(19):191113, 2008.
- [26] DITLBACHER, H., JR KRENN, B LAMPRECHT, A LEITNER und FR AUSSENEGG: *Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles*. Optics Letters, 25(8):563–565, 2000.
- [27] MAIER, S. A., M. L. BRONGERSMA, P. G. KIK, S. MELTZER, A. A. G. REQUICHA und H. A. ATWATER: *Plasmonics - A route to nanoscale optical devices*. Adv. Mater., 13:1501, 2001.
- [28] HUANG, J. S., V. CALLEGARI, P. GEISLER, C. BRUNING, J. KERN, J. C. PRANGSMA, X. WU, T. FEICHTNER, J. ZIEGLER, P. WEINMANN, M. KAMP, A. FORCHEL, P. BIAGOINI, U. SENNHAUSER und B. HECHT: *Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry*. Nature Commun., 1:150, 2010.
- [29] DE WAELE, R., A. F. KOENDERINK und A. POLMAN: *Tunable Nanoscale Localization of Energy on Plasmon Particle Arrays*. Nano Lett., 7:2004, 2007.
- [30] STOCKMAN, M. I.: *Spasers explained*. Nature Photon., 2:327, 2008.
- [31] CAI, W., U. K. CHETTIAR, A. V. KILDISHEV und V. M. SHALAEV: *Optical cloaking with metamaterials*. Nature Photon., 1:224, 2007.

- [32] FANG, N. und X. ZHANG: *Imaging properties of metamaterial superlens*. Appl. Phys. Lett., 82:161, 2003.
- [33] JACKSON, J. D.: *Classical Electrodynamics*. JohnWiley & Sons, Inc., 3rd Auflage, 1998.
- [34] MESSINGER, B. J., K. U. VON RABEN, R. K. CHANG und P. W. BARBER: *Local Fields at the Surface of Noble Metal Microspheres*. Phys. Rev. B, 24(2):649, 1981.
- [35] ZULOAGA, J. und P. NORDLANDER: *On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems*. Nano Lett., 11(3):1280, 2011.
- [36] STOCKMAN, M. I.: *Dark-hot resonances*. Nature, 467(7315):541, 2010.
- [37] WIEDERRECHT, G. P.: *Near-field optical imaging of noble metal nanoparticles*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 28:3, 2004.
- [38] CINCHETTI, M.: *Time-of-Flight Two-Photon Photoemission Spectromicroscopy with Femtosecond Laser Radiation*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2004.
- [39] CINCHETTI, M., 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*. Phys. Rev. Lett., 95(4):047601, 2005.
- [40] ASHCROFT, N. W. und D. N. MERMIN: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1st Auflage, 2001.
- [41] AESCHLIMANN, M.: *Electron Dynamics in Metallic Nanoparticles*. J. Nanosci. Nanotechnol., 3(12):29, 2004.
- [42] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 1989.
- [43] SÖNNICHSEN, C.: *Plasmons in metal nanostructures*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.
- [44] LIEBSCH, A.: *Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: Silver versus simple metals*. Phys. Rev. B, 48(15):11317, 1993.

- [45] HÖFLICH, K., U. GÖSELE und S. CHRISTIANSEN: *Are Volume Plasmons Excitable by Classical Light?* Phys. Rev. Lett., 103:087404, 2009.
- [46] JOHNSON, P. B. und R. W. CHRISTY: *Optical Constants of Noble Metals*. Phys. Rev. B, 6(12):4370, 1972.
- [47] BORN, M. und E. WOLF: *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 7th Auflage, 1999.
- [48] ABELÈS, F. (Herausgeber): *Optical Properties of Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [49] RITCHIE, R. H. und A. L. MARUSAK: *Surface Plasmon Dispersion Relation for an Electron Gas*. Surf. Sci., 4(3):234, 1966.
- [50] OTTO, A.: *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*. Zeits. Phys., 216(4):398, 1968.
- [51] KRETSCHMANN, E. und H. RAETHER: *Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light*. Z. Naturforsch. A, 23:2135, 1968.
- [52] BARNES, W. L.: *Surface plasmon-polariton length scales: a route to sub-wavelength optics*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 8:87, 2006.
- [53] HERINGDORF, F.-J. MEYER ZU und N. M. BUCKANIE: *Nonlinear photoemission microscopy with surface plasmon polaritons*. Microsc. Microanal., 16:502, 2010.
- [54] HECHT, B., H. BIELEFELDT, L. NOVOTNY, Y. INOUE und D. W. POHL: *Local Excitation, Scattering, and Interference of Surface Plasmons*. Phys. Rev. Lett., 77(9):1889, 1996.
- [55] LE RU, E. C., E. BLACKIE, M. MEYER und P. G. ETCHEGOIN: *Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study*. J. Phys. Chem. C, 111(37):13794, 2007.
- [56] FARADAY, M.: *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 147:145, 1857.
- [57] BOHREN, C. F. und D. R. HUFFMAN: *Absorption and Scattering by Small Particles*. John Wiley & Sons, Inc., 1983.

