
**Anregung, Propagation, Interferenz, Photoemission:
Oberflächenplasmonpolaritonen in zeitaufgelöster
Photoelektronenemissionsmikroskopie
unter senkrechtem Lichteinfall**

Dissertation

genehmigt von der

Fakultät für Physik

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von

Philip Alexander Kahl

aus Duisburg

Gutachter:

Prof. Dr. Frank-J. Meyer zu Heringdorf

Prof. Dr. Harald Giessen

Tag der Einreichung: 29.03.2016

Tag der Disputation: 10.10.2016

Stichworte:

zeitaufgelöste Photoemissionselektronenmikroskopie, Oberflächenplasmonpolariton, senkrechter Lichteinfall

Keywords:

time resolved photoemission electron microscopy, surface plasmon polariton, normal incidence light

Hiermit versicher ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

„We’ve always defined ourselves by the ability to overcome the impossible. And we count these moments. These moments when we dare to aim higher, to break barriers, to reach for the stars, to make the unknown known. We count these moments as our proudest achievements. But we lost all that. Or perhaps we’ve just forgotten that we are still pioneers. And we’ve barely begun. And that our greatest accomplishments cannot be behind us, because our destiny lies above us.“

INTERSTELLAR

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet Untersuchungen von Oberflächenplasmonpolaritonen. Dabei handelt es sich um quantisierte Oszillationen der Elektronendichte an Metalloberflächen, die sich in Form elektromagnetischer Wellen entlang der Oberflächen fortbewegen. Zur Beobachtung dieser Wellen wird die Methode der zeitaufgelösten Photoemissionselektronenmikroskopie in senkrechter Lichteinfallgeometrie verwendet. Mit Hilfe ultra-kurzer Laserpulse, die senkrecht zur Oberfläche einfallen, werden Oberflächenplasmonen zuerst an Gittern als Wellenpakete angeregt. Ihr Zustand, wie zum Beispiel ihre Schwerpunktsposition oder ihre Intensitätsverteilung, wird von absichtlich zeitverzögert ankommenden Laserpulsen abgefragt. Durch die Überlagerung der elektrischen Felder der Laserpulse und der Plasmonenpakete kommt es zur nicht-linearen Photoemission von Elektronen aus dem Metall. Diese Elektronen werden vom elektromagnetischen Linsensystem eines Elektronenmikroskops auf eine Vielkanalplatte gelenkt.

Die Anregung von SPPs an Gittern in Abhängigkeit der Polarisation der anregenden Laserpulse und der Anzahl der Gitterstriche wird untersucht und dabei werden die Polarisationsabhängigkeit der abfragenden Laserpulse für den Photoemissionskontrast der SPP-Pakete und die Verbreiterung des SPP-Signals im PEEM durch die Abfrage behandelt. Es wird gezeigt, dass die longitudinale Komponente des elektrischen Feldes der Plasmonen maßgeblich für den Photoelektronenkontrast verantwortlich ist. Bei der Beobachtung der Propagation von Oberflächenplasmonpolaritonen werden Gruppen- und Phasengeschwindigkeiten bestimmt, deren Werte nahe der Lichtgeschwindigkeit liegen. Auch kann die Bildung einer transienten, stehenden Welle zwischen entgegengesetzt propagierenden Plasmonenpaketen, sowie die Interferenz orthogonaler Plasmonen beobachtet werden. Ein weiteres Experiment zeigt eine "plasmonische Strahlteilung" und eine Reflexion von SPPs um 90° in der Ebene.

Mittels speziell strukturierter Gitter, zum Beispiel in Form von Halb- und Vollkreisen, werden Oberflächenplasmonen fokussiert und erreichen dabei bis zu dem Vierfachen ihrer Feldstärken. Dadurch können Elektronen ohne Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes genügend Energiequanten aus dem plasmonischen Feld aufnehmen, um die Energiebarriere zum Vakuum zu überwinden. In den Spektren der sogenannten "plasmo-emittierten" Elektronen findet man Emissionsplateaus deren Abstand Vielfache der gequantelten Plasmonenenergie entsprechen, konkret dem Drei-, Vier- und Fünffachen.

Des Weiteren werden sogenannte kurzreichweitige Plasmonen in dünnen plasmonischen Materialien untersucht. Ihre Wellenlänge beträgt nur einem Bruchteil der Wellenlänge der anregenden Laserpulse und sie propagieren mit wesentlich kleineren Phasen- und Gruppengeschwindigkeiten von nur etwa einem Fünftel der Lichtgeschwindigkeit. An Kreisstrukturen wird eine Fokussierung der kurzreichweitigen Plasmonen auf ein Siebtel der Laserpuls-Wellenlänge erreicht.

Als kleiner Ausblick wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung der kurzreichweitigen Plasmonen an spiralförmigen Strukturen untersucht.

Abstract

This work contains investigations on surface plasmon polaritons. These are quantized oscillations of the electron density inside a metal, which propagate in form of electromagnetic waves across its surface. The observations are made by time-resolved photoemission electron microscopy in a normal incident light geometry. Using ultra short laser pulses, which impinge normal to the surface, surface plasmon wave packages are excited at gratings. Their state, e.g., the center position or their intensity distribution, is then probed by intentionally delayed arriving laser pulses. The superposition of the electric fields of the laser pulses and the plasmon packages enables non-linear photoemission of electrons from the metal. The emitted electrons are then deflected by the electromagnetic lens system of an electron microscope onto a multichannel plate.

The excitation of surface plasmons at gratings is investigated regarding the dependence of the exciting laser pulse polarisation and number of grating slits. The polarisation dependence of the propagating laser pulse and the broadening effect of the probing of the SPP-related PEEM signal is determined. It is shown that mainly the longitudinal component of the electric field is responsible for the photoelectron contrast.

The observations of propagating surface plasmon polaritons are used to determine the group and phase velocities of these waves, which are close to the speed of light.

The formation of a transient standing wave between counter-propagating plasmon packages and the interference of perpendicular propagating plasmons are observed as well. Another experiment demonstrates “plasmonic beam splitting” and a reflection of SPPs by 90° in the surface plane.

Using particularly designed gratings in form of half and full circles, focussing of surface plasmons with field amplifications by a factor of up to four can be achieved. In these cases, even without the presence of an external electric field electrons can absorb sufficient energy quanta from the plasmonic field to overcome the vacuum energy barrier for emission. The energetic spectrum of the “plasmo-emitted” electrons shows plateaus separated by multiples of the quantized plasmon energy, specifically multiples of three, four and five.

Further, so-called short range plasmons in thin plasmonic materials are investigated. Their wavelength is only a fraction of the exciting laser light wavelength and they propagate with significantly smaller phase and group velocities of only about a fifth of the speed of light. Focussing short range plasmons down to a seventh of the laser pulse wavelength is accomplished at circular structures.

As a perspective, the spin orbit coupling of short range plasmons at spiral-like structures is investigated.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	VI
Abstract	VII
Abkürzungen und Symbole	XI
1 Motivation	13
2 Theoretische Grundlagen	17
2.1 Oberflächenplasmonpolaritonen (SPPs)	17
2.2 Die Kopplung von Licht und Oberflächenplasmonen	21
2.3 Modenkopplung bei dünnen plasmonischen Materialien	23
2.4 Grundlagen der Photoemission	25
2.4.1 Lineare Photoemission	25
2.4.2 Nichtlineare Photoemission	29
3 Experimentelles	31
3.1 Das Niederenergetische Elektronenmikroskop	31
3.1.1 Der elektronenoptische Aufbau	32
3.2 Die Beleuchtungsquellen	33
3.2.1 Die Quecksilberdampflampe	33
3.2.2 Das Lasersystem	34
3.2.3 Der optische Aufbau	36
3.3 Die Probenpräparation	38
3.3.1 Die Präparation von Silberfilmen	38
3.3.2 Die Präparation von Gold-Platelets	39
3.3.3 Vergleich der unterschiedlichen Materialoberflächen	39
3.3.4 Die Strukturierung mittels fokussierter Ionen	40
3.3.5 Absenkung der Austrittsarbeit durch Caesium-Deposition	42
4 Anregung und Abfrage von SPPs	45
4.1 Anregung von SPPs	45

4.1.1	Gitterkopplung in Abhängigkeit der Anregepulspolarisation	45
4.1.2	Verstärkung durch mehrere Gitterkopplerstriche	47
4.2	Abfrage durch Photoemission	50
4.2.1	Abbildungsbedingungen	50
4.2.2	Photoemissionskontrast in Abhängigkeit der Abfragepulspolarisation	51
4.2.3	Verbreiterung des PEEM-Signals der SPPs	57
5	SPP-Propagation	61
5.1	Eindimensionale Propagation	61
5.1.1	Messung von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit	61
5.1.2	Interferenz zweier schwacher gegenläufiger SPPs	66
5.2	Zweidimensionale Propagation	69
5.2.1	Interferenz zweier orthogonaler SPPs	69
5.2.2	SPP-Strahlteilung (Transmission/Reflexion von SPPs)	71
6	Plasmoemission	75
6.1	Plasmoemission bei transienten, stehenden SPP-Wellen	75
6.2	Optimierte SPP-Fresnel-Linsen	80
6.2.1	Ein einzelnes Fresnel-Gitter	80
6.2.2	Gegenüberliegende Fresnel-Gitter	82
6.3	Fokussierung mit kreisförmigen Gitterkopplern	84
6.3.1	Halbkreise	84
6.3.2	Vollkreise mit und ohne Versetzung	85
6.4	Multiplasmonen-Plasmoemission	87
6.4.1	Winkelaufgelöste Multiplasmonen-Plasmoemission	91
7	Kurzreichweitige Oberflächenplasmonen (SR-SPPs)	95
7.1	Das Mehrschichtsystem Luft-Gold-Glas-Silizium	96
7.2	Die SR-SPP-Wellenlänge als Funktion der Schichtdicke	97
7.3	Propagation von SR-SPPs	98
7.4	Fokussierung von SR-SPPs	101
7.5	Zirkulare SR-SPPs	104
7.5.1	Der Bahndrehimpuls von SPPs	104
7.5.2	Bestimmung der Helizität der Laserpulse	106
7.5.3	Archimedische Spiralen	109
7.5.4	Segmentierte Spiralen	111
8	Diskussion und Ausblick	113

Literaturverzeichnis	119
A Zusätzliche Rechnungen	135
A.1 Die Bestimmungen des absoluten Elektronenstroms bei der Photoemission . . .	135
A.2 Abschätzung der Elektronendichtevariation durch SPPs	137
B Konferenzbeiträge	139
C Veröffentlichungen	143

Abkürzungen und Symbole

2PPE	Zwei-Photonenphotoemission
3PPE	Drei-Photonenphotoemission
MPPE	Multi-Photonenphotoemission
Abb.	Abbildung
Abs.	Abschnitt
Ag	Silber
AFM	(engl.) Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskop(ie)
AKF	Autokorrelationsfunktion
Å	Angström, $1 \text{ Å} = 10 \times 10^{-10} \text{ m}$
Au	Gold
bzw.	beziehungsweise
c_0	Vakuumlichtgeschwindigkeit, $c_0 = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$
Cs	Caesium
d.h.	das heißt
E	Energie
$\vec{E}_{S/L}$	Elektrischer Feldvektor des Oberflächenplasmons/Lichts
engl.	englisch
eV	Elektronenvolt, $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
FIB	(engl.) Focused Ion Beam, Fokussierte(r) Ionenstrahl(-anlage)
Fig.	(engl.) Figure, Abbildung
FK	Festkörper
FOV	(engl.) Field Of View, Gesichtsfeld
fs	Femtosekunde(n), $1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$
FWHM	(engl.) Full Width at Half Maximum, Halbwertsbreite
FWTM	(engl.) Full Width at Tenth Maximum, Zehntelwertsbreite
Gl.	Gleichung
Γ	Pulslänge/Pulsdauer, meist räumliche/zeitliche FWHM eines Gauß-Pulses
Hg	Quecksilber
\vec{k}, k	Wellenvektor, Betrag des Wellenvektors

Kap.	Kapitel
L, Λ	Propagationslänge, mittlere freie Weglänge
λ	Wellenlänge
LEED	(engl.) Low Energy Electron Diffraction, niederenergetische Elektronenbeugung
LEEM	(engl.) Low Energy Electron Microscopy, niederenergetische(s) Elektronenmikroskop(ie)
LHC	(engl.) Left-Handed Circular (polarization), linkszirkular(e Polarisation)
LSP	(engl.) Localised Surface Plasmon, lokalisiertes Oberflächenplasmon
MCP	(engl.) Multi Channel Plate, Vielkanalplatte
μm	Mikrometer, $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$
min	Minuten
ML	Monolage
nm	Nanometer, $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
NI	(engl.) Normal incidence, senkrechter (Licht-)Einfall
o. ä.	oder ähnlich
OAM	(engl.) Orbital Angular Momentum, Bahndrehimpuls
o. B. d. A.	ohne Beschränkung der Allgemeinheit
od.	oder
PEEM	Photoemissionselektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur ($\approx 300 \text{ K}$)
SAM	(engl.) Spin Angular Momentum, Spin(-drehimpuls)
SEM	(engl.) Scanning Electron Microscopy, Rasterelektronenmikroskop(ie)
RHC	(engl.) Right-Handed Circular (polarization), rechtszirkular(e Polarisation)
ROI	(engl.) Region Of Interest, Bereich von Interesse
Si	Silizium
SNR	(engl.) Signal to Noise Ratio, Signal-Rausch-Verhältnis
SPE-	Spektroskopisch
SPP	(engl.) Surface Plasmon Polariton, Oberflächenplasmonpolariton
Tab.	Tabelle
τ	Delayzeit

TR-	(engl.) Time-Resolved, zeitaufgelöst
UHV	Ultrahochvakuum
ω	Kreisfrequenz
Vak	Vakuum
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
z. Dt.	zu Deutsch

Anmerkung: Die Beschriftungen der Abbildungen in dieser Arbeit sind in englischer Sprache gehalten, da diese entweder so oder in ähnlicher Form in englischsprachigen Publikationen erschienen sind oder als Entwürfe für zukünftige Veröffentlichungen in englischsprachigen Zeitschriften dienen.

Kapitel 1

Motivation

Die Wichtigkeit und die Brisanz der Erforschung und Entwicklung neuer Technologien im Bereich der Photonik ist schon alleine daran zu erkennen, dass das vergangene Jahr 2015 von der UN-Generalversammlung als “Internationales Jahr des Lichts und der lichtbasierten Technologien” ausgerufen wurde. Ein grundlegender, physikalischer Effekt auf dem solche (zukünftigen) Technologien basieren könnten, ist der Effekt, Licht an metallische Oberflächen bzw. Metall-Dielektrikum-Grenzflächen zu binden. Es ist unter bestimmten Umständen möglich Licht derart auf eine metallische Grenzfläche zu scheinen, dass dabei quantisierte Schwingungen des Elektronengases, sogenannte Oberflächenplasmonpolaritonen angeregt werden. Der Verschiebung der Ladungsträger folgt ein elektromagnetisches Feld, ähnlich dem des Lichtes. Dadurch, dass die Ladungsträger aber nur an der Oberfläche des Metalls verschoben werden, kann sich diese Lichtmode nur innerhalb der Oberfläche, wellenartig ausbreiten.

Darüber hinaus sind die physikalischen Eigenschaften von Oberflächenplasmonpolaritonen durchaus vergleichbar mit denen von ‘freiem’ Licht. Sie bewegen sich fast mit Lichtgeschwindigkeit fort und können, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, reflektiert, fokussiert und gestreut werden. Sie haben außerdem noch eine für diese Arbeit wichtige Gemeinsamkeit mit Photonen, sie können Elektronen aus der metallischen Oberfläche austreten lassen, zeigen also einen *Licht-elektrischen Effekt*. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt eben in diesem experimentellen Befund, für den sich während der Messungen zu dieser Arbeit der Begriff *Plasmo-Emission*, in Analogie zur *Photo-Emission*, eingepägt hat und im Folgenden auch verwendet wird.

Zugegeben, diese Art des Lichtes ist keine Entdeckung der Neuzeit, da dessen mathematische Beschreibung auf die, von James Clerk Maxwell bereits 1864 aufgestellten, *Maxwell-Gleichungen* zurück geht. Allerdings hat die wissenschaftliche Entwicklung der letzten Jahrzehnte Methoden hervorgebracht, die die qualitative und quantitative Untersuchung und vor allem die Visualisierung von Oberflächenplasmonen ermöglichen. Oberflächenplasmonen teilen nicht alle Eigenschaften des Lichtes. Ein entscheidender Unterschied zu Licht ist, dass sie nicht durch das sogenannte Beugungslimit des Lichtes [1, 140] beschränkt sind. Das bedeutet, dass sie in Strukturen existieren können, deren räumliche Abmessungen kleiner als die Wellenlänge der Oberflächenplasmonen [9, 145] sind. So können die eingangs erwähnten neuen Technolo-

gien diese Freiheit in Kombination mit der Mikro- und Nanoelektronik nutzen, um besonders hochfrequente Schaltungen zu entwickeln [8]. Erste Transistoren mit Plasmonen sind schon realisiert worden [30] und kürzlich auch plasmonische Addierer und Logik-Schaltungen [19]. Ein weites Anwendungsgebiet von Plasmonen ist die plasmonische Sensorik [63, 158]. Durch eine Verschiebung der Plasmonenresonanzen können kleinste Mengen von Atomen und Molekülen [4] und sogar biologische Spuren [5] nachgewiesen werden. Dies stößt besonders in der Chemie und Medizin auf großes Interesse. Das Interesse der Forschung an Oberflächenplasmonen zeigt sich deutlich an der Anzahl der Publikationen zu diesem Thema. Diese steigt seit Anfang der 90er Jahre exponentiell an und erreichte Ende 2011 einen Stand von 6000 Veröffentlichungen pro Jahr und liegt damit noch über der Zahl der Veröffentlichungen zum Thema Graphen [130]. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit den Möglichkeiten der Untersuchung von Oberflächenplasmonen und es gibt dafür mittlerweile einige direkte und indirekte Methoden. Zu den Häufigsten zählen: Scanning Nearfield Optical Microscopy (z. Dt. "rasternde Nahfeldmikroskopie", Abk.: SNOM od. NSOM) [7, 91, 101, 134], Leakage Radiation Microscopy (z. Dt. "Leckstrahlungs-Mikroskopie", Abk.: LRM) [38, 39, 72, 119], Electron Energy Loss Spectroscopy (z. Dt. "Elektronen Energieverlust Spektroskopie", Abk.: EELS) [24, 44, 77, 94], Surface-Enhanced Raman Scattering / Spectroscopy, z. Dt. "Oberflächenunterstützte Raman-Streuung/Spektroskopie", Abk.: SERS) [40, 52, 74], Fluoreszenz-Mikroskopie [67, 76] und Photoemissionselektronenmikroskopie (Abk.: PEEM). Alle Methoden haben Vor- und Nachteile, die bei der jeweiligen experimentellen Fragestellung abzuwägen sind.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind PEEM-Messungen und wurden an einem spektroskopischen Niederenergie-Elektronenmikroskop durchgeführt. Bei der Photoemissionselektronenmikroskopie werden die von Oberflächenplasmonpolaritonen aus der metallischen Oberfläche emittierten Elektronen mittels eines elektromagnetischen Linsensystems auf einem Leuchtschirm abgebildet. Zur Anregung der Oberflächenplasmonen benutzt man ultrakurze Laserpulse, z.B. eines Titan:Saphir-Lasers (Ti:Saphir-Laser). Diese Pulse können durch relativ einfache Optik-Aufbauten in zwei identische Teilstrahlen aufgespalten werden, welche unterschiedliche Wegstrecken bis zur Probe zurücklegen und diese dadurch zeitlich zueinander verzögert erreichen. So realisiert man sogenannte Pump-Probe-Messungen, bei denen der eine Puls das Oberflächenplasmon anregt (Pump) und der andere, spätere Puls, dessen Zustand abfragt (Probe). Diese Methode hat sich in der Vergangenheit als sehr effektiv für die Beobachtung der Propagation von Oberflächenplasmonen gezeigt [33, 95, 98, 113]. Eine der Schwächen dieser Methodik war allerdings, dass es dabei durch den streifenden Lichteinfall zur einer Schwebung zwischen dem Oberflächenplasmon und dem Laserlicht kommt. Wird diese Tatsache außer acht gelassen, verleiten die Messdaten zu intuitiven, aber falschen Interpretation. Was auf diesen Mikroskopiebildern zu sehen ist, entspricht nicht dem Oberflächenplasmon, sondern ist ein von Oberflächenplasmon und Laserlicht gebildetes Moiré-Muster [3, 34, 126]. Eigenschaften der Plasmonen können zwar dennoch aus den Messdaten extrahiert werden, es bedarf dafür jedoch

umständlicher Rechnungen [27].

Seitdem Ende 2010 die Methode der Beleuchtung unter senkrechten Lichteinfall bei PEEM-Messungen von Oberflächenplasmonen entwickelt wurde, besteht diese Problematik nicht mehr. Bei dieser Beleuchtungsgeometrie kommt es nicht zu einer Schwebung zwischen Plasmon und Laserlicht und die Eigenschaften der Oberflächenplasmonen (wie z.B. Wellenlänge, Phasen- und Gruppengeschwindigkeit) können *direkt* gemessen werden [85, 86]. Mikroskopie-Bilder, die in dieser Art aufgenommen werden, lassen intuitiv richtige Rückschlüsse auf die Plasmonen zu, auch wenn es dennoch einige Besonderheiten dieser Messmethode zu beachten gibt (z.B. die Mittlung der Bilder über die Zeitspanne der Belichtung, die viel größer ist als die Zeitskalen auf denen sich die Plasmonenprozesse abspielen).

Diese Arbeit baut auf dieser Methodik auf und benutzt sie um weitergehende Untersuchung zur Anregung, Propagation, Interferenz, und Photoemission von Oberflächenplasmonpolaritonen anzustellen. Velten *et al.* haben gezeigt, dass man die Propagation eines Lichtpulses durch eine mit Wasser gefüllten Cola-Flasche in einer Art "Super-Zeitlupe" beobachten kann, wenn man einen erheblichen experimentellen Aufwand betreibt [162]. Um so ähnlich SPPs bei der Propagation zu beobachten bedarf es nicht weniger an Aufwand. Zusätzlich zur Zeitauflösung im Attosekundenbereich muss eine räumliche Auflösung von weniger als zehn Nanometern erreicht werden. Eine solche Auflösung haben nur Elektronenmikroskope, deren Betrieb wieder eine Reihe von Vorbereitungen mit sich bringt. Die Probe muss vor der Messung in mehrschrittigen Verfahren aufwendig präpariert, dann in das Ultrahochvakuum (UHV) des Mikroskops eingeschleust und dort eventuell noch weiter präpariert werden. Die Justage des Mikroskops und des Lasers erfordern Sorgfalt, Erfahrung und vor allem Geduld. Ganze Messreihen aufzunehmen dauert manchmal mehrere Stunden und produziert eine große Menge an Daten, die aufbereitet werden müssen. Der große Aufwand dieser Methode wird jedoch mit besonders anscheinlichen Messdaten belohnt, welche so mit kaum einer anderen Messmethode aufgenommen werden können. Nicht nur deshalb ist sie für die Bearbeitung der Fragestellungen dieser Arbeit das Mittel der Wahl.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll kurz auf die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit eingegangen werden. Zunächst wird erläutert was Oberflächenplasmonen sind und danach werden ihre physikalischen Eigenschaften beschrieben. Dann folgt der zweite Teil über den physikalischen Effekt der Photoemission und wie mit Hilfe der Photoemissionselektronenmikroskopie Oberflächenplasmonpolaritonen beobachtet werden können. Dieses Kapitel ist bewusst kurz gehalten, da die behandelten Themen hinlänglich bekannt sind und in einschlägigen Lehrbüchern nachgelesen werden können.

2.1 Oberflächenplasmonpolaritonen (SPPs)

Der in diesem Kapitel gewählte Ansatz zur Beschreibung von Oberflächenplasmonen ist stark angelehnt an den von Zahng *et al.* Gewählten [179] und an das Kapitel 2 des Lehrbuchs von Stephan A. Maier [109].

Mit dem Begriff Oberflächenplasmonpolariton (engl. surface plasmon polariton, Abk. SPP) bezeichnet man in der Regel eine elektromagnetische Welle die entlang einer Grenzschicht zwischen einem Metall und einem Dielektrikum propagiert. Diese Welle entsteht, wenn die Ladungsdichte an der Oberfläche des Metalls periodisch moduliert wird. Obwohl das Metall insgesamt elektrisch neutral ist, können benachbarte Bereiche höherer und niedriger Ladungsträgerkonzentrationen entstehen, wenn die Elektronen des Metalls z.B. durch ein externes elektrisches Feld zur Schwingung angeregt werden. Die elektrischen Feldlinien der SPPs verbinden diese Bereiche.

Trifft ein Lichtstrahl, wie in Abb. 2.1 (a) gezeigt, vom Dielektrikum her kommend auf die Grenzfläche zu einem Metall wird dieser teilweise reflektiert und teilweise ins Metall hinein gebrochen. Dabei gilt das *Snelliussche Brechungsgesetz*:

$$n_d \sin \theta_d = n_m \sin \theta_m . \quad (2.1)$$

Da in der Regel der Brechungsindex im Bereich des sichtbaren Lichts im Dielektrikum größer ist als im Metall [81], tritt an der Grenzfläche oberhalb eines kritischen Winkels

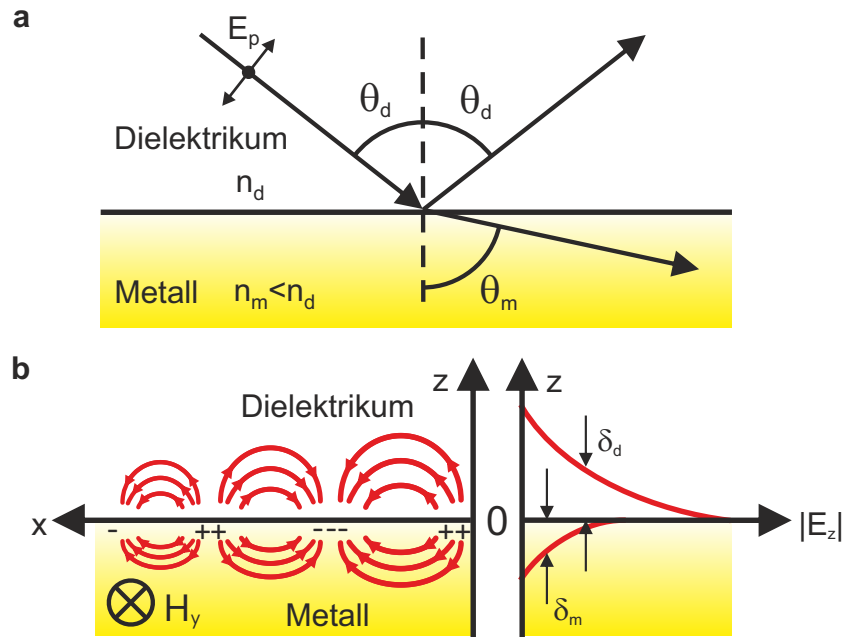


Abbildung 2.1: **a** Lichteinfall (p-polarisiert) auf eine Metall-Dielektrikum-Grenzfläche, mit Brechung und (Teil-)Reflexion. **b** *Links:* Schematische Darstellung des elektrischen Feldes eines SPP, das mit der Verschiebung der Elektronendichte einhergeht. Senkrecht dazu steht das magnetische Feld H_y (in die Abbildungsebene). *Rechts:* Schematische Darstellung der elektrischen Feldkomponente E_z senkrecht zur Oberfläche als Funktion von z mit den Eindringtiefen δ_m und δ_d .

$$\sin \theta_c = \frac{n_m}{n_d} \quad (2.2)$$

Totalreflexion des Lichtstrahls auf. Die Totalreflexion geht mit einer oszillatorischen Verschiebung der Ladungen einher. Die Felder dieser Ladungen strahlen in das Metall ab und können so als evaneszente Welle an Oberflächenplasmonen koppeln, wie schematisch in Abb. 2.1 (b), links gezeigt. Die Feldlinien der SPPs verbinden die Bereiche höherer Elektronen-Ladungsdichte (“-”) und geringerer Elektronen-Ladungsdichte (“+”). Für p-polarisiertes Licht, das unter einem beliebigen Winkel auf die Oberfläche trifft, gilt, dass sich die x-Komponente des elektrischen Feldes E_x nicht ändert, da die Grenzfläche parallel zu dieser ist. Da keine freien Ladungen vorhanden sind, muss die z-Komponente der dielektrischen Flussdichte D_z stetig sein. Aus $D_z = \epsilon_d \epsilon_0 E_z^d = \epsilon_m \epsilon_0 E_z^m$ folgt, dass sich die z-Komponente des elektrischen Feldes E_z ändern muss, da die Dielektrizitätszahlen ϵ_i des Dielektrikums und des Metalls unterschiedlich sind. Dies bedeutet, dass an einer idealen Grenzfläche keine SPPs durch s-polarisiertes Licht angeregt werden können, da dafür eine senkrechte Komponente des elektrischen Feldes vorhanden sein muss, was bei reiner s-Polarisation nicht der Fall ist. Im Falle des senkrechten Lichteinfallts ist

das elektrische Feld des Lasers ausschließlich s-polarisiert. Um dennoch SPPs anregen zu können bedarf es daher einer Unstetigkeit an der Oberfläche in Propagationsrichtung des SPPs. Auf diese Problematik wird im Abschnitt 2.2 eingegangen. Betrachtet man also zunächst den Fall, dass p-polarisiertes Licht auf die Oberfläche trifft und man die x-Richtung als die Propagationsrichtung der SPPs in der Grenzflächenebene (x-y-Ebene) festlegt, ergibt sich folgender Satz an Feldgleichungen [129, 178]:

$$\left. \begin{aligned} E_d &= (E_{xd}, 0, E_{zd}) \exp(-k_{zd}z) \exp[i(k_x x - \omega t)] \\ H_d &= (0, H_{yd}, 0) \exp(-k_{zd}z) \exp[i(k_x x - \omega t)] \end{aligned} \right\} \text{für } z > 0 \quad (2.3)$$

$$\left. \begin{aligned} E_m &= (E_{xm}, 0, E_{zm}) \exp(-k_{zm}z) \exp[i(k_x x - \omega t)] \\ H_m &= (0, H_{ym}, 0) \exp(-k_{zm}z) \exp[i(k_x x - \omega t)] \end{aligned} \right\} \text{für } z < 0. \quad (2.4)$$

Da keine *freien* Ladungen vorhanden sind, gilt entsprechend der Maxwell-Gleichungen, dass $\nabla \cdot \vec{E} = 0$. Daraus folgt für die elektrischen Feldkomponenten:

$$E_{zd} = i \frac{k_x}{k_{zd}} E_{xd} \quad (2.5)$$

$$E_{zd} = -i \frac{k_x}{k_{zm}} E_{xm} .$$

Aus dem Induktionsgesetz $\nabla \times \vec{E} = -1/c \partial_t \vec{H}$ folgt dann mit Gl. 2.5:

$$-k_{zd} E_{xd} - ik_x E_{zd} = ik H_{yd} \quad (2.6)$$

$$k_{zm} E_{xm} - ik_x E_{zm} = ik H_{ym} ,$$

mit $k = \omega/c$ dem Vakuum-Wellenvektor des Lichts. Setzt man Gl. 2.6 in 2.5 ein, erhält man:

$$\varepsilon_d k E_{xd} = ik H_{yd} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_m k E_{xm} = -ik H_{ym} ,$$

wobei

$$k_{zd}^2 = k_x^2 - \varepsilon_d k^2 \quad (2.8)$$

$$k_{zm}^2 = k_x^2 - \varepsilon_m k^2 .$$

Die Komponenten des elektrischen Feldes \vec{E} und die des magnetischen Feldes H , die parallel zur Grenzfläche verlaufen, sind stetig, weshalb gilt, dass $E_{xd}(z=0) = E_{xm}(z=0)$ und $H_{yd}(z=0) = H_{ym}(z=0)$. Damit folgt aus den Gl. 2.7 und 2.8 für die Beziehung der Wellenvektoren senkrecht zur Grenzfläche:

$$\frac{k_{zd}}{k_{zm}} = -\frac{\epsilon_d}{\epsilon_m} \quad (2.9)$$

und parallel zur Grenzfläche:

$$k_x = k \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}. \quad (2.10)$$

Definierte man nun k_x als den SPP-Wellenvektor k_{SPP} , ist Gl. 2.10 die Dispersionsrelation für Oberflächenplasmonpolaritonen. Man beachte, dass sowohl für Metalle, als auch für viele Dielektrika (mit Ausnahme des Vakuums) die Dielektrizitätszahlen ϵ_m bzw. ϵ_d Funktionen der Lichtfrequenz ω sind. Abbildung 2.2 (a), rechts zeigt schematisch die Frequenz-Wellenzahl-Beziehung für Licht und SPPs. Man erkennt, dass der Impuls von SPPs bei fester Frequenz kleiner ist als der von Licht. Diese Diskrepanz muss durch experimentelle Gegebenheiten überwunden werden; im nächsten Abschnitt wird auf Möglichkeiten dazu eingegangen. In den nachfolgenden Experimenten werden Oberflächenplasmonen ausschließlich mit Laserpulsen einer zentralen Wellenlänge von $\lambda_L = 800\text{ nm}$ angeregt. Für diese Pulse ergibt sich eine SPP-Wellenlänge von $\lambda_{SPP}^{Ag} = 787\text{ nm}$ für Silber und $\lambda_{SPP}^{Au} = 783\text{ nm}$ für Gold, benutzt man die Werte für die dielektrische Funktion nach Johnson und Christy [81]. Da die Frequenz von Licht und SPP gleich ist, $\omega = \omega_{SPP}$ (resonante Anregung), folgt, dass Gruppen- und Phasengeschwindigkeit von SPPs kleiner sind als von Licht. Vor allem können auf Grund der (nicht-linearen) Dispersion v_g und v_p deutlich unterschiedlich voneinander sein. In den Kapiteln 5 und 7 der experimentellen Ergebnisse werden sowohl Gruppen- als auch Phasengeschwindigkeit der SPPs in verschiedenen Materialien bestimmt.

Die Felder des Oberflächenplasmons klingen auf Grund von Abschirmungseffekten exponentiell in z-Richtung ab, wie in Abb. 2.1 (b), rechts schematisch gezeigt. Die Eindringtiefe, in welcher die Amplitude der (elektrischen) Felder auf $1/e$ abgefallen ist, ist für Dielektrikum und Metall gegeben durch:

$$\delta_{d,m} = \frac{1}{k} \left| \frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{-\epsilon_{d,m}^2} \right|^{\frac{1}{2}}. \quad (2.11)$$

Für die meisten in dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen gilt $\epsilon_d = 1$, da es sich bei dem Dielektrikum um das Vakuum (des Mikroskops) handelt. Mit den Werten der Dielektrizitätszahlen von Johnson und Christy [81] ergibt sich für Laserpulse mit einer zentralen Wellenlängen von $\lambda_L = 800\text{ nm}$ an der Silber-Vakuum-Grenzfläche, dass $\delta_m = 22,5\text{ nm}$ und $\delta_d = 697,6\text{ nm}$. Für das ebenfalls verwendete Gold-Vakuum-System ergibt sich $\delta_m = 25,4\text{ nm}$ und $\delta_d = 611,4\text{ nm}$. Man sieht, dass die Felder stark an der Grenzfläche lokalisiert sind. Dies ist ein Grund für die hohen Feldstärken, die mit SPPs erreicht werden können. Bei der Propagation entlang der Grenzfläche verliert das SPP durch Absorption und innere Dämpfung (ohmsche Verluste) an Intensität.

Der Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion des Metalls ϵ'_m ist ein Maß für diese Verluste und führt zu einer komplexen Komponente des Wellenvektors k'_{SPP} :

$$k'_{SPP} = k \sqrt{\left(\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}\right)^3} \cdot \frac{\epsilon'_m}{2\epsilon_m^2} . \quad (2.12)$$

Man definiert die sogenannte Propagationslänge als die Länge, die ein SPP zurück gelegt hat, bis dessen Intensität auf $1/e$ abgefallen ist:

$$L = (2k'_{SPP})^{-1} . \quad (2.13)$$

Für die Metalle Silber und Gold ergeben sich aus den dielektrischen Funktionen von Johnson und Christy [81] $L_{Ag} = 284 \mu\text{m}$ und $L_{Au} = 46,2 \mu\text{m}$ bei $\lambda_L = 800 \text{nm}$.

2.2 Die Kopplung von Licht und Oberflächenplasmonen

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, gibt es einen Unterschied der Impulsvektoren zwischen Licht und SPP. Um Oberflächenplasmonen mit Licht anzuregen, gibt es verschiedenste experimentelle Konfigurationen (eine Übersicht der Üblichsten ist zu finden in [179]), die für diese Arbeit relevanten Konfigurationen sind dargestellt in Abb. 2.2.

Rauigkeiten und Kanten, siehe Abb. 2.2 (b), stellen abrupte Unstetigkeiten entlang der Grenzfläche dar. Betrachtet man diese Unstetigkeiten als sprunghaft (z.B. Dirac'sche Delta-Distribution od. Heaviside-Distribution), ist deren Fouriertransformierte eine konstante Funktion. Das bedeutet, dass diese Unstetigkeiten ein breites Spektrum an Impulsvektoren zur Verfügung stellen. Es findet sich daher immer ein Streuvektor des Lichtes, der gerade den Impulsunterschied zum SPP kompensiert und dadurch Licht in Oberflächenplasmonen koppelt.

Ein Gitter (Abb. 2.2 (c)) hingegen ist ein frequenzselektives Element, weshalb zur Einkopplung von Licht in SPPs die Gitterkonstante an die experimentelle Lichteinfallsgometrie und die SPP-Wellenlänge angepasst werden muss. Es gilt die Bedingung:

$$k_{SPP} = k \sin \theta \pm ng . \quad (2.14)$$

Dabei ist θ der Einfallswinkel des Lichts zur Normalen der Gitterebene, n die Beugungsordnung und $g = 2\pi/a$ der reziproke Gittervektor des Gitters mit der Periodizität a . Daraus folgt sofort, dass für die, in dieser Arbeit verwendete, senkrechte Lichteinfallsgometrie ($\theta = 0$), die Gitterkonstante a gleich (einem ganzzahligen Vielfachen) der SPP-Wellenlänge sein muss, also $k_{SPP} = \pm ng \Leftrightarrow \lambda_{SPP} = a$. Die Auswirkungen dieser Methode der Plasmonen-Licht-Kopplung, sowie der Einfluss der weiteren Gitterparameter auf SPP-Pakete wird in einem späteren Zeitpunkt im Kapitel der experimentellen Ergebnisse behandelt (Kap. 4). Abbildung 2.2 (c) zeigt

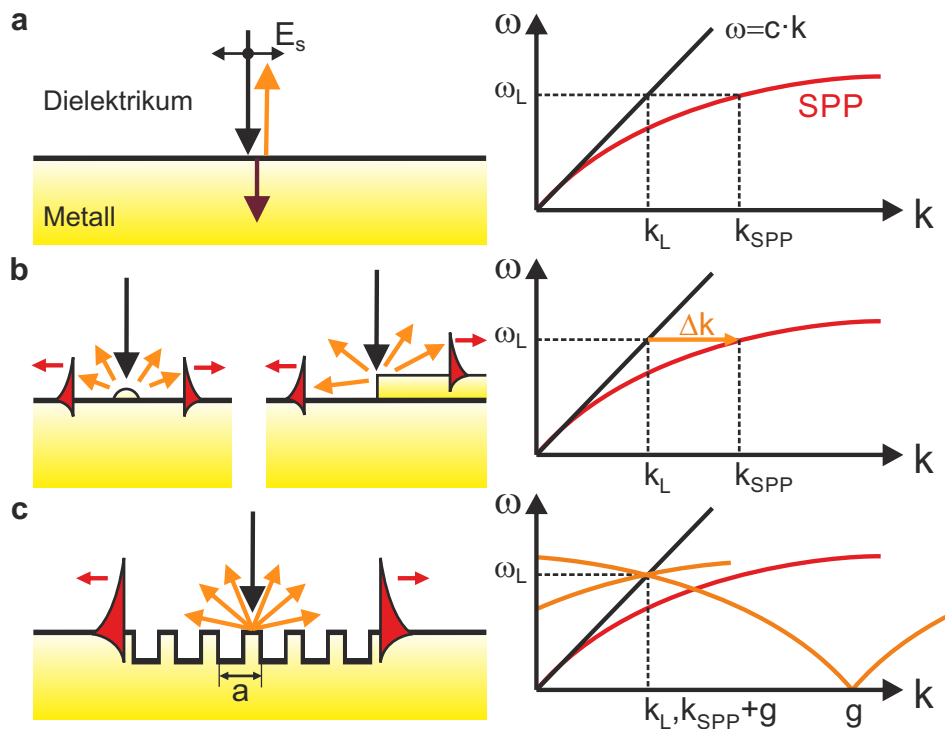


Abbildung 2.2: Links: Lichteinfall auf verschiedene Oberflächen, Rechts: Dispersionsrelation der Lichteinfallskonfigurationen für **a** die ideale, glatte Oberfläche, **b** Rauigkeiten und Stufen und **c** Gitter. Im Fall (a) können keine SPP angeregt werden, da die Impulsdifferenz zwischen Licht und SPP nicht überwunden werden kann, anders als in den Fällen (b) und (c).

die SPP-Dispersionsrelation an einem Gitter. Durch die Verschiebung der Dispersionsrelation um g gibt es Schnittpunkte mit der Lichtgeraden und Licht kann in die SPP-Mode koppeln. Dies gilt selbstverständlich auch für den umgekehrten Fall, ein SPP kann an einem Gitter in Licht koppeln und so abgestrahlt werden [127]. Ritchie *et al.* beschreiben in einer frühen Arbeit Resonanzen von Oberflächenplasmonen an Gittern in Silber und Aluminium dabei mit Koppelungseffekten erster, zweiter und auch höherer Ordnung [143]. Zur Theorie der Feldverteilung in der unmittelbaren Umgebung von grabenartigen Strukturen und der Modenkopplung in den Gräben selbst, siehe [31]. Nachfolgend wird das Wort “Gitterkoppler” synonym zu “Gitter” verwendet. Ebenso wird der Begriff “Gitterstrich” synonym für einen einzelnen Graben des Gitters benutzt.