- [58] LINK, S. und M. A. EL-SAYED: *Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals*. Annu. Rev. Phys. Chem., 54:331, 2003.
- [59] NIE, S. UND EMORY, S. R.: *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science, 275(5303):1102, 1997.
- [60] MOCK, J. J., D. R. SMITH und S. SCHULTZ: *Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles*. Nano Lett., 3:485, 2003.
- [61] VAN BLADEL, J. (Herausgeber): *Singular Electromagnetic Fields and Sources*. Wiley-IEEE Press, New York, 2002.
- [62] DEEB, C., 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*. J. Phys. Chem. Lett., 2:7, 2011.
- [63] BHARADWAJ, P., B. DEUTSCH und L. NOVOTNY: *Optical Antennas*. Adv. Opt. Photon., 1(3):438, 2009.
- [64] LEVEQUE, G., G. C. DES FRANCS, C. GIRARD, J.-C. WEEBER, C. MEIER, C. ROBILLIARD, R. MATHEVET und J. WEINER: *Polarization state of the optical near field*. Phys. Rev. E, 65:036701, 2002.
- [65] GRADY, N. K., N. J. HALAS und P. NORDLANDER: *Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles*. Chem. Phys. Lett., 399(1-3):167, 2004.
- [66] ROSS, B. M. und L. P. LEE: *Comparison of near- and far-field measures for plasmon resonance of metallic nanoparticles*. Opt. Lett., 34(7):896, 2009.
- [67] MERSCHDORF, M., C. KENNERKNECHT und W. PFEIFFER: *Collective and single-particle dynamics in time-resolved two-photon photoemission*. Phys. Rev. B, 70(19):193401, 2004.
- [68] BAUER, M. und M. AESCHLIMANN: *Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 124(2-3, SI):225, 2002.

- [69] SÖNNICHSEN, C, T FRANZL, T WILK, G VON PLESSSEN, J FELDMANN, O WILSON und P MULVANEY: *Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods*. Phys. Rev. Lett., 88(7):077402, 2002.
- [70] LAMPRECHT, B., G. SCHIDER, R. T. LECHNER, H. DITLBACHER, J. R. KRENN, A. LEITNER und F. R. AUSSENEKG: *Metal nanoparticle gratings: Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance*. Phys. Rev. Lett., 84:4721, 2000.
- [71] WIEMANN, C., D. BAYER, M. ROHMER, M. AESCHLIMANN und M. BAUER: *Local 2PPE-yield enhancement in a defined periodic silver nanodisk array*. Surf. Sci., 601(20):4714, 2007.
- [72] STIETZ, F., 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*. Phys. Rev. Lett., 84:5644, 2000.
- [73] STOCKMAN, M. I., S. V. FALEEV und D. J. BERGMAN: *Localization versus Delocalization of Surface Plasmons in Nanosystems: Can One State Have Both Characteristics?* Phys. Rev. Lett., 87:167401, 2001.
- [74] HENTSCHEL, M., D. DREGELY, R. VOGELGESANG, H. GIESSEN und N. LIU: *Plasmonic Oligomers: The Role of Individual Particles in Collective Behavior*. ACS Nano, 5(3):2042, 2011.
- [75] NORDLANDER, P., C. OUBRE, E. PRODAN, K. LI und M. I. STOCKMAN: *Plasmon hybridization in nanoparticle dimers*. Nano Lett., 4(5):899, 2004.
- [76] HALAS, N. J., S. LAL, W.-S. CHANG, S. LINK und P. NORDLANDER: *Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures*. Chem. Rev., 111(6, SI):3913, 2011.
- [77] BARNES, W. L.: *Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density*. J. Mod. Opt., 45(4):661, 1998.
- [78] CHANG, R. L. und P. T. LEUNG: *Nonlocal effects on optical and molecular interactions with metallic nanoshells*. Phys. Rev. B, 73:125438, 2006.

- [79] ABAJO, F. J. GARCIA DE: *Nonlocal Effects in the Plasmons of Strongly Interacting Nanoparticles, Dimers, and Waveguides*. J. Phys. Chem. C, 112(46):17983, 2008.
- [80] AIZPURUA, J. und A. RIVACOBIA: *Nonlocal effects in the plasmons of nanowires and nanocavities excited by fast electron beams*. Phys. Rev. B, 78:035404, 2008.
- [81] MCMAHON, J. M., S. K. GRAY und G. C. SCHATZ: *Nonlocal dielectric effects in core-shell nanowires*. J. Phys. Chem. C, 114:15903, 2010.
- [82] DAVID, C. und F. J. GARCIA DE ABAJO: *Spatial Nonlocality in the Optical Response of Metal Nanoparticles*. J. Phys. Chem. C, 115:19470, 2011.
- [83] ZULOAGA, J., E. PRODAN und P. NORDLANDER: *Quantum Description of the Plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer*. Nano Lett., 9(2):887, 2009.
- [84] LASSITER, J. B., J. AIZPURUA, L. I. HERNANDEZ, D. W. BRANDL, I. ROMERO, S. LAL, J. H. HAFNER, P. NORDLANDER und N. J. HALAS: *Close encounters between two nanoshells*. Nano Lett., 8(4):1212, 2008.
- [85] SLAUGHTER, L. S., Y. WU, B. A. WILLINGHAM, P. NORDLANDER und S. LINK: *Effects of symmetry breaking and conductive contact on the plasmon coupling in gold nanorod dimers*. ACS Nano, 4(8):4657, 2010.
- [86] MARINICA, D. C., A. K. KAZANSKY, P. NORDLANDER, J. AIZPURUA und A. G. BORISOV: *Quantum Plasmonics: Nonlinear Effects in the Field Enhancement of a Plasmonic Nanoparticle Dimer*. Nano Lett., 12:1333, 2012.
- [87] AIKENS, C. M., S. Z. LI und G. C. SCHATZ: *From Discrete Electronic States to Plasmons: TDDFT Optical Absorption Properties of Ag_n ($n = 10, 20, 35, 56, 84, 120$) Tetrahedral Clusters*. J. Phys. Chem. C, 112:11272, 2008.
- [88] ZULOAGA, J., E. PRODAN und P. NORDLANDER: *Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods*. ACS Nano, 4(9):5269, 2010.
- [89] HODAK, J. H., I. MARTINI und G. V. HARTLAND: *Spectroscopy and dynamics of nanometer-sized noble metal particles*. J. Phys. Chem. B, 102:6958, 1998.

- [90] PETEK, H. und S. OGAWA: *Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals*. Prog. Surf. Sci., 56(4):239, 1997.
- [91] LINK, S. und M. A. EL-SAYED: *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*. J. Phys. Chem. B, 103:8410, 1999.
- [92] FANN, W. S., R. STORZ, H. W. K. TOM und J. BOKOR: *Electron thermalization in gold*. Phys. Rev. B, 46(20):13592, 1992.
- [93] FANN, W. A., R. STORZ, H. W. K. TOM und J. BOKOR: *Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films*. Phys. Rev. Lett., 68:2834, 1992.
- [94] RETHFELD, B., A. KAISER, M. VICANEK und G. SIMON: *Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation*. Phys. Rev. B, 65:214303, 2002.
- [95] ANISIMOV, S. I., B.L. KAPELIOVICH und T. L. PERELMAN: *Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*. Sov. Phys. JETP, 39:375, 1974.
- [96] FERRINI, G., F. BANFI, C. GIANNETTI und F. PARMIGIANI: *Non-linear electron photoemission from metals with ultrashort pulses*. Nucl. Instrum. Meth. A, 601(1-2):123, 2009.
- [97] BUNKIN, F. V. und A. M. PROKHOROV: *Some Features of the Interaction Between Short Laser Radiation Pulses and Matter*. Sov. Phys. JETP, 25:1072, 1967.
- [98] YEN, R., J. LIU und N. BLOEMBERGEN: *Thermally assisted multiphoton photoelectric emission from tungsten*. Opt. Commun., 35:277, 1980.
- [99] GLOSKOVSKII, A., D. VALDAITSEV, S. A. NEPIJKO, G. SCHÖNHENSE und B. RETHFELD: *Coexisting electron emission mechanisms in small metal particles observed in fs-laser excited PEEM*. Surf. Sci., 601:4706, 2007.
- [100] HARTLAND, G. V.: *Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures*. Chem. Rev., 111:3858, 2011.

- [101] HERTZ, H.: *Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung.* Ann.Phys., 267(8):983, 1887.
- [102] EINSTEIN, A.: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.* Ann. Phys., 17:132, 1905.
- [103] BERGLUND, C. N. und W. E. SPICER: *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory.* Phys. Rev., 136(4A):A1030, 1964.
- [104] BERGLUND, C. N. und W. E. SPICER: *Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment.* Phys. Rev., 136:A1044, 1964.
- [105] SCHATTKKE, W. und M. A. VAN HOVE (Herausgeber): *Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment.* Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [106] HÜFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [107] BARMAN, S. R. und K. HORN: *Photoemission study of electronic excitations at cleanmetal surfaces and thinmetal films.* Appl. Phys. A, 69:519, 1999.
- [108] SCHÖNHENSE, G., H.-J. ELMERS, S. A. NEPIJKO und C. M. SCHNEIDER: *Time-resolved photoemission electron microscopy.* Adv. Imaging Electron Phys., 142:159, 2006.
- [109] SHALAEV, V. M., C. DOUKETIS, T. HASLETT, T. STUCKLESS und M. MOS: *Two-photon electron emission from smooth and rough metal films in the threshold region.* Phys. Rev. B, 53(16):11193, 1996.
- [110] BECHTEL, J. H., W. L. SMITH und N. BLOEMBERGEN: *Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses.* Phys. Rev. B, 15(10):4557, 1977.
- [111] FECHER, G. H., O. SCHMIDT, Y. HWU und G. SCHÖNHENSE: *Multiphoton photoemission electron microscopy using femtosecond laser radiation.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 126:77, 2002.