2.3 Modenkopplung bei dünnen plasmonischen Materialien

In den oberen Abschnitten wurde lediglich eine einzelne Grenzschicht in einem Zwei-Material System betrachtet, dessen Materialien jeweils in die Halbräume der positiven und negativen z-Richtung ausgedehnt sind. Tatsächlich handelt es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben um Mehrschichtsysteme, da sowohl die Silberschichten als auch Goldinseln auf einem Substrat hergestellt werden. Dieses Substrat ist in der Regel um Silizium, das mit einer sehr dünnen nativen Oxidschicht (≈ 3 nm) bedeckt ist. Dieses Material hat einen stark vom Vakuum unterschiedlichen Brechungsindex bzw. eine unterschiedliche dielektrische Funktion. Solange das plasmonische Material dick im Vergleich der evaneszenten Eindringtiefe der SPPs ist (Dicke $d \gg \delta_m$), spielt diese Tatsache für die Lösung der Maxwell-Gleichungen keine Rolle und die Proben werden wie ein Zwei-Schichtsystem Metall-Vakuum behandelt. Geht man zu immer dünnerem plasmonischen Materialien über, so passieren zwei Dinge: Erstens, dadurch, dass das plasmonische Material sehr dünn wird, erreicht das absorbierte elektrische Feld des Lasers die Grenzschicht Metall-Substrat und regt dort eine SPP-Mode an. Diese hat eine anderen Dispersionsrelation als die Mode, die an der Vakuum-Metall Schicht propagiert. Für die Dispersionsrelation der beiden an der Ober- (1) bzw. Unterseite (2) propagierenden Moden gilt im Falle der noch ungekoppelten Moden:

$$k_{SPP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_i}{\epsilon_m + \epsilon_i}}, \quad i = 1, 2. \quad (2.15)$$

Lässt man die dünne Siliziumdioxidschicht außer Acht, so ergeben sich aus den dielektrischen Funktionen [81, 163] bei $k_0 = 2\pi/800$ nm folgende Wellenlängen: $\lambda_1^{SPP} = 783$ nm an der Gold-Vakuum Grenzschicht und $\lambda_2^{SPP} = 142$ nm an der Gold-Silizium Grenzschicht.

Zweitens kommt es zu einer Überlagerung der elektrischen Felder dieser beiden Moden und damit zu einer transversalen stehenden Welle [146]. Die Feldverteilungen (siehe Abb. 2.3 (a)) der Moden ändern sich. Es kommt zu einer Art Anti-Crossing der Moden, die sich dann in die kurzreichweitige SPP-Mode (engl. Short-Range SPP, Abk. SR-SPP) und die langreichweitige SPP-Mode (engl. long-range SPP, Abk. LR-SPP) aufspalten. Sowohl das elektrische, als auch das magnetische Feld des SR-SPPs sind antisymmetrisch, weshalb man die SR-SPP Mode auch als die antisymmetrische Mode bezeichnet. Die Dispersionsrelation der SPP hat nun eine komplexere Form [28, 106]:

$$\begin{aligned} \tanh(k_{zm} \cdot d)(\epsilon_1 \epsilon_2 k_{zm}^2 + \epsilon_m^2 k_{z1} k_{z2}) &= -k_{zm} \epsilon_m (\epsilon_1 k_{z2} + \epsilon_2 k_{z1}) \\ k_{zi}^2 &= k_x^2 - \epsilon_i k_0^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Dabei sind k_{zi} , $i = 1, 2, m$ die tangentialen Wellenzahlen und k_x die (komplexe) Wellenzahl der propagierenden SPP-Mode in Propagationsrichtung. Diese implizite Gl. ist im Allgemeinen

nicht analytisch lösbar. Unter der Einschränkung einer symmetrischen Umgebung um das Metall, also $\epsilon_1 = \epsilon_2$, kann man die Dispersionsrelationen für Long [177]- und Short [106]-Range nähern, zu:

$$\left. \begin{aligned} k_r &\simeq k_0 \epsilon_1^{1/2} \left[1 + \frac{\epsilon_1}{2} \left(\frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \frac{(|\epsilon_m| + \epsilon_1)^2}{\epsilon_m^2} \right], \\ k_i &\simeq k_0 \epsilon_1^{1/2} \left(\frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \frac{|\epsilon_m| + \epsilon_1}{|\epsilon_m|^3} \epsilon_m^* \end{aligned} \right\} \text{LRSPP} \quad (2.17)$$

$$\left. \begin{aligned} k_r &\simeq k_0 \sqrt{\epsilon_1} + \left[\frac{2\epsilon_1}{d(\epsilon_m^2 + \epsilon_m^{*2})} \right]^2 \frac{\epsilon_m^2 - \epsilon_m^{*2}}{2k_0 \sqrt{\epsilon_1}}, \\ k_i &\simeq \frac{|\epsilon_m| \cdot \epsilon_m^*}{k_0 \sqrt{\epsilon_1}} \left[\frac{2\epsilon_1}{d(\epsilon_m^2 + \epsilon_m^{*2})} \right]^2 \end{aligned} \right\} \text{SRSPP} \quad (2.18)$$

Dabei stehen die Indizes r und i hier für die Real- beziehungsweise Imaginärteile des komplexen Wellenvektors und d ist die Dicke des Metalls, dessen reelle und imaginäre Dielektrizitätszahlen ϵ_m und ϵ_m^* sind. Abbildung 2.3 (b) zeigt Berechnungen der Wellenlänge mit $k_r = 2\pi/\lambda$ und der Propagationslänge mit $L = 1/2k_i$ in Abhängigkeit der Dicke des Metalls für einen freistehenden Gold-Film im Vakuum ($\epsilon_1 = \epsilon_{vac} = 1$) bei $\lambda_0 = 800\text{nm}$ ($= \lambda_L$).

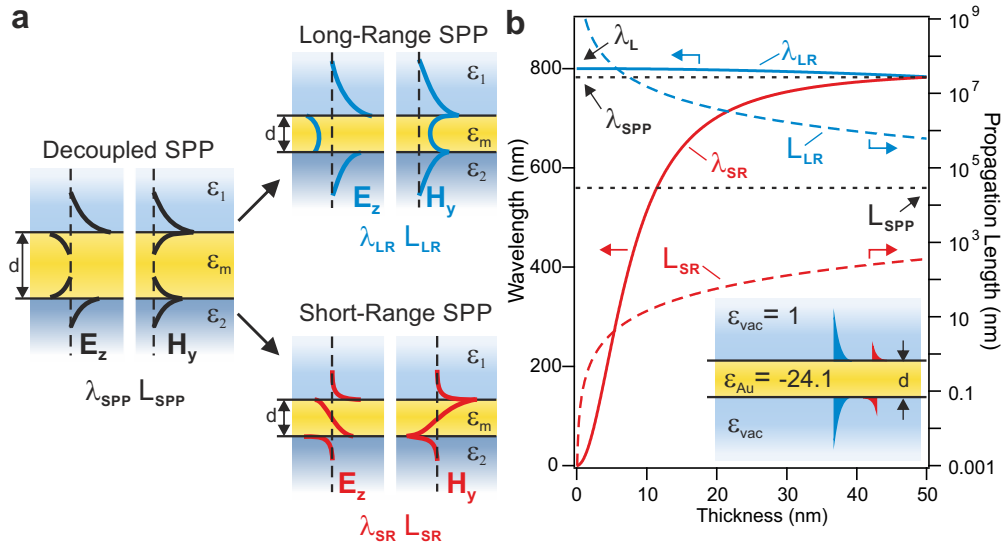


Abbildung 2.3: **a** Schematische Darstellung der transversalen elektrischen und magnetischen Felder im Falle entkoppelter, Long-Range, und Short-Range SPP. **b** Wellenlänge und Propagationslänge eines Goldfilms im Vakuum als Funktion der Filmdicke. Inset: Schematische Darstellung des Materialsystems.

Die durchgezogenen Linien zeigen die schichtdicken-abhängige Wellenlänge (linke Achse) für Long-Range (LR, blau) und Short-Range (SR, rot) SPPs. Die gestrichelten Linien zeigen die schichtdicken-abhängige Propagationslänge (rechte Achse, logarithmische Auftragung). Im

Grenzfall für einer sehr dicken Gold-Schicht verlaufen beide Zweige der Wellenlänge asymptotisch gegen die Wellenlänge der entkoppelten Mode $\lambda_{SPP} = 783 \text{ nm}$. Die Propagationslänge nähert sich ebenfalls dem entkoppelten Wert $L_{SPP} = 46,2 \mu\text{m}$. Je geringer die Schichtdicke wird, desto mehr zweigen die Moden von einander ab. Für $d \rightarrow 0$ verschwindet die Short-Range Mode; sowohl die Wellenlänge, als auch Propagationslänge gehen gegen Null. Die Long-Range Mode geht in die freie Vakuum-Licht-Mode über und auch ihre Dämpfung verschwindet ($L \rightarrow \infty$). Diese Beobachtung gehen auf Fukui [51] und Sarid [146] und später Burke [28] zurück und wurden später experimentell bestätigt [78]. Analoge Rechnungen können für Metall-Dielektrikum-Metall und andere Mehrschichtsysteme gemacht werden [43, 174]. Berechnungen für eine Anregung mit 400 nm Licht in einem Silber-Film umgeben von Vakuum sind von Wang *et al.* angestellt worden [169].

Eine genaue Betrachtung des Mehrschichtsystems, bestehend aus Vakuum/Au/SiO₂/Si, folgt im Kapitel 7, welches die Messungen zu SR-SPPs beinhaltet.

2.4 Grundlagen der Photoemission

Dieser Abschnitt soll die wichtigsten physikalischen Grundlagen der Photoemission umreißen. Da der Effekt schon Anfang des letzten Jahrhunderts entdeckt wurde, existiert eine Vielzahl von Abhandlungen zur Theorie und zu Experimenten des Photoeffekts. Ein historischer Abriss ist in [23] oder [61] zu finden. Es werden daher in diesem Kapitel nur die für die nachfolgenden Experimente relevanten Aspekte beschrieben, sowie die Formeln angegeben, die für das Verständnis der experimentellen Befunde benötigt werden. Dabei wird bewusst auf deren Herleitung verzichtet und an gegebener Stelle auf die Literatur verwiesen.

2.4.1 Lineare Photoemission

Der Effekt der linearen Photoemission beschreibt den physikalischen Vorgang, bei dem durch die Absorption der Energie eines Photons ein Elektron eines Festkörpers die Energiebarriere zum Austritt ins Vakuum überwinden kann. Dabei ist die Anzahl der emittierten Elektronen direkt proportional zur Intensität des eingestrahlt Lichts. Die kinetische Energie der Elektronen nach dem Verlassen des Festkörpers ist proportional zur Lichtenergie $h\nu$ abzüglich der Energiebarriere zum Vakuum. Als die Austrittsarbeit ϕ bezeichnet man die kleinste Energiebarriere des Festkörpers, den Abstand des Vakuumniveaus zur Fermi-Energie, dem energetisch höchsten, besetzten Zustand. Alle anderen Elektronen liegen in einem um die Bindungsenergie E_B tieferen Energiezustand, sodass allgemein gilt:

$$E_{kin} = h\nu - \phi - E_B . \quad (2.19)$$

Für Elektronen am Fermi-Niveau ist $E_B = 0$. Ist die Lichtenergie kleiner als die Austrittsarbeit, reicht die Absorption eines Photons nicht mehr aus um eine Elektron zu emittieren. Wenn mehrere Photonen absorbiert werden, um ein Elektron zu emittieren spricht man von nicht linearer Photoemission (siehe nächster Abschnitt). Es gibt mehrere Modelle, die den Effekt der Photoemission theoretisch zu beschreiben versuchen. Das sogenannte Drei-Stufen-Modell wurde von Berglund und Spicer entwickelt [14, 15] und betrachtet die Absorption des Photons, die Propagation des Elektrons durch den Festkörper und das Austreten des Elektrons aus dem Festkörper durch dessen Oberfläche als drei von einander getrennte Vorgänge. Das heißt, dass diese Prozesse von einander unabhängig sind und zeitlich nacheinander ablaufen. In Abb. 2.4 sind diese drei Prozesse in einem Energieschema gezeigt. Ein Photon der Energie $\hbar\omega$ regt Elektronen im besetzten Band des Festkörpers an. Da es in dieser Arbeit stets um Metalle als Festkörper geht und die verwendeten Lichtenergien im sichtbaren Bereich liegen, werden die Elektronen im Leitungsband angeregt, das bis zur Fermi-Energie E_F besetzt ist. Bei einem Halbleiter sind die elektronischen Zustände bis zur Valenzbandoberkante besetzt ($T = 0\text{K}$) und die Fermi-Energie befindet sich in der Bandlückenmitte (für den Fall des undotierten Halbleiters). Bei der theoretischen Beschreibung der Anregung wird Fermis Goldene Regel angewendet, wobei Anfangs- und Endzustände Blochwellen im Festkörper sind. Auf dem Weg der Elektronen zur Oberfläche des Festkörpers können sie durch Stöße einen Teil ihrer Energie an Sekundärelektronen oder (in Metallen) an Plasmonen verlieren. Die anfängliche Energieverteilung der Elektronen wird dadurch verbreitert und es treten Seitenbänder auf. Nach dem Transport zur Oberfläche können nur die Elektronen den Festkörper verlassen, deren Energie noch größer ist als die Barriere zum Vakuum $(\hbar k_{\perp})^2/(2m) \geq \Phi$, mit der Komponente des k-Vektors des Elektrons senkrecht zur Grenzfläche k_{\perp} . Elektronen, die unter einem flacheren Winkel oder mit zu geringer Energie auf die Grenzfläche zum Vakuum treffen, werden in den Festkörper zurück (total)reflektiert. Die Zustände außerhalb des Festkörpers werden als Zustände freier Elektronen angenommen. Trotz der willkürlichen Trennung der drei Prozesse liefert dieses Modell für die Photoelektronenspektroskopie zur quantitativen Interpretation der resultierenden Spektren sinnvolle Aussagen. Der Sekundärelektronenanteil ist charakteristisch für das Material des Festkörpers¹, und die Breite der Verteilung ist bei bekannter Lichtenergie ein indirektes Maß für die Austrittsarbeit. Für weitere Details, sowie die mathematische Beschreibung siehe Kapitel 1.6 und 6.1 in [70].

Das Ein-Stufen-Modell, dessen Grundzüge Mahan [108] gearbeitet hat, die von Pendry [128] vervollständigt wurden, betrachtet das Photon als eine Störung des quantenmechanischen Zustands des Elektrons im Festkörper und behandelt daher die Photoemission als *einen* (kohärenten) Streuprozess. Auch hier benutzt man Fermis Goldene Regel um die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs- in den Endzustand der Elektronen zu berechnen. Wie beim Drei-Stufen-Modell sind die Anfangszustände Blochwellen (können aber auch lokalisierte Zustände

¹Für den Sekundärelektronenanteil spielen die Elektronendichte und der Elektron-Elektron-Streuquerschnitt, welcher antiproportional zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist ($\epsilon(\vec{k}, \omega)$) eine Rolle.

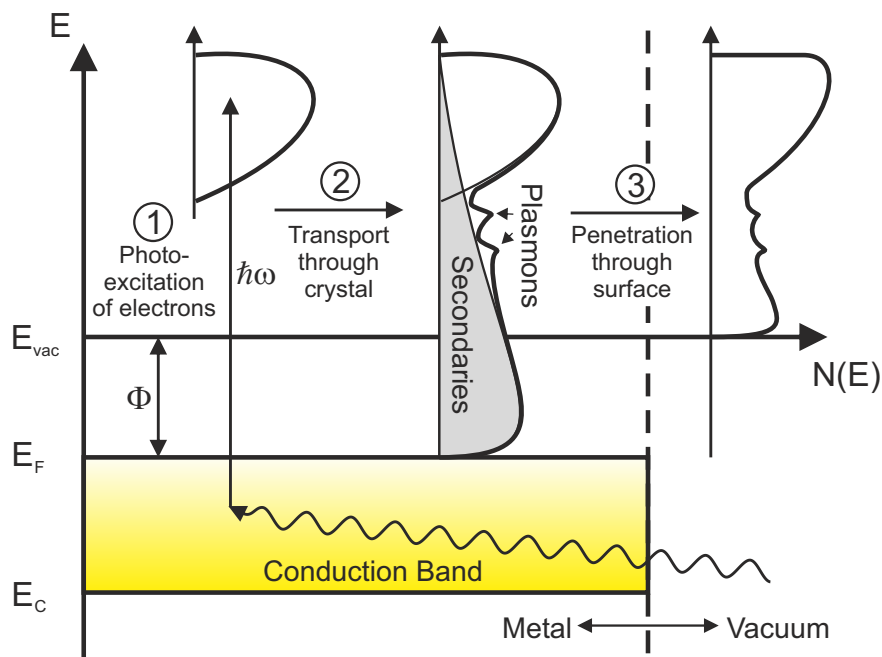


Abbildung 2.4: Die drei Prozesse des Drei-Stufen-Modells der Photoemission von Elektronen: Anregung der Elektronen (1), Transport zur Oberfläche (2) und Überwindung der Oberflächenbarriere (3). Elektronen können durch Sekundärelektronen- und Plasmonenanregung Energie verlieren. Elektronen, deren Energie nach Schritt (2) größer ist als die Vakuumbarriere Φ können den Festkörper verlassen. Abbildung angelehnt an Fig. 1.12 aus [70].

nahe der Oberfläche sein), es gibt jedoch eine Vielzahl möglicher Endzustände. Diese ergeben sich aus der sogenannten “Inverse LEED Theory”, die den Photoemissionsprozess als zeitumgekehrte Transmission (unter Vernachlässigung der Reflexion) von Elektronen in die Oberfläche betrachtet. Die beiden wichtigsten Endzustände sind dabei gedämpfte (lokalisierte) Zustände nahe der Oberfläche², die evaneszent in den Festkörper abklingen und Bloch-artige Wellen, die durch die Oberfläche transmittiert werden. Die Matrixübergangselemente für die Kombinationen aus Anfangs- und Endzuständen sind in dem Energiebereich des sichtbaren und ultravioletten Lichtes (anders als im Röntgen-Bereich) stark energie- und anfangsimpulsabhängig, was deren Berechnung verkompliziert. Die Elektronenausbeute, die aus dem Ein-Stufen-Modell hergeleitet wird, ist vergleichbar mit der aus dem Drei-Stufen-Modell (phänomenologisch), enthält jedoch eine spektrale Funktion der Elektronen, die in der Ein-Elektron-Näherung des Drei-Stufen-Modells gleich Eins gesetzt wird. Generell ist festzuhalten, dass das quantenmechanische Ein-Stufen-Modell zwar näher an der physikalischen Realität ist, das phänomenologische, semi-

²Auch “Gap-States” genannt, da die Oberflächenzustände energetisch in der Bandlücke liegen.

klassische Drei-Stufen-Modell jedoch auf Grund seiner Einfachheit und quantitativ verwertbaren Aussagen bevorzugt benutzt wird. Eine neuere, spin-polarisierte und vollständig relativistische Darstellung des Photoemissionsprozesses im Ein-Stufen-Modell ist von Braun und Donath formuliert worden [25].

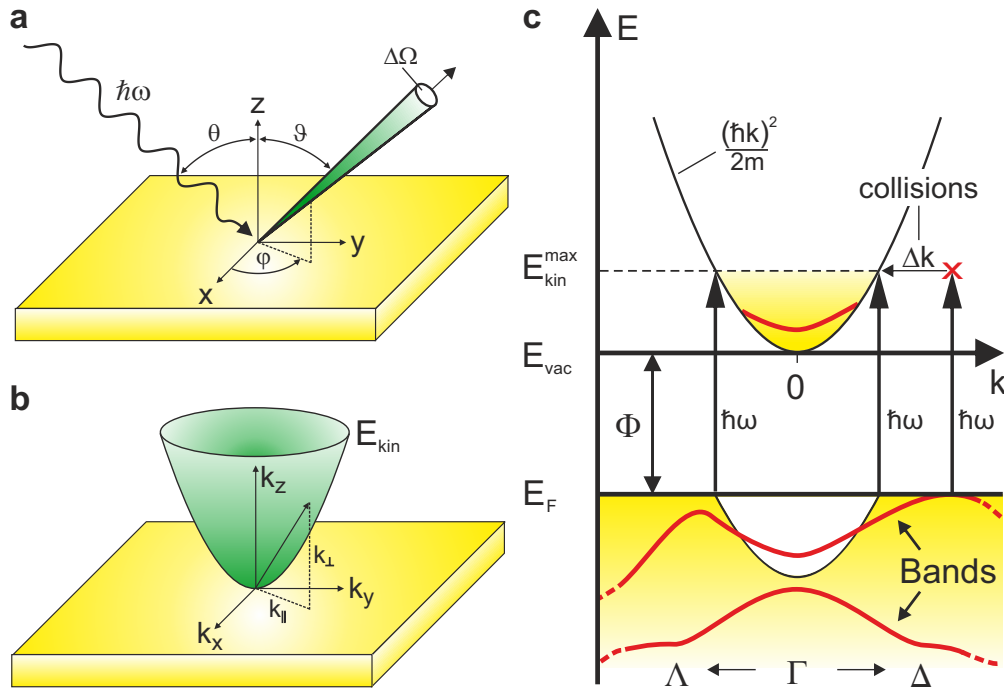


Abbildung 2.5: **a** Messprinzip der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Das unter einem Winkel θ zur Normalen einfallende Licht $\hbar\omega$ löst Photoelektronen aus, die unter dem polaren Winkel ϑ und dem azimutalen Winkel ϕ die Oberfläche verlassen. Ein Detektor registriert eine (spektrale) Verteilung der Elektronen im Raumwinkelelement $\Delta\Omega$. **b** Die Fluchtparabel der Photoelektronen wird im dreidimensionalen k -Raum zu einem Paraboloid. **c** “Bandmapping” in der Photoemission. Da nur direkte Übergänge erlaubt sind, können Photoelektronen nur die Bänder abbilden, die innerhalb der, um $\hbar\omega$ in den Festkörper verschobenen, Fluchtparabel der Elektronen liegen.

Bei der Photoemission berücksichtigen beide, Ein- und Drei-Stufen-Modell den Impuls \vec{p} des Elektrons im Festkörper vor der Anregung ($\hbar\vec{k}_i$) und nach dem Austritt aus dem Festkörper. Da sich die Parallelkomponente (zur Oberfläche) des Impulses des Elektrons beim Austritt aus dem Festkörper nicht ändert [70], sondern nur die senkrechte Komponente, verlassen die Photoelektronen den Festkörper mit einer für die Bänder des Festkörpers charakteristischen Winkelverteilung. In der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (engl. Angular Resolved Photoemission Spectroscopy, Abk. ARPES) wird diese Verteilung, wie in Abb. 2.5 (a) schema-

tisch dargestellt, gemessen. Dabei bezeichnet ϑ den polaren und ϕ den azimuthalen Austrittswinkel der Elektronen. Man detektiert nun in für jedes Raumwinkelelement $\Delta\Omega$ ein Spektrum der Photoelektronen $N(E_{kin}, \vartheta, \phi)$ und kann so eine Karte der Bänder (engl. Bandmap) des Festkörpers $E(k_{\perp}, k_x, k_y)$ erstellen, da $\vec{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$ bei der Photoemission erhalten bleibt [70]. Am einfachsten geht dies mit Licht variabler Energie, z.B. Synchrotronstrahlung, um Bänder unterschiedlich tiefer Energien abzubilden. Ist die Lichtenergie durch die Lichtquellen vorgegeben, können nur Informationen über die Bänder gewonnen werden, die innerhalb des Energiebereiches $\hbar\omega - \phi > E_B$ liegen. Eine zusätzliche Einschränkung stellt der Zustand der Elektronen nach dem Austritt aus dem Festkörper dar. Nimmt man für die Elektronen die parabelförmige Dispersion freier Elektronen im Vakuum an, so kann nur der k-Bereich der Bänder abgebildet werden, der der Bedingung $E_{kin} = (\hbar/2m)^2 \vec{k}^2$ mit $\vec{k} = (\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp})$ genügt. Diese Bedingung definiert die sogenannte Elektronen-Fluchtparabel, die im k-Raum einen Paraboloid aufspannt (siehe Abb. 2.5 (b)). Abbildung 2.5 (c) zeigt schematisch wie die Fluchtparabel das im Festkörper liegende Band im k-Raum beschneidet. Bei größeren k-Werten finden sich zwar Bänder, deren energetischer Abstand zum Vakuum klein genug für die Photoemission wäre, sie liegen jedoch außerhalb der Fluchtparabel und können somit nicht emittiert werden. Da der Impulsübertrag des Lichts auf die Elektronen vernachlässigbar klein ist, sind nur direkte Übergänge möglich. Bezieht man die Möglichkeit mit ein, dass Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche stoßen, gilt diese Einschränkung nicht mehr. Detektierte Elektronen innerhalb des Paraboloids, die nicht auf den Bändern liegen, sind daher Sekundärelektronen zuzuschreiben.

Wird in einem Photoemissionmikroskop die hintere Brennebene des Objektivs abgebildet, so kann man direkt die zweidimensionale Winkelverteilung der Photoelektronen abbilden. Man spricht dabei vom sogenannten P(E)EAD-Modus (engl.: Photo(emission) Electron Angular Distribution, z. Dt. Photo(emittierte) Elektronen Winkelverteilung). Energiegefiltert sind diese Verteilungen horizontale Schnitte durch den Fluchtparaboloid und der in ihm liegenden Bänder. Wird dagegen die Zahl der Elektronen über alle Winkel summiert und gegen die Energie aufgetragen, so erhält man ein Spektrum der Elektronen. Im einen Photoelektronenmikroskop wird dazu die sogenannte *Dispersive Ebene* des Energieanalysators abgebildet. Details dazu finden sich in Abschnitt 3.1.1.

2.4.2 Nichtlineare Photoemission

Werden für die Emission eines Elektrons aus dem Festkörper zwei oder mehr Photonen absorbiert, so spricht man von nichtlinearer Photoemission. Zuerst wurde dieser Effekt bei der Ionisation von Atomen in Gasen beobachtet. In dem starken elektrischen Feld eines Lasers kam es zur Photoionisation von Elektronen, deren kinetische Energie um ganzzahlige Vielfache der Lichtenergie höher war als die einfache Lichtenergie abzüglich der Ionisationsenergie. Auch bei der Photoemission aus Festkörpern findet man diesen Effekt, bei dem dann gilt:

$$n \cdot \hbar\omega = E_{kin} + \Phi + E_B \quad (2.20)$$

Dabei spricht man von der Photoemission n-ter Ordnung oder Multi-Photonen-Photoemission (MPPE). Für die Elektronenausbeute gilt dabei:

$$Y \propto I^n \quad (2.21)$$

Bei einer genaueren Beschreibung, so wie sie von Bechtel [10], Smith und Bloembergen [11] für die Zwei-Photonen Photoemission (2PPE) von Pikosekunden kurzen Laserpulsen gemacht wurde, zeigt sich, dass sich die Elektronenstromdichte \vec{J} aus unabhängigen Teilstromdichten \vec{J}_n zusammensetzt. Diese Theorie geht auf Vorarbeiten von Fowler [48] und DuBridge [41] zurück und wird daher auch als Fowler-DuBridge-Theorie der Photoemission bezeichnet. Für die einzelnen Teilströme gilt [11]:

$$|\vec{J}_n(\vec{r}, t)| = a_n (e/h\nu)^n A I(\vec{r}, t)^n (1 - R)^n \times T(\vec{r}, t)^2 \cdot F\left(\frac{n h \nu - \Phi}{k_B T(\vec{r}, t)}\right). \quad (2.22)$$

Die hier verwendeten Größen sind die Elektronenladung e , die Oberflächenreflektivität R , die Richardson-Dushman-Konstante A , die Boltzmann-Konstante k_B und ein Wahrscheinlichkeitsfaktor a_n . Außerdem gehen die lokale, zeitabhängige (absolute) Temperatur $T(\vec{r}, t)$ und die Fowler-Funktion $F(x)$ [48, 160] ein. Für $n = 0$ reduziert sich diese Funktion zur Exponentialfunktion und Gl. 2.22 zur bekannten Richardson-Dushman-Gleichung. Für $n > 1$ beschreibt sie die von der (zeitlichen und lokalen) Bestrahlungsstärke $\vec{I}(r, t)$ abhängige Photoelektronenstromdichte. Hier wird deutlich, dass die Beiträge höherer Emissionsordnungen nur bei großen Lichtintensitäten, wie zum Beispiel bei denen von ultrakurzen Laserpulsen, eine Rolle spielen. In Experimenten können auf Grund der Summation $J = \sum_n J_n$ nicht nur natürliche sondern auch (positive) rationale Photoemissions-Exponenten beobachtet werden, je nach Gewichtung der einzelnen ganzzahligen Anteile. Spätere Arbeiten zur quantitativen Beschreibung von der Multi-Photonen-Photoemission ziehen Vergleiche zur Erzeugung höherer harmonischer Lichtfrequenzen in starken Laserfeldern [118] oder beschreiben sie als mehrstufigen Prozess [53]. Weitergehende Arbeiten bauen diese Theorien zu höheren Feldstärken aus, indem sie Tunnel- und andere Starkfeldeffekte (ponderomotive Beschleunigung u.ä.) mit einbeziehen [49, 54, 92]. Abschließend ist zu erwähnen, dass diese Theorien schon vor dieser Arbeit auf die Photoemission durch Oberflächenplasmonen angewandt wurden. Tsang *et al.* [160] haben gezeigt, dass Plasmonen in Silber (Ag), Aluminium (Al), Gold (Au), und Kupfer (Cu) ohne Fokussierung Photoemission bis zur dritten Ordnung ermöglichen. Diese Messungen wurden jedoch unter Anwesenheit der relativ langen (90 fs) Laserpulse durchgeführt. In dieser Arbeit werden Messungen vorgestellt, die einen ähnlichen Effekt zeigen, allerdings bei Abwesenheit des externen elektrischen Feldes des Lasers. Daher wird dieser Effekt in dieser Arbeit in Analogie zur klassischen Photoemission als “Plasmoemission” bezeichnet.

Kapitel 3

Experimentelles

Dieses Kapitel soll die für die Untersuchungen an Oberflächenplasmonen verwendeten Methoden und Geräte beschreiben. Dazu zählt zunächst die Einführung in die Funktionsweise eines niederenergetischen Elektronenmikroskops und die für die Photoemission benutzten Beleuchtungsquellen. Dabei ist insbesondere das Lasersystem inklusive der optischen Aufbauten, also die der experimentelle Fragestellung angepassten Strahlengänge zu erwähnen. Schließlich wird noch auf Details der unterschiedlichen Präparationsmethoden zur Herstellung der metallischen Probenoberflächen und deren Strukturierung eingegangen.

3.1 Das Niederenergetische Elektronenmikroskop

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau des verwendeten Elektronenmikroskops mitsamt den Lichtstrahlenwege, den Beleuchtungsquellen und den Elektronenpfaden. Photoelektronen können durch Licht einer Quecksilberdampfampe (Hg-Lamp) oder durch die Beleuchtung mit Laserpulsen in streifender (A) oder senkrechter (B) Einfallsgometrie ausgelöst werden. Zur Fokussierung des jeweiligen Lichts werden geeignete Linsen, Infrarot(IR)-durchlässige Linsen für die Laserpulse, eine Ultraviolett(UV)-durchlässige für die Quecksilberdampfampe, verwendet. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Oberfläche mit niederenergetischen Elektronen aus einem LaB_6 -Filament einer Elektronenkanone zu bestrahlen. Unabhängig davon ob die Elektronen durch Photoemission oder durch Reflexion die Oberfläche verlassen, werden sie vom magnetischen Strahlteiler (Sector Field) in den Abbildungsweig des Mikroskop gelenkt. Danach passieren die Elektronen einen hemisphärischen Energieanalysator und werden durch das Projektiv auf einen Leuchtschirm (Micro-Channel-Plate) abgebildet. Der Leuchtschirm wird von einer gekühlten CCD-Kamera (SENSICAM von PCO) abgefilmt und die digitalisierten Bilder an einen Computer gesendet. An mehreren Stellen des Mikroskops können Blenden in den Strahlengang der Elektronen eingeführt werden. Zwei dieser Blenden befinden sich in Bildebenen; eine Beleuchtungsblende der Elektronenkanone (IAP), um den Einfall der Elektronen auf einen kleineren, ausgewählten Bereich der Probe zu begrenzen; eine Bereichsauswahlblende (SEL), um die Abbildung der Elektronen auf einen kleineren, ausgewählten Bereich zu beschränken. Die

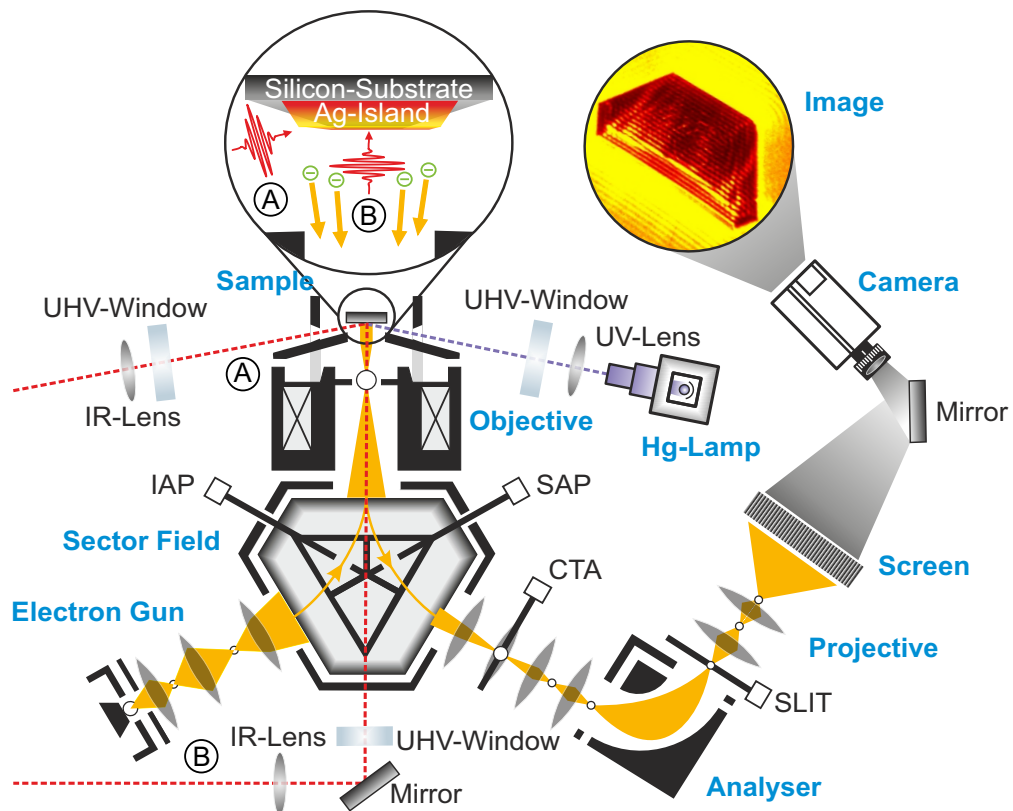


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Elektronenmikroskops mit Beleuchtungsquellen; Laserbeleuchtung (rot) unter streifendem (Strahlengang A) und senkrechtem Lichteinfall (B), Quecksilberdampflichter Beleuchtung (lila). Abbildung angelehnt an Fig. 1 aus [86].

dritte Blende ist eine Kontrastblende (FPI), die in die hintere Brennebene der Transferlinse geschoben werden kann, um die Winkelverteilung der Elektronen einzuschränken. Die letzte Blende befindet sich am Austrittsspalt (SLIT) des Energieanalysators und ermöglicht eine energetische Selektion der Elektronen. Eine detaillierte Erklärung des elektronenoptischen Strahlengangs folgt im nächsten Abschnitt. Das gesamte Mikroskop arbeitet unter Ultrahochvakuum(UHV)-bedingungen, spezielle, dispersionsarme Fenster (UHV-Window) ermöglichen die Beleuchtung der Probe.

3.1.1 Der elektronenoptische Aufbau

Abbildung 3.2 zeigt den Strahlengang der Elektronen schematisch für verschiedene Abbildungsmodi: a) Realraumabbildung, b) PEEAD und LEED, c) Dispersive Ebene. Von links nach rechts: Die Elektronen (grau) werden am Anfang der Elektronenkanone von einem LaB_6 -Filament emittiert, auf 20keV beschleunigt und durch das Kondensorenliniensystem (CL 1-3, engl. conden-

sor lens) in den Sektor gebracht. Die Beleuchtungsblende (IAP, engl. illumination aperture, Durchmesser: wahlweise $400\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$) kann zur Reduzierung des Elektronenstrahldurchmessers in den Sektor an Stelle des Beleuchtungszerrers (ILE, engl. illumination equalizer) eingeschoben werden. Die Objektivlinse (MOBJ, engl. main objective) weitet dann den Strahl aus dem Sektor wieder auf und bildet ihn parallel auf die Oberfläche (OF) der Probe ab. Zwischen der Probe und der Objektivlinse kann den Elektronen zusätzlich eine einstellbare Spannung, genannt Start-Voltage, von $U_{STV} = -5\text{eV}$ bis 500eV aufgeprägt werden. Die reflektierten (oder durch Photoemission emittierten) Elektronen verlassen die Oberfläche und werden wieder auf 20kV beschleunigt und von der Objektivlinse vor den Sektor, in die hintere Brennebene (BFP, engl. back focal plane) fokussiert. Von der Feldlinse (FL) wird das Bild aus dem Sektor heraus gebracht. An der Stelle des Bildzerrers (IME, engl. image equalizer) kann eine Bereichsauswahlblende (SAP, engl. selective area aperture, Durchmesser: wahlweise $200\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$) in den Strahlengang geschoben werden. Die Transferlinse (TL) bildet die hintere Brennebene (BFP) in die Brennpunktzebene (FPI, engl. focal point image plane) ab. An dieser Stelle kann eine Kontrastblende (CA, engl. contrast apperute, Durchmesser: wahlweise $70\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ (beste Auflösung), $10\mu\text{m}$) zur Reduzierung der Aberration in den Strahlengang geschoben werden. Die Zwischenlinse (IL, engl. intermediate lens) und die erste Projektionslinse (P1) bringen sowohl das Bild der Oberfläche, als auch die Brennebene in die beiden Eintrittsebenen (EP1-2, engl. entrance plane) des Analysators. Vor dem Analysator befindet sich die Verzögerungslinse (RL, engl. retardation lens), die die Elektronen auf 1025eV abbremst, damit diese den hemisphärischen Energieanalysator passieren können. Am Ausgang werden die Elektronen von der Beschleunigungslinse (AC, engl. acceleration lens) wieder auf 20keV beschleunigt und dann von den Projektoren P2 und P3 auf das MCP abgebildet. Zusätzlich kann am Ausgang des Analysators ein Energie-Auswahl-Schlitz (engl. slit, Breiten: wahlweise $60\mu\text{m}$, $12,5\mu\text{m}$ und Loch mit Durchmesser $3,5\text{mm}$, was die Elektronen ungefiltert passieren lässt) für energiegefilterte Aufnahmen in den Strahlengang gebracht werden. Beschreibung angelehnt an [45, 147].

3.2 Die Beleuchtungsquellen

3.2.1 Die Quecksilberdampfampe

Zur Beleuchtung der Probe mit UV-Licht kann eine Quecksilberdampfampe (Hg-Lampe) an der Hauptkammer angebracht werden. Diese Lampe emittiert Licht bei einer Leistung von ca. 100W , welches durch einen inneren Parabolspiegel in eine Richtung fokussiert wird. Die Lampe ist an einem UHV-Fenster so angebracht, dass das Licht in einem Winkel von etwa 16° zur Fläche auf die Probe trifft. Zusätzlich befindet sich vor dem Fenster eine Irisblende zur Reduzierung der Intensität und eine Linse zur Fokussierung auf die Probe. Das Licht einer Quecksilberdampfampe hat ein Linienspektrum, dessen minimale Wellenlänge bei 252nm liegt, was

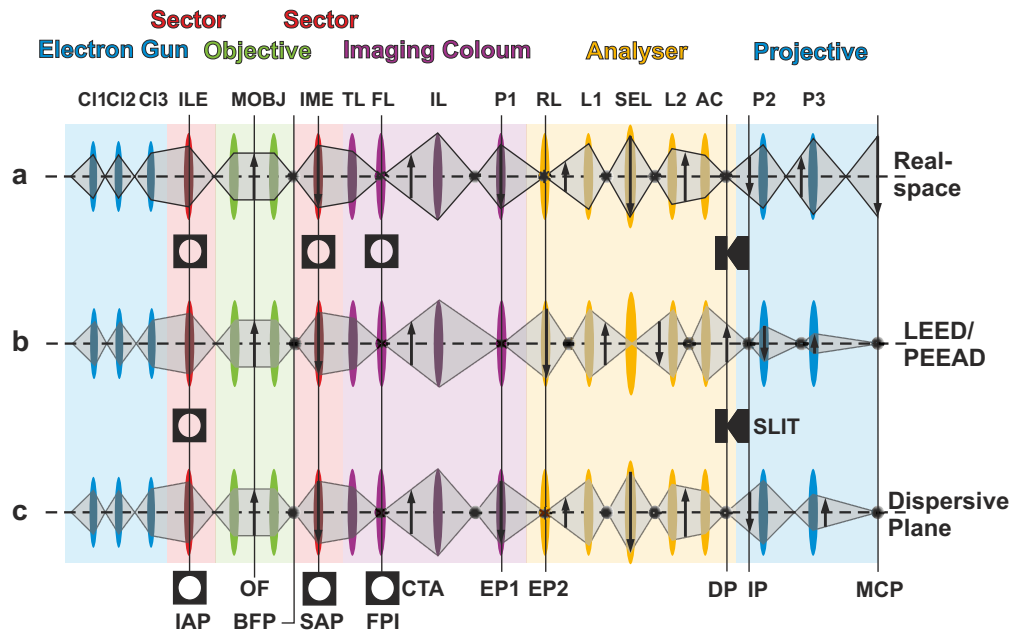


Abbildung 3.2: Elektronenoptischer Aufbau des SPELEEMs für verschiedene Abbildungsmodi. **a** Realraumabbildung; **b** Beugungsebene; **c** dispersive Ebene. Abbildung angelehnt an Fig.2 aus [45].

einer maximalen Photonenenergie von 4,92 eV entspricht. Ein gemessenes Linienspektrum der in dieser Arbeit verwendeten Quecksilberdampfampe ist zu finden in [26].