- [112] SCHARTE, M., R. PORATH, T. OHMS, M. AESCHLIMANN, J. R. KRENN, H. DITLBACHER, F. R. AUSSENEGG und A. LIEBSCH: *Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off-resonance?* Appl. Phys. B, 73:305, 2001.
- [113] AGOSTINI, P., F. FABRE, G. MAINFRAY, G. PETITE und N.K. RAHMAN: *Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms.* Phys. Rev. Lett., 42:1127, 1979.
- [114] HUMPERT, H. J., H. SCHWIER, R. HIPPLER und H. O. LUTZ: *Angular Distribution of Photoelectrons from Above-Threshold Ionization of Xenon.* Phys. Rev. A, 32:3787, 1985.
- [115] BANFI, F., C. GIANNETTI, G. FERRINI, G. GALIMBERTI, S. PAGLIARA, D. FAUSTI und F. PARMIGIANI: *Experimental evidence of above-threshold photoemission in solids.* Phys. Rev. Lett., 94(3):037601, 2005.
- [116] SCHENK, M., M. KRÜGER und P. HOMMELHOFF: *Strong-field above-threshold photoemission from sharp metal tips.* Phys. Rev. Lett., 105(25):257601, 2010.
- [117] SCHOTTKY, W.: *Über kalte und warme Elektronenentladungen.* Z. Phys., 14(1):63, 1923.
- [118] FOWLER, R. H. und L. NORDHEIM: *Electron Emission in Intense Electric Fields.* Proc. Roy. Soc. London A, 119(781):173, 1928.
- [119] MURPHY, E. L. und R. H. GOOD: *Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region.* Phys. Rev., 102(6):1464, 1956.
- [120] ROKHLENKO, A.: *Strong field electron emission and the Fowler-Nordheim-Schottky theory.* J. Phys. A: Math. Theor., 44:055302, 2011.
- [121] BINH, V. T., N. GARCIA und S. T. PURCELL: *Electron field emission from atom-sources: Fabrication, properties, and applications of nanotips.* Adv. Imaging Electron Phys., 95:63, 1996.
- [122] MILLER, H. C.: *Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions: $v(y)$, $t(y)$, and $s(y)$.* J. Franklin Inst., 282(6):382, 1966.

- [123] SPINDT, C. A., I. BRODIE, L. HUMPHREY und E. R. WESTERBERG: *Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones*. J. Appl. Phys., 47:5248, 1976.
- [124] BRODIE, I.: *Studies of Field Emission and Electrical Breakdown Between Extended Nickel Surfaces in Vacuum*. J. Appl. Phys., 35:2324, 1964.
- [125] DUKE, C. B. und M. E. ALFERIEFF: *Field Emission through Atoms Adsorbed on a Metal Surface*. J. Chem. Phys., 46:923, 1967.
- [126] VEEN, G. N. A. VAN: *Space-charge effects in Spindt-type field emission cathodes*. Vac. Sci. Technol. B, 12:655, 1994.
- [127] YOUNG, R. D.: *Theoretical total-energy distribution of field-emitted electrons*. Phys. Rev., 113:110, 1959.
- [128] GADZUK, J. W. und E. W. PLUMMER: *Field Emission Energy Distributions*. Rev. Mod. Phys., 45:487, 1973.
- [129] FARKAS, G., I. KERTESZ und Z. G. HORVATH: *Influence of optical field-emission on nonlinear photoelectric effect induced by ultrashort laser pulses*. Phys. Lett. A, A 39(3):231, 1972.
- [130] KELDYSH, L. V.: *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, 20(5):1307, 1965.
- [131] GIRARDEAU-MONTAUT, J. P. und C. GIRARDEAU-MONTAUT: *Theory of ultrashort nonlinear multiphoton photoelectric emission from metals*. Phys. Rev. B, 51(19):13560, 1995.
- [132] HILBERT, S. A., A. NEUKIRCH, C. J. G. J. UITERWAAL und H. BATELAAN: *Exploring temporal and rate limits of laser-induced electron emission*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 42(14):141001, 2009.
- [133] HOMMELHOFF, P., Y. SORTAIS, A. AGHAJANI-TALESCH und M. A. KASEVICH: *Field emission tip as a nanometer source of free electron femtosecond pulses*. Phys. Rev. Lett., 96(7):077401, 2006.

- [134] BARWICK, B., C. CORDER, J. STROHABER, N. CHANDLER-SMITH, C. UITERWAAL und H. BATELAAN: *Laser-induced ultrafast electron emission from a field emission tip*. New J. Phys., 9:142, 2007.
- [135] YANAGISAWA, H., C. HAFNER, P. DONA, M. KLOECKNER, D. LEUENBERGER, T. GREBER, M. HENGESBERGER und J. OSTERWALDER: *Optical Control of Field-Emission Sites by Femtosecond Laser Pulses*. Phys. Rev. Lett., 103(25):257603, 2009.
- [136] YANAGISAWA, H., C. HAFNER, P. DONA, M.N KLOECKNER, D. LEUENBERGER, T. GREBER, J. OSTERWALDER und M. HENGESBERGER: *Laser-induced field emission from a tungsten tip: Optical control of emission sites and the emission process*. Phys. Rev. B, 81(11):115429, 2010.
- [137] BORMANN, R., M. GULDE, A. WEISMANN, S. V. YALUNIN und C. ROPERS: *Tip-Enhanced Strong-Field Photoemission*. Phys. Rev. Lett., 105(14):147601, 2010.
- [138] YANAGISAWA, H., M. HENGESBERGER, D. LEUENBERGER, M. KLOECKNER, C. HAFNER, T. GREBER und J. OSTERWALDER: *Energy Distribution Curves of Ultrafast Laser-Induced Field Emission and Their Implications for Electron Dynamics*. Phys. Rev. Lett., 107(8):087601, 2011.
- [139] *Instruction Manual Focus PEEM, Focus GmbH, 2005.*
- [140] OELSNER, A.: *private Mitteilung.*
- [141] REINERT, F. und S. HÜFNER: *Photoemission spectroscopy - from early days to recent applications*. New J. Phys., 7:97, 2005.
- [142] MURPHY, D. B.: *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. Wiley-Liss, Inc., 2001.
- [143] SCHMELZEISEN, M.: *Individual Plasmonic Nanogaps: Controlled Assembly and Detailed Investigation*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- [144] *CST Microwave Studio, Computer Simulation Technology AG, Darmstadt, Germany, 2010.* <http://www.cst.com>.

- [145] WEILAND, T.: *A discretization method for the solution of Maxwell's equations for six-component fields*. AEU-Int. J. Electron. C., 31(3):116, 1977.
- [146] WEILAND, T.: *Time domain electromagnetic field computation with finite difference methods*. Int. J. Numer. Modell. Electron. Networks Devices Fields, 9(4):295, 1996.
- [147] CLEMENS, M. und T. WEILAND: *Discrete Electromagnetism with the Finite Integration Technique*. Prog. Electromagn. Res., 32:95, 2001.
- [148] RUEDA, A., N. VOGEL und M. KREITER: *Characterization of gold films by surface plasmon spectroscopy: Large errors and small consequences*. Surf. Sci., 603:491, 2009.
- [149] BAYER, D., 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*. J. Nanomater., 2008:249514, 2008.
- [150] LANGE, J., D. BAYER, M. ROHMER, C. WIEMANN, O. GAIER, M. AESCHLIMANN und M. BAUER: *Probing femtosecond plasmon dynamics with nanometer resolution*. Proc. SPIE, 6195:61950Z, 2006.
- [151] HANARP, P., M. KÄLL und D. S. SUTHERLAND: *Optical Properties of Short Range Ordered Arrays of Nanometer Gold Disks Prepared by Colloidal Lithography*. J. Phys. Chem. B, 107(24):5768, 2003.
- [152] SCHERTZ, F., D. KUTNYAKHOV, S. SCHUPPLER, P. NAGEL, S. A. NEPIJKO und G. SCHÖNHENSE: *Measurement of object height in emission electron microscopy*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process, 102(2):253, 2011.
- [153] POLMAN, A.: *Plasmonics Applied*. Science, 322(5903):868, 2008.
- [154] PELTON, M., J. AIZPURUA und G. BRYANT: *Metal-nanoparticle plasmonics*. Laser & Photon. Rev., 2(3):136, 2008.
- [155] GIANNINI, V., A. I. FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, Y. SONNEFRAUD, T. ROSCHUK, R. FERNÁNDEZ-GARCÍA und S. A. MAIER: *Controlling Light Localization and Light-Matter Interactions with Nanoplasmonics*. Small, 6(22):2498, 2010.

- [156] GRAMOTNEV, D. K. und S. I. BOZHEVOLNYI: *Plasmonics beyond the diffraction limit*. Nature Photon., 4:83, 2010.
- [157] SCHULLER, J. A., E. S. BARNARD, W. CAI, Y. C. JUN, J. S. WHITE und M. L. BRONGERSMA: *Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*. Nature Mater., 9(3):193, 2010.
- [158] LAL, S., S. LINK und N. J. HALAS: *Nano-optics from sensing to waveguiding*. Nature Photon., 1:641, 2007.
- [159] WIND, M. M., J. VLIENER und D. BEDEAUX: *The Polarizability of a Truncated Sphere on a Substrate 1*. Phys. A, 141:33, 1987.
- [160] RENDELL, R. W. und D. J. SCALAPINO: *Surface plasmons confined by microstructures on tunnel junctions*. Phys. Rev. B, 24:3276, 1981.
- [161] ARAVIND, P. K. und H. METIU: *The effects of the interaction between resonances in the electromagnetic response of a sphere-plane structure - application to surface enhanced spectroscopy*. Surf. Sci., 124(2-3):506, 1983.
- [162] RUPPIN, R.: *Surface modes and optical absorption of a small sphere above a substrate*. Surf. Sci., 127:108, 1983.
- [163] WIND, M. M., P. A. BOBBERT, J. VLIENER und D. BEDEAUX: *The Polarizability of a Truncated Sphere on a Substrate 2*. Phys. A, 143(1-2):164, 1987.
- [164] RUPPIN, R.: *Optical absorption by a small sphere above a substrate with inclusion of nonlocal effects*. Phys. Rev. B, 45:11209, 1992.
- [165] NORDLANDER, P. und E. PRODAN: *Plasmon hybridization in nanoparticles near metallic surfaces*. Nano Lett., 4(11):2209, 2004.
- [166] NORDLANDER, P. und F. LE: *Plasmonic structure and electromagnetic field enhancements in the metallic nanoparticle-film system*. Appl. Phys. B, 84(1-2):35, 2006.
- [167] LYON, L. A., D. J. PEÑA und M. J. NATAN: *Surface Plasmon Resonance of Au Colloid-Modified Au Films: Particle Size Dependence*. J. Phys. Chem. B, 103(28):5826, 1999.