3.2.2 Das Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus einem kommerziellen, diodengepumpten Neodym(Nd:YVO₄) Dauerstrichlaser (VERDI) der Firma COHERENT, der bei einer Leistung zwischen 6,75 W und 7,05 W Laserlicht einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt. Dieses Licht pumpt dann einen Titan-Saphir (Ti³⁺:Al₂O₃)-Oszillator (FEMTOSOURCE COMPACT) der Firma FEMTOLASERS. Der Oszillator emittiert im modengekoppelten Betrieb bei einer Repetitionsrate von 80 MHz, etwa 12 fs bis 20 fs kurze Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 795 nm und einer spektralen Breite (FWHM: Full Width at Half of Maximum) von etwa $FWHM = 75$ nm und (FWTM: Full Width at Tenth of Maximum) $FWTM = 185$ nm. Die mittlere Leistung beträgt je nach Güte der Justage etwa 600 mW bis 750 mW. Abbildung 3.3 (a) zeigt ein typisches, gemessenes Spektrum eines Teilstrahls des TiSa-Lasers. Da das Spektrometer sich im Inneren des Lasergehäuses befindet, detektiert es auch Streulicht des Pump-Lasers bei 532 nm. Im Bereich von 650 nm bis 920 nm erkennt man mehrere lokale Maxima unterschiedlicher Stärke. Um kurze Pulse zu erhalten sollte das Spektrum möglichst breit, die Schulter bei etwa 750 nm und die Peaks bei 720 nm und 900 nm vorhanden sein. Dadurch, dass die Laserpulse den Ti:Saphir-Kristall und

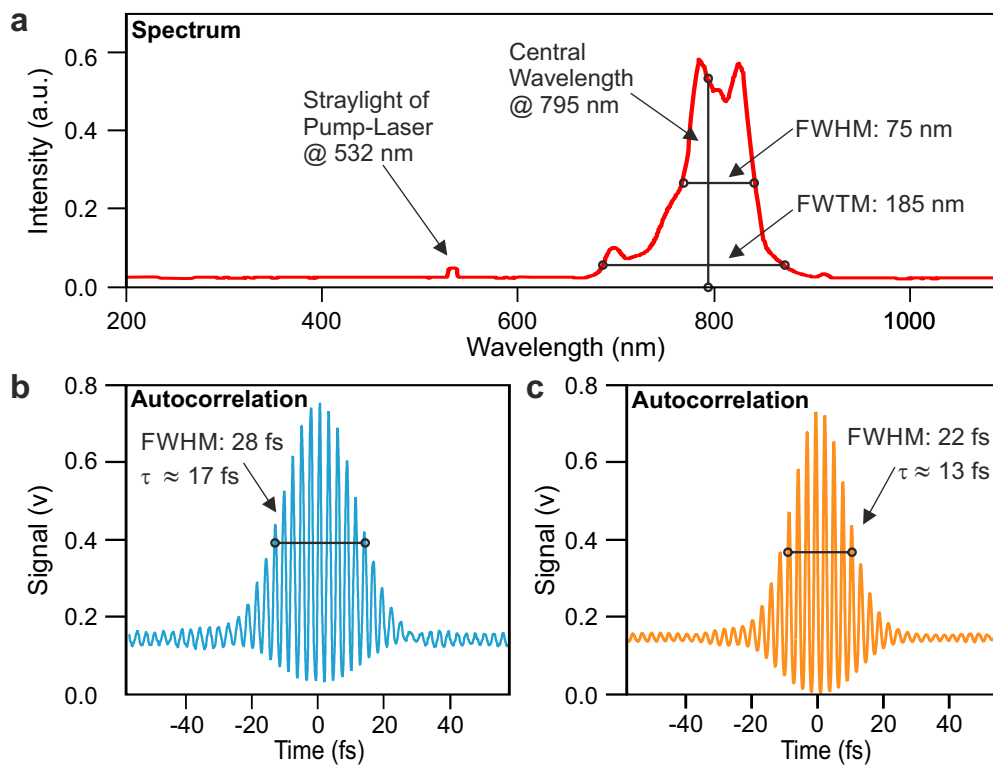


Abbildung 3.3: **a** Spektrum des Ti:Saphir-Lasers. **b** Autokorrelationsspektrum des Lasers nach Passieren sämtlicher optischer Komponenten im Fall nicht-optimaler Dispersionskompensation. **c** Autokorrelationsspektrum bei optimaler Dispersionskompensation.

den Auskopplungsspiegel durchqueren, haben sie nach Verlassen des Lasers auf Grund der Dispersion der Materialien einen Chirp (engl. Zirpe (Signalverarbeitung)). Zusätzlich passieren die Laserpulse diverse Komponenten des Optikaufbaus (siehe Abb. 3.4), welche diesen Effekt noch verstärken. Um die insgesamt akkumulierter Dispersion zu kompensieren, werden die Laserpulse an sogenannten gechirpten Spiegeln mehrfach reflektiert. Diese Spiegel prägen dem Laserpulse bei jeder Reflexion einen bestimmten negativen Chirp auf. Je mehr Material (dazu zählt auch der Luftweg) sich im Strahlengang befindet, desto mehr Reflexionen müssen auf den Spiegeln passieren um den Puls zeitlich kurz zu halten. Da nur eine ganzzahlige Anzahl von Reflexionen auf den Spiegeln möglich ist, kann nach den gechirpten Spiegeln eine variable Glasmenge in Form von zwei Keilen in den Strahl geschoben werden, um die Überkompensation einer überzähligen Reflexion auszugleichen. Abbildung 3.3 (b) und (c) zeigen zwei gemessene Autokorrelationsspektren der Laserpulse nach dem Passieren aller optischer Komponenten. In Abb. 3.3 (b) ist die Chirp-Kompensation dabei weniger optimal eingestellt als in Abb. 3.3 (c), was sich in den unterschiedlichen Pulslängen von ca. $\tau = FWHM / (2\sqrt{\ln 2}) \approx 17$ fs in (b) und $\tau \approx 13$ fs in (c) widerspiegelt.

3.2.3 Der optische Aufbau

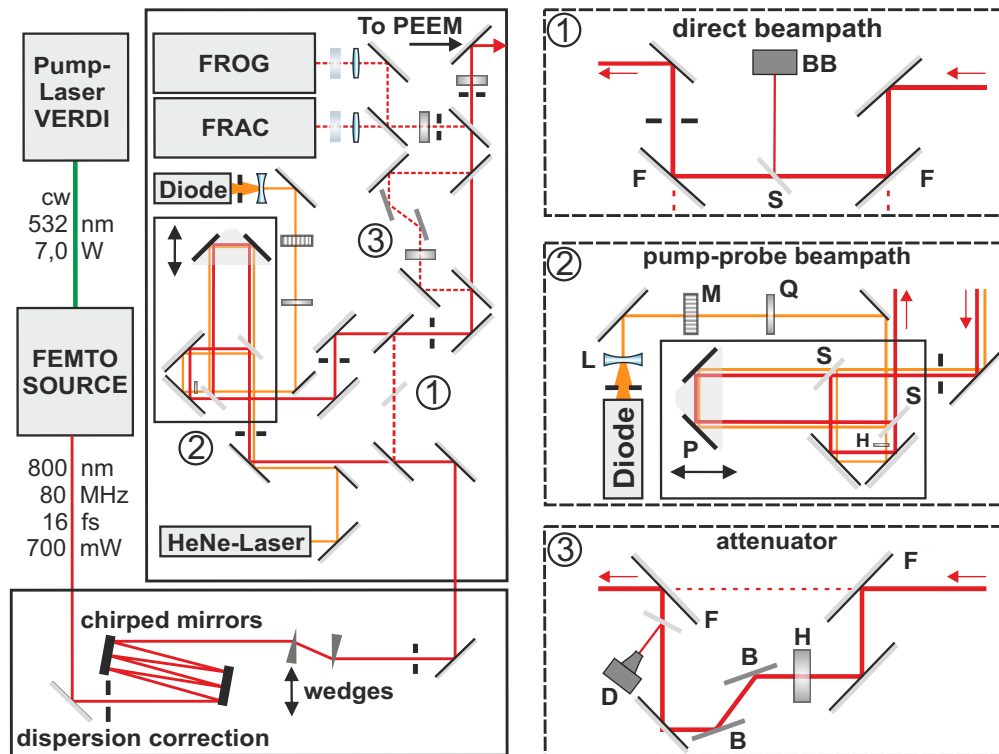


Abbildung 3.4: Links: Übersicht des Optik-Aufbaus. Rechts: Detailansicht der drei (alternativen) Strahlenlänge; (1) direkter Strahl, (2) zwei zeitlich verzögerte Teilstrahlen aus dem MZI, (3) Strahl mit variabler Intensität durch Brewster-Reflexions Strecke.

Die Laserpulse, die aus dem Ti:Saphir-Laser kommen, passieren wie oben erwähnt die Dispersions Korrekturstrecke und können auf dem Optik-Tisch durch verschiedene Aufbauten geleitet werden. Der gesamte Optikaufbau ist mehrmals während den Messungen zu dieser Arbeit modifiziert worden, wodurch die Strahlengänge immer komplexer wurden und immer mehr optische Elemente (vor allem Spiegel) enthielten. Da es sich bei diesen Spiegeln Anfangs noch um dielektrische Spiegel handelte, die nicht die volle Bandbreite des Lasers reflektierten, wurde der komplette Optikaufbau gegen Mitte der Messzeit dieser Arbeit neu konzeptioniert. Dabei wurden alle Spiegel durch hochreflektive, breitbandige, metallische Spiegel ersetzt. Zudem wurde auf eine kompakte Bauweise geachtet, um Strahlenwege möglichst kurz zu halten. Die einzelnen Strahlengänge für die verschiedenen Experimente wurden durch die Verwendung von Klappspiegeln in einen einzigen Aufbau integriert, um zukünftige Umbauten zu vermeiden. Abbildung 3.4 zeigt links ein schematisches Übersichtsbild des gesamten Optikaufbaus und rechts die verschiedenen Wegstrecken (1), (2) und (3) noch einmal im Detail. Im hochgeklappten Zustand der Klappspie-

gel (F) im Strahlengang (1) passiert der Laser zunächst einen Strahlteiler (S), dessen Funktion später erläutert wird, und wird dann direkt zum letzten, sich auf dem Optik-Tisch befindlichen Spiegel reflektiert. Sind die Klappspiegel des Strahlengang (1) heruntergeklappt, wird der Laserstrahl ein, aktiv stabilisiertes Mach-Zehnder Interferometer (MZI) reflektiert, welches den Laserstrahl an einem ersten Strahlteiler (S) in zwei Teilstrahlen zerlegt, von denen der Transmittierte eine, durch eine per Piezomotor betriebene Bühne, variable Strecke zurücklegt. Am zweiten Strahlteiler werden die beiden Teilstrahlen überlagert. Der Wegunterschied der beiden Teilstrahlen ermöglicht eine zeitlich verzögerte Ankunft der Strahlen zueinander auf der Probe. Die Stabilisierung des MZI erfolgt über die Pancharatnam-Phase [172] eines Helium-Neon Lasers (orange), der das MZI parallel zum Ti:Saphir-Laser durchläuft. In dem einem Teil des MZI passiert der HeNe-Laser jedoch eine $\lambda/2$ -Wellenplatte, welche die Polarisation des HeNe-Lasers senkrecht zum anderen Teilstrahl einstellt. Beide Teilstrahlen treffen auf eine $\lambda/4$ -Wellenplatte, die aus linear polarisiertem Licht zirkular polarisiertes Licht macht. Durch die Polarisationsdrehung des einen Teilstrahls um 90° ist dessen Helizität entgegengesetzt zur Helizität des anderen Teilstrahls. Zusätzlich haben die nun zirkular polarisierten Teilstrahlen auf Grund der unterschiedlich zurückgelegten Wegstrecken eine Phasenverschiebung zueinander. In der Überlagerung der beiden zirkular polarisierten Teilstrahlen auf dem motorisierten Polarisationsfilter M ergibt sich wiederum linear polarisiertes Licht, dessen Polarisationsrichtung von der Phasenverschiebung der beiden Teilstrahlen zueinander abhängt. Der motorisierte Polarisationsfilter lässt nur den parallelen Teil der Polarisation des Strahls durch und die Intensität dieses Strahls wird nach Aufweitung des Strahls durch eine Zerstreulinse auf einer Photodiode gemessen. Diese Intensität dient bei der Stabilisierung als Regelparameter. In der Praxis wird jedoch so verfahren, dass, um eine gewünschte Verzögerungszeit der beiden Teilstrahlen des Ti:Saphir-Lasers zueinander einzustellen, der motorisierte Polarisationsfilter gedreht wird und die Regelung des MZIs die Piezobühne solange verschiebt, bis der ursprüngliche Intensitätswert wieder erreicht ist. Das MZI ist ein Eigenbau, der in früheren Arbeit entstanden ist [26, 139]. Dadurch, dass im Strahlengang (1) ein, mit den Strahlteilern im MZI identischer Strahlteiler eingebaut ist, wird gewährleistet, dass die Materialmenge die der Laserstrahl auf seinem Weg ins PEEM passiert für die Strahlengänge (1) und (2) identisch ist. Dadurch ist die Dispersionskorrektur für beide Strahlengänge (gleich) optimal eingestellt ist. Strahlengang (3) ist eigentlich nur in Kombination mit Strahlengang (1) sinnvoll. Sind die Klappspiegel (F) hochgeklappt, wird der Strahl von zwei Spiegeln (B), die im Brewster-Winkel zum Strahlenweg stehen, so reflektiert, dass nur die s-polarisierte Komponente des elektrischen Feldes übrig bleibt. Durch die vorangestellte $\lambda/2$ -Wellenplatte (H) kann die Polarisation, also der p- und s-Anteil des Lichtes und somit die Intensität des reflektierten Strahls eingestellt werden. Eine Photodiode (D) misst die eine Referenz-Intensität durch einen schwach-reflektierenden Strahlteiler. Unabhängig vom gewählten Strahlengang passiert der Laserstrahl eine weitere $\lambda/2$ -Wellenplatte, mit der die Polarisation des Laserstrahls auf der Probe festgelegt werden kann. Der Strahl verlässt den Optik-Tisch und

passiert eine Fokussierungs-Linse und einen weiteren Spiegel, von dem er aus ins PEEM reflektiert wird (hier nicht gezeigt, siehe Abb. 3.1). Eine Analyse der zeitlichen Struktur der Laserpulse kann durch einen Strahlteiler am Ende des Strahlengangs erfolgen. Die Strahlen passieren identische Komponenten, die der Strahl auch auf dem Weg ins PEEM passiert, wie Wellenplatte, Linse und UHV-Fenster, um identische Analysebedingungen zu schaffen. Der Strahl kann entweder von einem FRAC (engl. Frequency Resolved AutoCorrelator) [171] (FEMTOMETER von FEMTOLASERS) oder einem FROG (engl. Frequency Resolved Optical Grating) [35, 159] (FEMTOS-C von POLYTEC) analysiert werden.

3.3 Die Probenpräparation

In dieser Arbeit sind verschiedene plasmonische Materialsysteme zum Einsatz gekommen. In der Regel wurden all diese Materialsysteme auf einem quadratischen (Kantenlänge 10 mm) Stück eines unbehandelten Silizium-Wafers der Orientierung (001) oder (111), Dicke zwischen 200 μm und 500 μm deponiert. Die native, amorphe SiO_2 -Schicht des Wafers wurde dabei nicht entfernt. Es wurden lediglich Klebstoffreste und Schutzlack aus der Fertigung der Wafer mittels Ultraschallbädern in Aceton und anschließend Isopropanol beseitigt. Epitaktisch gewachsene Silberinseln, wie sie mit früheren Präparationsmethoden hergestellt wurden [164], eigneten sich für die nachfolgenden Experimente nicht, da eine ihre räumlichen Ausdehnungen für die Beobachtung großer Propagationsstrecken zu gering waren und die Anregung von SPPs mit 800 nm-Laserpulsen an deren Kanten nicht so gut funktionierte [84]. Außerdem war es nicht möglich eine stabile Bedeckung mit Caesium auf diese Inseln zu deponieren [84], die für die Messungen mit 800 nm-Pulsen benötigt wird (siehe unten).

3.3.1 Die Präparation von Silberfilmen

Mittels Molekularstrahl-Deposition wurde Silber aus einem Elektronenstrahlverdampfer [96] auf die im Vakuum befindliche Probe gebracht. Die Probentemperatur war dabei entweder Raumtemperatur oder darunter, bis zu -100°C . Die Wachstumsraten lagen dabei zwischen 0,1 nm/s und 1 nm/s. Nahezu unabhängig von der Wachstumstemperatur und -rate entstanden dabei etwa 400 nm dicke, geschlossene, poly-kristalline Silber-Filme mit Rauigkeiten von unter 10 nm (exemplarisch an verschiedenen Filmen mittels AFM und LEED bestimmt, zum Vergleich siehe [62] und Abb. 3.5). Die so präparierten Proben wurden zur Weiterbehandlung aus dem Vakuum der Epitaxie-Kammer ausgeschleust.

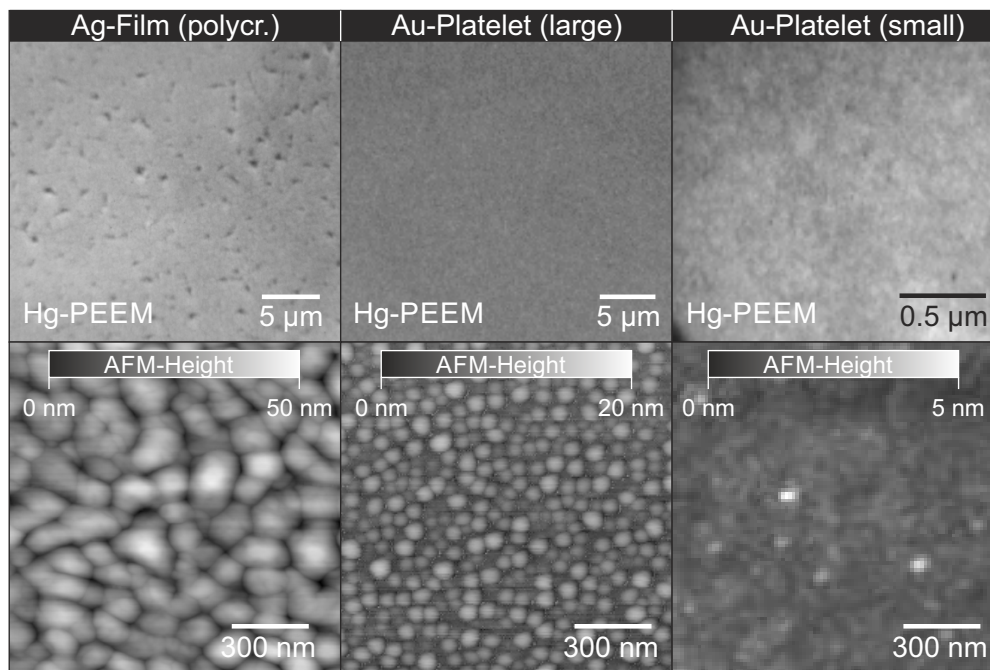


Abbildung 3.5: Obere Reihe: PEEM-Aufnahmen der unterschiedlich präparierten Materialien. Untere Reihe: AFM-Aufnahmen der oberen Materialien. Von links nach rechts: polykristalliner Ag-Film, großes (dickes) Au-Platelet, kleines (dünnes) Au-Platelet.

3.3.2 Die Präparation von Gold-Platelets

Die Proben, bei denen Gold als plasmonisches Material dient, sind von Bettina Frank¹, zur Verfügung gestellt worden. Diese wurden auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt. Sehr dünne (10 nm bis 40 nm), monokristalline Gold-Inseln, sogenannte Platelets (engl., z. Dt.: Plättchen), einer Größe von bis zu $10\mu\text{m}^2$ wurden in einer elektrochemischen Au/HCl-Zelle [50] (vgl. [64]) hergestellt. Größere ($\approx 50\mu\text{m}^2$), mehrere Mikrometer dicke Gold-Inseln wurden durch Thermolyse von AuCl_4 in Tetrabutylammoniumbromid an Luft gewachsen [137].

3.3.3 Vergleich der unterschiedlichen Materialoberflächen

Abbildung 3.5 zeigt einen heuristischen Vergleich exemplarischer Proben der drei Materialien, die auf die oben erläuterten Arten präpariert wurden. Die obere Reihe der Bilder zeigt Ausschnitte aus PEEM-Aufnahmen, von links nach rechts: polykristalliner Ag-Film, großes (dickes) Au-Platelet, kleines (dünnes) Au-Platelet. Die Rauigkeit der Materialien nimmt von links nach rechts ab, was man in den AFM-Aufnahmen (untere Reihe) sieht. Die AFM-Aufnahme des dün-

¹Derzeitige Adresse: Arbeitsgruppe Prof.-Dr. Harald Gießen, 4. Physikalisches Institut und Forschungs-Center SCoPE, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, D-70569 Stuttgart / Email: b.frank@pi4.uni-stuttgart.de

nen Au-Platelet (unten rechts) ist unscharf, was keine genaue Rauigkeitsbestimmung zulässt. Außerdem befanden sich bei der Messung kleine und große, hohe Verunreinigungen auf dem Platelet, die wahrscheinlich durch die Lagerung der Probe an Luft oder aus dem Restgas des Vakuums auf die Probe gekommen sind (z.B: Kohlenstoff). Diese würden einen mittleren Rauigkeitswert verfälschen. In den PEEM-Aufnahmen im Teil der experimentellen Ergebnisse sieht man bei Ag-Filmen und, wenn auch weniger, bei großen Au-Platelets einen Einfluss der Rauigkeit in den Aufnahmen. Auf diese Einflüsse wird an dieser Stelle hingewiesen, sie werden aber nicht weiter thematisiert, da sie für die Erkenntnisse dieser Arbeit irrelevant sind.

3.3.4 Die Strukturierung mittels fokussierter Ionen

Um die Einkopplung von Licht in Oberflächenplasmonen zu ermöglichen (siehe Abschnitt 2.2), wurden verschieden geformte Gräben und Gitterstrukturen in das jeweilige, plasmonische Material gefräst mittels einer Ionenfeinstrahl-Anlage (engl. Focussed Ion Beam, Abk. FIB). Die Grundlagen und Anwendungen der Methode der Abtragung mit Ionenstrahlen ist zu finden in den Referenzen [37, 69, 170]. Zur kurzen Erklärung der Funktionsweise: In der verwendeten Anlage werden Ga^+ -Ionen mit einem Strahlstrom von 93 pA aus einer Ionenkanone mit 30 kV auf die Oberfläche fokussiert. Durch Stöße der Ionen mit dem Oberflächenatomen kommt es dabei zur Abtragung des Oberflächenmaterials (aber auch zur Implantation von Gallium). Um spezielle Strukturen zu fertigen, können diese als Bitmap in die Software der FIB-Anlage geladen werden. Der Blauwert 255 des RGB-Farbraumes dieser Bilder wird von der Software dabei mit der einstellbaren maximalen Verweilzeit des Strahles an einer Stelle in Verbindung gesetzt. Alle in dieser Arbeit gezeigten Strukturen wurden mit dem Blauwert 255 gezeichnet, bei einer maximalen Verweilzeit von 1 μs . Der letzte Parameter, der in der Software eingestellt werden kann, ist die nominelle Tiefe der Abtragung, in der Software "Z Size" (engl.), im Folgenden nur z genannt. Zu Kalibrationszwecken sind mittels AFM an mehreren strukturierten Gräben mit unterschiedlichem z die Tiefen der Gräben in einem polykristallinen Ag-Film bestimmt worden. Abbildung 3.6 (a) zeigt eine SEM-Aufnahme (Tilt: 52°) dieser Gräben, die von "A" bis "Q" bezeichnet sind. Alle Gräben sind durch den Bitmap-Import in der Software mit einem Blauwert von 255 gezeichnet worden. Die Gräben haben eine (nominelle) Länge von $40\mu\text{m}$ und eine (nominelle) Breite von 780nm , bis auf Graben "O", welcher eine Breite von $2 \times 780\text{nm} = 1,560\mu\text{m}$ hat. Man erkennt zunächst, dass die z -Werte nicht der tatsächlichen Tiefe der Gräben entspricht, dass sich jedoch ein linearer Zusammenhang findet. Bei kleinen Tiefen scheint jedoch die statistische Abweichung größer als bei größeren z -Werten. Es muss auch festgehalten werden, dass zusätzlich die Breite der Gräben einen Einfluss auf die Grabentiefe hat. Dies erkennt man, wenn man die Messwerte der Gräben "N" und "O" vergleicht. Beide sind mit einem z -Wert von $z = 5\mu\text{m}$ gefertigt worden, Graben "O" wurde jedoch doppelt so breit angelegt und zeigt bei der AFM-Messung einen wesentlich geringere Tiefe. Dies kann eigentlich

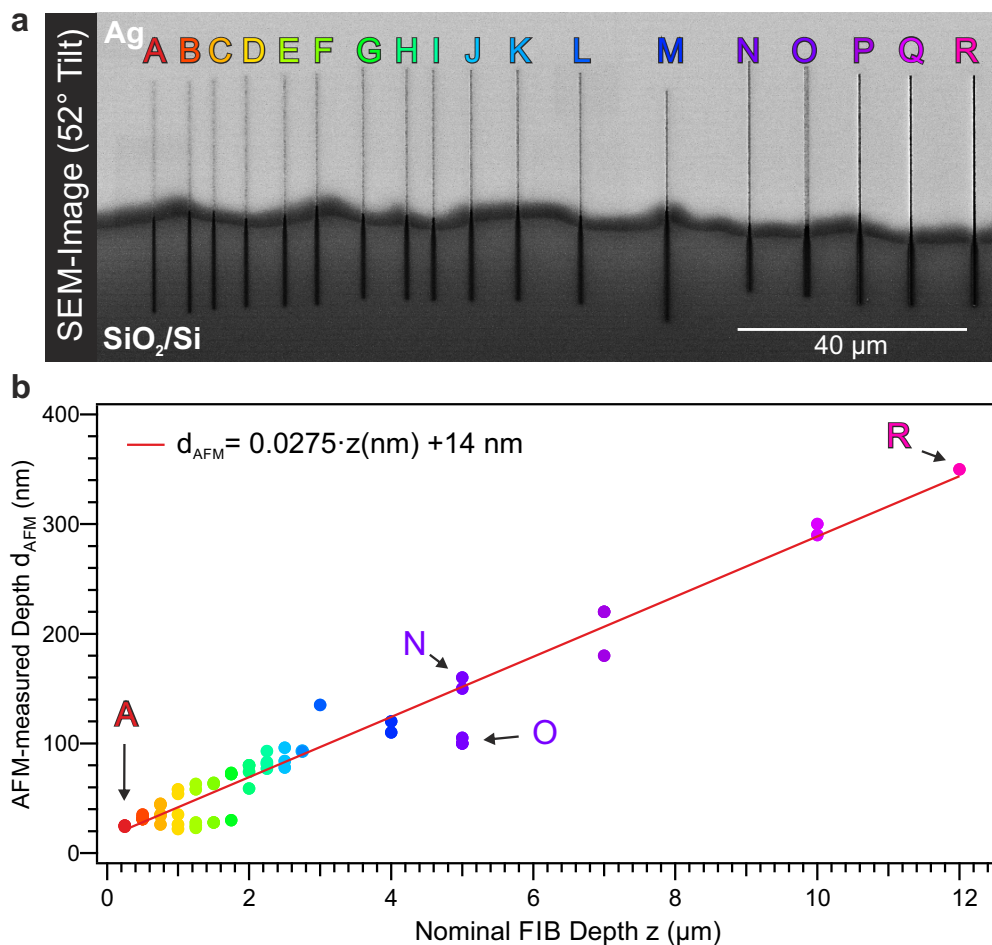


Abbildung 3.6: **a** SEM-Aufnahme (Tilt 52°) mittels FIB erstellter Gräben in einem Ag-Film auf SiO₂/Si. **b** Mittels AFM bestimmte Tiefe der Gräben aus (a) als Funktion der nominellen Tiefe z (“Z Size”) der FIB. An manchen Gräben wurden mehrere Messungen durchgeführt. Die Farbkodierung der Messdaten entspricht den zugeordneten, farbigen Bezeichnungen der Gräben aus (a).

nur anhand des durch die FIB-Software eingestellten Ionenstrahldurchmessers erklärt werden. Vermutlich weitet die FIB-Software den Ionenstrahl auf um ein größeres Gebiet in möglichst kurzer Zeit zu bearbeiten, denn die Zeit die für die Fertigung beider Gräben benötigt wurde ist mit 50s exakt gleich. Der Flächeninhalt des Grabens “O” an der Ag-Oberfläche ist doppelt so groß wie der des Grabens “N”. Die gemessene Tiefe des Grabens “O” entspricht zwei Dritteln der Tiefe des Grabens “N”. Daraus folgt, dass das abgetragene Volumen des Grabens “O” um etwa ein Drittel größer ist, als das des Grabens “N”. Dies kann z.B. dadurch erklärt werden, dass Areale leichter abgetragen werden können, wenn um sie herum ebenfalls Material abgetragen worden ist. An dieser Stelle soll aber nicht weiter auf die Effekte der Ionenstrahl-Abtragung eingegangen werden, da dies die Thematik dieser Arbeit nur tangiert. Es muss hinzugefügt wer-

den, dass umgekehrt kein Einfluss der Tiefe der Gräben auf deren tatsächliche Breite gefunden werden konnte. Abschließend bleibt festzuhalten, dass es der lineare Zusammenhang durch die Ausgleichsgerade

$$d_{AFM} = 0,0275 \cdot z(\text{nm}) + 14 \text{ nm} \quad (3.1)$$

beschrieben werden kann. Ein Achsenabschnitt von 14 nm lässt auf die Rauigkeit des Filmes rückschließen. Auch ohne FIB-Abtragung gibt es Höhenunterschiede im Bereich von 10 nm. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind alle bei einem z-Wert von 1 µm gefertigt worden und haben daher eine Tiefe von etwa 40 – 50 nm. Dieser Wert gilt selbstverständlich nur für polykristalline Ag-Filme, für monokristalline Gold-Platelets wurde keine Kalibrationsmessung aufgenommen. Bei den dünnen Platelets waren die Schnitte jedoch immer so tief, dass sie bis auf das Substrat reichten. Ähnliche Messungen wurden für Si und GaAs durchgeführt [107].

3.3.5 Absenkung der Austrittsarbeit durch Caesium-Deposition

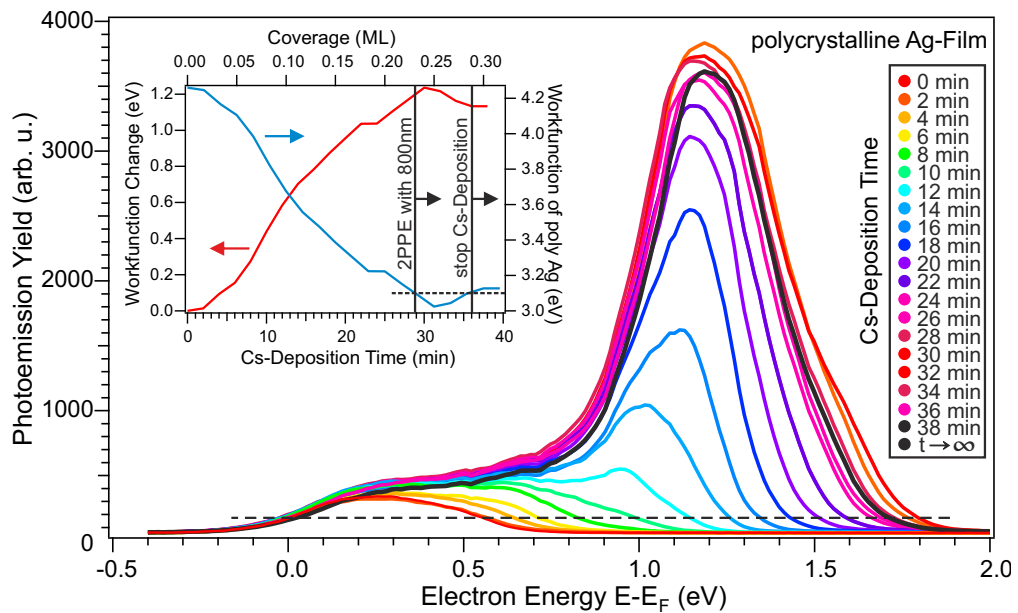


Abbildung 3.7: Photoelektronenspektren für verschiedenen Cs-Depositionsdauern. Der Cs-Verdampfer wurde nach 36 min ausgeschaltet. Das Spektrum nach 38 min bleibt für große Zeiten (> 12h) erhalten. *Inset:* Aus der Breite der Spektren bei einer Photoelektronenausbeute von 160 arb.u. berechnete Austrittsänderung gegen Cs-Depositionsdauer und (polykr.) Ag-Film-Austrittsarbeit gegen Cs-Bedeckung (berechnet mit [165]).

Nach dem Transfer der Proben aus der FIB-Anlage durch Luft werden sie in die Vakuumkammer des PEEMs eingeschleust. Dort werden die Proben durch rückseitige Strahlungswärme eines, mit 1,5 A geheizten, Filaments in der Regel für 12 Stunden bei einer Temperatur von etwa 250°C ausgegast, um Verunreinigungen wie Wasser zu entfernen. Anschließend werden die Proben je nach Fragestellung mit einer dünnen Schicht Caesium (Cs) bedeckt, um die Austrittsarbeit des plasmonischen Materials für die Photoemission zu senken. (Für Wolfram und Tantal wurde dies schon gezeigt [36, 65].) In einer Bachelorarbeit wurde gezeigt, dass bei Sättigungsbedeckung eine Austrittsarbetsänderung von etwa 1,2 eV ausreicht, um einen 2PPE Prozess auf polykristallinem Silber zu ermöglichen [80]. Abbildung 3.7 zeigt Photoelektronenspektren während der Cs-Deposition auf einem polykristallinen Ag-Film. Mit zunehmender Bedeckung werden die Spektren breiter, das heißt die Austrittsarbeit sinkt. Im Inset gezeigt sind die Änderung der Austrittsarbeit und die daraus berechnete Austrittsarbeit des Ag-Films (Literaturwert für den unbedeckten Film 4,26 eV [42]) als Funktion der Dauer der Cs-Deposition und der Cs-Bedeckung. Die Austrittsarbetsänderung wurde aus der Breite der Spektren auf Höhe einer Photoelektronenausbeute von ca. 150 arb.u. berechnet. Für den unbedeckten Film ergibt sich dabei eine Breite von etwa 0,55 eV. Die maximale Breite des Spektrums nach 32 min beträgt etwa 1,8 eV. Daraus ergibt sich eine maximale Austrittsarbetsänderung von 1,25 eV. Die Cs-Bedeckung wurde anhand der Messungen von Wang durchgeführt [165]. Ab einer Bedeckung von etwa 0,23 ML ist die Austrittsarbeit des polykristallinen Ag-Films soweit abgesenkt, dass ein 2PPE-Prozess mit 800 nm-Laserpulsen möglich ist.

Kapitel 4

Anregung und Abfrage von Oberflächenplasmonen bei schwacher Anregung

Dieses Kapitel beinhaltet die experimentellen Befunde zur Anregung und Abfrage von Oberflächenplasmonen in senkrechter Lichteinfallsgemetrie. Dabei bedeutet “Anregung” die (effektive) Konversion von Licht in Oberflächenplasmonpolaritonen, “Abfrage” bedeutet die von der Überlagerung von SPP und Licht verursachte Photoelektronenemission. Teile dieses Kapitels sind veröffentlicht in den eigenen Publikationen [114] und [115]. Grundlegende Überlegungen zu Photoemissionsmikroskopie von SPPs in senkrechter Laserbeleuchtung finden sich in [86]. Hier wird gezeigt, dass bei dieser Art der Beleuchtung die beobachtete räumliche Modulation der Photoelektronenausbeute genau der SPP-Wellenlänge entspricht. In diesem Kapitel wird die Anregung der SPPs als “schwach” angesehen, das heißt Effekte wie “Plasmoemission” (siehe Kapitel 6) o. ä. werden außer acht gelassen. Beim elektrischen Feld der SPPs wird nur die longitudinale Komponente E_x betrachtet und Beiträge der senkrechten Komponente E_z vernachlässigt, da diese im Vergleich zu E_x sehr schwach ist (siehe unten).

4.1 Anregung von SPPs

4.1.1 Gitterkopplung in Abhängigkeit der Anregepulspolarisation

Bei der Anregung von Oberflächenplasmonen in senkrechtem Lichteinfall mit linear polarisierten Laserpulsen ist die elektrische Komponente des Lichts ausschließlich s-polarisiert, das heißt das elektrische Feld oszilliert parallel zu Oberfläche. Eine Drehung der Polarisation des Lichtes bewirkt also nur eine Drehung der Feldausrichtung in der Ebene der Oberfläche. Bei streifenförmigem Lichteinfall spielt die Polarisation des Lichtes sowohl für die Stärke der Anregung, als auch für die Ausbreitungsrichtung der Oberflächenplasmonen eine entscheidende Rolle [27]. Bei senkrechtem Lichteinfall propagieren Oberflächenplasmonen stets senkrecht von der Anre-

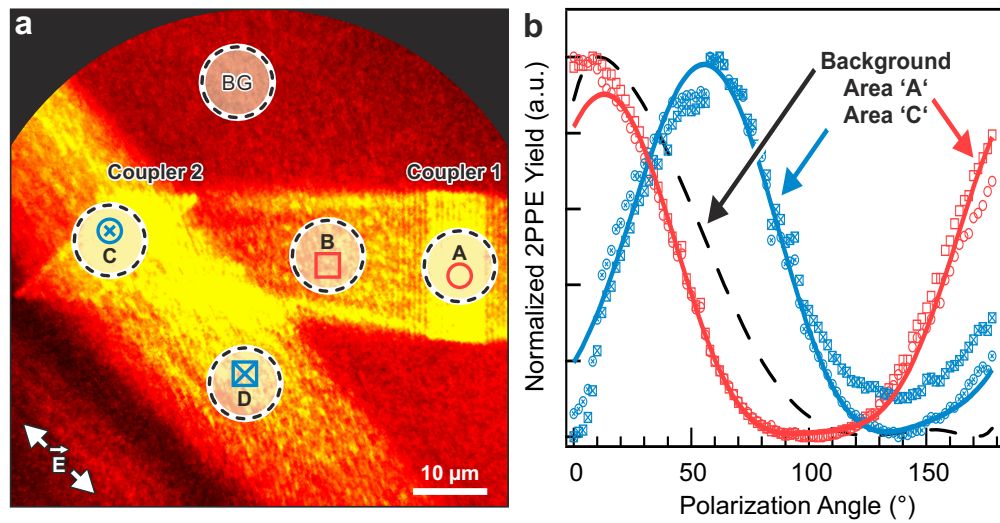


Abbildung 4.1: **a** 2PPE-PEEM Aufnahme zweier Gitterkoppler deren Ausrichtung um 45° zueinander gedreht ist. Die Polarisation des elektrischen Feldes ist links unten gezeigt. **b** Normalisierte 2PPE Ausbeute als Funktion des Polarisationswinkels ϑ für die Bereiche “A”, “B”, “C”, “D” und den Hintergrund (BG) aus (a). Die Marker entsprechen den Symbolen der Bereiche aus (a). Die durchgezogenen Linien sind Fits der Form $\cos^4(\vartheta + \phi)$ mit unterschiedlicher Phase ϕ . Abbildung entnommen aus [115].

ungsstruktur (Inselkante, Gitter, Verunreinigung) weg [86]. Die Anregungsstärke hängt allerdings immer noch von der Polarisation des Lichts relativ zur Anregungsstruktur ab.

Abbildung 4.1 zeigt die Photoemissionsausbeute als Funktion des Polarisationswinkels relativ zur Gitternormalen. In (a) sind zwei Gitterkoppler gezeigt, die um einen Winkel von 45° zueinander gedreht sind. Man erkennt, dass für eine Polarisation des Lichts, wie sie in der unteren linken Ecke gezeigt ist, SPPs an beiden Kopplern angeregt werden. Die Helligkeit der Streifen, die von den Kopplern ausstrahlen und deren Ursprung in Kapitel 6 erläutert wird, ist ein indirektes Maß für die Stärke der SPP-Anregung an den jeweiligen Kopplern. In Abb. 4.1 (b) ist die Photoelektronenausbeute als Funktion des Polarisationswinkels ϑ für jeweils zwei Bereiche der Koppler “1” und “2” aufgetragen. Vertikale Polarisation ist bei etwa 100° zu finden und größere Winkel bedeuten eine Polarisationsdrehung im Uhrzeigersinn. Die Bereiche “A” und “C” sind dabei direkt auf den Gitterkopplern gemessen, “B” und “D” auf den zugehörigen hellen Streifen. Als Vergleich ist die Hintergrundintensität (BG) als gestrichelte Linie gezeigt. Die durchgezogenen Linien zeigen Fits der Form $A \cdot \cos^4(\vartheta + \phi)$ mit der Amplitude A und der Phase ϕ als freie Parameter. Für Koppler “1” ergibt sich $\phi_1 \approx 15^\circ$ und für Koppler “2” $\phi_2 \approx 60^\circ$. Abweichungen der Fits lassen sich dadurch erklären, dass zum einen die Hintergrundintensität bei dieser Messung nicht vom Polarisationswinkel unabhängig ist. Zum anderen sind sich die beiden Gitter

sehr nahe, sodass Koppler "1" in Koppler "2" hinein strahlt und dort zusätzlich zur Intensität bei anderer Polarisationsabhängigkeit beiträgt. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die Anregung von Oberflächenplasmonen dann am stärksten ist, wenn die Polarisation der anregenden Laserpulse parallel zur Gitternormalen ist.

4.1.2 Verstärkung durch mehrere Gitterkopplerstriche

Die Parameter der Gitterkoppler, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anregung von Oberflächenplasmonen verwendet werden, werden bezüglich ihrer Anregungseffizienz untersucht. Dabei wird versucht, durch Erhöhung der Gitterstrichzahl eine Verstärkung der SPPs zu erreichen. Die Periodizität des Gitters wird dabei nicht verändert, da diese, wie im Kapitel 2.2 erläutert, der Plasmonenwellenlänge entsprechen muss.

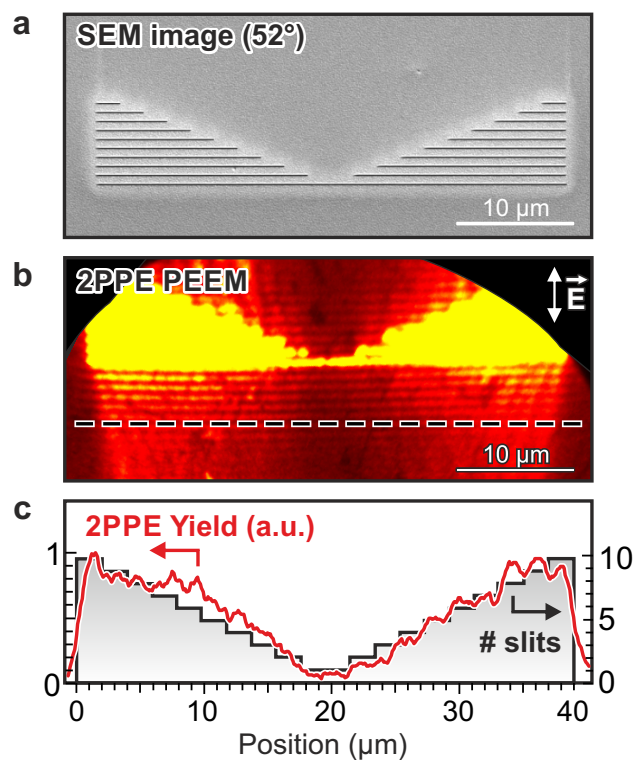


Abbildung 4.2: **a** SEM Aufnahme eines treppenartigen Gitterkopplers. Die schwarzen Linien sind Gräben im sonst geschlossenen, polykristallinen Ag-Film. **b** Selbiger Gitterkoppler unter senkrechter Laserbeleuchtung (2PPE-PEEM). **c** Intensitätsprofil entlang der schwarzen, gestrichelten Linie in (b) als Funktion des Ortes. Abbildung entnommen aus [115].

Abbildung 4.2 (a) zeigt die SEM Aufnahme eines treppenartigen Gitterkopplers mit einer maximalen Anzahl von 10 Strichen in den Außenbereichen und einem Strich in der Mitte. Die Tiefe

der Striche entspricht mit etwa 400 nm der Dicke des Ag-Films, die Breite der Gräben beträgt etwa 120 nm und ist für alle Striche identisch. Panel (b) zeigt den selben Gitterkoppler nach Cae-sierung im PEEM unter senkrechter Laserbeleuchtung, die Polarisation des Lasers ist parallel zur Gitternormalen. Man erkennt, dass die Photoelektronen-Intensität auf dem Gitter am Stärksten ist und es unterhalb des Gitters in horizontaler Richtung eine Intensitätsmodulation gibt. Diese nimmt von innen nach außen, also mit steigender Gitterstrichzahl zu. Ein Linienschnitt entlang der schwarzen, gestrichelten Linie ist in (c) gezeigt. Das normierte Intensitätsprofil (rot) fällt zur Mitte hin linear ab (Minimum bei Position $20\mu\text{m}$) und steigt dann nach rechts wieder linear an. In schwarz ist das Strichprofil des Gitters hinter den Intensitätsverlauf gelegt, so dass man erkennen kann, dass die steigende Intensität mit der steigenden Strichzahl einhergeht. Man erkennt, dass der lineare Verlauf der Intensität bei acht Strichen links und rechts sättigt. Geht man davon aus, dass ein einzelner Gitterstrich das anregende Lichtwellenpaket linear in ein, bis auf die Amplitude identisches SPP abbildet und dass der Laserpuls eine endliche zeitliche Breite besitzt, so kann man folgende Überlegung anstellen: Platziert man einen weiteren Gitterstrich genau im Abstand einer SPP-Wellenlänge zum ersten Strich, erzeugt dieser ebenfalls ein identisches SPP-Paket. Die am ersten Strich angeregte SPP-Phasenfront sei o. B. d. A. ein Maximum der elektrischen SPP-Feldes und ist innerhalb der Zeitdauer eines optischen Zyklus um genau eine SPP-Wellenlänge weiter propagiert. Es kommt daher zur konstruktiven Interferenz mit dem SPP-Feldmaximum am zweiten Strich. Platziert man nun einen dritten Gitterstrich im Abstand von $2 \cdot \lambda_{SPP}$ zum ersten Strich, interferieren nun insgesamt drei Feldmaxima konstruktiv miteinander. Diese Verstärkung lässt sich solange fortsetzen bis der Abstand der äußersten Gitterstriche größer ist als die Strecke, die ein SPP innerhalb der Laserpulsdauer zurücklegen kann. Danach propagiert das SPP des "ersten" Gitterstrichs dem SPP des "letzten" Gitterstrichs hinterher, aber holt es auf Grund gleicher Gruppen- und Phasengeschwindigkeit niemals ein. Die konstruktive Verstärkung durch das Gitter macht es zu einem effektiven, nano-optischen Element. Allerdings bringt diese Methode auch einen (in der Regel unerwünschten) Nebeneffekt mit sich. Dadurch, dass die immer mehr Gitterstriche das Laserpaket in SPPs konvertieren, verbreitert sich der SPP-Puls auf der Oberfläche mit jedem Gitterstrich (um eine SPP-Wellenlänge).

Abbildung 3.1 zeigt eine Veranschaulichung der Anregung von SPPs an Gitterkopplern mit einer unterschiedlichen Strichanzahl, die in der Abbildung von oben nach unten, (a)-(f) um jeweils einen Strich zunimmt. Auf der linken Seite ist ein Pump-Laserpuls gezeigt, der in allen Fällen identisch ist und o. B. d. A. aus 3 optischen Zyklen besteht. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass die Laserpulse monochromatisch sind. Im Fall von (a) besteht der Gitterkoppler, schematisch in der mittleren Spalte gezeigt, nur aus einem einzigen Strich/Graben. In diesem Fall wird der Lichtpuls (intensitätsanteilig) "eins zu eins" in ein SPP konvertiert. Das resultierende SPP ist in einiger Entfernung zum Gitterkoppler, zu einer festen Zeit t_{fix} in der rechten Spalte von Abb. 4.3 dargestellt. Unter der Annahme, dass SPPs durch die Gräben hindurch propagieren und linear superponieren, steigt, wie in Abb. 4.3 (b) und (c) gezeigt, mit

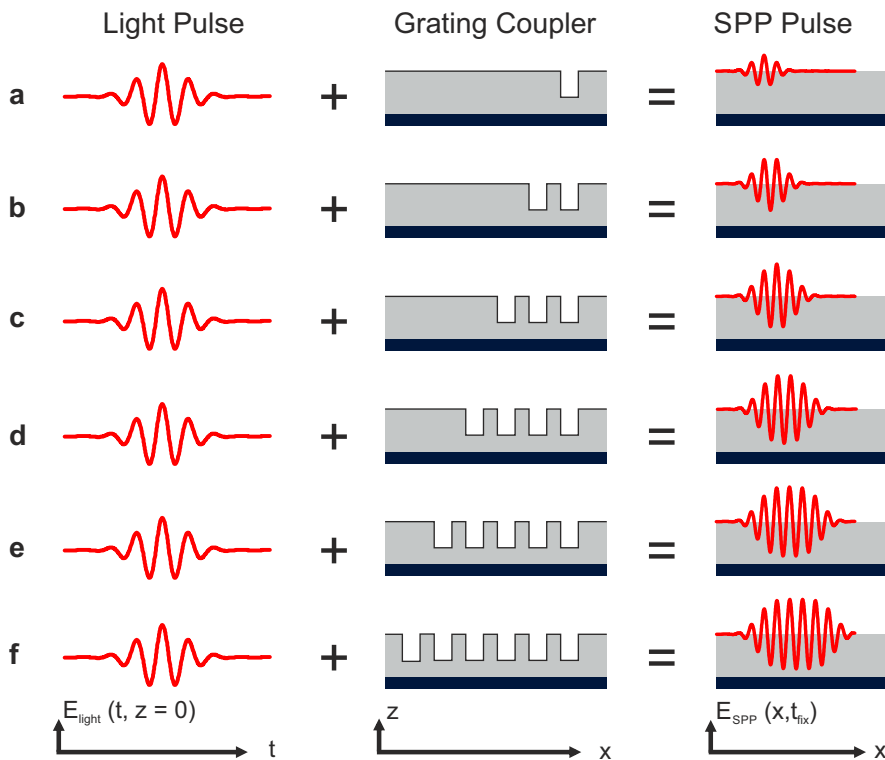


Abbildung 4.3: Schematische Betrachtung der Erzeugung eines SPP Pulses durch einen Lichtpuls an Gitterkopplern mit verschiedenen Strichanzahlen. Abbildung entnommen aus [115].

der Anzahl der Gitterstriche die Amplitude des elektrischen Feldes des SPP $E_{SPP}(x, t_{fix})$. Die Wechselwirkung von SPPs, die an unterschiedlichen Orten angeregt werden, kann maximal mit $v = c_0$ stattfinden. Auf Grund der endlichen zeitlichen Struktur des Laserpulses stagniert daher der Verstärkungseffekt, sobald die Anzahl der Gitterstriche die Anzahl der optischen Zyklen des Laserpulses übersteigt (Abb. 4.3 (d)). Durch jeden weiteren Gitterstrich wird das SPP-Paket nur noch breiter, aber nicht mehr intensiver (Abb. 4.3 (e)-(f)). In einer früheren Master-Arbeit wurde gezeigt, dass die optimale Anzahl der Gitterstriche gleich der Anzahl der optischen Zyklen des anregenden Laserpulses ist [110]. Ein Laserpuls mit einer Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ hat eine Periodendauer von $T = \lambda/c_0 = 2,67 \text{ fs}$. Damit besteht ein 20 fs-langer Laserpuls aus weniger als acht optischen Zyklen. Daher sollte ein Gitterkoppler, der diesen Puls in ein SPP-Paket mit maximaler Intensität und minimaler Breite konvertieren soll, nicht mehr als 8 Striche aufweisen und daher nicht breiter als $8 \times \lambda_{SPP} \approx 6 \mu\text{m}$ sein. Auf Grund dieser Überlegung kann davon ausgegangen werden, dass die Laserpulse, die für das in Abb. 4.2 (b) gezeigte PEEM Bild verwendet wurden, höchstens eine zeitliche Breite von 20 fs gehabt haben, da die PEEM-Intensität bei mehr als 8 Strichen nicht weiter steigt. Die tatsächliche Pulsdauer der Laserpulse war in diesem Experiment jedoch unbestimmt. Allgemein lässt sich festhalten, dass:

$$n_{SPP} = l_{Pump} + m_G - 1 \quad \text{für } m_G \geq 1, \quad (4.1)$$

mit der Anzahl der Oszillationen des SPPs n_{SPP} , der Anzahl der optischen Zyklen des Pumpasers l_{Pump} und der Anzahl der Gitterstriche m_G . Zhang *et al.* [180] haben gezeigt, dass die Breite der Gräben einen Einfluss auf die Kopplungseffizienz von Licht in SPPs hat. Sie beobachteten, dass die Stärke des beobachteten PEEM-Signals mit der Grabenbreite ansteigt. Die experimentelle Situation, unter der Zhang *et al.* ihre Beobachtungen gemacht haben, ist jedoch nicht mit dem, in dieser Arbeit verwendeten Aufbau vergleichbar. Die Experimente von Zhang *et al.* sind unter streifendem Lichteinfall durchgeführt worden. Da in dieser Geometrie das einfallende Licht (teilweise) p-polarisiert ist, also eine senkrechte Komponente des elektrischen Feldes vorhanden ist, kann die Feldverteilung an den Gräben anders sein als bei rein s-polarisiertem Licht. Porto *et al.* [136] haben in einer theoretischen Arbeit gezeigt, dass auch die Tiefe der Gräben einen Einfluss auf die Resonanzen der SPPs hat, wobei der Einfallswinkel des Lichts mit in Betracht gezogen werden muss. Berechnungen zur Interaktion der Felder der einzelnen Gräben untereinander bei Anregung mit s-polarisiertem Licht sind von Polyakov *et al.* [135] angestellt worden. In den Messungen dieser Arbeit haben sich Gräben mit einer Grabenbreite, die etwa einem Viertel der Lichtwellenlänge und einer Grabentiefe, die etwa der Hälfte der Lichtwellenlänge entspricht als besonders geeignet erwiesen, um SPPs anzuregen. Diese Beobachtungen sind zwar undokumentiert, wurden aber durch theoretische Rechnungen bestätigt [141]. Systematische Untersuchungen zum Einfluss der geometrischen Parameter der Gräben auf die Kopplung von Licht in SPPs sind in dieser Arbeit nicht angestellt worden. Da für die obigen Überlegungen mit monochromatischem Licht argumentiert wurde, die realen, im Experiment verwendeten Laserpulse jedoch eine gewisse spektrale Breite haben, sind quantitative Aussagen zur Feldverteilung an den Gräben nur mit Hilfe von numerischen Simulationen möglich.

4.2 Abfrage durch Photoemission

4.2.1 Abbildungsbedingungen bei streifendem und bei senkrechtem Lichteinfall

Dieser Abschnitt ist teilweise in einer eigenen Veröffentlichung erschienen. Darin wurde gezeigt, dass die im PEEM beobachtete Periodizität der hellen Streifen vom Einfallswinkel des abfragenden Laserpulses zur Oberflächennormalen abhängt [86]. Abbildung 4.4 (e) zeigt den theoretischen Verlauf der Periodizität als Funktion des Einfallswinkels zur Oberflächennormalen nach der Moiré-Theorie [3, 27], zusammen mit Messwerten aus 2PPE-PEEM Bildern (a-d) von verschiedenen experimentellen Aufbauten. Dabei wurden frequenzverdoppelte Laserpulse

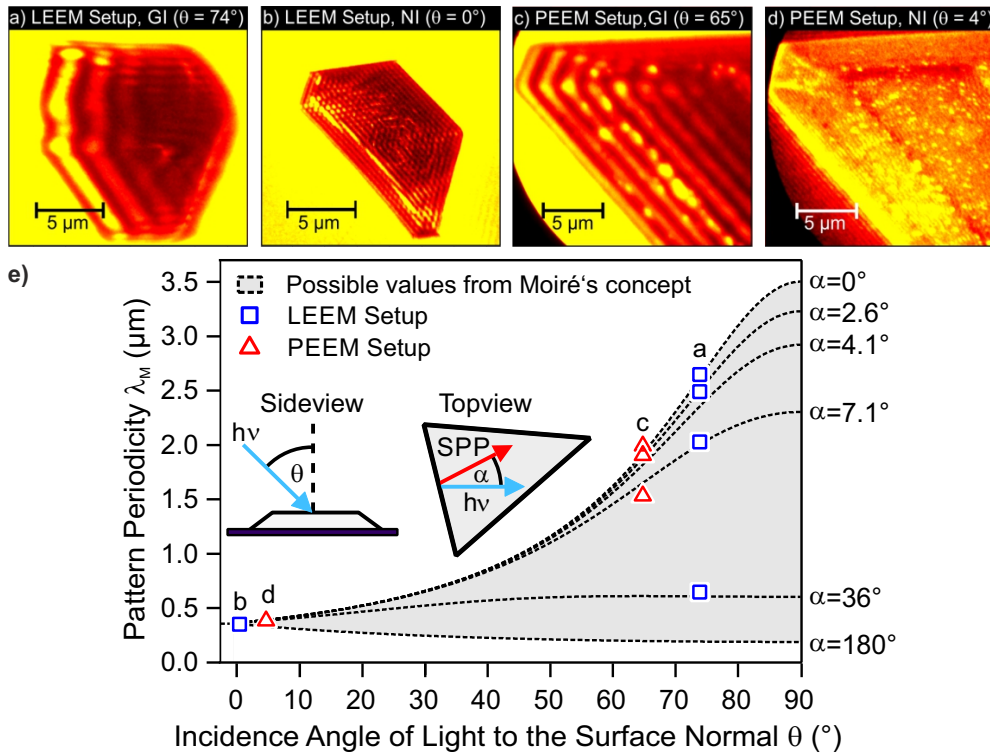


Abbildung 4.4: a-d 2PPE-PEEM Aufnahmen von verschiedenen Ag-Inseln unter Beleuchtung mit 400 nm-Laserpulsen, aufgenommen mit zwei verschiedenen Mikroskop-Aufbauten (PEEM/LEEM). e Verlauf der Periodizität als Funktion des Einfallswinkels (θ) und des Winkels zwischen Laserpulsen und SPP in der Ebene (α). Angelehnt an Fig. 2 und 3 aus [86].

mit einer Zentralwellenlänge von 400 nm zur Anregung und uncaesierte, epitaktisch gewachsene Ag-Inseln auf Si(111) als plasmonisches Material benutzt.

Man erkennt, dass nur im Falle der senkrechten Lichteinfallsgemetrie die beobachtete Periodizität der Modulation der Photoelektronenausbeute der SPP-Wellenlänge entspricht. Dies gilt unabhängig von der verwendeten Laserwellenlänge und damit auch für alle folgenden Betrachtungen dieser Arbeit, welche mit 800 nm-Laserpulsen durchgeführt werden.

4.2.2 Photoemissionskontrast in Abhängigkeit der Abfragepulspolarisation

Dieser Abschnitt ist nahezu identischer Weise in einer eigenen Publikation [132] veröffentlicht. Zur Klärung der Frage, auf welche Feldkomponente des elektrischen Feldes eines SPPs die Photoemissionsmikroskopie sensitiv ist, wurde folgendes Experiment durchgeführt (siehe Abb. 4.5 (a)): An einem Gitterkoppler, bestehend aus fünf Strichen, der in ein dickes Au-Platelet durch

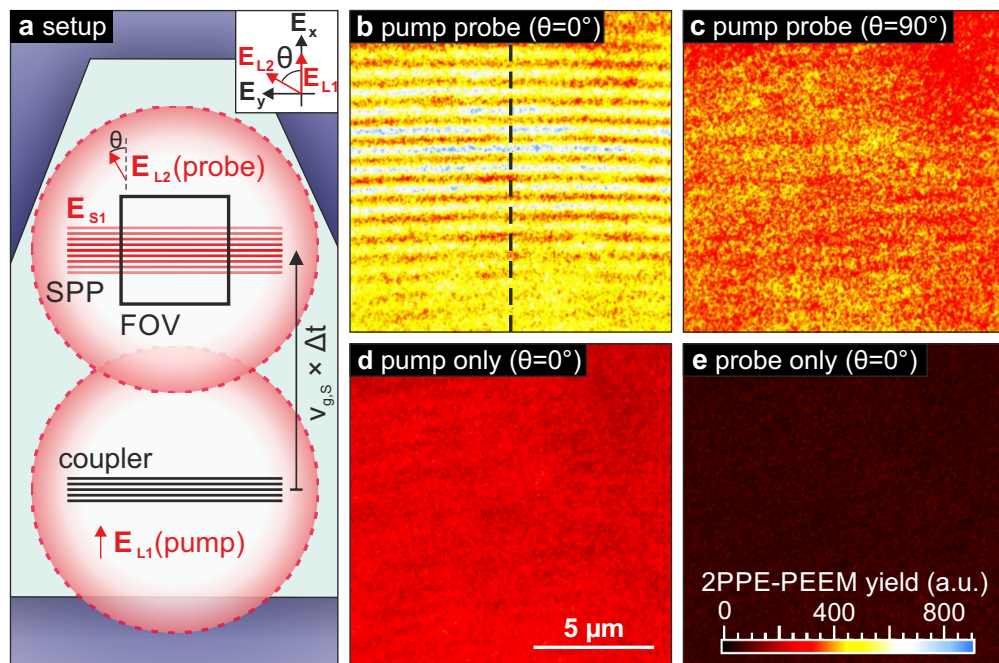


Abbildung 4.5: a Schematische Darstellung des Experiments. *Inset:* Festlegung des Koordinatensystems in der Oberflächenebene und Lage der elektrischen Feldvektoren der Laserpulse 1 (Pump) und 2 (Probe). b PEEM-Aufnahme des Bereichs markiert mit FOV für parallele Probe Polarisation ($\theta = 0^\circ$). c PEEM-Aufnahme des FOV für orthogonale Probe Polarisation ($\theta = 90^\circ$). d PEEM-Aufnahme des FOV bei blockiertem Probe-Strahl ($\theta = 0^\circ$). e PEEM-Aufnahme des FOV bei blockiertem Pump-Strahl ($\theta = 0^\circ$). Der Skalenstrich in (d) sowie die Falschfarbenskala in (e) gilt für alle Paneele (b)-(e). Abbildung angelehnt an Fig.1 aus [132].

FIB-Milling gefertigt wurde, werden durch Bestrahlung mit dem fokussierten Pump-Laser E_{L1} (Abb. 4.5 (a) unterer roter Kreis) SPPs angeregt. Diese propagieren mit der Gruppengeschwindigkeit $v_{g,S}$ vom Gitterkoppler weg über die Oberfläche. Die roten Linien (Abb. 4.5 (a) oben) illustrieren die Phasenfronten der SPPs E_{S1} nach einer gewissen Zeit Δt . Der obere rote Kreis in Abb. 4.5 (a) symbolisiert die Position des Probe-Lasers E_{L2} , welcher um die Zeit Δt verzögert die Oberfläche erreicht. Das Zentrum des Lasers wurde absichtlich um $\Delta s = v_{g,S} \cdot \Delta t$ auf die Schwerpunkts-Position der SPPs verschoben. Die Polarisation des Probe-Lasers kann in der Ebene unabhängig von der Polarisation des Pump-Pulses eingestellt werden. Dazu wurden in die beiden Strahlenwege des MZI zwei identische $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten gestellt. Die Wellenplatte im Probe-Arm lässt sich mit einer elektrischen Steuerung rotieren, um so die Polarisation im Probe-Strahlenweg zu verdrehen. Damit Pump und Probe-Puls ansonsten eine identische Zeitstruktur aufweisen, wurde in den Probe Arm eine identische Wellenplatte eingebaut. Zunächst wurden die Polarisationen in beiden Armen so gedreht, dass sie am Gitterkoppler zur

optimalen Einkopplung von SPPs eingestellt waren, also dass $E_{L1,L2}$ senkrecht zum Gitterkopppler stehen. Danach wurde die Zeitverzögerung (Delay) zwischen Pump und Probe-Pulse so eingestellt, dass bei Eintreffen des Probe-Pulses, das SPP, das vom Pump-Puls angeregt wurde, sich gerade mittig im Gesichtsfeld des PEEMs (engl. field of view, Abk. FOV in Abb. 4.5 (a)) befindet. Eine genaue Angabe der Zeitverzögerung kann jedoch nicht gemacht werden, da für das Experiment die aktive Regelung des MZIs ausgeschaltet werden musste, da sie auf Grund der zusätzlichen Wellenplatten in den Strahlengängen nicht mehr funktionierte. Der Abstand von SPP und Gitter war in diesem Experiment etwa $\Delta s \approx 70 \mu\text{m}$, was auf eine ungefähre Delayzeit von etwa $\Delta t = \Delta s / v_{g,S} \approx 250 \text{ fs}$ schließen lässt. Trotz der ausgeschalteten Stabilisierung war das MZI stabil genug, um das folgende Experiment durchführen zu können.

Die Polarisation des Probe-Lasers wurde von $\theta = -90^\circ$ bis $\theta = 270^\circ$ in $\Delta\theta = 10^\circ$ -Schritten gedreht und zu jeder Probe-Polarisationseinstellung ein PEEM-Bild aufgenommen. Abbildung 4.5 (b) zeigt den Fall, dass Pump und Probe-Polarisation parallel zueinander und senkrecht zum Gitterkopppler sind ($\theta = 0^\circ$). Man erkennt maximalen Kontrast der Phasenfronten des SPPs. Dieser Kontrast verschwindet vollständig, wenn die Probe-Polarisation senkrecht zur Pump-Polarisation ist ($\theta = 90^\circ$, Abb.4.5 (c)). Um die Beiträge der beiden Laserpulse zu bestimmen, wurde das Experiment mit jeweils blockiertem Pump- bzw. Probestrahl wiederholt. Abbildung 4.5 (d) zeigt das selbe Gesichtsfeld bei blockiertem Probe-Stahl. Der helle Hintergrund kommt durch den Effekt der Plasmoemission zustande (siehe Kapitel 6 oder [114]). Abbildung 4.5 (e) zeigt, dass bei blockiertem Pump-Puls nur eine schwache Hintergrundintensität vorhanden ist. Alle Bilder sind in Falschfarben dargestellt, deren Skala sich in Panel (e) findet. Der Skalenstrich für alle Panele ist in (d) gezeigt.

Abbildung 4.6 (a) zeigt eine Zusammenstellung von Linienschnitten entlang der schwarzen gestrichelten Linien in 4.5 (a), die aus den PEEM-Bildern für die verschiedene Probe-Polarisation entnommen und übereinander gestapelt wurden. Panel (b) zeigt berechnete Linienschnitte in der selben Art der Auftragung aus einer einfachen wellenmechanischen Simulation. In beiden Fällen propagiert das SPP von links nach rechts. Man erkennt den exponentiellen Abfall des SPPs am von links nach rechts schwächer werdenden Hintergrund. In Experiment und Simulation können in beiden Fällen zwei prinzipiell unterschiedliche Situationen beobachtet werden. In Situationen in denen der abfragende Puls, bezeichnet mit “L2” parallel (“A”) oder anti-parallel (“C”) zur Propagationsrichtung der Oberflächenplasmonen (“S1”) ist, kann man maximalen Kontrast der SPP-Phasenfronten erkennen. Im anderen Fall, dass “L2” senkrecht zu “S1” ist, ist die mittlere Intensität sehr viel geringer und man kann fast keinen Kontrast mehr erkennen. Das Diagramm in Abb. 4.6 (c) zeigt die 2PPE-Ausbeute aus dem Bereich “ROI” (engl. region of interest, z. Dt. Bereich von Interesse) als horizontal gemittelte Linienschnitte von (a) für verschiedene Pump-Probe Konfigurationen in Abhängigkeit der Polarisation des Probe-Pulses. Die blauen Rauten zeigen das Verhalten für die Anwesenheit beider Strahlen, Pump und Probe. Die Amplitude der Modulation der Ausbeute ist deutlich größer als in dem Falle, wenn

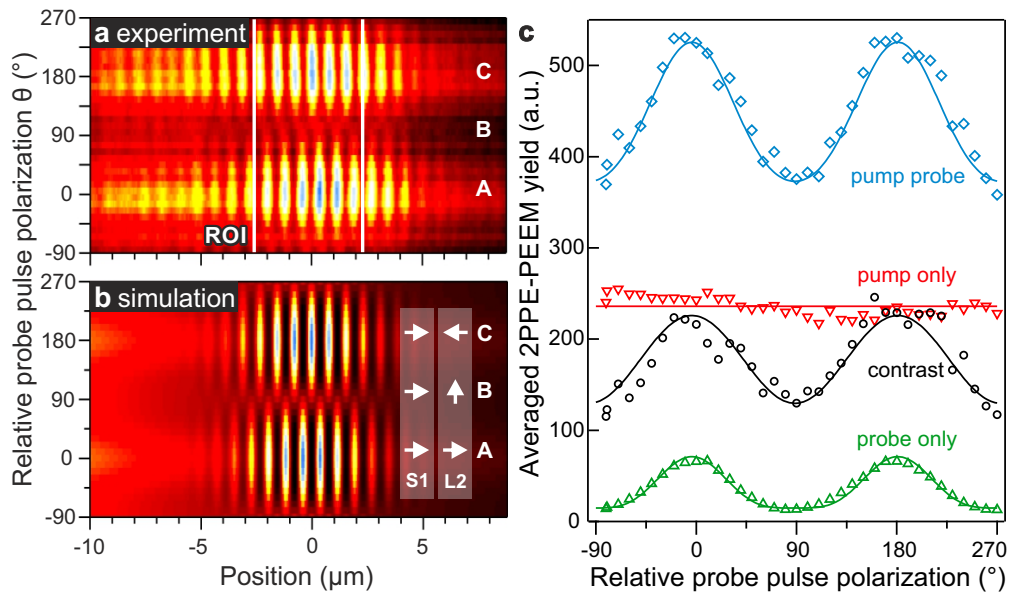


Abbildung 4.6: **a** Übereinander angeordnete Linienschnitte entlang der gestrichelten Linie in Abb. 4.5 (b) aus den für die verschiedenen Polarisationswinkel aufgenommenen PEEM-Bilder. **b** Einfache wellenmechanische Simulation von (a). “S1” zeigt die Propagationsrichtung des SPPs an. “L2” die Richtung der Polarisation des Probe-Lasers. Maximaler Kontrast findet sich in Experiment und Simulation immer dann wenn Pump und Probe parallel oder anti-parallel zueinander sind. Der Kontrast verschwindet für “S1” \perp “L2”. **c** 2PPE-Ausbeute als Funktion der Probe-Puls Polarisation. Die Daten Punkte entstammen dem mit “ROI” markierten Bereich in (b). Die durchgezogenen Linien sind Fits aus Gl. 4.4 mit einer $\cos^4(\theta)$ -Modulation des letzten Terms. Abbildung angelehnt an Fig. 2 und 3 aus [132].

nur der Probe-Strahl präsent ist (aufrechte grüne Dreiecke). Auch ist die gemittelte absolute Ausbeute bzw. der Hintergrund deutlich größer. Die Tatsache, dass die Daten für die ausschließliche Anwesenheit des Probe-Strahls überhaupt eine Polarisationsabhängigkeit zeigen, ohne das SPPs vorher vom Pump-Stahl angeregt wurden, lässt sich damit begründen, dass der Durchmesser des Probe-Lasers so groß gewesen ist, dass es trotz der großen Entfernung zum Gitterkoppler noch mit diesem überlappte. So regte der Probe-Pulse ungewollt SPPs am Gitterkoppler an, was zu einer $\cos^4(\theta)$ -artigen Abhängigkeit des Photoelektronen-Intensität führt [115]. Die Daten ohne Probe-Laser (umgedrehte rote Dreiecke) zeigen, wie zu erwarten, keine signifikante Abhängigkeit von der Probe-Polarisation. Die schwarzen Kreise sind durch Subtraktion der gemessenen Daten für “ausschließlich Pump” und “ausschließlich Probe” von den ”Pump und Probe“-Daten berechnet und zeigen den zu erwartenden vom SPP verursachten Kontrast, ohne den Einfluss

nicht-kohärenter Beiträge der einzelnen Laserpulse. Die durchgezogenen Linien sind Fits durch die in Gl. 4.4 beschriebenen Terme für die unterschiedlichen Beiträge zur Photoemissionsausbeute. Diese Gleichung soll im Folgenden hergeleitet werden. Insgesamt sind vier elektrische Felder auf der Oberfläche präsent, die beiden Laserpulse \vec{E}_{L1} und \vec{E}_{L2} und die von diesen angeregten SPPs \vec{E}_{S1} und \vec{E}_{S2} . Eine lineare Superposition dieser Felder ergibt:

$$\vec{E} = \vec{E}_{L1} + \vec{E}_{L2} + \vec{E}_{S1} + \vec{E}_{S2} . \quad (4.2)$$

Alle diese Felder sind zeit- und ortsabhängig. Da der Photoemissionselektronenmikroskopie von Oberflächenplasmonpolaritonen in diesem Fall ein 2PPE-Prozess zu Grunde liegt, bedarf es der Bildung von \vec{E}^4 . Die Intensität \vec{E}^2 beinhaltet allerdings schon zehn (gemischte) Terme. Da es sich bei den Feldern jedoch um (Gauß-)Pulse handelt, sie also zeitlich begrenzt sind und nur eine gewisse räumliche Ausdehnung haben, sind nicht immer alle Felder gleichzeitig am selben Ort. Beispielsweise kann das zweite Plasmon "S2" nicht mit dem ersten Laserpuls "L1" interferieren, da dieser in diesem Experiment seit ca. 250 fs nicht mehr anwesend ist. Der Term $\vec{E}_{L1} \cdot \vec{E}_{S2}$ ist in diesem Experiment also nie von Null verschieden. Ein anderes Beispiel ist der Term $\vec{E}_{L1} \cdot \vec{E}_{S1}$, der die Interferenz des Plasmons, das vom ersten Laserpuls angeregt wird, mit eben diesem, ersten Laserpuls beschreibt. Der Term ist zwar ungleich Null, der Photoemissionsprozess findet aber nur während der Anwesenheit des ersten Laserpulses und damit nur in unmittelbarer Nähe des Gitterkopplers statt ($v_{g,S} \cdot \Gamma_{Laser}^{max} = 0,94c_0 \cdot 20 \text{ fs} \lesssim 6 \mu\text{m}$). Dadurch, dass die Delayzeit in diesem Experiment sehr viel größer als die Pulsdauer ist, spielt dieser Term also für das beobachtete Gesichtsfeld in ca. 70 μm Entfernung keine Rolle. Nur im Falle des räumlichen und zeitlichen Überlapps sind die Produktterme $\vec{E}_i \cdot \vec{E}_j$, $i \neq j$, $i, j \in \{L1, S1, L2, S2\}$ von Null verschieden und nur wenn sie innerhalb des Gesichtsfeldes liegen, tragen sie zur beobachteten Photoelektronenausbeute bei. Im Gesichtsfeld ergibt sich dann für dieses Experiment:

$$\vec{E}^2 = 2\vec{E}_{S1} \cdot \vec{E}_{L2} + \vec{E}_{L1}^2 + \vec{E}_{S1}^2 + \vec{E}_{L2}^2 + \vec{E}_{S2}^2 . \quad (4.3)$$

Der erste Term $\vec{E}_{S1} \cdot \vec{E}_{L2}$ ist abhängig von der Delayzeit und beschreibt die kohärente Überlagerung des ersten SPPs mit dem verzögerten (zweiten) Laserpuls. Er enthält also die gesamte Information über die beobachtbare Zeitevolution des SPP-Pakets. Alle anderen Terme tragen nur zu einem zeit-unabhängigen Hintergrund bei, da bei der im Experiment stattfindenden zeitlichen Integration über diese Terme gemittelt wird. Wählt man ein rechtshändiges, kartesisches Koordinatensystem, wie im Inset von Abb. 4.5 (a) gezeigt, liegt die Propagationsrichtung des SPPs in der positiven x-Richtung. Damit ist die y-Komponente des SPPs Null. Da die Laserpulse senkrecht auf die Oberfläche treffen, gilt, dass $E_L^z = 0$. Dadurch ergibt sich für den Produktterm $\vec{E}_{S1} \cdot \vec{E}_{L2}$ aus Gl. (4.3), dass $\vec{E}_{S1} \cdot \vec{E}_{L2} = E_{S1}^x \cdot E_{L2}^x = E_{S1}^x E_{L2} \cos(\theta)$, wobei θ den Winkel zwischen der Propagationsrichtung des SPP und der Probe-Puls Polarisationsrichtung

misst. Wenn man alle vernachlässigbaren Produktterme weglässt, ergibt sich die Photoelektronenausbeute zu:

$$\begin{aligned}
 Y_{p-p} \propto & \overbrace{\int \left\{ 4E_{S1}^x{}^2 E_{L2}^2 \cos^2(\theta) + 4E_{S1}^x E_{L2} (E_{S1}^2 + E_{L2}^2) \cos(\theta) + 2E_{S1}^2 E_{L2}^2 \right\} dt}^{\text{Kontrast}} \\
 & + \underbrace{\int \{E_{L1}^4 + E_{S1}^4\} dt}_{\text{nur Pump}} + \underbrace{\int \{E_{L2}^4 + E_{S2}^4\} dt}_{\text{nur Probe}} \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

Für die Fits in Abb. 4.6 (c) wurden die entsprechenden Terme mit den Amplituden der Felder und deren Produkte als freie Parameter verwendet. Für die Daten der Simulation in 4.6 (b) wurde ein einfaches Wellenmodell hinzugezogen. Dabei werden Effekte wie dispersive Verbreiterung und Chirp vernachlässigt und vorausgesetzt, dass SPP und Laser die selbe zeitliche Struktur haben. Durch die Tatsache, dass das Gesichtsfeld klein ist gegen Durchmesser des vom Laser beleuchteten Bereichs und klein gegenüber der Propagationslänge der SPPs, können diese Felder als homogen angesehen werden. Aus den Daten von Abb. 4.6 (c) können die relativen Feldamplituden abgeschätzt werden.

$$E_{S1}/2 \simeq E_{S2}/1.4 \simeq E_{L1}/0.7 \simeq E_{L2} \quad (4.5)$$

Vergleicht man E_{S1} und E_{S2} , sieht man, dass der Probe-Puls tatsächlich mit dem Gitterkoppler überlappte und ein SPP angeregt hat, sonst wäre deren Verhältnis viel kleiner. Die Verhältnisse aus Gl. 4.5 gehen in die Simulation als Parameter ein. Das zeitliche Integral von Gl. 4.4 wurde mit WOLFRAM MATHEMATICA¹ für die Lösungen der Wellengleichungen an der Grenzfläche innerhalb und außerhalb des Metalls gebildet. Dabei wurden die Laserpulse mit einer Halbwertsbreite von $\Gamma_L = 13$ fs angenommen. Dispersion im Material wurde in erster Ordnung genähert, die Werte für Gruppen- und Phasengeschwindigkeit aus dem Drude-Modell mit Werten von Johnson und Christy [81] berechnet. Die Anregung wurde als resonante, lineare Einkopplung an einem Gitter mit fünf Strichen betrachtet (siehe Abschnitt 4.1.2). Nun vergleicht man die Stärken der elektrischen Feldkomponenten des SPPs innerhalb und außerhalb des Metalls, welche senkrecht zur Oberfläche exponentiell abklingen. Die Abklinglängen und die Anfangsamplituden sind stark unterschiedlich. Während die Komponente des SPPs \tilde{E}_S^{\parallel} parallel zur Oberfläche kontinuierlich vom Dielektrikum ins Metall übergeht, ist die senkrechte Komponente \tilde{E}_S^{\perp} des SPPs unstetig. Aus den Maxwell-Gleichungen ergibt sich ein Verhältnis der beiden Komponenten von:

$$\frac{\tilde{E}_S^{\parallel}}{\tilde{E}_S^{\perp}} = \begin{cases} +i \sqrt{-\epsilon_m/\epsilon_d} & \text{im Metall} \\ -i \sqrt{-\epsilon_d/\epsilon_m} & \text{im Dielektrikum} \end{cases} \quad (4.6)$$

¹Version 10, www.wolfram.com/mathematica

Nimmt man für die (komplexen) dielektrischen Funktionen von Metall ϵ_m die Werte von Johnson und Christy [81] bei $\lambda_L = 800\text{nm}$ und für das Dielektrikum $\epsilon_d = 1$ (Vakuum) an, so ergibt sich, dass im Metall $|\tilde{E}_S^{\parallel}| \approx 5 \cdot |\tilde{E}_S^{\perp}|$ ist. Da dieser Unterschied zum 2PPE-Prozess in vierter Ordnung beiträgt, ist für die Photoemission hier die parallele Komponente des SPPs dominierend. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl Experiment, als auch theoretische Überlegungen gezeigt haben, dass die Maxima der parallelen Komponente des elektrischen Feldes des SPPs die Maxima der Photoemissionsausbeute sind und damit als helle Streifen im PEEM-Bild zu sehen sind. Anders ausgedrückt, der Phasenkontrast der SPPs, den man in PEEM-Bildern beobachtet wird durch E_S^{\parallel} verursacht. Wenn man allerdings die Zwischenräume zwischen den hellen Streifen bei Messung von Abb. 4.6 von des Experiments und der Simulation vergleicht, fällt auf dass im Experiment eine höhere Photoemissionsausbeute in den Zwischenräumen vorliegt, als in der Simulation. Es gibt hier einen Beitrag der nicht allein durch E_S^{\parallel} erklärt werden kann. Dieser Beitrag wird wichtig, wenn die SPPs stark angeregt werden, was im ersten Abschnitt des Kapitels 6 diskutiert wird.

4.2.3 Verbreiterung des PEEM-Signals der SPPs

Beim sogenannten "Abfragen des SPPs" interferieren SPPs mit Laserpulsen, die aus mehreren optischen Zyklen bestehen. Geht man von linearer Superposition aus, so bildet jeder dieser optischen Zyklen die SPP-Pakete an ihrer aktuellen Position ab. Da zwischen zwei optischen Zyklen aber die Periodendauer von $T = \lambda/c_0 = 2,67\text{fs}$ vergeht, propagieren die SPP-Pakete während der Abfrage durch einen optischen Zyklus, um eine Wellenlänge weiter. Der nachfolgende optische Zyklus bildet die SPP-Pakete also an einem Ort ab, der um λ_{SPP} in Propagationsrichtung verschoben ist. Es kommt mit jedem zusätzlichen optischen Zyklus zur Verbreiterung der SPP-Pakete um eine Wellenlänge, da jeder dieser Abfragevorgänge (nahezu²) gleichberechtigt zur Photoemissionsausbeute beiträgt.

Abbildung 4.7 (a) zeigt dies schematisch. In diesem Fall wird ein SPP-Paket (mittlere Spalte) von einem aus drei optischen Zyklen bestehenden Laserpuls (linke Spalte) abgefragt. Das simulierte PEEM-Signal (rechte Spalte) zeigt, dass durch die konstruktive Interferenz mit einem SPP, bestehend aus drei Zyklen, etwa fünf helle Streifen im Photoelektronenmikroskopiebild zu erwarten sind (das SPP-Paket sei unabhängig von der y-Richtung). Würde man die Anzahl der optischen Zyklen des Lasers erhöhen, dann erhöhte sich ebenso die Anzahl zu erwartenden Streifen im PEEM-Bild. Experimentell einfacher zu realisieren ist es jedoch die Zyklen des SPPs zu erhöhen, indem sie an Gitterkopplern mit unterschiedlichen Strichzahlen erzeugt werden (siehe oben). Auch hier gilt, dass die Verstärkung des maximalen PEEM-Signals des SPPs-Pakets sich nur so lange fortsetzt, so lange die Anzahl der optischen Zyklen der Laserpulse und der SPPs gleich sind. Für die Anzahl der zu beobachtenden Streifen im PEEM-Bild n_{PEEM} gilt:

²abhängig von der Feldstärke der jeweiligen Oszillation, bzw. der Einhüllendenfunktion

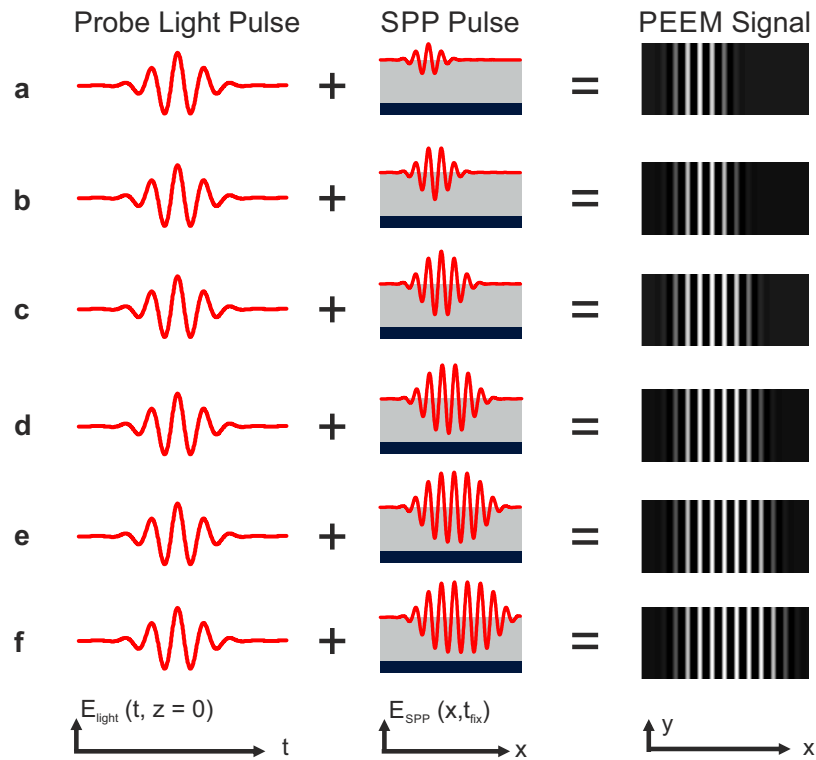


Abbildung 4.7: Schematische Betrachtung der Abfrage verschiedener SPP-Pulse durch einen Lichtpuls und resultierendes PEEM Signal.

$$n_{PEEM} = n_{SPP} + l_{Probe} - 1 \quad \text{für } l_{Probe} \geq 1 \quad (4.7)$$

Im Falle, dass Pump und Probe Puls identisch sind, da sie zum Beispiel durch Strahlteilung eines einzelnen Laserpulses erzeugt wurden, gilt dann, dass $l_{Pump} = l_{Probe} \hat{=} l_{Laser}$ und mit Gl. 4.1:

$$n_{PEEM} = 2 \cdot l_{Laser} + m_G - 2 \quad \text{für } m_G \geq 1 \quad (4.8)$$

Mit Gl. 4.8 lässt sich bei bekannter Laserpulslänge und bekannter Strichanzahl eines Gitters die zu erwartende Anzahl von (hellen) Streifen in PEEM Aufnahmen voraussagen.