- [168] HUTTER, E., J. H. FENDLER und D. ROY: *Surface Plasmon Resonance Studies of Gold and Silver Nanoparticles Linked to Gold and Silver Substrates by 2-Aminoethanethiol and 1,6-Hexanedithiol*. J. Phys. Chem. B, 105(45):11159, 2001.
- [169] OKAMOTO, T. und I. YAMAGUCHI: *Optical absorption study of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles immobilized onto a gold substrate by self-assembly technique*. J. Phys. Chem. B, 107(38):10321, 2003.
- [170] TSUBOI, K., S. ABE, S. FUKUBA, M. SHIMOJO, M. TANAKA, K. FURUYA, K. FUJITA und K. KAJIKAWA: *Second-harmonic spectroscopy of surface immobilized gold nanospheres above a gold surface supported by self-assembled monolayers*. J. Chem. Phys., 125(17):174703, 2006.
- [171] RUEDA, A., M. STEMMLER, R. BAUER, K. MÜLLEN, Y. FOGEL und M. KREITER: *Optical resonances of gold nanoparticles on a gold surface: quantitative correlation of geometry and resonance wavelength*. New J. Phys., 10:113001, 2008.
- [172] CIRACÌ, C., R. T. HILL, J. J. MOCK, Y. URZHUMOV, A. I. FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, S. A. MAIER, J. B. PENDRY, A. CHILKOTI und D. R. SMITH: *Probing the Ultimate Limits of Plasmonic Enhancement*. Science, 337:1072, 2012.
- [173] SCHMELZEISEN, M., J. AUSTERMANN und M. KREITER: *Plasmon mediated confocal dark-field microscopy*. Opt. Express, 16(22):17826, 2008.
- [174] SCHMELZEISEN, M., Y. ZHAO, M. KLAPPER, K. MUELLEN und M. KREITER: *Fluorescence Enhancement from Individual Plasmonic Gap Resonances*. ACS Nano, 4(6):3309, 2010.
- [175] FRENS, G.: *Controlled Nucleation for Regulation of Particle-Size in Monodisperse Gold Suspensions*. Nat. Phys. Sci., 241(105):20, 1973.
- [176] COLSON, A.O. und M. D. SEVILLA: *Ab-Initio Study of Thiol Aqueous-Phase Ionization Energies - Methyl Mercaptan and Cysteamine*. J. Phys. Chem., 98(41):10484, 1994.

- [177] MICHAELSON, H. B.: *Work function of elements and its periodicity*. J. Appl. Phys., 48(11):4729, 1977.
- [178] SCHMIDT, O.: *Betrachtung von chemischen Reaktionen und mesoskopischen Strukturen auf Oberflächen mittels spektroskopischer Photoelektronenmikroskopie*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000.
- [179] PALIK, E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Boston, 1985.
- [180] KUPERSZTYCH, J., P. MONCHICOURT und M. RAYNAUD: *Ponderomotive acceleration of photoelectrons in surface-plasmon-assisted multiphoton photoelectric emission*. Phys. Rev. Lett., 86(22):5180, 2001.
- [181] IRVINE, S. E. und A. Y. ELEZZABI: *Ponderomotive electron acceleration using surface plasmon waves excited with femtosecond laser pulses*. Appl. Phys. Lett., 86(26):264102, 2005.
- [182] KUPERSZTYCH, J. und M. RAYNAUD: *Anomalous multiphoton photoelectric effect in ultrashort time scales*. Phys. Rev. Lett., 95(14):147401, 2005.
- [183] IRVINE, S. E., P. DOMBI, GY. FARKAS und A. Y. ELEZZABI: *Influence of the carrier-envelope phase of few-cycle pulses on ponderomotive surface-plasmon electron acceleration*. Phys. Rev. Lett., 97(14):146801, 2006.
- [184] BUCKANIE, N. M., J. GOEHRE, P. ZHOU, D. VON DER LINDE, M. HORN-VON HOEGEN und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Space charge effects in photoemission electron microscopy using amplified femtosecond laser pulses*. J. Phys. Condens. Matter, 21(31):314003, 2009.
- [185] GRADY, N. K., M. W. KNIGHT, R. BARDHAN und N. J. HALAS: *Optically-Driven Collapse of a Plasmonic Nanogap Self-Monitored by Optical Frequency Mixing*. Nano Lett., 10(4):1522, 2010.
- [186] PEREZ-GONZALEZ, O., N. ZABALA, A. G. BORISOV, N. J. HALAS, P. NORDLANDER und J. AIZPURUA: *Optical Spectroscopy of Conductive Junctions in Plasmonic Cavities*. Nano Lett., 10(8):3090, 2010.