Um diese Aussage zu überprüfen, wurden verschiedenzahlige Gitterkoppler mittels FIB in einem Ag-Film fabriziert. Diese wurden in senkrechter Einfallsgometrie mit zeitlich verzögerten Laserpulsen bestrahlt. Die Zeitverzögerung wurde dabei so eingestellt, dass das zu beobachtende SPP-Paket weiter als $25 \mu\text{m}$ vom Gitterkoppler entfernt abgefragt wurde. Die genaue Delayzeit war dabei nicht bekannt, spielt aber auch für die nachfolgenden Beobachtungen keine Rolle. Aus den aufgenommenen Pump-Probe-PEEM Bildern wurden Linienschnitte extrahiert und die räumliche Breite der SPP-Pakete und die Anzahl der Intensitätsoszillationen (Fringes) bestimmt.

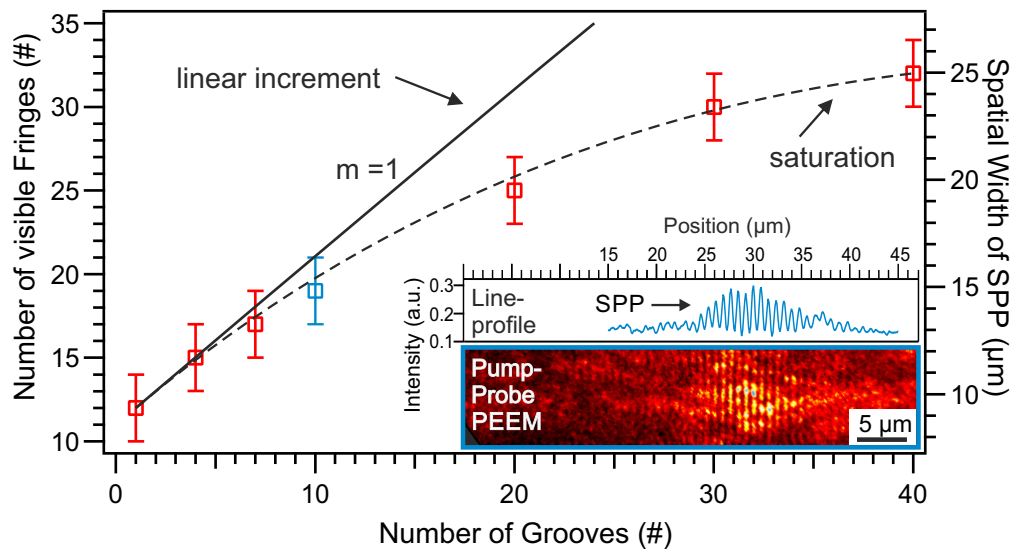


Abbildung 4.8: Anzahl der beobachteten hellen Streifen im PEEM als Funktion der Gitterstrichanzahl, gemessen mit Laserpulsen einer Pulslänge von etwa 19 fs in großem Abstand ($\gtrsim 25 \mu\text{m}$) zum Gitterkoppler. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf für einen linearen Anstieg mit der Steigung $m = 1$, die gestrichelte Linie dient lediglich zur optischen Führung und suggeriert ein Sättigungsverhalten. *Inset:* Beispielhaftes PEEM Bild des Gitterkoppler mit 10 Strichen und Linienschnitt (Breite: 40 px) entlang der horizontalen Mittelachse des PEEM-Bildes.

Abbildung 4.8 zeigt eine Auftragung der gemessenen Breite bzw. der Anzahl der Fringes über der Anzahl der Gitterstriche. Das Inset zeigt beispielhaft das aufgenommene PEEM-Bild und den zugehörigen Linienschnitt (blau) des SPP-Paketes, welches am Gitter, bestehend aus zehn Strichen (links außerhalb des Bildes), angeregt wurde. Der Datenpunkt ist entsprechend blau markiert. Man erkennt, dass die Breite des SPPs wie zu erwarten zunächst linear mit der Anzahl der Gitterstriche ansteigt (schwarze durchgezogene Gerade, Steigung $m = 1$). Bei mehr als sieben Gitterstrichen weicht der Verlauf der Datenpunkte jedoch von der Geraden ab und zeigt ein Sättigungsverhalten für noch größere Gitterstrichzahlen. Diese Abweichung lässt sich mit dem Verlust des räumlichen Überlapps von Laser und Gitterkoppler erklären. Um bei sehr breiten Gittern mit vielen Strichen das SPP-Paket noch im Gesichtsfeld des PEEMs zu behalten, wurde die Probe verschoben. Der vom Laser beleuchtete Bereich wurde jedoch nicht verschoben, sondern blieb zentrisch im Gesichtsfeld, für einen guten räumlichen Überlapp mit dem propagierendem SPP-Paket. Damit wurden Teile dieser breiten Gitter nicht vollständig vom Laser beleuchtet. Diese unbeleuchteten Teile konnten also auch nicht zur Verbreiterung des SPP-Paketes beitragen. Die Messungen der nachfolgenden Kapitel sind meistens an Gittern mit fünf

oder weniger Strichen entstanden, für die das lineare Verhalten sehr gut gegeben ist. So kann davon ausgegangen werden, dass die SPP-Pakete dieser Messungen im PEEM als Pakete mit einer maximalen Anzahl von Oszillationen erscheinen:

$$n_{PEEM}^{max} \lesssim 2l_{Laser}^{max} + 3 = 2 \cdot \frac{20 \text{ fs}}{2,67 \text{ fs}} + 3 \approx 18. \quad (4.9)$$

Abschließend muss festgehalten werden, dass das im PEEM abgebildete Paket nicht das SPP-Paket ist, das über die Oberfläche propagiert, es ist vielmehr eine konzeptionelle Visualisierung dieses [86].

Zusammenfassung

- SPPs können am effektivsten angeregt werden, wenn die elektrische Feldkomponente des anregenden Lasers parallel zur Gitternormalen polarisiert ist.
- Je mehr Striche ein Einkopplungsgitter hat, desto größer die resultierende SPP-Feldstärke. Dies gilt solange, wie die Anzahl der Striche kleiner gleich der Anzahl der Zyklen des anregenden Laserpulses ist. Danach wird das SPP durch jeden zusätzlichen Strich nur noch (räumlich und zeitlich) breiter.
- Der Photoemissionsprozess ist dominiert durch die Überlagerung der elektrischen Feldkomponente des Lasers mit der in der Ebene liegenden elektrischen Feldkomponente des SPPs. Die elektrische Feldkomponente des SPP, die senkrecht zu Oberfläche ist, spielt bei schwacher Anregung von SPPs nur eine untergeordnete Rolle.
- Bei der Abfrage des SPPs durch einen Laserpuls mit mehreren optischen Zyklen bildet jeder Zyklus das SPP ab, während es in der Zeit weiter propagiert. Dadurch ist das im PEEM abgebildete Wellen-Paket nur eine konzeptionelle Visualisierung des über die Oberfläche laufenden SPP-Pakets. Jede Laser-Oszillation verbreitert das Abbild des beobachteten SPP-Pakets um eine Wellenlänge.

Kapitel 5

Zeitaufgelöste Abbildung der SPP-Propagation

Die Erkenntnisse, die aus dem vorherigen Kapitel zur Anregung und Abbildung von Oberflächenplasmonpolaritonen gewonnen wurden, werden jetzt dazu verwendet, die SPP-Propagation zu beobachten. Dazu werden mit Hilfe des im experimentellen Grundlagenteil erwähnten Interferometers Photoemissionsmikroskopiebilder zu verschiedenen festen Delayzeiten aufgenommen. Dann werden die Einzelbilder zu Serien zusammengesetzt (und in einem Videodateiformat ausgegeben). Anhand einer quantitativen Analyse der Serien kann auf charakteristische Eigenschaften der SPPs bezüglich ihrer Ausbreitung und Wellennatur geschlossen werden.

5.1 Eindimensionale Propagation

Dieser Abschnitt beschreibt die eindimensionale Propagation von SPPs. In diesen Fällen ist die Polarisation der Laserpulse parallel oder anti-parallel zur Propagationsrichtung der SPPs. Teile dieses Abschnitts sind nach Einreichung und vor Veröffentlichung dieser Arbeit erschienen in [85].

5.1.1 Propagation von SPPs und Messung von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit

Den einfachsten anzunehmenden Fall, dass SPPs *frei*¹ propagieren, kann man realisieren, indem man sie auf einer genügend große Fläche (z.B. ein geschlossener Silberfilm oder ein großes Au-Platelet) durch einen Gitterkoppler anregt. Die PEEM-Aufnahme mit Hg-Beleuchtung in Abb. 5.1 (a) zeigt die Oberfläche eines Au-Platelets, in die durch FIB ein Gitterkoppler bestehend aus fünf Gräben im Abstand der SPP-Wellenlänge gefräst wurde (links als dunkle Streifen zu erkennen). Der gestrichelt umrandete Bereich ist das Gesichtsfeld (FOV), es markiert den Ausschnitt,

¹Die SPPs sind nicht frei im eigentlichen Sinne einer freien Lichtmode, sie sind immer noch an die Oberfläche gebunden. Frei meint an dieser Stelle eine ungestörte Propagation, auch wenn das plasmonische Material (durch Dämpfung, Rauigkeiten, etc.) die SPPs beeinflusst.

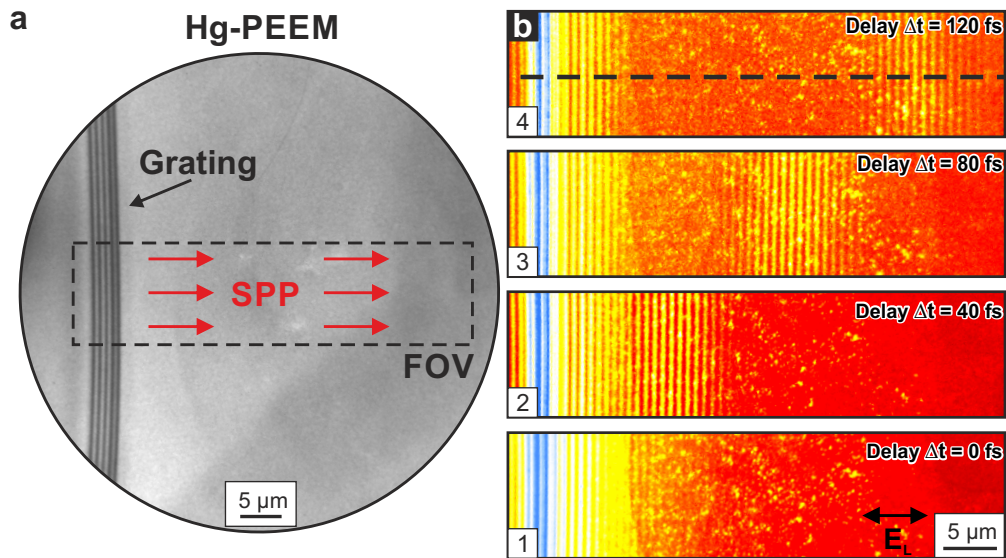


Abbildung 5.1: **a** PEEM mit Hg-Lampe eines Au-Platelet mit Gitterkoppler. **b** Ausschnitte des mit FOV markierten Bereichs in (a) unter Laserbeleuchtung zu verschiedenen Delayzeiten. Der Doppelpfeil symbolisiert die Polarisationsrichtung des Laserpulses E_L . In der Falschfarbendarstellung erkennt man in blau die Striche des Gitterkopplers und in gelb die charakteristischen SPP Streifen, die sich für größer werdende Delayzeiten vom Gitterkoppler entfernen. Abbildung angelehnt an Fig. 2 aus [85].

der in (b) gezeigt ist. Die einzelnen Panele 1-4 in 5.1 (b) zeigen den Ausschnitt aus (a) unter Laserbeleuchtung für verschiedene Delayzeiten zwischen Anrege- und Abfrage Puls. In der Falschfarbendarstellung der gezeigten nicht-linearen Photoelektronenmikroskopiebilder sind in blau die sehr intensiven Striche des Gitterkopplers zu erkennen. Die hohe Intensität geht auf die konstruktive Verstärkung der elektrischen Felder des SPP am Gitter zurück, wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt wurde. Zusätzlich erkennt man die charakteristischen hellen Streifen der SPPs, die sich bei größer werdenden Delayzeiten immer weiter vom Gitterkoppler entfernen. Diese Streifen sind eine konzeptionelle Visualisierung der Phasenfronten der SPPs [85]. Die statistisch verteilten hellen Punkte sind wahrscheinlich Ansammlungen von Caesium oder mit Caesium dekoriertem Kohlenstoff aus dem Restgas des Vakuums, die auf Grund ihrer Größe photoelektronenintensiver als die blanke Au-Oberfläche (siehe Abschnitt 3.3.3) sind.

Nimmt man Linienschnitte entlang der schwarzen gestrichelten Linie in 5.1 (b) Panel 4 auf und stapelt diese für die verschiedenen Delayzeiten übereinander, so erhält man ein Zeit-Orts-Diagramm wie in Abb. 5.2 (a). Auf der linken Achse markieren die Positionen 1-4 die Delayzeiten zu den zugehörigen Panele aus 5.1 (b). An der linken Seite erkennt man in den selben Falschfarben die blauen Streifen des Gitterkopplers wieder. Direkt neben dem Gitterkoppler

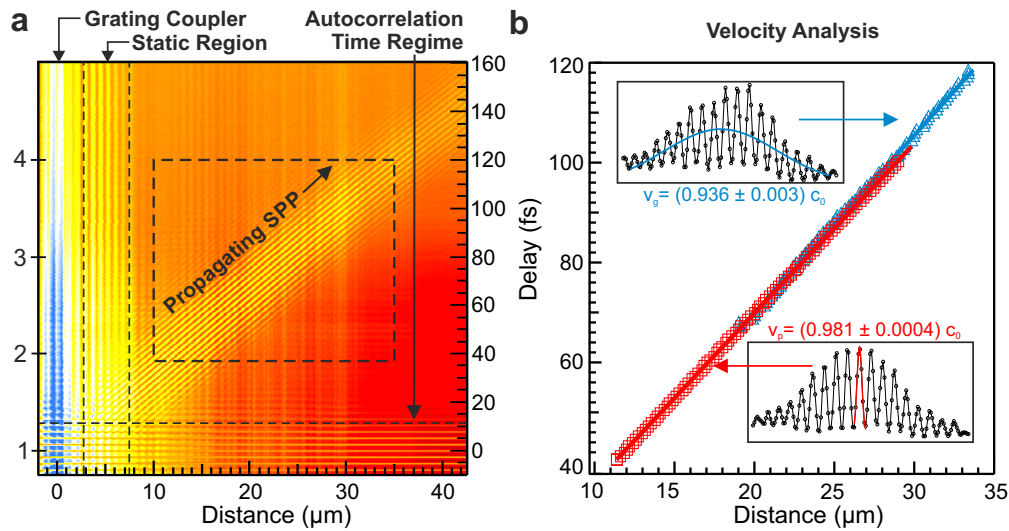


Abbildung 5.2: **a** Gestapelte Linienschnitte entlang der gestrichelten Linie in Abb. 5.1 (b) Panel 4. **b** Analyse der Geschwindigkeit innerhalb des gestrichelten Bereichs aus (a). Die roten Quadrate entstammen Gauß-Fits der Positionen der einzelnen Phasenfronten, die blauen Dreiecke dem Gauß-Fit über das gesamte Wellenpaket (siehe Insets). Aus Gründen der besseren Erkennbarkeit ist nur jeder zweite Datenpunkt gezeigt. Abbildung angelehnt an Fig. 2 und 3 aus [85].

finden sich die Streifen des sogenannten statischen Bereichs (engl. static region) wieder, die ortsfest und unabhängig von der Delayzeit sind. In diesem Bereich fragt jeder der beiden Laserpulse während seiner Anwesenheit auf der Probe (Pulsdauer des Lasers) das durch ihn erzeugte SPP ab. Das heißt, die SPPs starten am Gitterkoppler und propagieren von diesem weg. Sie werden dabei von dem Laserpuls, der sie erzeugt hat, phasenfest abgefragt [86, 115]. Im unteren Bereich bis etwa 16 fs Delayzeit sind die Linienschnitte über ihre gesamte Länge in Abhängigkeit der Delayzeit helligkeitsmoduliert. Das liegt an der Superposition der beiden Laserpulse (Pump und Probe), die je nach Delayzeit konstruktiv oder destruktiv auf der Probe interferieren. Diese sogenannte Autokorrelation² (auf Grund des quadratischen Photoemissionsprozess in zweiter Ordnung) der beiden Laserpulse findet solange statt, bis die beiden Pulse zeitlich weiter voneinander getrennt sind, als sie in der Zeit lang sind. Außerhalb dieser beiden messtechnisch bedingten Bereiche im Zeit-Orts-Diagramm sieht man diagonale Streifen, die zueinander parallel sind und den (delay-)zeitlichen Verlauf der Positionen der Phasenfronten zeigen. Um eine quantitative Analyse dieser Beobachtung durchzuführen, werden für Delayzeiten zwischen 40 fs und 120 fs horizontale Linienschnitte aus dem Zeit-Orts-Diagramm (a) extrahiert. Mit einem Gauß-Fit werden dann die Positionen des gesamten Wellenpakets, sowie die der einzel-

²Von Autokorrelation spricht man nur bei identischen Pulsen, die z.B. durch eine 50-50 Strahlteilung entstanden sind, wie in unserem Fall. Ansonsten spricht man von einer Kreuzkorrelation.

nen Phasenfronten bestimmt und als Funktion der Delayzeit aufgetragen. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 5.2 (b) zu sehen. Die Insets zeigen für eine beliebige Delayzeit die Form eines Wellenpakets mit dem jeweiligen Gauß-Fit: rot für die Phasenfronten, blau zur Schwerpunktsbestimmung des Pakets. Man erhält dann aus einem linearen Fit der roten Quadrate die Phasengeschwindigkeit der SPPs mit $v_p = 0,981c_0$. Aus einem linearen Fit der blauen Dreiecke folgt für die Gruppengeschwindigkeit des SPP-Pakets $v_g = 0,936c_0$. Für eine hohe Genauigkeit der Analyse muss das SPP-Paket möglichst gut vom Untergrund (Rauschen) und den oben erwähnten “Messartefakten” zu unterscheiden sein, weshalb die Analyse auf den genannten Bereich (gestrichelter Kasten in 5.2 (a)) beschränkt wurde. Für größere Delayzeiten erkennt man das SPP-Paket immer weniger deutlich, da die Photoemission auf Grund der Dämpfung immer schwächer wird. Zusätzlich propagieren die SPPs für große Delayzeiten aus dem Fokusbereich des Laserstrahls heraus, in Bereiche geringerer Laserintensität, wodurch ein 2PPE-Prozess unwahrscheinlicher wird. Des Weiteren sind die Mikroskopiebilder auf Grund des großen Gesichtsfeldes und des nicht-optimalen Arbeitsabstandes der Probe zum Objektiv an den Rändern stark verzerrt. Der Arbeitsabstand wurde größer gewählt, um einen Hochspannungsüberschlag und damit eine Zerstörung der Probe zu vermeiden. Außerdem hatte die Kamera, die die Vielkanalplatte abfilmt, einen falschen Abbildungsabstand, weshalb das Bild zusätzlich am Rand unscharf ist (sphärische Aberration). Trotz alledem liegen die hier bestimmten Werte von Gruppen- und Phasengeschwindigkeit in guter Übereinstimmung mit den Werten, die man aus Berechnungen anhand der dielektrischen Funktion (z.B. mit den Werten von Johnson und Christy (JC) [81]) erhält. Für die Gruppengeschwindigkeit ergibt sich $v_{g,JC} = 0,920c_0$, was einer Abweichung von 1,7% vom gemessenen Wert entspricht. Für die Phasengeschwindigkeit ergeben die Rechnungen $v_{p,JC} = 0,979c_0$ und damit eine Abweichung von 0,2% vom gemessenen Wert. Die Standardabweichung aus der linearen Anpassung ist sehr gering (siehe Abb. 5.2) und wird daher vernachlässigt. Auffällig ist, dass beide Werte systematisch nach oben abweichen. Dies lässt auf einen Fehler entweder in der Größen- oder der Zeitkalibrierung schließen. Die Ungenauigkeit der Delayzeiten des MZI ist mit 10 as [26, 139] ebenfalls vernachlässigbar. Am wahrscheinlichsten ist also ein Fehler in der Größenkalibration des Mikroskops. Diese wurde anhand der, für die zentrale Laserwellenlänge von 800 nm theoretisch berechnete SPP-Wellenlänge ($\lambda_{SPP,JC} = 780$ nm) im statischen Bereich vorgenommen. Damit ist offensichtlich, warum der Wert für die Phasengeschwindigkeit eine so geringe Abweichung aufweist. In der Analyse wird die Position eines Wellenbergs verfolgt, die sich mit jedem optischen Zyklus um eine Wellenlänge weiter bewegt. Da die Wellenlänge zur Größenkalibration benutzt wird und die Ungenauigkeit in der Delayzeit sehr klein ist, fällt der Fehler hier entsprechend gering aus. Bei der Bestimmung der Gruppengeschwindigkeit wird jedoch über mehrere Wellenzüge der Schwerpunkt des Wellenpaketes bestimmt, wodurch sich ein Fehler in der Größenkalibration der einzelnen Wellenzüge aufsummiert. Das führt zu einem insgesamt größeren Fehler bei der Bestimmung der Gruppengeschwindigkeit. Die Ergebnisse der Messungen sind dennoch in guter Übereinstimmung mit

den Werten aus früheren Arbeiten, in denen Gruppen- und Phasengeschwindigkeit anhand von anderen Experimenten bestimmt wurden. Lemke *et al.* haben mittels PEEM unter streifendem Lichteinfall, wobei die SPPs in Gegenrichtung der Laserpulse (zentrale Wellenlänge 816nm) propagieren, eine Gruppengeschwindigkeit von $v_g = 0,939c_0$ und eine Phasengeschwindigkeit von $v_p = 0,979c_0$ bestimmt [98]. Temnov *et al.* haben die Gruppengeschwindigkeit von SPPs experimentell mittels spektroskopischer Interferometrie zu etwa $v_g = 0,94c_0$ bestimmt [155].

Analoge Messungen wurden auch auf einem polykristallinen Silberfilm durchgeführt. Die aufgenommenen Daten sind stark verrauscht und deshalb zur Auswertung weniger gut geeignet, sollen der Vollständigkeit halber aber dennoch gezeigt werden. Eine *a priori* Kalibration der Messdaten war auf Grund der schlechten Bildqualität nicht möglich. Die Kalibration der Ortskoordinate der Messdaten wurden mit Hilfe des theoretischen Wertes für die Phasengeschwindigkeit der SPPs in Ag bei 800-nm-Anregung durchgeführt. Daher ist die bestimmte Phasengeschwindigkeit fehlerfrei und gilt nicht als gemessen. Zusätzlich wurden die Messdaten zweifach differenziert, um den Kontrast zu verstärken. Das Ergebnis ist in Abb. 5.3 gezeigt.

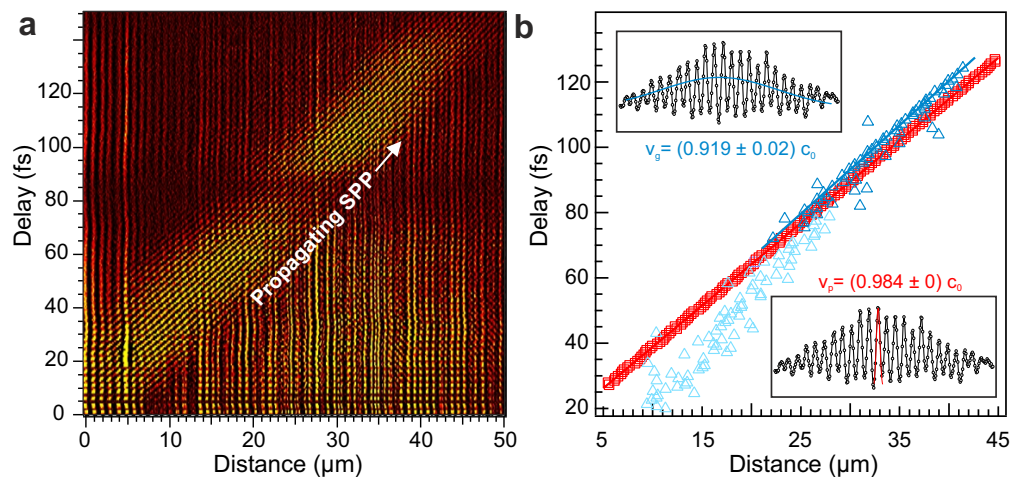


Abbildung 5.3: **a** Gestapelte Linienschnitte entlang der SPP-Propagationsrichtung aus einer zeitaufgelösten Messung auf einem polykristallinen Ag-Film (zweifach differenziert). **b** Analyse der Geschwindigkeit. Die roten Quadrate entstammen Gauß-Fits der Positionen der einzelnen Phasenfronten, die blauen Dreiecke dem Gauß-Fit über das gesamte Wellenpaket (siehe Insets). Die hellblauen Datenpunkte im unteren Bereich wurden vom linearen Fit ausgeschlossen.

Die Auswertung ergibt hier eine Gruppengeschwindigkeit der SPPs von $v_g = 0,919c_0$, sie weicht um 3% ab vom theoretischen, nach Johnson und Christy [81] berechneten, Wert $v_{g,JC} = 0,947c_0$. An dieser Stelle muss noch einmal auf die weniger gute Qualität der Messdaten eingegangen werden, welche die Bestimmung des Paket-Schwerpunktes mit dem verwendeten Algorithmus fehleranfällig macht. Die verwendeten Messbilder sind teilweise stark verrauscht

und kontrastarm. Zusätzlich gibt es einen Beitrag zum Kontrast durch die Oberflächenrauigkeit der Probe. An kleinen Unebenheiten des Films werden ebenfalls SPPs angeregt, die mit dem SPP, welches am Gitterkoppler angeregt wurde, interferieren. Da diese Unebenheiten klein sind entstehen halbkreisförmige SPPs, die teilweise auch in Propagationsrichtung des zu untersuchenden SPPs laufen. Da die Verteilung dieser "Punktquellen" unkorreliert ist, erschweren sie die Schwerpunktsbestimmung des SPP-Pakets und führen damit zu einem größeren Fehler in der Gruppengeschwindigkeit. Zusätzlich erkennt man an den Daten in Abb. 5.3, dass die auf die Rohdaten angewandte Drift-Korrektur eine Verzerrung des Weg-Zeit-Diagramms hervorruft. Beides sind mögliche Ursachen für die Abweichung vom theoretischen Wert. Der Übersicht halber ist nachfolgend eine Tabelle angelegt, die die gefundenen Werte für Phasen- und Gruppengeschwindigkeit mit berechneten Werten (aus Literaturwerten für die dielektrischen Funktionen [81, 124, 176]) vergleicht.

Material	[Ref]	Theory		Experiment	
		v_{ph}	v_g	v_{ph}	v_g
Au (Gold)	[81]	0,9785	0,9197	0,981	0,936
	[124]	0,9784	0,9223		
Ag (Silber)	[81]	0,9841	0,9472	0,984(*)	0,919
	[176]	0,9834	0,9468		

Tabelle 5.1: Literatur- und gemessene Werte für Phasen- und Gruppengeschwindigkeit von SPPs an der Ag- bzw. Au-Vakuum Grenzfläche bei Anregung mit 800 nm. (*) Nicht gemessen, bei Auswertung festgelegt.

Diese Methode bei ausreichend guter Datenlage sehr gut für die Bestimmung von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit von SPPs geeignet. Da dies aber auch mit anderen Methoden, z.B. indirekt durch Interferenz mit dem Fern-Feld des Lichtes möglich ist [142], soll in den folgenden Abschnitten weniger auf die quantitative Auswertung der SPP-Propagation, sondern mehr auf die Stärke der Methode zeitaufgelöster Photoemissionsmikroskopie an SPPs eingegangen werden. Diese liegt in der direkt möglichen Beobachtung der Propagation von SPP-Paketen, z.B. bei Interferenz-Phänomenen, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

5.1.2 Interferenz zweier schwacher gegenläufiger SPPs

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellte Beobachtung von isolierten SPP-Paketen in zeitaufgelöster Photoemissionsmikroskopie haben auch schon andere Gruppen in unterschiedlicher Weise unter streifendem Lichteinfall gezeigt [56, 98]. An dieser Stelle soll nun die Stärke der Methode der senkrechten Lichteinfallsgometrie demonstriert werden. Beim senkrechten Lichteinfall entsteht durch die polarisations-unabhängige Parallelität des elektrischen Feldes

zur Oberfläche eine Zylindersymmetrie. Dies bedeutet, dass der Abbildungsmechanismus für SPPs von deren Propagationsrichtung unabhängig ist, anders als bei Messungen von Lemke *et al.* [98]. Lediglich die Stärke des Kontrasts hängt von der Polarisierung ab, siehe Abschnitt 4.2.2. Abbildung 5.4 (a) zeigt (Falschfarben-)Bilder einer zeitaufgelösten PEEM-Serie, bei der an zwei gegenüberliegenden Gitterkopplern SPPs angeregt werden. Da die SPPs an den gegenüberliegenden Gittern vom selben Laserpuls (Pump) angeregt werden, starten sie gleichzeitig ihre Propagation in das Zentrum der Anordnung (angedeutet durch schwarze Pfeile). Sie werden dann von Probe-Pulsen zu verschiedenen Delayzeiten abgefragt. Bis zu einer Delayzeit von etwa 65 fs beobachtet man, dass die beiden SPP-Pakete ungestört auf einander zu propagieren (unterstes Panel in 5.4 (a)). Danach fangen die wellenartigen SPPs an abwechselnd konstruktiv und destruktiv zu interferieren. Dieser Effekt ist am auffälligsten zu erkennen, wenn nach etwa 82 fs die beiden SPP-Pakete vollständig überlappen. Dann kommt es zeitweise zur (fast) vollständigen gegenseitigen Auslöschung der longitudinalen elektrischen Felder der SPPs und damit zu einer sehr geringen Photoelektronenausbeute (zweites Panel von unten 5.4 (a)). Sind beide SPPs jeweils um ein Viertel ihrer Wellenlänge weiter propagiert, also bei einer Delayzeit von etwa 82,7 fs, kommt es zur maximalen gegenseitigen Verstärkung der Felder und damit zu einer erhöhten Photoelektronenausbeute (drittes Panel von unten, von Abb. 5.4 (a)). Nach einer Delayzeit von etwa 100 fs (oberstes Panel in Abb. 5.4 (a)) haben sich die beiden SPP-Pakete passiert und propagieren auseinander. Eine Zusammenstellung horizontaler Linienschnitte durch die Mitte der Gitterkoppler für die Delayzeiten zwischen 65 fs und 100 fs ist in 5.4 (b) gezeigt. Die diagonalen Streifen zeigen die Bewegung der einzelnen SPP-Phasenfronten. Im Bereich der Überlagerung der SPP-Pakete erkennt man eine Schachbrett-artige Intensitätsmodulation. Die Maxima wechseln in jeder Viertelphase die Position mit den Minima der Photoemission. Die Übergänge zwischen diesen Bereichen sind ortsfest, deutlicher zu sehen im vergrößerten Ausschnitt in 5.4 (b). Die Maxima und Minima sind also die Bäuche (Anti-Nodes) und die Bereiche dazwischen die Knoten (Nodes) einer (transienten) stehenden Welle. Der Abstand der Knoten zueinander beträgt dabei genau die halbe Wellenlänge der SPPs.

Im Bereich des Überlapps der beiden SPPs scheinen diese still zu stehen, was man auch daran erkennt, dass in diesem Bereich die Diagonalen im Zeit-Orts-Diagramm von Abb. 5.4 (b) zu vertikalen Linien werden, also ihre Steigung gegen unendlich geht. Daraus folgt für die Phasengeschwindigkeit im Überlappbereich (OL), die sich aus der reziproken Steigung berechnet, dass $v_p^{OL} = 0$. Diese Beobachtung lässt sich leicht analytisch verifizieren, indem man für die SPPs kosinusartige Wellen mit einer Gaußschen Einhüllendenen annimmt, z.B.:

$$E_{\pm} = E_0 \underbrace{\exp\left(-\frac{(x - x_{\pm} \pm v_g t)^2}{\Gamma^2 \cdot v_g^2 / 4 \ln 2}\right)}_{\text{Einhüllendenfunktion}} \times \underbrace{\exp\left(-\frac{|x - x_{\pm}|}{\delta}\right)}_{\text{Dämpfung}} \times \underbrace{\cos[k(x - x_{\pm}) \pm kv_p t]}_{\text{Wellenfunktion}}. \quad (5.1)$$

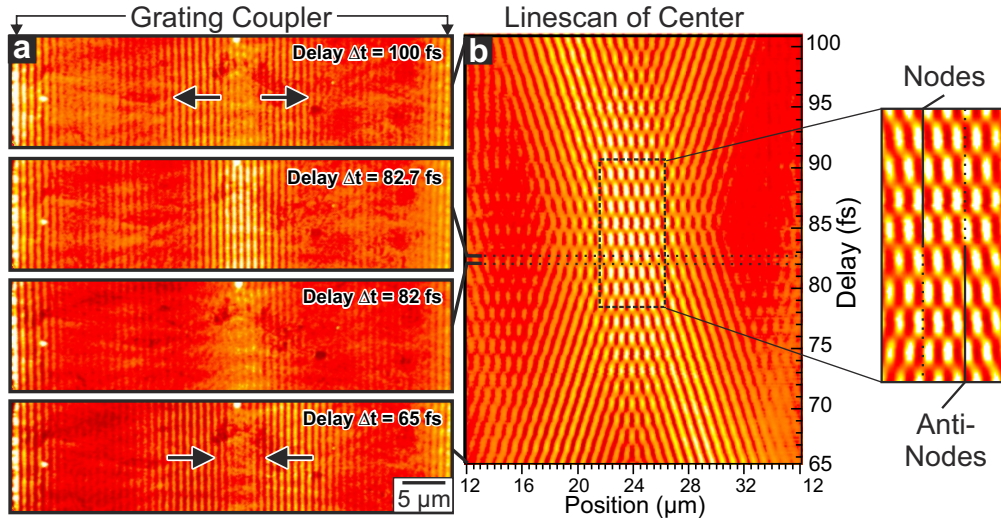


Abbildung 5.4: **a** Zeitaufgelöste PEEM-Aufnahmen der Bildung einer stehenden SPP-Welle bei gegenüberliegenden Gitterkopplern. Schwarze Pfeile illustrieren Position und Richtung der SPPs. **b** Linienschnitte im Bereich des Zentrums während der Bildung der stehenden Welle, mit vergrößertem Ausschnitt. Abbildung entnommen aus [85].

Hierbei steht das Pluszeichen für die nach links laufende Welle und das Minuszeichen für die nach rechts laufende Welle, Γ gibt die Pulslänge der Pakete an, v_g und v_p sind die Gruppen- und Phasengeschwindigkeit der Wellen und x_{\pm} die jeweiligen Startpositionen. Lässt man die Dämpfung und den Pulscharakter der Wellen außer acht ($\delta, \Gamma \rightarrow \infty$) und benutzt man die aus der Optik bekannte Identität $\omega = v_p k$, so reduzieren sich die Wellengleichungen zu:

$$E_{\pm} = E_0 \cos \{k(x - x_{\pm}) \pm \omega t\} . \quad (5.2)$$

Im Bereich des Überlapps (oder im Falle von $x_{\pm} = 0$) ergibt sich die Superposition der Wellen zu:

$$E_{res} = E_+ + E_- \propto E_0/2 \cos(\omega t) \cos(kx) . \quad (5.3)$$

An Gl. 5.3 erkennt man, dass der Propagationscharakter der Wellen (orts- und zeitabhängige Phase) nun zu zwei unabhängigen Termen separiert wurde. Der Ortsteil $\cos(kx) = 0$ beschreibt die zeitunabhängigen Positionen der Knoten, wohin gegen der $\cos(\omega t)$ die Oszillation der Wellenbäuche (Berge und Täler) gegeneinander beschreibt. Für $\cos(\omega t) = 0$ kommt es zur vollständigen Auslöschung (siehe Abb. 5.4 (a) bei $\Delta t = 82$ fs), für $\cos(\omega t) = 1$ zur maximalen Verstär-

kung. Die zeitliche Separation zwischen diesen Extrema ist gerade $T/4$, wobei $T \approx 2,667$ fs die Periodendauer der SPP-Wellen ist³.

5.2 Zweidimensionale Propagation

In diesem Abschnitt wird die gleichzeitige Propagation von SPPs in verschiedene Richtungen auf der Oberfläche untersucht. Dabei ist die Polarisation der anregenden und abfragenden Laserpulse nicht mehr zwangsläufig parallel zu einer der Propagationsrichtungen der SPPs, da dies die Abbildung der Propagation in einer Richtung senkrecht dazu verhindern würde. Vielmehr ist die Polarisation bei den nachfolgenden Messungen in der Regel so eingestellt, dass sie parallel oder orthogonal zur Winkelhalbierenden der beiden Propagationsrichtungen ist. Dadurch erhält man für beide Propagationsrichtungen eine gleichgroße Parallelkomponente des elektrischen Feldes des Laserpulses, die zur Anregung oder Abbildung dient. Die Richtung der Polarisation ist in den jeweiligen Messungen dargestellt. Anders als bei PEEM-Messungen unter streifendem Lichteinfall, liegt bei senkrechtem Lichteinfall Zylindersymmetrie auf der Oberfläche vor, die solche Messungen überhaupt erst möglich macht.

5.2.1 Interferenz zweier orthogonaler SPPs

Um die Interferenz zweier orthogonaler SPP zu untersuchen, wurden auf einer Silberoberfläche zwei Gitterkoppler strukturiert, die in einem senkrechten Winkel zueinander angeordnet sind. Abbildung 5.5 (a) zeigt ein Photoelektronenbild dieser Geometrie aus einer zeitaufgelösten Messreihe bei einer Delayzeit von ca. 77 fs zwischen anregendem und abfragendem Laserpuls. Die Gitterkoppler befinden sich dabei oben links und rechts am Rande des Gesichtsfeldes, verdeutlicht durch parallele, weiße Streifen. Die Polarisation der Laserpulse ist entlang der Diagonalen (schwarz gestrichelte Linie) zwischen den beiden Gitterkopplern eingestellt. Die Position und die Richtung der Propagation der SPPs ist mit roten Pfeilen symbolisiert. Für größer werdende Delayzeiten beobachtet man, dass die SPPs senkrecht von ihren jeweiligen Gitterkopplern weg propagieren und sich der Interferenzbereich der SPPs dabei entlang der Diagonalen zwischen den beiden verschiebt. Bei einer Delayzeit von ca. 77 fs ist der Interferenzbereich in etwa mittig im Gesichtsfeld zu sehen. Man erkennt ein (nahezu⁴) quadratisches Überlagerungsmuster der beiden SPPs in diesem Bereich. Zusätzlich erkennt man in Abb. 5.5 (a) diagonal angeordnete Streifen, die von der Delayzeit unabhängig präsent sind. Diese diagonalen Streifen entstehen auf Grund eines 2PPE-Prozesses, der durch SPPs hervorgerufen wird, die sogenannte Plasmoemission, die in Kapitel 6 thematisiert wird. Extrahiert man Linienschnitte entlang dieser Diagonalen

³Da beide Wellen innerhalb einer Viertelperiode jeweils eine Viertelwellenlänge zurücklegen, ändert sich ihr Abstand gerade um eine halbe Wellenlänge.

⁴Die Verzerrung des Gesichtsfeldes lässt die Interferenzstruktur rautenförmig wirken.

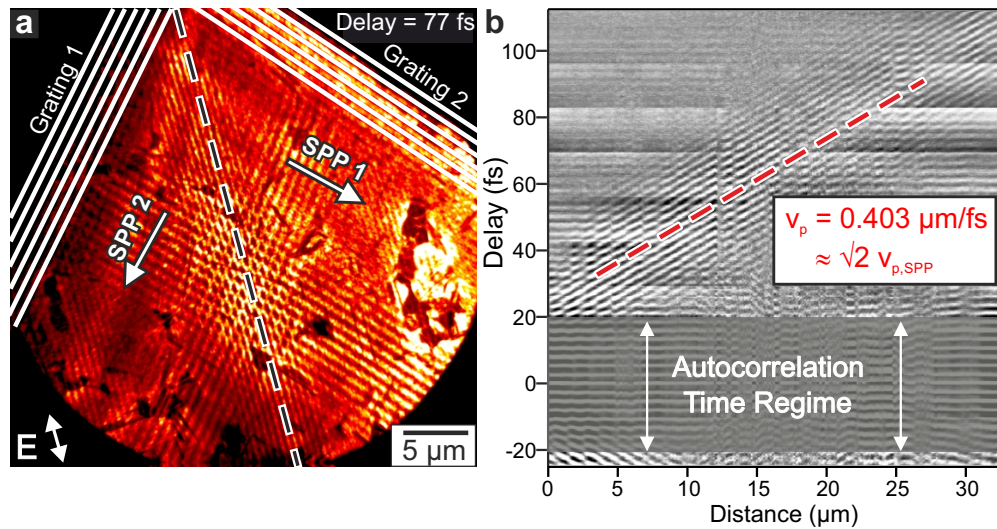


Abbildung 5.5: **a** PEEM-Aufnahme der orthogonal propagierenden SPPs, die an senkrecht zueinander stehenden Gitterkopplern angeregt werden. Rote Pfeile markieren Richtung und aktuelle Position der SPPs bei einer Delayzeit von ca. 77 fs. Die Polarisation der Laserpulse ist parallel zur Diagonalen eingestellt. **b** Gestapelte Linienschnitte entlang der Diagonalen in (a). Außerhalb des Autokorrelations-Bereichs erkennt man, dass die Überlagerung der Phasenfronten mit Überlichtgeschwindigkeit propagiert.

und ordnet diese stapelweise übereinander an, so erhält man ein Zeit-Abstands-Diagramm, anhand dessen man die Bewegung des Interferenzbereichs verfolgen kann, siehe Abb. 5.5 (b). Auf Grund der unregelmäßigen Oberflächenstruktur des Silberfilms und Schwankungen in der Laserintensität sind in den Linienschnitten starke Helligkeitsmodulationen zu erkennen, deren Korrektur durch Bildbearbeitung (horizontale und vertikale Hintergrund-Division) durchgeführt wurde. Außerdem wurde eine Drift-Korrektur auf die Bilder angewandt, sodass die Linienschnitte zum Teil verzerrt sind. All diese Maßnahmen dienen nur dem Zweck, die Verschiebung der Schnittpunkte der Phasenfronten der orthogonalen SPPs besser erkennbar zu machen und haben keinen Einfluss auf die folgende Auswertung. Legt man eine Gerade entlang der so entstandenen diagonalen Streifen, so kann man aus deren reziproker Steigung die Geschwindigkeit der Überlagerungspunkte berechnen. Diese ergibt sich zu $v_{p,Int} \approx 0,403 \mu\text{m/fs} = 1,34c_0 = \sqrt{2} \cdot v_{p,SPP}$. Dies ist konsistent mit folgender Überlegung: Innerhalb eines optischen Zyklus bewegen sich beide SPPs um jeweils eine Wellenlänge weiter. Da sie aufeinander senkrecht stehen, spannen sie ein rechtwinkliges Dreieck auf, dessen Hypotenuse gerade der Winkelhalbierenden entspricht. Es gilt nach dem Satz des Pythagoras, dass ihr Schnittpunkt die Strecke $\sqrt{2}\lambda_{SPP}$ entlang der Hypotenuse zurücklegt. Diese Beobachtung widerspricht keineswegs der speziellen Relativitätstheorie.

rie, da in der Interferenz keine Information enthalten ist, die nicht auch aus den einzelnen SPPs gewonnen werden könnte. Es wird hier also keine Information mit einer Geschwindigkeit größer als c_0 übertragen, da die Interferenz der SPPs lediglich ein geometrisches und kein physikalisches Objekt darstellt. Eine solche Beobachtung bezeichnet man als “Überlichtbewegung” [167] und wurde schon sehr früh in der Astronomie beobachtet [88]⁵. Die beiden SPPs scheinen sich nicht zu beeinflussen, da sie nach der Interferenz unverändert in ihrer ursprünglichen Richtung weiter propagieren. Das heißt, dass sie sich trotz der Tatsache, dass sie an die Verschiebung von Ladungen gekoppelt sind, lichtartig verhalten. Eine Abschätzung zeigt, dass durch SPPs nur etwa ein Zehntausendstel der Leitungsbandelektronen verschoben werden (siehe Anhang A.2). Daher ist ein nicht-linearer Interferenzeffekt, z.B. eine Richtungsänderung der SPPs auf Grund einer resultierenden Nettokraft entlang der Diagonalen zwischen den SPPs, nicht zu erwarten gewesen. Nichtsdestotrotz zeigt diese Messung die Stärke der Photoemissionsmikroskopie mit senkrechter Lichteinfallsgometrie, in der eine Abbildung in unterschiedlicher Richtung propagierender SPPs möglich ist. Ähnliche Beobachtungen einer 2D-SPP Interferenz, allerdings ohne Phasenauflösung, zeigen auch Arbeiten von Wang *et al.* [166].

5.2.2 SPP-Strahlteilung (Transmission/Reflexion von SPPs)

Ein weiteres Experiment, bei dem SPPs in unterschiedlicher Richtung propagieren, sieht vor, dass SPPs an einem Gitterkoppler angeregt werden, von diesem weg propagieren und nach einiger Entfernung auf einen weiteren, um einen Winkel von 45° gedrehten Gitterkoppler treffen. Dieser Gitterkoppler hat eine mit $d_{45} = \lambda_{SPP}/(2 \cos(45^\circ)) \approx 557 \text{ nm}$ [57] kleinere Periodizität als der ursprüngliche Gitterkoppler. Abbildung 5.6 (a) zeigt diese Versuchsanordnung auf einer Silberoberfläche. Am Gitterkoppler (E, unten rechts) werden SPPs angeregt, die dann in Richtung dieses sogenannten SPP-Strahlteilers (BS) propagieren. Erreichen die SPPs den Strahlteiler, so regen sie ihrerseits an dessen Gitter Elementarwellen an, die sich wieder zu ebenen Wellenfronten überlagern, deren Ausbreitungsrichtung um 90° im Uhrzeigersinn zur ursprünglichen Richtung gedreht ist. Nur ein Anteil der SPPs wird reflektiert, ein Teil der SPPs passiert den Strahlteiler (siehe Abb. 5.6 (c)). Zur Analyse des Reflexions- und Transmissionsgrads dieses Strahlteilers werden Linienschnitte durch die Wellenpakete vor und nach Strahlteilung gelegt. Diese sind in Abb. 5.6 (d) gezeigt. Die SPPs sind, bevor sie den Strahlteiler treffen (SPP1, siehe (b), (d) links), sehr intensiv und haben eine erkennbare Gaußsche Einhüllendenform. Die transmittierten SPPs (SPP1*) und die reflektierten SPPs (SPP2) sind deutlich schwächer und haben nur noch eine kaum erkennbare Gauß-Form ((b), (d) rechts). Zur Bestimmung der Amplitude der Einhüllenden werden zu zwei Gauß-Fits jeweils eine linear fallende Funktion addiert, einmal für den unteren und einmal für den oberen Bereich der Pakete. Die Differenz der Amplituden der Gauß-Funktionen ergibt die Gesamtamplitude. Für die ursprünglichen SPPs misst man eine

⁵Siehe hierzu auch: [32] und [152]

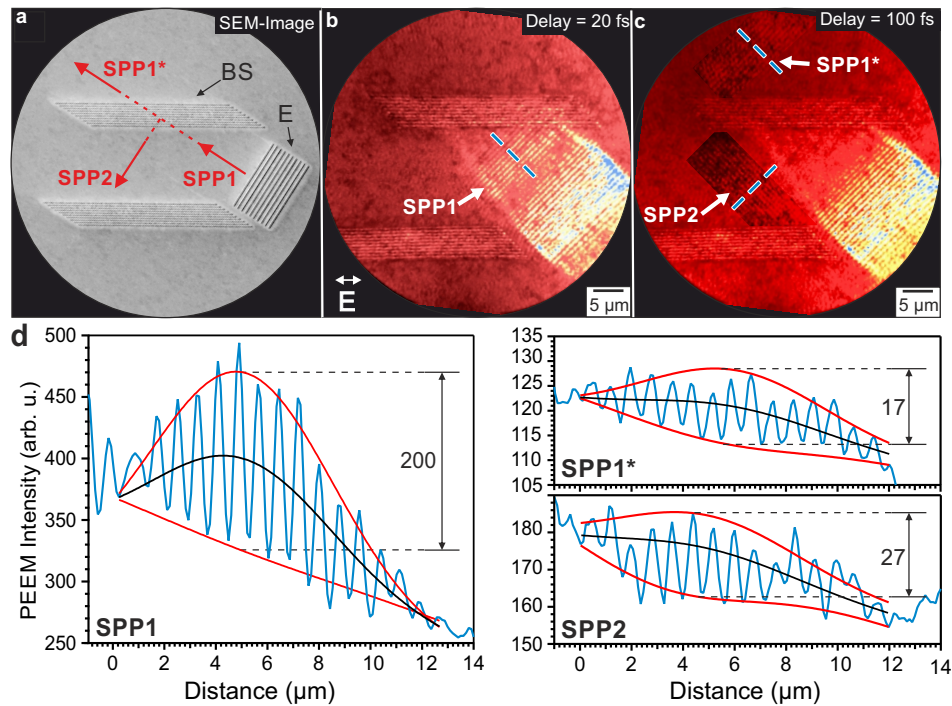


Abbildung 5.6: **a** SEM-Bild der Gitterkoppler-Anordnung zur SPP-Strahlteilung. **b, c** PEEM-Aufnahmen der Strukturen zu verschiedenen Delayzeiten zwischen Pump und Probe Laserpuls. Aus einem SPP (siehe **b**) werden zwei SPPs nach Passieren des Strahlteilers (siehe **c**, kontrastverstärkte Bereiche). **d** Linienschnitte entlang der blauen gestrichelten Linien in (**a**) vor und nach der Strahlteilung mit modifizierten Gauß-Fits(rot).

Amplitude von etwa 200 arb.u., für die Transmittierten von etwa 17 arb.u. und die Reflektierten etwa 27 arb.u. . Das entspricht auf Grund der quadratischen Relation von PEEM-Ausbeute zur elektrischen Feldintensität einer Transmittivität von etwa $\sqrt{17}/\sqrt{200} \approx 0,3$ und einer Reflexivität von etwa $\sqrt{27}/\sqrt{200} \approx 0,4$. Das restliche Feld könnte auf Grund von Dämpfungseffekten dissipiert sein und/oder am Strahlteiler in Licht konvertiert und so ausgekoppelt worden sein. Abschließend ist zu sagen, dass auf Grund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses die quantitative Angabe der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten von ungewisser Aussagekraft ist. Jedoch liegen diese Werte deutlich höher als die Werte von Gonzales *et al.* [57]. Diese zeigen eine Reflexion und Transmission von nur 6% bzw. 16% für ein Reflexionsgitter bestehend aus Schlitzen. Für Reflexionsgitter aus auf die Oberfläche gebrachten Au-Wänden (engl. ridges) erreichten sie jedoch Reflexions- und Transmissionskoeffizienten von 80% bzw. 17%. Die Autoren geben als Grund für diesen großen Unterschied eine starke Auskopplung (78%) an den Schlitzen an [57], die bei Wänden kleiner ausfällt. Dies kann hier nicht bestätigt werden. Berücksichtigt man keine Dämpfung, wäre die maximal mögliche Auskopplung in dem hier gezeigt

Experiment 30%. Allein die Tatsache, dass in diesem Experiment überhaupt eine Strahlteilung beobachtet werden kann, was nur bei ausreichend großen Reflexions- und Transmissionsgraden möglich ist, widerspricht dieser Hypothese von Gonzales *et al.* [57]. Eine Auskopplung wie bei Gonzales *et al.* würde in dem Experiment hier dazu führen, dass das PEEM-Signal der transmittierten und reflektierten SPP-Phasenfronten nach Passieren des Strahlteilers nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden gewesen wäre. Es bleibt also festzuhalten, dass es hier zum ersten Mal gelungen ist, eine zeitaufgelöste SPP-Strahlteilung, also eine SPP-Reflexion in eine andere Richtung und eine SPP-Transmission durch ein Gitter gleichzeitig (mit großen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten) zu beobachten. Eine zweite Reflexion an einem zweiten Strahlteiler (siehe Abb. 5.6 (a) unten) konnte jedoch auf des zu geringen Kontrasts nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung

- Es ist möglich in zeitaufgelöster Photoemissionsmikroskopie mit senkrecht einfallenden Laserpulsen die Propagation von isolierten SPP-Paketen, auch in verschiedene Richtungen auf der Oberfläche, zu beobachten.
- Bei guter Datenlage ist es möglich anhand dieser Messungen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit der SPPs zu unterscheiden und mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.
- Die Überlagerung zweier senkrechter SPPs führt zu einer Überlichtbewegung der überlagerten Phasenfronten. Die SPPs beeinflussen sich jedoch nicht und es kommt nicht zu unerwarteten Effekten, wie z.B. einer Erzeugung einer SPPs mit anderer Wellenlänge und/oder einer Richtungsänderung.
- Eine Richtungsänderung von SPPs auf der Oberfläche lässt sich durch ein geeignetes Reflexionsgitter erreichen. Bei einem teilweise reflektierendem Gitter kann auch die Transmission durch ein solches Gitter beobachtet werden und insgesamt so eine Strahlteilung erreicht werden.

Kapitel 6

Plasmoemission und Fokussierung von Oberflächenplasmonpolaritonen

Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen beziehen sich immer auf das Materialsystem Silber-Vakuum, solange es nicht ausdrücklich als ein anderes System benannt wird. Dieses Kapitel betrachtet SPPs nicht länger nur als “schwach” angeregt, sondern bezieht die Möglichkeit mit ein, dass die Feldstärken der SPPs ein Vielfaches der Laser-Feldstärke betragen können. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird die Plasmoemission im Zusammenhang mit der Emission der SPPs in Überlagerung mit externen Feldern (der Laserpulse) betrachtet. Weiter wird darauf eingegangen, wie der Pump-Probe Kontrast von der Plasmoemission unterschieden werden kann. Im zweiten und dritten Abschnitt dieses Kapitels wird durch eine gezielte Strukturierung eine Fokussierung von SPPs erreicht. Der Fokuspunkt ist dabei soweit vom anregenden Gitter entfernt, dass die Emission der Elektronen aus diesem Punkt allein aus dem plasmonischen Feld stattfinden muss. Die Laserpulse sind nicht mehr auf der Oberfläche präsent, wenn die propagierenden SPPs den Fokuspunkt erreichen.

6.1 Plasmoemission bei transienten, stehenden SPP-Wellen

An dieser Stelle soll zunächst der Begriff “Plasmoemission” noch einmal klar definiert werden. Dabei handelt es sich um den Effekt, dass Elektronen ohne Anwesenheit von externem Licht (Vakuum-Mode), allein durch die an die Oberfläche gebundene SPP-Mode des elektrischen Feldes aus der Festkörper-Oberfläche emittiert werden. Erste Anzeichen für den Effekt der Plasmoemission von Elektronen zeigten sich bereits in den vorangegangenen Messungen (siehe Kapitel 4,5 und [114]). Zwar wurde dieser Effekt auch schon von anderen Gruppen beobachtet, aber nicht weiter untersucht [98, 148]. Bei diesen Beobachtungen ist der Beitrag der Plasmoemission ein (nahezu) homogener Hintergrund zur Elektronenausbeute entlang der Propagationsrichtung der SPPs. Es werden während der Propagation Elektronen an den Positionen der Maxima des elektrischen Feldes der SPPs ausgelöst. Diese verschieben sich durch die Propagation kontinu-

ierlich. Da es außerhalb des *statischen Bereichs* (siehe Abschnitt 5.1.1) zu keiner kohärenten Überlagerung mit einem anderen Feld mehr kommt, mittelt der Detektor des Experiments über die gesamte im Gesichtsfeld befindliche Propagationsstrecke. Dadurch ist das Signal über den Propagationsbereich “verschmiert”, also homogen. Im Folgenden wird gezeigt, wie es durch die Anwesenheit eines zweiten SPPs bei der Plasmoemission zu einer kohärenten Überlagerung kommt, die eine PEEM-Signatur ähnlich der Phasenfronten der SPPs zeigt.

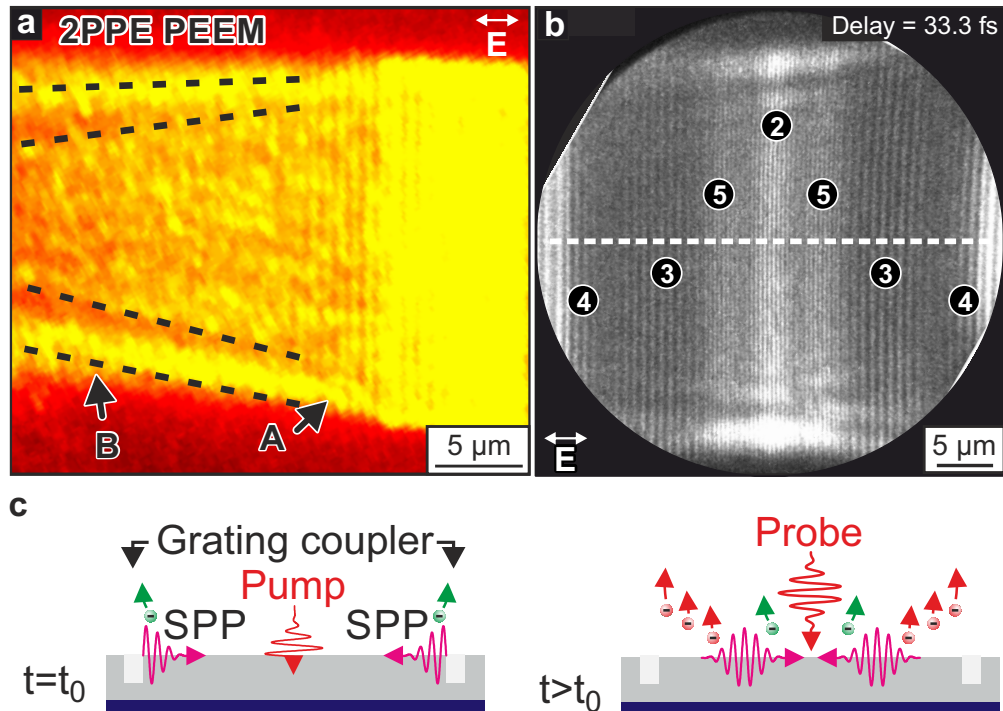


Abbildung 6.1: **a** Anregung von SPPs an einem Gitterkoppler. Neben dem statischen Bereich “A”, erkennt man weiter von Gitterkoppler entfernt Plasmoemission “B”. Gestrichelte Linien deuten auf Interferenzeffekte hin. Abbildung entnommen von Fig. 4 aus [114]. **b** Ausschnitt aus zeitaufgelöster Messreihe zweier gegenüberliegender Gitterkoppler. Es sind die Merkmale, die in direktem Zusammenhang mit der Plasmoemission stehen mit den Nummern “2” und “5” gekennzeichnet. **c** Skizze der experimentellen Situation in (b).

Abbildung 6.1 (a) zeigt die 2PPE-PEEM Aufnahme eines Gitterkopplers unter senkrechter Laserbeleuchtung. Die Polarisation ist dabei parallel zur Gitternormalen in der Ebene. Neben dem statischen Bereich, markiert mit “A”, beobachtet man einen hellen Streifen, der vom Gitterkoppler aus in beide Richtungen (hier ist nur die linke Seite gezeigt) ausgeht, markiert mit “B”. Der Streifen zeigt im Gegensatz zum statischen Bereich keine Phasenfronten der SPPs, sondern ist in Propagationsrichtung der SPPs (nahezu) homogen. Man erkennt auch eine Intensitätsmodulation senkrecht zur Propagationsrichtung. Diese Intensitätsmodulation entsteht auf

Grund von Interferenz der ebenen Wellenfronten des Gitters mit den halbkreisförmigen Wellenfronten, die an den Gitterstrichenden starten. Die gestrichelten Linien in Abb. 6.1 (a) liegen auf Bereichen erhöhter Intensität und weisen daher auf Bereiche konstruktiver Interferenz hin. Dieser Effekt wird im nachfolgenden Abschnitt zur gezielten Feldverstärkung genutzt und soll daher vorerst nicht weiter behandelt werden. In Abb. 6.1 (b) ist ein Bild zweier gegenüberliegender Gitterkoppler aus einer zeitaufgelösten Serie bei einer Delayzeit von ca. 33 fs gezeigt. Die Polarisation der Laserstrahlen ist parallel zur weißen gestrichelten Linie eingestellt. Es sind mehrere gestreifte Bereiche zu erkennen und ebenfalls der, in (a) schon erwähnte, Effekt der Intensitätsmodulation senkrecht zur Propagationsrichtung. Die Merkmale, die der Emission durch kohärente Überlagerung zweier SPPs zuzuordnen sind, sind mit "2" und "5" markiert. Merkmal "2" befindet sich genau in der Mitte der beiden Gitterkoppler. "2" ist unabhängig von der Delayzeit zu beobachten und tritt auch bei statischen Messungen (nur ein Laserpuls) an dieser Struktur auf.¹ Dieses Merkmal entsteht durch die Interferenz der SPPs, die von jedem Laserpuls an den gegenüberliegenden Gitterkopplern angeregt werden, also gleichzeitig starten und dann mit gleicher Geschwindigkeit ins gemeinsame Zentrum propagieren, wo sie sich treffen. Merkmal "5" hingegen ist von der Delayzeit abhängig und nur in zeitaufgelösten Messungen zu sehen. Es kommt wie folgt zustande: Ein SPP, das vom ersten Laserpuls an einem der Gitter angeregt wird, interferiert mit einem SPP, das vom zweiten Laserpuls an dem anderen Gitter angeregt wird. Der Ort, an dem sich die beiden SPPs treffen, hängt von der Delayzeit ab. Für $\Delta t = 0$ starten die SPPs gleichzeitig, daher ist ihr Treffpunkt das Zentrum der Geometrie. Für $\Delta t \neq 0$ verschiebt sich der Überlagerungsbereich aus der Mitte heraus nach außen. Da sowohl die Laserpulse, als auch die Gitter identisch sind, entstehen zwei Bereiche "5", symmetrisch rechts und links des Zentrums. Man beobachtet, dass sich die Überlagerungsbereiche ("5") mit einer Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Delayzeit nach außen verschieben, die der halben SPP-Gruppengeschwindigkeit entspricht. Zur Erklärung dieses Phänomens betrachtet man die Bewegungsgleichungen der SPPs. Das "erste" SPP (S1), das vom ersten Laserpuls am Ort des Gitterkopplers ($x = 0$) startet, legt die Strecke $x_{S1}(t) = v_g \cdot t$ zurück. Das "zweite" SPP (S2) wird vom Abfragepuls zur Zeit Δt am gegenüberliegenden Gitter ($x = d$) gestartet und propagiert in die andere Richtung, $x_{S2}(t) = d - v_g \cdot (t - \Delta t)$. Daraus folgt, dass:

$$\begin{aligned} x_{S2}(x_{S1}/v) &= d + v_g \cdot \Delta t - v_g \cdot \frac{x_{S1}}{v_g} \\ x_{S2} &= d + v_g \cdot \Delta t - x_{S1} . \end{aligned} \quad (6.1)$$

Unter der Bedingung, dass sich die SPPs überlagern, gilt $x_{S2} = x_{S1} \hat{=} x_{SUP}$. Damit folgt:

¹Der Grund dafür, dass dieser Effekt in der Messung zweier gegenüberliegender Koppler des vorherigen Kapitels nicht zu erkennen war, ist dass die SPPs dort zu schwach waren um einen deutlich sichtbaren Plasmoemissionsbeitrag zu leisten.

$$\begin{aligned} 2x_{SUP} &= d + v_g \cdot \Delta t \\ x_{SUP} &= \frac{d}{2} + \frac{v_g}{2} \cdot \Delta t. \end{aligned} \quad (6.2)$$

In beiden Merkmalen “2” und “5” misst man in einem Linienschnitt zwischen den Maxima der Photoemission einen Abstand der genau der Hälfte der SPP-Wellenlänge entspricht. Wie schon im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, kommt es bei der Interferenz gegenläufiger SPPs zur Ausbildung einer transienten, stehenden Welle. In der hier gezeigten Messung kommt es im Bereich der stehenden Welle während der gesamten Überlappzeit der SPPs, ohne die Beteiligung des elektrischen Feldes des Lasers zur Photoemission. Dieses Signal ist die zeitliche Integration des Quadrates der interferierenden Felder der SPPs. Das bedeutet, dass die Emissionsmaxima hier also die Bäuche, und die Emissionsminima die Knoten, einer transienten stehenden Welle widerspiegeln. Der Abstand zweier Knoten einer stehenden Welle entspricht der halben Wellenlänge der entgegengesetzt propagierenden Wellen. Abbildung 6.2 (a) zeigt gestapelte Linienschnitte zu verschiedenen Delayzeiten entlang der weißen gestrichelten Linie in Abb. 6.1 (b). Es sind verschiedene Merkmale zu erkennen, die in der dazugehörigen Simulation (b) mit (1)-(8) nummeriert sind. Die Merkmale “1” und “4” sind die schon im vorherigen Kapitel erwähnten Merkmale der Autokorrelation des Lasers und des statischen Bereichs. Merkmal “3” sind die Phasenfronten der propagierenden SPPs, die von links ($x = -15\mu\text{m}$) und rechts ($x = 15\mu\text{m}$) zur jeweils gegenüberliegenden Seite propagieren. Die angeregten SPPs sind so stark, dass sie, wenn sie den gegenüberliegenden Gitterkoppler erreichen, zum einen reflektiert werden (Merkmal “7”) und zum anderen wieder in Licht ausgekoppelt werden, welches mit dem abfragenden Laserpuls interferiert. Daher kommt es zu einer erneuten “Autokorrelation”, Merkmal “6”. Merkmal “8” entspricht Merkmal “5” für die reflektierten SPPs und ist daher viel schwächer.

Abbildung 6.2 (c) illustriert das Zustandekommen aller Merkmale durch die zeitlich-räumliche Überlagerung der verschiedenen Pulse für die beiden Situationen für Delayzeit $\Delta t = d/(4v_g)$ und $\Delta t = d/(2v_g)$. Dabei sind mit roten Linien alle mit dem Anregepuls in Verbindung stehenden Pulse dargestellt, und in blauen Linien, alle zum Abfragepuls gehörigen Pulse. Gestrichelte Linien symbolisieren reflektierte Pulse. Die zeitlich-räumlichen Überlagerungen bei denen es zur Photoemission kommt, sind mit schwarzen Punkten markiert und passend der zugehörigen Merkmale nummeriert. Man erkennt, dass die Merkmale “2” und “4” ortsfest sind, die Merkmale “3”, “5” und “8” abhängig von der Delayzeit ihre Position verschieben. Um diese Merkmale zu reproduzieren ist für die Simulation der elektrischen Felder in (Abb. 6.2 (b)) ein einfaches Wellenmodell der bekannten Lösungen für die Maxwell-Gleichungen benutzt worden. Die Elektronenausbeute dieser Felder ist dann mit folgender Gleichung berechnet worden, welche das bekannten Emissionsmodell [95] um die Beiträge der senkrechten elektrischen Feldkomponente erweitert:

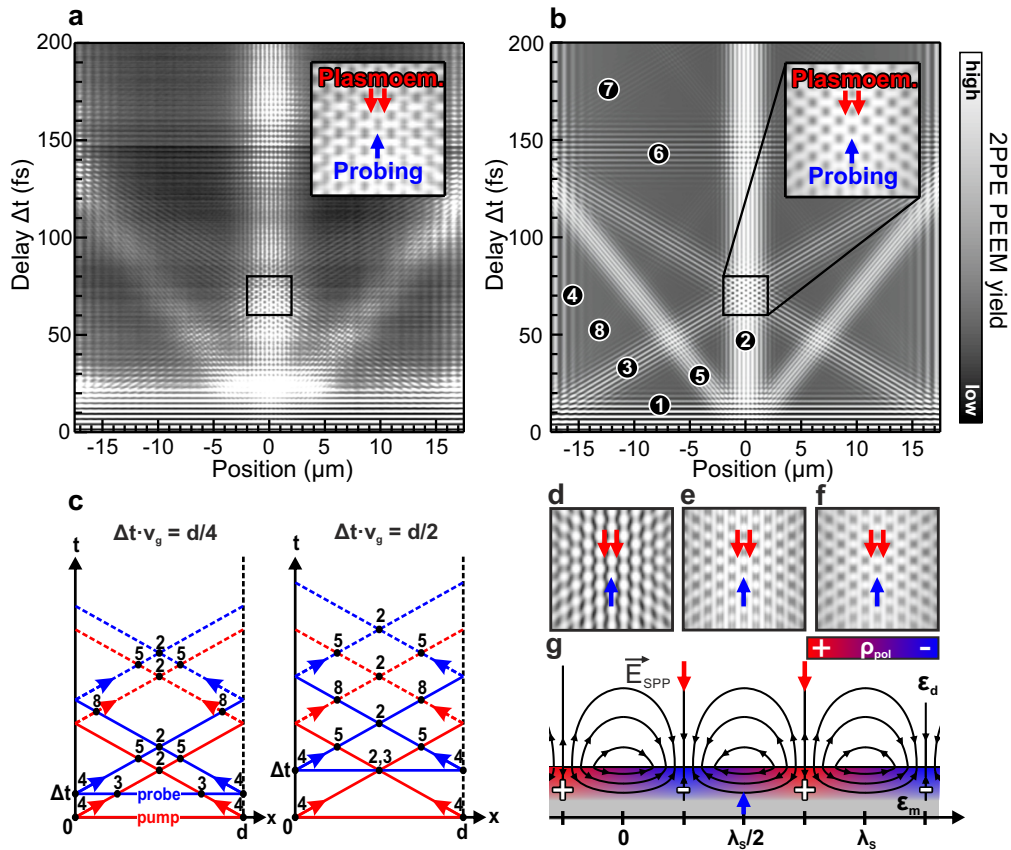


Abbildung 6.2: **a** Gestapelte Linienschnitte für verschiedene Delayzeiten entlang der gestrichelten Linie aus Abb. 6.1 (b). **b** Simulation zu (a) mit Hilfe von Gl. 6.3 und den Parametern $\alpha = 5.8, \beta^2/\alpha^2 = 2$. **c** Veranschaulichung der zustande kommenden Überlagerungen für zwei unterschiedliche Delayzeiten. **d, e, f** Simulation der markierten Region für (d) $\alpha = 1, \beta^2/\alpha^2 = 2$, (e) $\alpha = 5.8, \beta = 0$, (f) $\alpha = 5.8, \beta^2/\alpha^2 = 2$. **g** Schematische Darstellung des elektrischen Feldes \vec{E}_{SPP} und der Ladungsdichte ρ_{pol} der (stehenden) SPP-Welle zu einer festen Zeit. Abbildung entnommen aus [133].

$$Y_{2PPE} \propto \underbrace{\int (E^{\parallel})^4 dt}_{\text{parallel}} + \alpha^4 \underbrace{\int (E^{\perp})^4 dt}_{\text{senkrecht}} + \beta^2 \underbrace{\int (E^{\parallel})^2 \cdot (E^{\perp})^2 dt}_{\text{Interferenz}} \quad (6.3)$$

Die Panelen (c)-(f) von Abb. 6.2 zeigen jeweils eine Vergrößerung des quadratischen Bereichs der Simulation, die in (b) mit einem schwarzen Kasten markiert ist. Dabei sind die Parameter der Simulation für die drei Paneele wie folgt unterschiedlich: (d) $\alpha = 1, \beta^2/\alpha^2 = 2$, (e) $\alpha = 5.8, \beta = 0$, (f) $\alpha = 5.8, \beta^2/\alpha^2 = 2$. α ist ein Parameter der die anteilige Stärke des Beitrags der senkrechten elektrischen Feldkomponente E^{\perp} beschreibt, β beschreibt die Interferenz der Feldkomponenten E^{\perp} und der parallelen Feldkomponente E^{\parallel} . Die beste Übereinstimmung mit den

Messdaten findet man bei (f), also $\alpha = 5.8$ und $\beta^2/\alpha^2 = 2$. In Abb. 6.2 (g) sind schematische die Feldlinien \vec{E}_{SPP} und die Polarisationsladungsdichte ρ_{pol} eines SPPs gezeigt, um zu verdeutlichen, dass die Maxima der senkrechten und die Maxima der parallelen Feldkomponenten zueinander um $\lambda/4$ verschoben sind. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass sowohl in der Messung, als auch in der Simulation die Emissionsmaxima der Plasmoemission (rote Pfeile, “Plasmoem.”) nicht mit den Emissionsmaxima durch die Abfrage (blaue Pfeile, “Probing”) übereinander fallen. Auf Grund des transversalen Spins der SPPs, sind die longitudinalen und die transversalen Komponenten der elektrischer Felder der SPPs um eine Viertelphase zueinander phasenverschoben [20, 22]. In der transienten, stehenden Welle sind durch die Plasmoemission und den Abfragekontrast, die Maxima dieser beiden Komponenten (bzw. deren Absolutquadrate) räumlich getrennt voneinander auflösbar. Diese Argumentation wird in Abschnitt 6.3.2 noch einmal aufgegriffen.

6.2 Optimierte SPP-Fresnel-Linsen

In vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass es bei Gittern endlicher Breite zu Intensitätsmodulation entlang der Propagationsrichtung der SPPs kommt. Dieser wird durch Kreiswellen, die an Gitterenden angeregt werden, verursacht. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass, durch eine geschickte Segmentierung des Gitters, diese Kreiswellen dazu genutzt werden können, SPPs in einem Punkt zu fokussieren. In diesem Abschnitt ist das verwendete, plasmonische Material Gold (große Gold-Platelets).

6.2.1 Ein einzelnes Fresnel-Gitter

Teile dieses Unterabschnitts sind in der eigenen Publikation [116] erschienen. Betrachtet man noch einmal Abb. 6.1 (a), so erkennt man deutlich die Bereiche erhöhter Intensität, die mit “B” markiert sind. Wie schon erwähnt, entstammen diese Streifen der Interferenz von ebenen Wellen der Gittermitte und Halbkreiswellen, die von den Gitterenden ausgehen. Nach diesem Prinzip kann man durch eine geeignete Segmentierung der Gitterstriche Kreiswellen (Huygens Prinzip [156]) erzeugen, die in einem gewissen Abstand vom Gitterkoppler in einem Punkt konstruktiv interferieren. Dieses Konzept geht auf die sogenannten Fresnel-Zonen-Platten (siehe z.B. [68] oder [29]) zurück, bei denen zwischen transparenten und undurchlässigen Kreisen ein Abstand von

$$r_n = \pm(n\lambda f + n^2\lambda^2/4)^{1/2} \quad (6.4)$$

ist. In dem folgenden Experiment gibt diese Gleichung den Abstand zwischen den mit der FIB abgetragenen Bereichen und dem stehen gelassenen Material an. An den abgetragenen Bereichen, den Strichen des Gitterkopplers, werden SPPs angeregt, die dann in einem bestimmten

Punkt im festen Abstand vom Gitter konstruktiv interferieren. Die Bereiche, in denen kein Material durch FIB abgetragen wurde, sind Bereiche, von denen aus SPPs angeregt würden, die im Fokuspunkt destruktiv interferieren würden. Es macht für die Fokussierung keinen Unterschied, wenn die Bereiche der Striche und des stehen gelassenen Materials die Plätze tauschten, da dies nur zu einem Phasensprung von π im Fokuspunkt führen würde. Analog zur Fresnel Zonenplatte in der Optik erfährt auch dieses Fresnel-Gitter eine Dispersion und fokussiert damit nur für eine bestimmte Wellenlänge wirklich effektiv. Die Parameter in diesem Fall sind: $\lambda = \lambda_{SPP} = 780 \text{ nm}$ und $f_0 = 16,88 \mu\text{m}$.

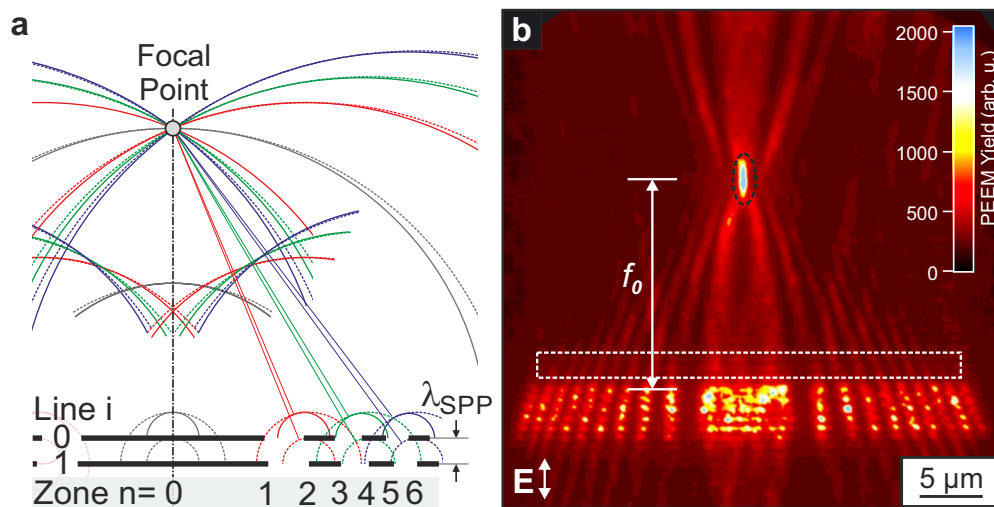


Abbildung 6.3: **a** Design-Konzept des Fresnel-Gitters zur Fokussierung von SPPs. Die schwarzen Striche repräsentieren die mittels FIB gefrästen Gräben des Gitters, an deren Enden Kreiswellen starten und im Fokus konstruktiv interferieren. (Entnommen aus [116]) **b** 2PPE-PEEM Aufnahme eines Fresnel-Gitters mit 9 Zonen und 5 Linien unter senkrechter Laserbeleuchtung. Die SPPs formen einen Fokus im Abstand $f_0 = 16,88 \mu\text{m}$. Ein Vergleich der gemittelten Intensitäten der SPPs (weiß-getricheltes Rechteck) mit dem Fokus (schwarz gestricheltes Oval) ergibt ein Verhältnis von 1:13.

Abbildung 6.3 (a) zeigt das Design-Konzept des verwendeten Fresnel-Gitters. Um die Effektivität der Einkopplung zu erhöhen, werden fünf hintereinander platzierte Fresnel-Striche kombiniert und ergeben so ein Fresnel-Gitter. Dabei muss beachtet werden, dass durch die Änderung der Brennweite $f_i = f_0 + i \cdot \lambda_{SPP}$ für die hintereinander liegenden Striche, sich auch deren Segmentlänge mit $r_n(f)$ ändert. Dies führt dazu, dass das Fresnel-Gitter nur auf einer Seite, nämlich der Seite der kleineren Segmente einen intensiveren Fokus ausbildet. (Die andere Seite ist nicht gezeigt.) In Abb. 6.3 (b) ist die 2PPE-Aufnahme eines Fresnel-Gitters unter senkrechter Laserbeleuchtung gezeigt. Neben den zu erkennenden Phasenfronten im statischen

Bereich erkennt man eine konische Intensitätsmodulation, die in einem sehr intensiven Fokus im Abstand $f_0 = 16,88\mu\text{m}$ vom obersten Gitterstrich mündet. Die mittlere Intensität im statischen Bereich (weiß gestricheltes Rechteck) beträgt 135 arb.u. Im Fokus beträgt die mittlere Intensität 1853 arb.u. Dies ergibt ein mittleres Verhältnis der Intensitäten von SPP-Intensität zu Fokus-Intensität von 1:13 und damit eine Feldverstärkung im Fokus von etwa $\gamma = 2$. Auf der Rückseite des Fresnel-Gitters kommt es auch zu einer Fokussierung (nicht in Abb. 6.3 gezeigt), die aber deutlich schwächer ist. Hier beträgt das Intensitätsverhältnis 1:3 und die Verstärkung $\gamma = 1,3$. Ähnliche Beobachtungen an Fresnel-Gittern sind schon in einer früheren Dissertation [148] gemacht worden. Andere Untersuchungen [47, 156, 184] beobachteten ähnliche Intensitätsverhältnisse, die allerdings stark von der verwendeten Wellenlänge, der Strichanzahl und dem Abstand vom Fokus zum Gitter abhängen. Wieder andere Messungen zeigen, dass diese Interferenz gezielt zur Erzeugung binärer SPP-Strukturen genutzt werden kann [182]. Eine Weiterentwicklung des Fresnel-Gitters stellt eine konische Fresnel-Struktur dar, deren Fokussierung im THz-Bereich gezeigt wurde [117].

6.2.2 Gegenüberliegende Fresnel-Gitter

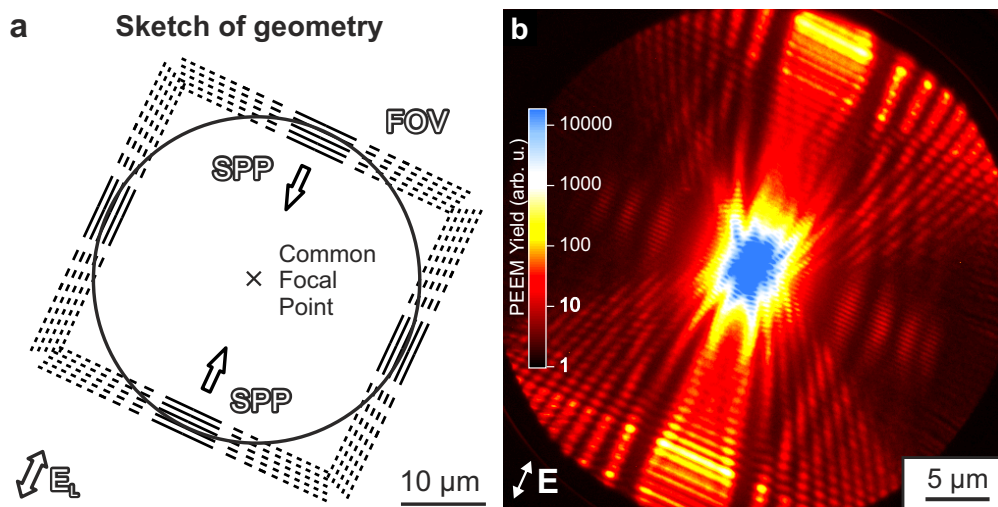


Abbildung 6.4: **a** Skizze der gegenüberliegenden Fresnel-Gitter mit gemeinsamen Fokuspunkt in der Mitte. Die Polarisation des Lasers (weißer Doppelpfeil) ist so eingestellt, dass nur an zwei der gegenüberliegenden Fresnel-Gitter SPPs angeregt werden und ins Gesichtsfeld (FOV) propagieren. **b** Logarithmische Falschfarbendarstellung des PEEM-Bildes des FOV aus (a). Angelehnt an Fig. 2 und 3 aus [116].