-
- [187] KRÜGER, M., M. SCHENK und P. HOMMELHOFF: *Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip*. Nature, 475(7354):78, 2011.
- [188] MUKHERJEE, S., F. LIBISCH, N. LARGE, O. NEUMANN, L. V. BROWN, J. CHENG, J. B. LASSITER, E. A. CARTER und N. J. NORDLANDER, P. AND HALAS: *Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au*. Nano Lett., 13:240, 2013.
- [189] KNIGHT, M. W., Y. WANG, A. S. URBAN, A. SOBHANI, B.Y. ZHENG und P. NORDLANDER: *Embedding Plasmonic Nanostructure Diodes Enhances Hot Electron Emission*. Nano Lett., 13:1687, 2013.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Dielektrische Funktion von Gold	12
2.2. Schematische Darstellung eines Oberflächenplasmonen-Polaritons . .	15
2.3. Dispersionsrelation von Oberflächenplasmon-Polaritonen	16
2.4. Partikelplasmon schematisch	18
2.5. Abhängigkeit der LSP-Resonanzlage von Partikelgröße und dielektrischer Umgebung	22
2.6. Nahfeld und Fernfeld eines Partikelplasmons	24
2.7. Plasmonzerfall	26
2.8. Plasmonhybridisierung eines Nanopartikeldimers	29
2.9. Zeitskalen der Thermalisierung nach optischer Anregung	33
2.10. Photoemissionsprozesse (schematisch)	43
2.11. Energieverteilung nach n PPE (schematisch)	44
2.12. Potentialverlauf bei der Feldemission	46
2.13. Fowler-Nordheim (FN) Plot	48
2.14. Energieverteilung nach Feldemission	50
2.15. Potentialverlauf bei optischer Feldemission	51
3.1. Strahlverlauf des fs-Lasersystems	55
3.2. Schematischer Aufbau eines Photoemissionselektronenmikroskops (PEEM)	57
3.3. Funktionsweise des Gegenfeldanalysators	59
3.4. Energieauflösung des RFA	61
3.5. Schematischer Aufbau des Dunkelfeld-Konfokalmikroskops	63
3.6. Diskretisierung in der FIT	65
3.7. Konzeption der Finiten Integrations Methode	67
4.1. Präparationsprozess der Ag-Scheiben	70
4.2. Geometrie der optischen Anregung	72
4.3. PEEM-Aufnahmen für s- und p-Polarisation	73

4.4. Linienprofile der Elektronenemission	75
4.5. Berechnete polarisationsabhängige Verteilung von $E_{z,Nf}^4$	76
4.6. Polarisationsabhängigkeit des Photoemissionsstroms von der Mitte bzw. dem Rand der Ag-Scheibe	78
4.7. Polarisationsabhängiger Verlauf von $E_{z,Nf}^4$ im Zentrum und am Rand auf der Ag-Scheibe (berechnet)	79
4.8. Polarisationsabhängiges Verhältnis des Photoemissions-Stroms von Zentrum und Rand der Ag-Scheibe	81
4.9. Polarisationsabhängigkeit der Form der Photoemissionsfläche	83
5.1. Extinktion eines SOP-Systems (berechnet)	89
5.2. Schematischer Aufbau der Probe	90
5.3. Polarisationsabhängigkeit der Elektronenemission von NPOPs	94
5.4. Richtungsabhängigkeit der Elektronenemission	96
5.5. Richtungsabhängigkeit des Nahfeldes (berechnet)	97
5.6. Emissionsstrom gegen Laserleistung in doppelt logarithmischer Auftragung	100
5.7. Energieverteilung der emittierten Elektronen	102
5.8. Emissionsstrom in Fowler-Nordheim Darstellung	105
5.9. FN-Verhalten in doppelt logarithmischer Darstellung	108
5.10. Schematische Darstellung einer Elektronentrajektorie nach Emission im Spalt	110
5.11. Auswirkung der ponderomotorischen Beschleunigung auf die Energieverteilung	111
5.12. Wellenlängenabhängigkeit des Elektronenemissionsstroms für verschiedene Anregungsintensitäten	113
5.13. Partikelidentifizierung mit den verschiedenen Detektionsmethoden	117
5.14. Anregungsspektroskopie von NPOPs	118
5.15. Einfluss der Bestrahlung durch fs-Laserlicht auf die optischen Eigenschaften von NPOPs	122
5.16. Feldstärke- und Ladungsverteilung	126
5.17. Abschätzung der Ladungsverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt der Oszillation aus der berechneten Phasenverteilung	127
5.18. Feldphasen- und Ladungsverteilung von drei Systeme gekoppelter Plasmonen	129

5.19. Ortsabhängigkeit der Nahfeldverstärkung im Spalt eines NPOPs (Simulation)	131
5.20. Abhängigkeit der Nahfeldstärke im Spalt eines stabförmigen NPOPs von der Einfallsrichtung des Lichts (Simulation)	133
5.21. Einfluss einer Störstelle in einem Au Kugeldimer auf Nahfeldverstärkung und Streuquerschnitt (Simulation)	134

Veröffentlichungen

PUBLIKATIONEN IM RAHMEN DIESER ARBEIT (PEER-REVIEWED):

SCHERTZ, F., SCHMELZEISEN, M., KREITER, M., ELMERS, H.-J. und SCHÖNHENSE, G.:

Field Emission of Electrons Generated by the Near Field of Strongly Coupled Plasmons

Phys. Rev. Lett., 108:237602, 2012.

SCHERTZ, F., SCHMELZEISEN, M., MOHAMMADI, R., KREITER, M., ELMERS, H.-J. und SCHÖNHENSE, G.:

Near Field of Strongly Coupled Plasmons: Uncovering Dark Modes

Nano Lett., 12(4):1885, 2012.