Um die Verstärkung weiter zu erhöhen, sind im nachfolgenden Experiment zwei identische gegenüberliegende Fresnel-Gitter so platziert, dass ihre beiden Fokuspunkte übereinander liegen. Dadurch, dass beide Fresnel-Gitter die selbe Brennweite haben, legen die von ihnen star-

tenden SPPs die Strecke zum Fokus während der selben Zeitspanne zurück. Damit überlagern sich die SPPs nicht nur räumlich sondern auch zeitlich, das heißt es kommt zusätzlich zur Fokussierung zur konstruktiven Interferenz der elektrischen Felder der SPPs und somit zu einer signifikanten Erhöhung der Photoemissionsausbeute. Man kombiniert hier also die Feldverstärkung durch die Fokussierung mit der Feldverstärkung durch die stehende Welle. Abbildung 6.4 (a) zeigt die geometrische Anordnung der gegenüberliegenden Fresnel-Gitter, so wie sie als Vorlage für die Strukturierung des plasmonischen Materials, was in diesem Fall ein ein-kristallines Au-Platelet war, mittels FIB benutzt wurde. Die Parameter in diesem Fall sind: $\lambda = \lambda_{SPP} = 780\text{nm}$ und $f_0 = 16,88\text{fs}$. Die Polarisation des Lasers wird parallel zur Verbindungslinie von zwei Fresnel-Gittern eingestellt, sodass es nur zur Anregung von SPPs an diesen zwei Gitterkopplern kommt. Diese propagieren in das Gesichtsfeld (FOV) des PEEM, das in Abb. 6.4 (b) gezeigt ist. In der logarithmischen Falschfarbendarstellung des 2PPE-PEEM Bildes unter senkrechter Laserbeleuchtung erkennt man den Fokus als intensiven (blauen) Fleck in der Mitte zwischen den beiden Gittern. Die mittlere Intensität in diesem Bereich beträgt in etwa 10000 arb.u., die der unfokussierten SPPs im statischen Bereich dagegen liegt bei 50 arb.u. Damit kommt man auf eine Verstärkung der elektrischen Felder der SPPs von etwa $\gamma = 4$. Dies ist doppelt soviel wie beim einzelnen Fresnel-Gitter. Bei der Verwendung von Fresnel-Gittern zur Fokussierung birgt außerdem ein Problem: Die SPPs der unterschiedlichen Zonen und Linien legen unterschiedlich große Strecken zum Fokus zurück. Damit kommen nicht all SPPs gleichzeitig im Fokuspunkt an und überlappen daher zeitlich nicht vollständig. Nach Gl. 6.4 und mit Anwendung des Satzes von Pythagoras gilt für die Strecke $s_{i,n}$, die SPPs der Zone n und der Linie i zum Fokus zurücklegt:

$$\begin{aligned}
 s_{i,n}^2 &= f_i^2 + r_n(f_i)^2 \\
 &= f_i^2 + n\lambda f_i + n^2\lambda^2/4 \\
 &= (f_0 + i\lambda)^2 + n\lambda(f_0 + i\lambda) + n^2\lambda^2/4 \\
 &= f_0^2 + (2i + n)f_0\lambda + (i^2 + ni + n^2/4)\lambda^2.
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Dabei sollte i nicht mit der imaginären Einheit verwechselt werden. Für das Fresnel-Gitter des vorherigen Abschnitts, mit $f_0 = 16,88\mu\text{m}$, gilt für die SPPs, die die weiteste Strecke zum Fokus zurücklegen, dass $s_{5,9} = 24,3\mu\text{m}$. Damit ist die Strecke um etwa $7,3\mu\text{m}$ länger als die Fokusslänge f_0 . So kommt diese SPPs etwa $\Delta\tau = 7,3\mu\text{m}/v_g \approx 25\text{fs}$ später im Fokus an. Eine so große zeitliche Verbreiterung wirkt sich auf die nicht-lineare Photoemissionsausbeute aus ($Y \propto 1/\Gamma_i^2$) [161]. Die nächsten Abschnitte beschäftigen sich mit anderen Strukturen zur Fokussierung, bei denen diese Problematik nicht auftritt.

6.3 Fokussierung mit kreisförmigen Gitterkopplern

Eine weitere Möglichkeit zur Fokussierung von SPPs ist es, sie an gekrümmten Gittern anzuregen. Dafür kommen (Halb-)Kreise [102, 105], (Halb-)Ellipsen [99, 168] und andere bogenförmige Strukturen [181, 183] in Frage. Die Strukturen müssen dabei nicht aus durchgängigen Gräben bestehen, sondern können auch Nano-Partikel [138] oder Pin-Holes [83] sein. In dieser Arbeit wurde sich auf durchgängige, grabenartige (Halb-)Kreise beschränkt, da nur in diesem Fall SPPs eine von ihrem Anregungsort unabhängige Strecke, nämlich die des Radius, zur Kreismitte hin zurücklegen. So kann sichergestellt werden, dass die SPPs nicht nur räumlich sondern auch zeitlich interferieren.

6.3.1 Halbkreise

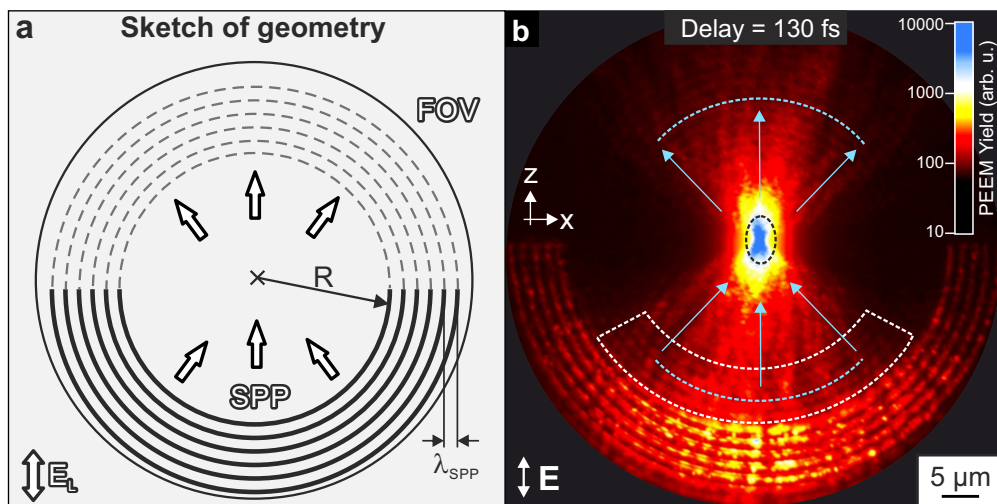


Abbildung 6.5: **a** Skizze der konzentrisch angeordneten Halbkreise. Die Polarisation des Lasers (weißer Doppelpfeil) ist vertikal eingestellt. **b** Logarithmische Falschfarbendarstellung des PEEM-Bildes des FOV aus (a) SPPs werden im unteren Bereich der Kreise angeregt und bilden im Kreismittelpunkt einen Fokus. Ein Vergleich der gemittelten Intensitäten der SPPs (weiß-gestrichelter Bereich) mit dem Fokus (schwarz gestricheltes Oval) ergibt ein Verhältnis etwa 1:30.

Abbildung 6.5 (a) zeigt schematisch die Anordnung der konzentrischen Halbkreise zur Fokussierung von SPPs. Der Radius des kleinsten Halbkreises entspricht dabei $R = 26,88 \mu\text{m}$ und nimmt nach außen jeweils um $\Delta R = \lambda_{SPP} = 780 \text{ nm}$ zu. So entsteht ein Halbkreis-Gitter, von dem aus die SPPs in Richtung Kreismitte propagieren. In Abb. 6.5 (b) ist die 2PPE-PEEM Aufnahme eines Halbkreis-Gitters in einem polykristallinen Ag-Film unter senkrechter Laserbeleuchtung

mit Pump und Probe Pulsen zu erkennen. Die Delayzeit zwischen Pump und Probe Pulsen ist dabei so eingestellt, dass die SPPs den Fokus schon durchlaufen haben, wenn sie abgefragt werden ($\Delta t \approx 130$ fs). Man erkennt, dass sich die Krümmung der Phasenfronten umgekehrt hat (siehe blau-gestrichelte Linien in Abb. 6.5 (b)). Im Vergleich der mittleren PEEM-Intensitäten der SPPs im statischen Bereich (weiß-gestrichelter Bereich in Abb. 6.5 (b)) ist der Fokus-Bereich (schwarzes gestricheltes Oval) in etwa 30 mal intensiver. Daraus folgt eine Verstärkung der SPP Felder durch die Fokussierung von etwa $\gamma = 2,3$. Das Intensitätsprofil fällt symmetrisch zur vertikalen Mittelachse entlang des Winkels ϕ mit der vierten Potenz einer Kosinusfunktion, also $I \propto \cos(\phi)^4$, ab. $\phi = 0$ liegt dabei auf der Mittelachse. Zusätzlich ist die Verteilung spiegel-symmetrisch zur horizontalen (x-)Achse durch den Fokus. Die gesammte Intensitätsverteilung ähnelt stark einem Gaußschen Strahlenbündel, mitsamt Strahltille. In einem Linienprofil entlang der Mittelachse (z-Richtung) erkennt man nahe der Koppler die Phasenfronten des statischen Bereichs. Das Profil des Fokus in dieser (z-)Richtung ist wie auch bei einem Gausschen Strahlenbündel Lorentz-artig, mit einer Halbwertsbreite von ca. $2,3 \mu\text{m}$. Beim einem Gausschen Strahl lässt sich, wie der Name schon sagt, das Profil entlang der transversalen (in diesem Fall x-)Achse durch eine Gaussche Glockenkurve beschreiben. In dem hier gezeigten Experiment jedoch ist das Profil entlang der x-Achse ebenfalls Lorentz-artig mit einer Halbwertsbreite von ca. $0,8 \mu\text{m}$. Vergleicht man die Feldverstärkung, die an diesem Halbkreisgitter erreicht werden kann ($\gamma = 2,3$), mit der des einzelnen Fresnel-Gitters ($\gamma = 2$), ist diese deutlich größer. Trotz der Tatsache, dass die SPPs im Fokus der Halbkreise stärker gedämpft sein müssten, da sie eine größere Strecke zurücklegen als die SPPs, die mit den Fresnel-Gittern fokussiert werden ($R > f_0$). Außerdem ist die Anregung an den Fresnel-Gittern stärker da diese vollständig senkrecht zur Polarisation der Laserpulse stehen. Beim Halbkreisgitter nimmt die Anregungsstärke nach außen $\cos\phi^2$ -artig ab. Diese Gründe sprechen eigentlich für eine stärkere Fokussierung beim Fresnel-Gitter. Trotzdem ist der Fokus der Halbkreise intensiver. Das lässt sich mit der zeitlichen Fokussierung durch die Halbkreise begründen. Die SPPs, die an dem Halbkreisgitter angeregt werden, legen zum Fokuspunkt alle die gleiche Strecke zurück. Beim Fresnel-Gitter ist dies nicht der Fall, wie oben gezeigt wurde.

6.3.2 Vollkreise mit und ohne Versetzung

Setzt man nun einem Halbkreis-Gitter ein zweites Halbkreis-Gitter gegenüber, um die elektrische Feldstärke im Fokus weiter zu vergrößern, so gibt es im Prinzip zwei verschiedene Möglichkeiten dies zu tun. Die erste, zunächst naheliegende Möglichkeit ist es, die einzelnen halbkreisförmigen Gitterstriche zu Vollkreisen fortzusetzen, also konzentrische Kreise als Anregungsgeometrie zu verwenden, deren Durchmesser jeweils um die zweifache SPP-Wellenlänge zunimmt. Die zweite Möglichkeit besteht darin, den ursprünglichen Halbkreisen ein Gitter von Halbkreisen gegenüber zu setzen, deren jeweilige Radien um eine halbe SPP-Wellenlänge vergrößert oder verkleinert sind [46]. Dadurch entsteht eine Versetzungslinie entlang derer die Symmetrie

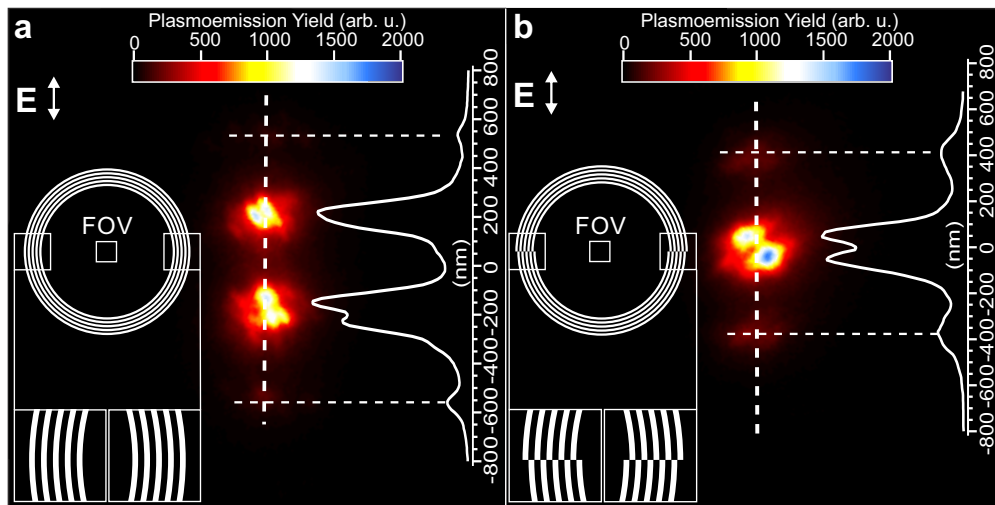


Abbildung 6.6: a, b Falschfarbendarstellung hochauflösender PEEM-Aufnahmen der Plasmoemissionssignale von Anregungsgittern bestehend aus Vollkreisen (a) und gegenüberliegenden, um $\lambda_{SPP}/2$ vergrößerte Halbkreise (b). Insetts zeigen eine Vergrößerung der schematischen Anregungsstrukturen an der horizontalen Achse. In (b) erkennt man die Versetzung zwischen den oberen und unteren Halbkreisen

des Kreises gebrochen ist. Abbildung 6.6 zeigt diese beiden Konzepte, das der Vollkreise (a) und das der gegenüberliegenden, versetzten Halbkreise (b) schematisch. In den Vergrößerung (Insetts) erkennt man den Unterschied entlang der (hier) horizontalen Achse. Regt man an diesen beiden kreisartigen Strukturen auf einem uncaesierten Ag-Film SPPs mittels senkrechter Laserbestrahlung in (hier) vertikaler Polarisation an, so erkennt man im Gesichtsfeld (FOV) um den Fokus herum deutliche Unterschiede in der Intensitätsverteilung. Im Zentrum der Vollkreise (a) hat das Plasmoemissionssignal ein lokales Minimum mit zwei, $\lambda_{SPP}/4$ vom Mittelpunkt entfernt liegenden Emissionsmaxima. Weiter außen finden sich noch zwei Nebenmaxima, die jeweils $3\lambda_{SPP}/4$ vom Zentrum entfernt liegen. Bei den versetzten Halbkreisen (b) findet man im gemeinsamen Mittelpunkt aller Halbkreise ein ausgeprägtes Maximum, dass von zwei Nebenmaxima im Abstand $\lambda_{SPP}/2$ zum Mittelpunkt umgeben ist. Die Schultern des Hauptmaximums lassen sich durch eine Abweichung in der Fertigung mittels FIB zurückführen.

Diese Beobachtung geht wieder auf den transversalen Spin der SPPs zurück (siehe oben). An kreisförmigen Strukturen lässt sich dieses Phänomen jedoch auch anschaulich erklären, da im Gegensatz zu den gegenüberliegenden, geraden Gittern, der Mittelpunkt genau bekannt ist. So kann man über die Strecken, die SPPs zum Zentrum zurücklegen auf deren Phasenverhältnis schließen. Man betrachtet zunächst die elektrische Feldkomponente E_{\parallel} der SPPs, die in der Oberflächenebene oszilliert. Man Stelle sich o. B. d. A. vor, dass SPPs am unteren Ende des

Kreises so starten, dass ihre E_{\parallel} -Feld zur Kreismitte zeigt, so müssen die SPPs an der gegenüberliegenden, oberen Seite der Kreise mit ihrer E_{\parallel} -Komponente aus dem Kreis heraus zeigend starten, da die SPPs vom elektrischen Feld des selben Laserpulses angeregt werden. Betrachtet man nun die senkrechte, elektrische Feldkomponente E_{\perp} der SPPs, so muss man, wie schon oben erwähnt, beachten, dass diese um eine Viertelphase gegenüber E_{\parallel} verschoben ist. Das bedeutet, dass die senkrechten Komponenten der elektrischen Felder der SPPs, die vom unteren und oberen Teil des Kreises starten eine feste Phasenbeziehung von π zueinander haben. Da beide SPPs den gleichen Weg zum Mittelpunkt mit gleicher Geschwindigkeit zurücklegen, bleibt das Phasenverhältnis aller Felder zueinander an diesem Punkt erhalten. Es kommt zur konstruktiven Interferenz der parallelen Komponenten und zur destruktiven Interferenz der senkrechten Komponenten der elektrischen Felder der SPPs. Im Falle der, um eine halbe SPP-Wellenlänge versetzten Halbkreis-Gitter sind die Startbedingungen identisch. Da aber die SPPs des einen Halbkreises einen um $\lambda_{SPP}/2$ längeren oder kürzeren Weg zurücklegen als die anderen, ändert sich das Phasenverhältnis der jeweiligen parallelen und senkrechten Feldkomponenten im Mittelpunkt des Kreises um π . Es interferieren hier die Parallelkomponenten destruktiv, während die senkrechten Komponenten konstruktiv interferieren. Das bestätigt, dass es hauptsächlich die senkrechte Komponente des elektrischen Feldes des SPP ist, welche die Plasmoemission verursacht. Dies ist erstaunlich, da diese Feldkomponente im Festkörper um den Faktor 5 kleiner ist, als die parallele Komponente (siehe Abschnitt 4.2.2). Vor dem Festkörper (im Vakuum) ist dieses Verhältnis umgekehrt, siehe oben ($\alpha = 5,8$). Das legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Plasmoemission tatsächlich um eine andersartige Art der Photoemission handelt als die, die (allein) auf elektronische Anregung durch Licht im Volumen des Festkörpers zurückgeht. Eine mögliche Beschreibung liefern Levinson und Plummer mit dem sogenannten Oberflächenphotoeffekt [100]. Das absolute Plasmoemissionssignal des Fokus ist hier um etwa ein Viertel größer als das Signal der beiden Maxima im Falle der Vollkreise. Man kann bei beiden Strukturen eine Feldverstärkung von einem Faktor $\gamma = 6$ messen, was vergleichbar mit Beobachtungen an kreisförmigen Nano-Antennen ist, die unter fast senkrechtem Lichteinfall (4°) von Kaiser *et al.* durchgeführt wurden [87]. Abschließend ist zu noch einmal zu erwähnen, dass die gezeigte Messung auf einem polykristallinen Ag-Film durchgeführt wurde, dessen Austrittsarbeit nicht durch Cs-Deposition abgesenkt worden ist. Das heißt, die Emission der Elektronen erfolgte nicht über einen 2PPE-Prozess, sondern über Prozesse höherer Ordnung. Die Bestimmung dieser Plasmoemission-Ordnung(en) ist Thema des nächsten Abschnitts.

6.4 Multiplasmonen-Plasmoemission

Das in dieser Arbeit verwendete Photoelektronenemissionsmikroskop verfügt über einen hemisphärischen Energie-Analysator, mit dem energiegefilterte PEEM-Aufnahmen im Realraum-

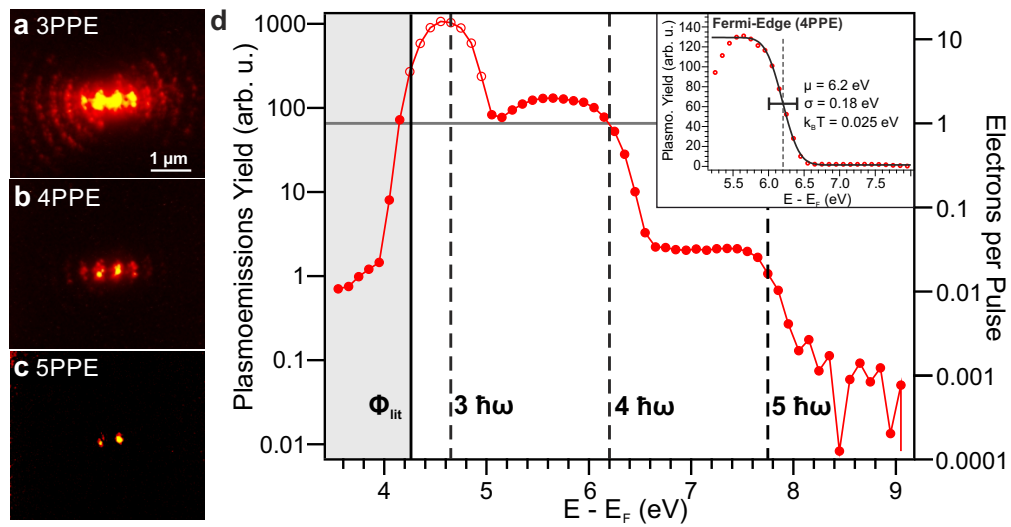


Abbildung 6.7: a-c Falschfarbendarstellung hochauflöser, energiegefilterter PEEM-Aufnahmen des Mittelpunkts eines Vollkreis-Gitters unter senkrechter Laserbeleuchtung der uncaesierten Silberoberfläche bei Elektronenenergien-Vielfachen der Lichtenergie. d Logarithmische, gemittelte Photoemissionsausbeute des Gesichtsfeldes aufgetragen gegen die Summe aus kinetischer Energie der Elektronen und der Austrittsarbeit von Silber. Rechte Achse: Anzahl der emittierten Elektronen pro Laserpuls. Inset: Lineare Photoemissionsausbeute im Bereich um die 4-fache Lichtenergie mit Fit der Fermi-Funktion (schwarze Linie) und deren Parameter.

Modus möglich sind (siehe Abschnitt 3.1.1). In der Messung, die in Abb. 6.7 gezeigt ist, wurden Realraum-Bilder eines kleinen Gesichtsfeldes um den Mittelpunkt eines Vollkreis-Gitters unter senkrechter Laserbeleuchtung aufgenommen und dabei die Pass-Energie der Elektronen in Schritten von $\Delta E = 0,1$ eV variiert². Die Panele (a)-(c) zeigen exemplarisch drei ausgewählte Bilder dieser Serie bei verschiedenen Vielfachen der Photonenenergie des Lasers ($\hbar\nu = 1,55$ eV). Man erkennt die schon diskutierte Signatur der stehenden Welle, bei der zu höherer Ordnung hin die Emission von Elektronen nur noch aus den zentralen Maxima möglich ist und zusätzlich die gesamte Elektronenausbeute abnimmt. Um dies zu quantifizieren, ist in (d) die im Gesichtsfeld gemittelte Photoemissionsausbeute gegen die Summe aus der kinetischen Energie der Elektronen und dem Literaturwert der Austrittsarbeit $\Phi_{Lit} = 4,26$ eV [42] für polykristallines Silber aufgetragen.

An der rechten Ordinate ist zusätzlich die Anzahl der Elektronen aufgetragen, die pro Laserpuls emittiert werden. (Zu deren Berechnung siehe Anhang A.1.) Als signifikante Grenze von

²Eigentlich wurde der Schlitz des Energieanalysators so eingestellt, dass Elektronen bei einer Start-Voltage von $U_{STV} = 0$ V passieren, welche danach schrittweise um $\Delta U_{STV} = 0,1$ V erhöht wurde.

einem Elektron pro Laserpuls ist eine graue horizontale Linie eingezeichnet. Für Elektronen-Gesamtenergien unterhalb der Austrittsarbeit (also für $E_{kin} < 0$) erwartet man keine Emission und damit eine scharfe Kante bei Φ_{Lit} . Die Verbreiterung der Kante liegt an der energetischen Auflösungsbegrenzung des Energieanalysators von etwa $\approx 0,25$ eV. Für Energien größer der Austrittsarbeit steigt die Elektronenausbeute stark an und hat ein globales Maximum bei etwa der dreifachen Photonenenergie. Danach fällt die Ausbeute stufenartig ab mit zwei Kanten bei der vier- und fünf-fachen Photonenenergie. Oberhalb von $E_{ges} = E - E_F = 5 \times h\nu = 7,75$ eV fällt die Photoelektronenausbeute so gering aus, dass sie im Hintergrundrauschen untergeht. Ein Fit durch den Verlauf der Ausbeute im Bereich um die vierfache Photonenenergie herum, zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Fermi-Verteilung (siehe Inset). Die Kanten im Verlauf repräsentieren also die um Vielfache der Photonenenergie verschobene Fermi-Verteilung der Elektronen im Festkörper. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Plasmoemission der Elektronen im diesem Feldstärkenbereich um eine Multi-Plasmonen-Plasmoemission handelt, bei der zur Emission eines Elektrons die Energie aus 3, 4 oder 5 Plasmonen absorbiert wird. Die Breite der Fermi-Verteilung von 25 meV, welche einer Temperatur von $T = 300$ K entspricht, zeigt an, dass es sich nicht um "heiße" Elektronen handelt. Die Datenpunkte in Abb. 6.7 (d) oberhalb einer Ausbeute von 100 arb.u. (hohle Kreise) konnten nicht für einen Fit mittels Fermi-Funktion herangezogen werden, da dort der Detektor im Sättigungsbereich war und daher anzunehmen ist, dass die tatsächliche Elektronenausbeute noch höher liegt. Die Datenpunkte im Bereich der fünffachen Photonenenergie konnten ebenfalls nicht dahingehend ausgewertet werden, da sie im Rauschen untergehen.

Zur Bestätigung der Hypothese einer Multi-Plasmonen-Plasmoemission wurde ein weiteres, unabhängiges Experiment wie folgt durchgeführt: An einem Vollkreis-Gitter wurde mittels Bereichsauswahlblende ein kleiner Bereich um den Mittelpunkt des Kreises ausgewählt und die aus diesem Bereich unter senkrechter Laserbeleuchtung emittierten Elektronen in der Dispersiven Ebene abgebildet. Dann wurde mittels Drehung einer Wellenplatte und einem Brewster-Reflexionskristall die Bestrahlungsstärke des Lasers variiert und von einer Referenzdiode aufgezeichnet (siehe Abschnitt 3.2.3, Strahlengang (3)). Abbildung 6.8 (a) zeigt exemplarisch eine (Falschfarben-)Aufnahme der Dispersiven Ebene bei einer Bestrahlungsstärke von $P_{Diode} = 2,5$ mW auf der Diode. Die zugehörige Energieachse ist identisch mit der in (b). In (b) sind Linienschnitte entlang der weiß gestrichelten Linien in (a) für verschiedene Laserleistungen auf der Diode übereinander gestapelt. Von unten nach oben nimmt die Leistung des Laser ab und unter der Annahme linearer Kopplung von Laser und SPP damit auch die Feldstärke der SPPs.

Man erkennt, dass dabei das Spektrum der Elektronen an Intensität verliert. Trägt man nun die über verschiedene Energieintervalle gemittelte Intensität als Funktion der Laserleistung in einer doppelt-logarithmischen Auftragung auf (c), so erkennt man lineare Abhängigkeiten mit unterschiedlichen Steigungen. Benutzt man das Potenzgesetz der Multiphotonen-Emission (siehe Abschnitt 2.4.2, Gl. 2.21) als Fit-Funktion, so ergeben sich in einer logarithmischen Auf-

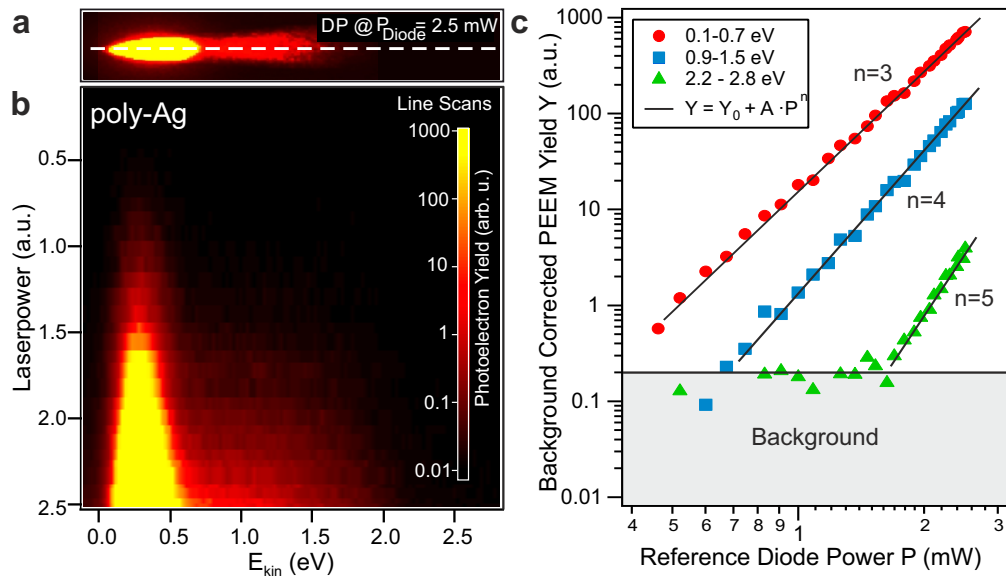


Abbildung 6.8: **a** Dispersive Ebene bei einer Referenzdiodenleistung von $P_{Diode} = 2,5$ mW. **b** Gestapelte Linienschnitte der dispersiven Ebene für verschiedene Laserleistungen auf der Referenzdiode. **c** Elektronenausbeute (abzüglich Hintergrund) als Funktion der Laserleistung (Referenzdiode), extrahiert in verschiedenen Energiebereichen aus (b).

tragung aus den Steigungen der Geraden die Emissionsordnungen. Auch hier bestätigt sich die Beobachtung der 3, 4 und 5 Plasmonen-Plasmoemission. Dies gilt allerdings nur für die Bereiche ausreichend hoher Laserleistung, da bei geringerer Leistung die Elektronenausbeute im Hintergrundrauschen des Detektors untergeht. Wie schon in der vorherigen Messung, erkennt man auch hier einen starken Abfall der Photoemissionsausbeute bei höheren Ordnungen. Das ist dadurch zu erklären, dass die Wahrscheinlichkeit für die Absorption mehrerer Energiequanten aus dem plasmonischen Feld mit jedem weiteren Quant um Größenordnungen abnimmt (Details siehe [131]). Ein anderer Erklärungsansatz könnte sein, dass bei höheren Energien mehr Elektronen zur Emission zur Verfügung stehen, da energetisch tiefer liegende Zustände erreicht werden können. Das ist zwar richtig, spielt aber für die obige Argumentation keine Rolle, da die Zustandsdichte der s-Elektronen im Energiebereich bis ca. 3 eV unterhalb der Fermi-Energie nahezu konstant ist (bzw. nur sehr schwach ansteigt) [14]. Das erklärt auch die Plateaus in der vorherigen Messung. Die d-Band Elektronen spielen hier auch noch keine Rolle, ihre Übergänge beginnen erst bei Energien tiefer als 4 eV [71]. Der höchste, hier beobachteten 5PPE-Prozess, dringt jedoch nur $5 \times h\nu - \Phi_{Lit} = 7,75 \text{ eV} - 4,26 \text{ eV} = 3,49 \text{ eV}$ energetisch tief in den Festkörper ein. Zum Vergleich der beiden in diesem Abschnitt gezeigten Messungen, muss zu den Werten der Energieachse der zweiten Messung lediglich der Wert der Austrittsarbeit addiert werden. Man erkennt, dass die Energieintervalle nicht ganz mit den Plateaus der oberen Messung

übereinstimmen. Das kann zum einen daran liegen, dass diese Messungen auf zwei unterschiedlichen Proben durchgeführt wurden, mit eventuell unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Zum anderen kann die Kalibrierung des Mikroskops, insbesondere die des Energieanalysators in beiden Messungen leicht unterschiedlich gewesen sein. Dennoch legen beide Messungen unabhängig voneinander die Multi-Plasmonen Plasmoemission als dominanten Emissionsmechanismus der Elektronen bei stark fokussierten SPP-Feldern ($E_{SPP}^{Fokus} \approx 1 \times 10^9 \text{ V/m}$, siehe Anhang A.2) nahe. In einer früheren Masterarbeit wurde bei noch höheren Feldstärken der Übergang zu einem anderen Emissionsmechanismus beobachtet, der Charakteristika einer Tunnel- oder Starkfeldemission gezeigt hat [131]. Auf diese Beobachtungen soll in dieser Arbeit aber nicht eingegangen werden.

6.4.1 Winkelaufgelöste Multiplasmonen-Plasmoemission

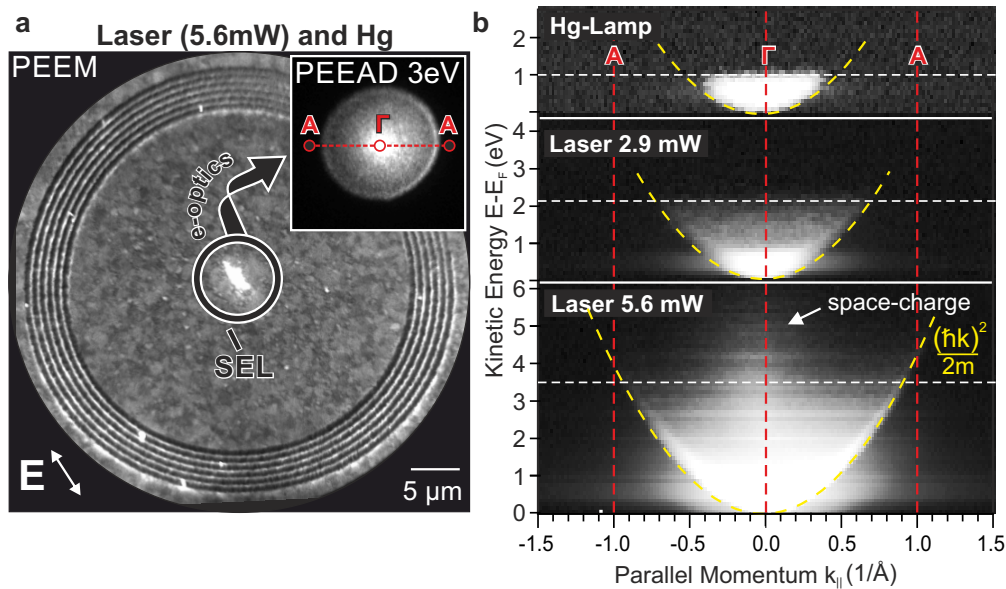


Abbildung 6.9: **a** PEEM-Bild mit Beleuchtung durch Hg-Lampe und Laser (5,6mW) eines Kreiskopplers auf einem uncaesierten, polykristallinen Ag-Film. *Inset:* PEEAD-Aufnahme (3eV) der Photoelektronen aus dem Bereich der Auswahlblende (SEL). **b** Gestapelte Linienschnitte der PEEAD-Ebene entlang der A- Γ -A Richtung bei verschiedenen Elektronenenergien für die Beleuchtung mit; *Oben:* Hg-Lampe, *Mitte:* Laser $P_D = 2,9 \text{ mW}$, *Unten:* Laser $P_D = 5,6 \text{ mW}$. Die Eichung des reziproken Raumes erfolgte anhand der Parabel freier Elektronen (gelb-gestrichelte Linien).

In einer weiteren Messung wurde, um die Winkelverteilung der plasmoemittierten Elektronen zu bestimmen, eine Bereichsauswahlblende um das Zentrum eines kreisförmigen Kopplers eines

uncaesierten, polykristallinen Ag-Films platziert, wie in Abb. 6.9 (a) gezeigt. Durch eine Veränderung der Elektronenoptik wird die Winkelverteilung der Photoelektronen aus diesem Bereich im sogenannten PEEAD-Modus abgebildet (siehe Abschnitt 2.4 und Abschnitt 3.1.1). Nun wird die Passenergie der Elektronen variiert und so eine spektrale Winkelverteilung erzeugt. Gestapelte Linienschnitte aus diesen sind in Abb. 6.9 (b) für drei verschiedene Beleuchtungsarten gezeigt. Im oberen Panel sieht man die Verteilung der Elektronen für die Beleuchtung mit der Hg-Lampe, in der Mitte die Verteilung bei Beleuchtung mit abgeschwächten Laserpulsen (Referenzdiodenleistung $P_D = 2,9\text{mW}$) und unten die Verteilung bei Beleuchtung mit intensiven Laserpulsen (Referenzdiodenleistung $P_D = 5,6\text{mW}$). Die Abschwächung der Laserpulse erfolgte mit dem optischen Strahlengang (3) aus Abschnitt 3.2.3.

In den winkelaufgelösten Spektren von oben nach unten, also mit steigender Fluenz, vergrößert sich auch die maximale Energie bei der noch Elektronen detektiert werden. Wie schon im vorigen Abschnitt gezeigt, kommt es bei starker Anregung von SPPs zu Multiplasmonen-Photoemission. Im mittleren Panel liegt die maximale Energie der Elektronen bei etwa $2,1\text{eV}$ (horizontale, weiß-gestrichelte Linie). Daraus ergibt sich eine Gesamtenergie $2,1\text{eV} + 4,26\text{eV} = 6,46\text{eV}$ und es folgt für die Elektronen eine maximale Aufnahme von $6,46\text{eV}/1,55\text{eV} \approx 4$ Quanten aus dem plasmonischen Feld. Im unteren Panel von Abb. 6.9 (b), bei einer Laserleistung von $5,6\text{mW}$ auf der Referenzdiode, ist die Elektronenfluchtparabel nicht mehr scharf bei einer Energie abgeschnitten, sondern ist vorallem in senkrechter Emissionsrichtung (Γ) verbreitert. Dies lässt auf einen Raumladungseffekt (Elektron-Elektron Abstoßung) schließen, der die emittierten Elektronen nach der Emission zusätzlich beschleunigt. Die Anzahl der Elektronen, die unter einem flacheren Winkel (in Richtung A) emittiert werden ist geringer, weshalb dort Raumladungseffekte schwächer ausfallen. Die maximale Energie bei der noch eine deutliche Elektronenausbeute in Richtung A zu erkennen ist, liegt bei etwa $3,5\text{eV}$ (horizontale, weiß-gestrichelte Linie). Daraus ergibt sich die maximale Emissionsordnung zu $(3,5\text{eV} + 4,26\text{eV})/1,55\text{eV} \approx 5$. Diese Messung bestätigt noch einmal die Multiplasmonen-Plasmoemission mit Ordnungen bis zu fünf. Allerdings ist diese Art der Ordnungsbestimmung weniger genau als die beiden vorherigen Methoden, da die Bestimmung der maximalen Energie durch Raumladungseffekte und die Winkelverteilung der Elektronen erschwert wird. Die Methode bietet jedoch die Möglichkeit zu bestimmen in welchem Winkelbereich die Elektronen die Oberfläche verlassen. Für die Fluchtparabel freier Elektronen gilt, dass $E = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$ und $k^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2$. Daraus folgt, dass:

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2}. \quad (6.6)$$

Für $P_D = 5,6\text{mW}$, $E = 3,5\text{eV}$ und $k_{\parallel} = 0,9\text{\AA}^{-1}$ ergibt sich $k_{\perp} = 0,33\text{\AA}^{-1}$. Mit $\tan(\alpha) = k_{\parallel}/k_{\perp}$ ergibt sich der maximale Emissionswinkel der Elektronen zur Oberflächennormalen zu $\alpha \approx 70^\circ$.

Zusammenfassung

- SPPs sind in der Lage ohne Anwesenheit eines weiteren elektrischen Feldes, i.d.R. das des anregenden oder abfragenden Laserpulses, Elektronen aus der Oberfläche zu emittieren. Für diesen Effekt wird die Bezeichnung “Plasmoemission” eingeführt.
- Die Intensitätsverteilung der Plasmoemission folgt der Propagationsrichtung der SPP und wird durch SPP-Interferenzen beeinflusst.
- Bei zwei gegenläufig propagierenden, identischen SPPs kommt es zur Bildung einer stehenden Welle, deren Signatur, ein Muster halber SPP-Periodizität auch in nicht-zeitaufgelösten Messungen zu beobachten ist. Die Maxima der stehenden Welle der Plasmoemission fallen nicht mit den Kreuzungspunkten der Phasenfronten in einer zeitaufgelösten Messung übereinander, sondern sind um ein Viertel einer Wellenlänge zu diesen verschoben. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Plasmoemission von der zur Oberfläche senkrechten Feldkomponente des elektrischen SPP-Feldes verursacht wird.
- Durch geschickte Wahl der Anregungsgeometrie (Fresnel-Gitter oder Kreisstrukturen) können SPPs gezielt zur Interferenz gebracht oder fokussiert werden, wodurch das Plasmoemissionssignal lokal verstärkt wird.
- Bei der SPP Anregung an Vollkreisen zeigt das Plasmoemissionsignal ein Minimum im Mittelpunkt des Kreises, bei der Anregung an Halbkreisen denen Halbkreise gegenüber stehen, die um eine halbe Wellenlänge vergrößert sind, dagegen ein Maximum. Dies ist konsistent mit der destruktiven und der konstruktiven Interferenz der senkrechten elektrischen Feldkomponente des SPPs im Mittelpunkt. Daraus folgt ebenfalls, dass die Plasmoemission von der transversalen SPP-E-Feldkomponente verursacht wird.
- Eine spektrale Analyse der “Plasmo-Elektronen” aus dem Zentrum eines Vollkreis-Gitters zeigt eine mehrfache Replikation der Fermi-Kante des Materials, die jeweils um Vielfache der Photonenenergie verschoben ist. Der Zusammenhang zwischen Plasmoemissionselektronenausbeute und Laserbestrahlungsstärke verhält sich wie das Potenzgesetz bei der Multiphotonen-Photoemission. Die Winkelverteilung der plasmoemittierten Elektronen beschränkt sich auf den Bereich $0^\circ - 70^\circ$ zur Oberflächennormalen.

Kapitel 7

Kurzreichweitige Oberflächenplasmonen (SR-SPPs)

Nachdem sich die vorangegangenen Kapitel mit Oberflächenplasmonpolaritonen beschäftigt haben, deren Wellenlänge nahe der Lichtwellenlänge liegt und die so gut wie keine Dispersion erfahren, widmet sich dieses Kapitel einer anderen, stark dispersiven und stark dissipativen SPP-Mode. Diese Mode tritt durch Modenkopplung in sehr dünnen (metallischen) Schichten auf, bei denen die Schichtdicke ähnlich oder geringer als die Abklingtiefe der plasmonischen Felder ist. Die Wellenlänge der SPP-Mode in solchen Strukturen kann um ein Vielfaches geringer sein, als die des anregenden Lichtes. Außerdem erhöht die Kopplung die Dämpfung der SPPs, was in einer sehr kurzen Propagationslänge dieser Mode resultiert. Daher nennt man diese SPPs auch kurzreichweitige SPPs oder aus dem Englischen, “Short-Range SPPs”, kurz SR-SPPs. Analog dazu spricht man von der zweiten, bei der Kopplung auftretenden Mode, welche langwellig und weniger stark gedämpft ist, von “Long-Range SPPs”, kurz LR-SPPs. SR- und LR-SPPs haben Potenzial in der Anwendung für die Magneto-Plasmonik [122, 153] insofern, als dass sie die Kopplung zwischen zwei, von einander durch ein Dielektrikum getrennten, ferromagnetischen Filmen vermitteln können. Zudem können sie für biologische und chemische Sensoren genutzt werden [66, 157]. Außerdem sind sie besonders interessant für Fokussierungs [120, 175]-, Waveguiding [121] und Verstärkungs(Lasing) [17]-Anwendungen. Eine Übersicht über Anwendung der Long-Range Mode befindet sich auch in Referenz [16].