SCHERTZ, F., KUTNYAKHOV D., SCHUPPLER, S., NAGEL, P., NEPIJKO, S. A. und SCHÖNHENSE, G.:

Measurement of object height in emission electron microscopy

Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 102(2):253, 2011.

SCHERTZ, F., BOCCHIO, N., MAUL, J., KREITER, M., ELMERS, H.-J. und SCHÖNHENSE, G.:

Polarization-dependent near-field distributions in Ag-disks probed by Photoelectron Emission Microscopy

in Bearbeitung

BETEILIGUNGEN AN WEITEREN VERÖFFENTLICHUNGEN (PEER-REVIEWED):

QUINN, M., APRAHAMIAN, A., PEREIRA, J., SURMAN, R., ARNDT, O., BAUMANN, T., BECERRIL, A., ELLIOT, T., ESTRADE, A., GALAVIZ, D., GINTER, T., HAUSMANN, M., HENNRICH, S., KESSLER, R., KRATZ, K.-L., LORUSSO, G., MANTICA, P. F., MATOS, M., MONTES, F., PFEIFFER, B., PORTILLO, M., SCHATZ, H., SCHERTZ, F., SCHNORRENBERGER, L., SMITH, E., STOLZ, A., WALTERS, W. B. und WÖHR, A.:

β -decay of nuclei around Se-90: Search for signatures of a $N=56$ subshell closure relevant to the r -process

Phys.Rev. C, 85(3):035807, 2012.

PEREIRA, J., HOSMER, P., LORUSSO, G., SANTI, P., COUTURE, A., DALY, J., DEL SANTO, M., ELLIOT, T., GORRES, J., HERLITZIUS, C., KRATZ, K.-L., LAMM, L. O., LEE, H. Y., MONTES, F., OUELLETTE, M., PELLEGRINI, E., REEDER, P., SCHATZ, H., SCHERTZ, F., SCHNORRENBERGER, L., SMITH, K., STECH, E., STRANDBERG, E., UGALDE, C., WIESCHER, M. und WÖHR, A.:

The neutron long counter NERO for studies of β -delayed neutron emission in the r -process

Nucl. Instrum. Meth. A, 618(1-3):275, 2010.

PEREIRA, J., HENNRICH, S., APRAHAMIAN, A., ARNDT, O., BECERRIL, A., ELLIOT, T., ESTRADE, A., GALAVIZ, D., KESSLER, R., KRATZ, K.-L., LORUSSO, G., MANTICA, P. F., MATOS, M., MÖLLER, P., MONTES, F., PFEIFFER, B., SCHATZ, H., SCHERTZ, F., SCHNORRENBERGER, L., SMITH, E., STOLZ, A., QUINN, M., WALTERS, W. B. und WÖHR, A.:

β -decay half-lives and beta-delayed neutron emission probabilities of nuclei in the region A less than or similar to 110, relevant for the r -process

Phys. Rev. C, 79(3):035806, 2009.

BERG, T., MAROSITS, E., MAUL, J., NAGEL, P., OTT, U., SCHERTZ, F., SCHUPPLER, S., SUDEK, C. und SCHÖNHENSE, G.:

Quantum confinement observed in the x-ray absorption spectrum of size distributed meteoritic nanodiamonds

J. Appl. Phys., 104(6):064303, 2008.

PEREIRA, J., APRAHAMIAN, A., ARNDT, O., BECERRIL, A., ELLIOT, T., ESTRADE, A., GALAVIZ, D., HENNRICH, S., HOSMER, P., SCHNORRENBERGER, L., KESSLER, R., KRATZ, K.-L., LORUSSO, G., MANTICA, P. F., MATOS, M., MONTES, F., PFEIFFER, B., QUINN, M., SANTI, P., SCHATZ, H., SCHERTZ, F., SMITH, E., TOMLIN, B. E., WALTERS, W. B. und WÖHR, A.:

β -decay studies of r-process nuclei at NSCL

Nucl. Phys. A, 805:470C, 2008.

GALAVIZ, D., AMTHOR, A. M., BAZIN, D., BROWN, B. A., COLE, A., ELLIOT, T., ESTRADE, A., FÜLÖP, Z., GADE, A., GLASMACHER, T., KESSLER, R., LORUSSO, G., MATOS, M., MONTES, F., MÜLLER, W., PEREIRA, J., SCHATZ, H., SHERRILL, B., SCHERTZ, F., SHIMBARA, Y., SMITH, E., TAMII, A., WALLACE, M. und ZEGERS, R. G. T.:

New experimental efforts along the rp-process path

J. Phys. G: Nucl. Part. Phys., 35(1):014030, 2008.

GALAVIZ, D., AMTHOR, M., BAZIN, D., BROWN, B. A., COLE, A., ELLIOT, T., ESTRADE, A., FÜLÖP, Z., GADE, A., GLASMACHER, T., KESSLER, R., LORUSSO, G., MATOS, M., MONTES, F., MÜLLER, W., PEREIRA, J., SCHATZ, H., SHERRILL, B., SCHERTZ, F., SHIMBARA, Y., SMITH, E., TAMII, A., WALLACE, M. und ZEGERS, R.:

Improving the nuclear physics input along the rp-process path

Nucl. Phys. A, 788:381C, 2007.