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Harald Giessen¹ und insbesondere mit Bettina Frank² (Probenpräparation, Messungen) entstanden. Die Messungen sind dabei zusätzlich durch theoretischen Rechnungen von Jun.-Prof. Dr. Thomas Weiss³ der Universität Stuttgart unterstützt worden.

¹ Kontakt: 4. Physikalisches Institut und Research Center SCoPE Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart, Deutschland, h.giessen@pi4.uni-stuttgart.de

² b.frank@pi4.uni-stuttgart.de

³ t.weiss@pi4.uni-stuttgart.de

7.1 Das Mehrschichtsystem Luft-Gold-Glas-Silizium

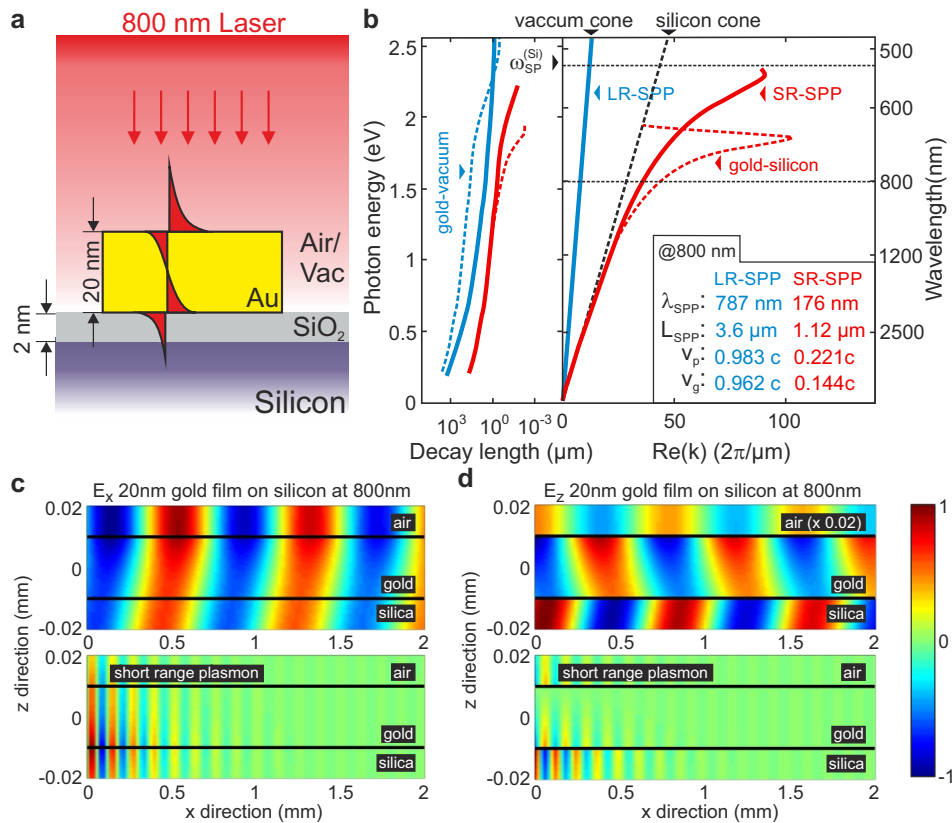


Abbildung 7.1: **a** Schematische Darstellung des Mehrschichtsystems unter Laserbeleuchtung mit SPP-Feld. **b** Numerisch berechnete Dispersionsrelation und Dämpfung von LR- (blau) und SR-SPPs (rot) für 20 nm-Au auf SiO_2 (2,5 nm)/Si an Luft. Durchgezogene Linien zeigen die Verläufe für die gekoppelten Moden, gestrichelte Linien die für die entkoppelte Moden. **c,d** Simulationen des longitudinalen elektrischen Feldes E_x (c) und des transversalen elektrischen Feldes E_z (d) für das Materialsystem aus (a). *Rechnung, Simulation und Abbildung von Thomas Weiss.*

Eine numerische Berechnung der Dispersionsrelation und eine Simulation der elektrischen Felder an der Oberfläche wurde nach der S-Matrix Methode [173] für das System Luft-Gold-Siliziumdioxid-Silizium durchgeführt, bei einer Gold-Dicke von $d_{\text{Au}} = 20 \text{ nm}$, siehe Abb.7.1 (a). Dazu wurde vorher die Dicke der Siliziumdioxidschicht durch Ellipsometriemessungen⁴ zu $d_{\text{SiO}_2} =$

⁴Audrey Berrier, Kontakt: 1. Physikalisches Institut Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, D-70550 Stuttgart / Email: audrey.berrier@pi1.physik.uni-stuttgart.de

2,5 nm bestimmt und in den Berechnungen berücksichtigt. Abbildung 7.1 (b) zeigt die Ergebnisse der Simulation. In (b) sind die Dämpfung und der Realteil der Wellenzahl als Funktion der anregenden Lichtwellenlänge/-energie gezeigt. Daraus lassen sich die Werte für Wellenlänge, Propagationslänge, sowie Phasen- und Gruppengeschwindigkeit berechnen. Für 800 nm-Laserlicht sind diese Werte im Inset gezeigt. Für das Long-Range SPP ergibt sich $\lambda_{SPP}^{LR} = 787 \text{ nm}$, $L_{SPP}^{LR} = 3,6 \mu\text{m}$, $v_p^{LR} = 0,983c_0$ und $v_g^{LR} = 0,962c_0$. Für die Short-Range Mode ergibt sich $\lambda_{SPP}^{SR} = 176 \text{ nm}$, $L_{SPP}^{SR} = 1,12 \mu\text{m}$, $v_p^{SR} = 0,221c_0$ und $v_g^{SR} = 0,144c_0$. Das SR-SPP hat nicht nur eine deutlich kürzere Wellenlänge, sondern propagiert auch wesentlich langsamer als das LR-SPP. Die simulierten Feldstärken in Abb. 7.1 (c) zeigen sowohl beim LR- als auch beim SR-SPP die Stetigkeit des longitudinalen E-Feldes E_x . Beim transversalen E-Feld E_z (d) jedoch erkennt man die Unstetigkeit und die Phasensprünge an den Grenzflächen. Beim LR-SPP hat das Feld außerhalb des Metalls das selbe Vorzeichen in Luft und Silizium. Beim SR-SPPs sind die Vorzeichen verschieden, was am Nulldurchgang des Feldes innerhalb des Metalls liegt (Anti-Crossing [90, 123]).

7.2 Die SR-SPP-Wellenlänge als Funktion der Schichtdicke

Zur Untersuchung von Short-Range Oberflächenplasmonen wurden Gold-Platelets wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben hergestellt. Diese wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM: Atomic Force Microscopy) hinsichtlich ihrer Größe untersucht und teilweise mittels fokussierter Ionenstrahlen (FIB) strukturiert. Anschließend wurden diese Proben durch Luft ins Vakuum des PEEMs transferiert. Im PEEM wurden die Proben mit Caesium bedampft und anschließend senkrecht mit 800 nm-Laserpulsen beleuchtet. Eine ausgewählte PEEM-Aufnahme eines exemplarischen Gold-Platelets ist in Abb. 7.2 (a) gezeigt. An den Kanten des Platelets werden SPPs angeregt. Man erkennt die SR-SPPs deutlich an ihrer kleinen Periodizität, aber man erkennt auch eine schwache Anregung von LR-SPPs, vor allem an der linken, oberen Kante des Platelet. Dann werden Linienschnitte senkrecht zu den Kanten extrahiert, aus dem Abstand der Intensitätsmaxima die Wellenlänge der SR-SPPs bestimmt und deren Mittelwert berechnet. Da die Inseln auf der Probe teilweise sehr weit auseinander lagen (teilweise mehr als $500 \mu\text{m}$), mussten die Verkippung der Probe, anschließend Mikroskop und Laser wiederholt nachjustiert werden. Deshalb war die fixe Größenkalibration des Gesichtsfelds durch die mikroskop-eigene Software zu ungenau. Daher wurde diese anhand vorhandener AFM-Bilder⁵ der Platelets vorgenommen. Für insgesamt 20 Platelets wurden so die Wellenlängen der SR-SPPs gemessen und gegen die (im AFM bestimmte) Höhe der Platelets aufgetragen. Die Auftragung in Abb. 7.2 (b) zeigt zusätzlich zu den experimentellen Daten auch die auf Rechnungen von Thomas Weiss beruhenden theoretischen Wellenlängen Werte für die Höhen 10 nm, 15 nm, 20 nm, 25 nm und 50 nm, die mit einer

⁵aufgenommen von Bettina Frank, Universität Stuttgart

Linie zur optischen Führung verbunden sind. Man erkennt in beiden Verläufen einen Anstieg der Wellenlänge, welcher zu sehr hohen Platelets hin zu sättigen scheint, vgl. Abschnitt 2.3.

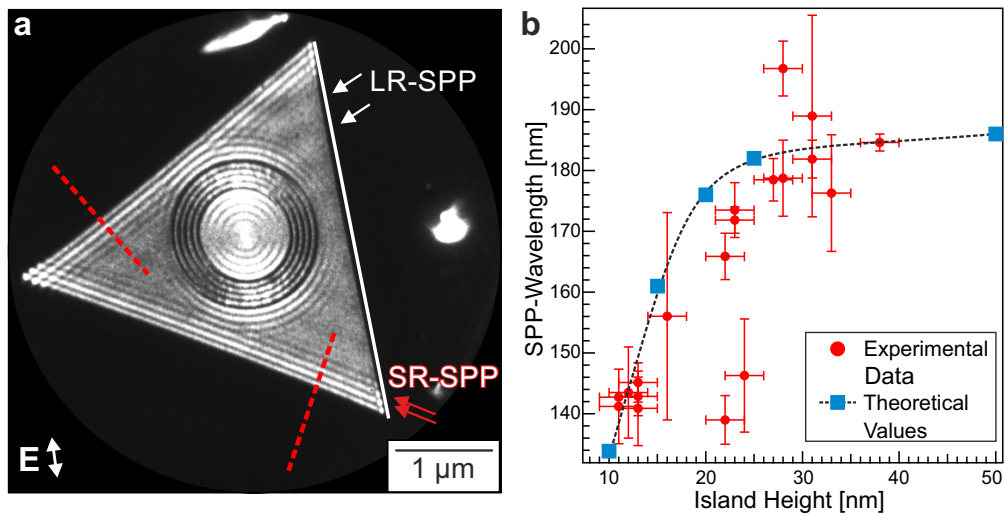


Abbildung 7.2: a) Exemplarisches Gold-Platelet im PEEM unter senkrechter Laserbeleuchtung. b) Rote Kreise: Wellenlänge bestimmt anhand von Linienschnitte an Platelet-Kanten gegen Platelet-Höhe (bestimmt per AFM). Blauen Quadrate: Theoretische Wellenlängen für verschiedene Platelet-Höhen. Die gestrichelte Linie dient lediglich der optischen Führung. *Rechnung: Thomas Weiss.*

Die experimentellen Werte für die Wellenlänge sind teilweise stark fehlerbehaftet, da die PEEM-Aufnahmen bei maximal möglicher Vergrößerung des Mikroskops im PEEM-Modus aufgenommen wurden, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis verkleinert wurde. Bei PEEM-Aufnahmen mit sehr kleinen SNR ist es nur schwer möglich ein Maximum in der Intensität als solches zu identifizieren und den Abstand zwischen zwei solcher Maxima zu bestimmen. Zudem lieferten Messungen an unterschiedlichen Kanten ein und des selben Platelets unterschiedliche Wellenlänge-Werte. Als Fehlerbalken wird hier eine Standardabweichung der Wellenlängen-Werte angenommen. Die Abweichung der Höhen-Werte wurde als konstant mit $\Delta h = \pm 2 \text{ nm}$ [60] angenommen. Da die Platelets nicht an das Substrat gebunden sind, sondern nur lose auf ihm liegen, kann eine Verkippung der Platelets bei der AFM-Messung nicht ausgeschlossen werden und größere Abweichungen verursachen.

7.3 Propagation von SR-SPPs

Zur Messung der Phasen- und Gruppengeschwindigkeit der SR-SPPs wurden an mehreren Gold-Platelets mittels des Mach-Zehnder-Interferometers (Strahlengang (2) in Abb. 3.4) zeitaufgelöste PEEM-Experimente durchgeführt. Abbildung 7.3 (a) und (c) zeigen zwei unterschiedliche Gold-

Platelets im PEEM unter senkrechter Laserbeleuchtung bei gleichzeitiger Ankunft von Pump- und Probe-Pulse auf der Oberfläche (Delay $\Delta t = 0$ fs). Die Polarisation der Laserpulse ist dabei jeweils parallel zur weiß-gestrichelten Linie eingestellt. Die SR-SPPs werden an den unteren rechten Kanten angeregt und es wird die Wellenlängen der SR-SPPs im statischen Bereich zu ca. 170 nm und 200 nm gemessen. Bei einer Delayzeit von ca. $\Delta t = 40$ fs erkennt man bei beiden Platelets die Signatur eines SR-SPP-Packets im Abstand von ca. $1 \mu\text{m}$ zur Anregungskante (roter Pfeil). Abbildung 7.3 (b) und (d) zeigt die zugehörigen Position-Delayzeit Diagramme aus Linienschnitten entlang der weiß-gestrichelten Linien in (a) und (c). Neben den in Abschnitt 5.1.1 erwähnten Merkmalen, erkennt man die Propagation der Phasenfronten der SR-SPPs als parallele, diagonale Streifen, die im Diagramm links unten, also bei Delay $\Delta t = 0$ fs und an der Anregungskante bei Position $\Delta x = 0 \mu\text{m}$ beginnen und zu größeren Delayzeiten hin bis ca. $\Delta x = 3 \mu\text{m}$ reichen. Auf der gegenüberliegenden Seite, bei den Positionen $\Delta x = 6$ fs und 7 fs erkennt man diese Streifen ebenfalls. Diese Streifen können mit dem an der gegenüberliegenden Spitze der dreieckigen Platelets auftretenden Interferenzmuster assoziiert werden, das von den SR-SPPs der anderen beiden Dreieck-Seiten gebildet wird. Da sich diese beiden SR-SPP zur Mitte des Dreiecks hin ausbreiten, bewegt sich das Interferenzmuster entlang der Winkelhalbierenden (siehe Abschnitt 5.2.1), welche mit der Mittelachse der Messung überein fällt (gleichschenkliges Dreieck).

Aus den inversen Steigungen der, an die Phasenfronten und deren Schwerpunkt gelegten Geraden (rot- bzw. blau gestrichelte Linien) lassen sich die Phasen- und Gruppengeschwindigkeit zu folgenden Werten bestimmen: Für Platelet "1" ergibt sich $v_{ph} = 0,21c$ und $v_g = 0,10c$. Für Platelet "2" sind die Werte leicht verändert: $v_{ph} = 0,25c$ und $v_g = 0,14c$. Zu den Signaturen der SR-SPPs erkennt man noch eine horizontale, breitere Intensitätsmodulation in beiden Diagrammen, die der LR-Moden mit einer Wellenlänge von ca. $\lambda_{LR} \approx 790$ nm. Diese zeigen jedoch keine Propagation (Vertikale Phasenfronten $\hat{=}$ unendlicher Steigung $\rightarrow v_p = 0$), da die Platelets so klein sind, dass lediglich der *statische Bereich* auf ihnen sichtbar ist. Zum Vergleich mit der Phasengeschwindigkeit der SR-SPPs ist die zugehörige LR-Phasengeschwindigkeit als schwarz-gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Höhen der Gold-Platelets waren in diesem Fall unbekannt, aber auf Grund der gemessenen Wellenlänge kann davon ausgegangen werden, dass sich jeweils um ein ca. 20 nm (1) und ein ca. 40 nm (2) hohes Platelet handelt. Der Vergleich der gemessenen Werte für Gruppen- und Phasengeschwindigkeit mit den Werten aus Abb. 7.1 (a) zeigt, dass die Phasengeschwindigkeiten um etwa 5% und die Gruppengeschwindigkeiten um fast 31% abweichen. Die Abweichungen lassen sich mit der manuellen Steigungsbestimmung begründen. Die Steigung für die Berechnung von v_g ist deutlich anfälliger für eine Abweichung, da dafür keine parallelen Streifen zum Vergleich herangezogen werden konnten. Die Bestimmung des Schwerpunkts des SR-SPP Pakets musste also nach dem recht ungenauen Augenmaß geschehen. Die SR-SPPs an beiden Platelets zeigen auch eine deutlich größere Propagationslänge als durch die Dispersionsrelation vorausgesagt wird. Theoretisch sollten die SPPs nach $1,12 \mu\text{m}$ so

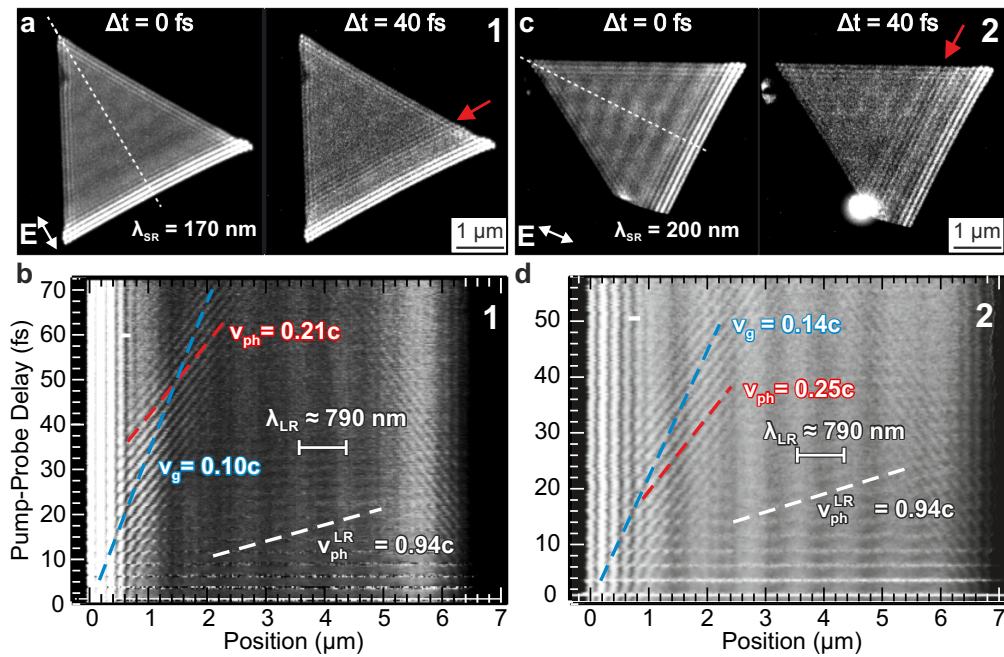


Abbildung 7.3: **a, c** Au-Platelets (“1” und “2”) unter senkrechter Laserbeleuchtung, einmal ohne Zeilverzögerung der Pulse (Delay $\Delta t = 0$ fs) (links) und einmal bei einem Delay von $\Delta t = 40$ fs (rechts). Rote Pfeile markieren die Position der SR-SPPs. **b, d** Linienschnitte entlang der weiß-gestrichelten Linie aus (a) und (c) für beide Platelets als Funktion der Delayzeit. Blau- und rot-gestrichelte Linien zur Bestimmung der Gruppen- und Phasengeschwindigkeit, weiß-gestrichelte Linien zeigen zum Vergleich die Phasengeschwindigkeit der entsprechenden LR-SPPs.

stark abgeschwächt worden sein, dass sie keine Elektronen mehr per Photoemission auslösen können. Da die Messungen nur bis zu einer Delayzeit von maximal $\Delta t = 70$ fs, also bis zu einer Propagations-Strecke von ca. $2 \mu\text{m}$ durchgeführt wurden, kann keine Aussage über die tatsächliche Propagationslänge getroffen werden. Diese beträgt mindestens die beobachtete Strecke von $2 \mu\text{m}$, vermutlich liegt sie aber bei etwa dem Doppelten des vorausgesagten Wertes. Auch ein Einfluss der Caesium Deposition auf die Eigenschaften der SR-SPPs kann eine Ursache für etwaige Abweichungen sein.

7.4 Fokussierung von SR-SPPS

Eine mögliche technologische Anwendung von Short-Range SPPs können stark fokussierende Lichtquellen [144] sein, weshalb sich dieser Abschnitt mit der Fokussierung von SR-SPPs beschäftigt. SR-SPPs können im gleichen Sinne wie “normale” SPPs durch eine geeignete Wahl der Anregungsgeometrie fokussiert werden. Da sich bei SPPs eine kreisförmige Geometrie der Gitter zur Fokussierung bewährt hat, liegt es nahe auch für SR-SPPs Kreise, deren Radien um jeweils eine SR-SPP Wellenlänge zunehmen mittels FIB in die Gold-Platelets zu strukturieren. Dabei muss beachtet werden, dass der innerste Kreisradius nicht viel größer als die Propagationslänge der SR-SPPs ist. Sonst sind die SR-SPPs zu stark abgeschwächt, wenn sie den Mittelpunkt erreichen. Abbildung 7.4 (a) und (b) zeigen die SEM-Aufnahme (Neigung $\approx 52^\circ$) zweier unterschiedlicher Gold-Platelets, in die Vollkreise (a) und versetzte Halbkreise (b) als Anregungsgeometrien strukturiert wurden. Daneben gezeigt sind PEEM-Aufnahmen unter senkrechter Laserbeleuchtung ($\lambda = 800\text{ nm}$) zu den verschiedenen Delayzeiten $T = t_0 + \pi/4\omega$ (c,d) und $T = t_0 + 5\pi/4\omega$ (e,f) zwischen den Pump und Probe Laserpulsen. Die absolute Delayzeit (t_0) ist an dieser Stelle irrelevant, da hier nur die Betrachtung eines optischen Zyklus gemacht wird.

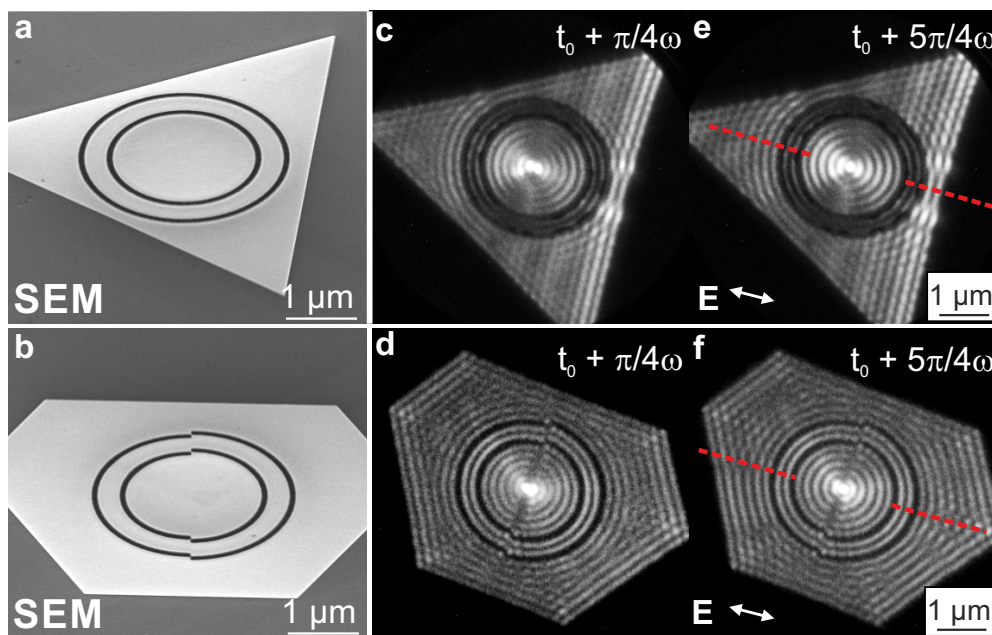


Abbildung 7.4: a,b SEM-Aufnahmen (Tilt: 52°) zweier Au-Platelets mit unterschiedlichen Kreisstrukturen, Vollkreise (a) und versetzte Halbkreise (b). c,d Zeitaufgelöste 2PPE-PEEM Aufnahmen der Platelets zum Zeitpunkt $t_0 + \pi/4\omega$. e,f Zeitaufgelöste 2PPE-PEEM zum Zeitpunkt $t_0 + 5\pi/4\omega$.

In der Auftragung der Abb. 7.5 sind Linienprofile entlang der rot-gestrichelten Linie aus Abb. 7.4 (e,f) gezeigt, allerdings in dem Bereich der Linien in dem sie, aus Gründen der besseren

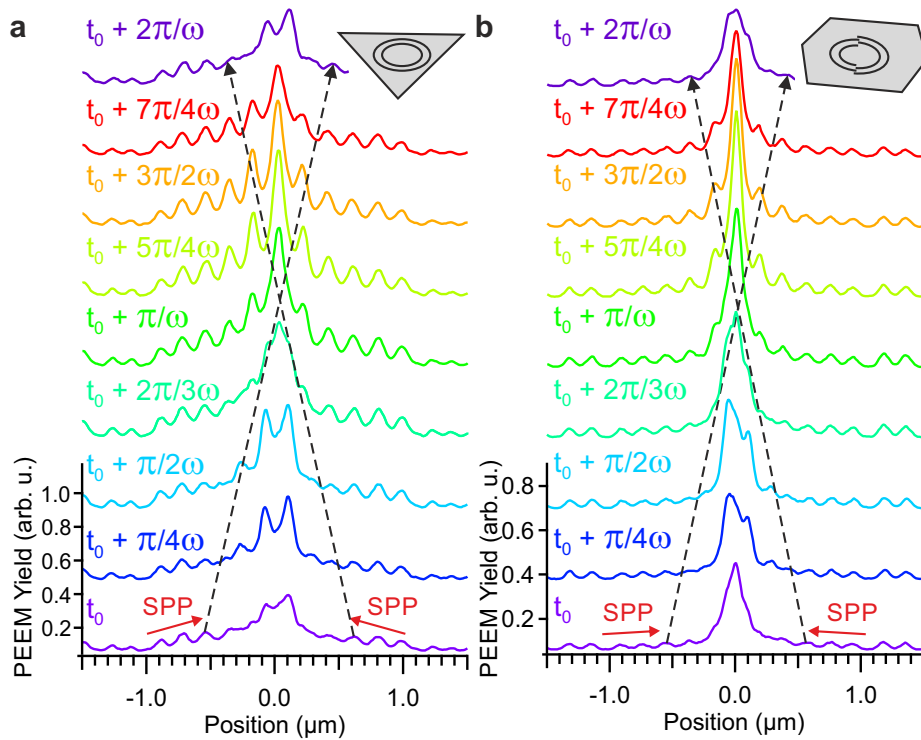


Abbildung 7.5: a, b Linienschnitte entlang der rot-gestrichelten Linie zu verschiedenen Delayzeiten für Vollkreise (a) und versetzte Halbkreise (b). Gestrichelte Pfeile deuten die Propagation der SR-SPPs an.

Sichtbarkeit, unterbrochen sind, also nur im Inneren der Kreise. Die Linienprofile, die zu verschiedenen Pump-Probe-Delayzeiten in Achtel-Schritten eines optischen Zyklus aufgenommen worden sind, zeigen die Propagation der SR-SPPs in den Mittelpunkt der jeweiligen Geometrie. In beiden Fällen beobachtet man insgesamt einen Anstieg der Elektronenausbeute zur Mitte hin, was in der Fokussierung der SR-SPPs und dem damit verbundenen Anstieg des lokalen elektrischen Feldes begründet ist. Verfolgt man den Verlauf eines optischen Zyklus in den Linienprofilen von (a) erkennt man, dass die SPPs von außen in die Mitte propagieren ($T = t_0$ bis etwa $T = t_0 + 3\pi/2\omega$), wo sie konstruktiv interferieren ($T = t_0 + \pi/\omega$ bis $T = t_0 + 3\pi/2\omega$) und danach das Zentrum wieder verlassen ($T = t_0 + 7\pi/4\omega$), bevor ein neuer Zyklus beginnt ($T = t_0 + 2\pi/\omega$). Die Tatsache, dass, anders als in Abschnitt 6.3.2, das Emissionsprofil abhängig von der Pump-Probe-Delayzeit ist, lässt darauf schließen, dass die Elektronenemission im Fokus der SR-SPPs hier hauptsächlich durch die laterale, also die parallel zur Oberfläche verlaufende Komponente des elektrischen Feldes E_x verursacht wird. Im Falle der versetzten Halbkreise (b) ist deutlich zu sehen, dass es nicht zur Ausbildung eines Minimums kommt, höchstens kommt es zwischen $T = t_0 + \pi/4\omega$ und $T = t_0 + 2\pi/3\omega$ zu Schultern im Emissionsprofil. Diese können mit der nicht perfekt an die SR-SPP Wellenlänge ($\lambda_{SR} \approx 180\text{ nm}$) angepassten Gitterkon-

stante von $2 \times 194 \text{ nm}$ des Anregungsgitters erklärt werden. Diese führt zu einem leichten Versatz der gegenüber angeregten SR-SPPs zueinander. Außerdem entspricht der innere Radius von $R = 0,965 \mu\text{m}$ nicht einem ganzzahligen Vielfachen der SR-SPP Wellenlänge. Die Abwesenheit eines Minimums lässt hier auf einen zusätzlichen Beitrag durch die Interferenz der senkrechten elektrische Feldkomponenten E_z der gegenläufigen SR-SPPs, welche bei versetzten Halbkreisen ein Maximum aufweist, schließen (siehe Abschnitt 6.3.2).

Zur genaueren Analyse der Emissionsprofile zum Zeitpunkt maximaler Emission ($T = t_0 + 5\pi/4\omega$) wurden in Abb. 7.6 Linienprofile (Breite etwa 20 nm) parallel (rot) und senkrecht (blau) zur Propagationsrichtung der SR-SPPs aufgenommen. Die Profile für die parallele Richtung wurden der besseren Sichtbarkeit halber gegenüber der Profilen in senkrechter Richtung um einen arbiträren Betrag in ihrer absoluten Elektronenausbeute verschoben.

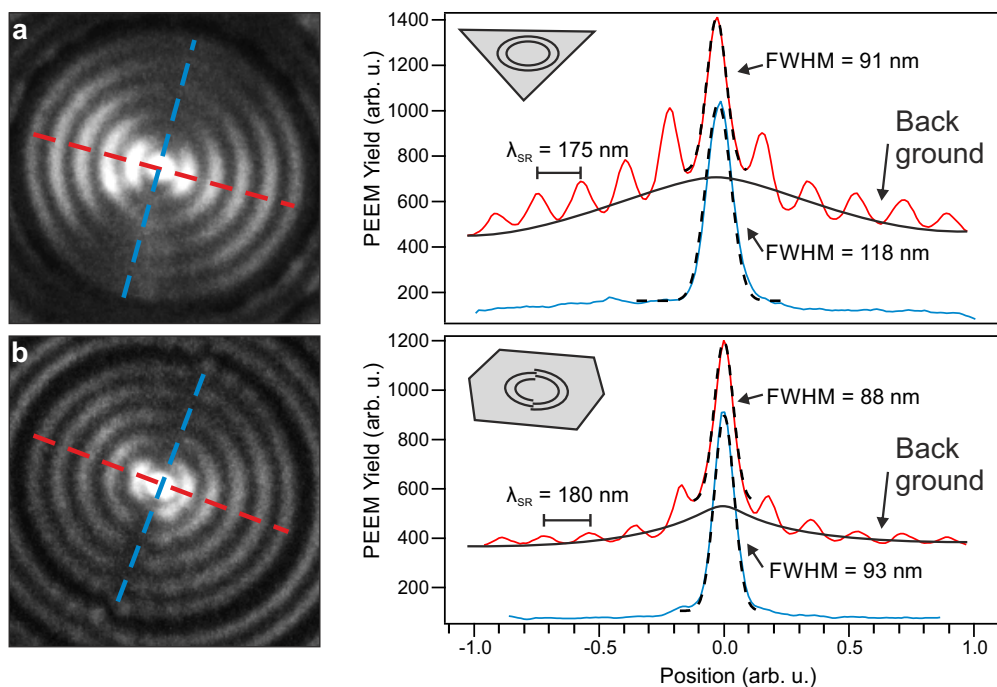


Abbildung 7.6: a, b Linienprofile entlang der (rot) und senkrecht zur (blau) Propagationsrichtung der SR-SPPs bei maximaler Emission im Mittelpunkt der Vollkreise (a) und Halbkreise (b). Die schwarz-gestrichelten Linien sind Gauss-Fits, deren Halbwertsbreiten (FWHM) angegeben sind. Die schwarze durchgezogene Linie verdeutlicht den zur Mitte hin ansteigenden “Plasmoemissionshintergrund”.

Zunächst erkennt man, dass in beiden Fällen das Profil des absoluten Maximums in senkrechter Richtung etwas breiter ist als parallel zur Propagationsrichtung. Dies kann zum Einen in einem leichten Astigmatismus des Mikroskopiebildes begründet sein und/oder auf eine ungenaue Strukturierung mittels FIB zurückgeführt werden, bei der die Kreise leicht elliptisch

gefertigt worden sind. Außerdem fällt auf, dass die Maximums-Profile des sechseckigen Platelets mit den versetzten Halbkreisen insgesamt schmaler sind als die des dreieckigen Platelets mit den Vollkreisen. Der Grund dafür ist, dass wie im vorherigen Absatz erwähnt, die senkrechte Feldkomponente der SR-SPPs, E_z , zu einem “Plasmoemissionshintergrund” beiträgt. Im Falle der Vollkreise liegen die Maxima der Interferenz von E_z um jeweils eine halbe Wellenlänge rechts und links neben dem Hauptmaximum des Profils, also genau in dessen Minima. Bei den versetzten Halbkreisen fällt der Hintergrund deutlich schmaler aus, weil sich das Maximum der Interferenz durch E_z in der Mitte der Struktur befindet und zu diesem gezeigten Zeitpunkt mit dem Maximum der Interferenz von E_x überein fällt. Die Emissionsprofile zeigen gemittelte Halbwertsbreiten (Γ) von $\bar{\Gamma}_{VK} = 104,5\text{nm}$ im Falle der Vollkreise und $\bar{\Gamma}_{HK} = 90,5\text{nm}$ im Falle der versetzten Halbkreise. Da die Photoemissionsmikroskopie jedoch die vierte Potenz der Felder misst, wurde, um die tatsächliche Fokussierung der elektrischen Felder zu bestimmen, die vierte Wurzel der Gauss-Fits berechnet und deren Halbwertsbreiten bestimmt. Es ergeben sich $\Gamma_{VK}^{\text{Feld}} = 123,5\text{nm}$ und $\Gamma_{HK}^{\text{Feld}} = 111\text{nm}$. Es ist also gelungen, das elektrische Feld des Lasers, dessen Zentral-Wellenlänge 800nm ist auf eine Größe von 124nm bzw. 111nm zu fokussieren, was einem Verkleinerungs-Faktor von etwa $1/7$ entspricht. In der Literatur findet man vergleichbare NSOM-Messungen [55], durchgeführt bei einer Wellenlänge von 532nm . Die Autoren messen Intensitätsprofile mit einer Breite von etwa 70nm , was einer Breite des Profils des elektrischen Feldes von etwa 96nm entspricht. Das entspricht einem Faktor von etwa $1/5,5$. Fang *et al.* haben ebenfalls mit SNOM-Messungen an versetzten Halbkreisen mit einer Anregungswellenlänge von 672nm eine FWHM-Fokusgröße von 320nm gemessen[46]. Das entspricht einem Verkleinerungsfaktor von etwa $1/2,2$. Das bedeutet, dass in den hier gezeigten PEEM-Messungen relativ die größte Fokussierung beobachtet werden konnte.

7.5 Zirkulare SR-SPPs

Die Publikation [151], in der Teile des folgenden Abschnittes präsentiert werden, befindet sich zur Zeit der Verfassung dieser Arbeit noch im Entwurfsstadium.

7.5.1 Der Bahndrehimpuls von SPPs

In Analogie zur Quantenmechanik kann man bei paraxialen Strahlen [112] Photonen Bahndrehimpuls und Spin zuordnen. Der Bahndrehimpuls (engl.: Orbital Angular Momentum, Abk. OAM) ist dabei durch die räumliche Intensitätsverteilung des Elektrischen Feldes definiert [79], der Spin (engl.: Spin Angular Momentum, Abk. SAM) durch die Polarisation des Lichts [18]. Der Gesamtdrehimpuls ist definiert als das Integral über die einzelnen Rotationen der elektrischen und magnetischen Felder \vec{E} und \vec{B} am Ort \vec{r} im gesamten Raum \mathbb{R}^3 [2]:

$$\vec{J} = \epsilon_0 \int \vec{r} \times (\vec{E} \times \vec{B}) d^3\vec{r} \quad (7.1)$$

Auf Grund des Vektorprodukts zwischen \vec{E} und \vec{B} sind SAM und OAM im Allgemeinen nicht voneinander trennbar, vor allem nicht bei stark fokussierten oder divergenten Strahlen. Nur der Gesamtdrehimpuls J kann gemessen werden [13]. Im Limit paraxialer Strahlenbündel kann man für monochromatisches Licht der Frequenz ω nach länglicher Herleitung zwei Terme angeben, die mit OAM und SAM assoziiert werden können [75]:

$$\vec{J} = \underbrace{\frac{\vec{e}_z \epsilon_0}{2i\omega} \int \sum_{i=x,y,z} (E^{i*} (\vec{r} \times \nabla) E^i) d^3\vec{r}}_{OAM} + \underbrace{\frac{\hat{z} \epsilon_0}{2i\omega} \int (\vec{E}^* \times \vec{E}) d^3\vec{r}}_{SAM}. \quad (7.2)$$

Nimmt man nun an, dass die Strahlausbreitungsrichtung auf der z-Achse des Koordinatensystems liegt, ist die z-Komponente des Gesamtdrehimpuls dominant und es gilt [89]:

$$\vec{J} \approx \frac{\vec{e}_z \epsilon_0}{2i\omega} \int \sum_{i=x,y,z} \left(E^{i*} \frac{\partial}{\partial \phi} E^i \right) d^3\vec{r} + \frac{\hat{z} \epsilon_0}{2\omega} \int (|E_L|^2 - |E_R|^2) d^3\vec{r}. \quad (7.3)$$

Dabei stehen E_L und E_R für die rechts- und linkszirkular polarisierten Komponenten des elektrischen Feldes, welche das SAM des Lichts bestimmen. Entscheidend für OAM ist die partielle Ableitung des elektrischen Feldes $\partial/\partial\phi E$, also die azimutale Feldverteilung. Bei einer zylindersymmetrischen, Gaußschen Intensitätsverteilung (TEM₀₀) eines linear polarisierten Lichtstrahls sind OAM und SAM gleich Null. In Analogie zur Quantenmechanik definiert man das SAM als Spin \hat{S} mit den Eigenwerten $s = -1(\hbar)$ pro Photon für rechts- bzw. $s = 1(\hbar)$ pro Photon für links-zirkular polarisiertes Licht ist [2]. Die Erzeugung von rechts- bzw. linkszirkular polarisiertem Licht erfolgt mit Hilfe von Verzögerungsplatten ($\lambda/4$ -Plättchen). Analog definiert man das OAM als \hat{L} mit den Eigenwerten $l(\hbar)$ pro Photon. Mit Hilfe sogenannter Spiralphasenplatten, bei denen die Materialdicke inhomogen ist und z.B. durch den Winkel ϕ wie

$$d = d_0 + \frac{l\lambda_L\phi}{2\pi} \quad (7.4)$$

zunimmt, kann man Laguerre-Gaußsche Strahlen erzeugen, die eine azimutale Feldverteilung proportional zu $\exp -il\phi$ haben [12]. Eine andere Möglichkeit, bei dem das Licht durch Hologramme gezielt manipuliert wird haben Liu *et al.* benutzt, um Licht mit folgender Feldverteilung (in Zylinderkoordinaten) zu erzeugen [103]:

$$E_L = e^{il\phi} e^{is\phi} (\vec{e}_r + is\vec{e}_\phi)$$

Sie regten mit diesem Licht SPPs an kreisförmigen Strukturen an und fanden, dass für die z-Komponente des elektrischen SPP-Feldes an diesen Strukturen gilt:

$$\vec{E}_{SPP}(R, \theta) = \vec{e}_z 2\pi i^{(l+s)} E_{0z} e^{-k_z z} e^{ik_r r} e^{i(l+s)\theta} \cdot J_{(l+s)}(k_r R). \quad (7.5)$$

Dabei ist $\vec{E}_{SPP}(R, \theta)$ die Feldverteilung an einem Punkt (R, θ) innerhalb der Kreisstruktur, E_{z0} ist eine Konstante, die die Kopplungseffizienz zwischen Licht und SPP darstellt, r der Radius des Kreises. Die Dämpfung wird vernachlässigt. Die radiale Feldverteilung wird maßgeblich von den Bessel-Funktionen $J_{(l+s)}$ der Ordnung $(l+s)$ bestimmt. Im Mittelpunkt des Kreises verhält sich $J_{(l+s)}$ für $l+s=0$ zunächst kosinus-artig, hat also ein Maximum bei $R=0$. Für $l+s \neq 0$ verhält sich $J_{(l+s)}$ bei kleinen Ordnungen sinus-artig, hat also bei $R=0$ eine Nullstelle, wie in Abb. 7.7 gezeigt ist. Auch erkennt man, dass sich das Maximum mit steigender Ordnung immer weiter nach außen verschiebt.

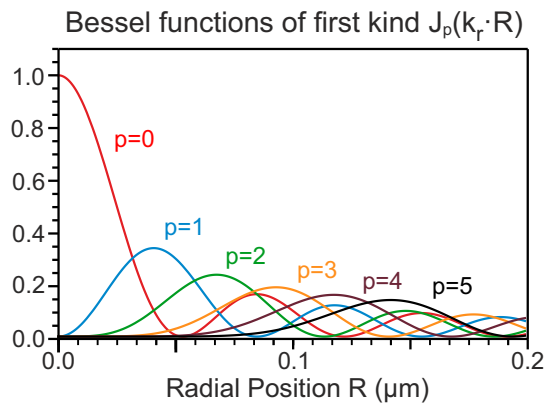


Abbildung 7.7: Besselfunktionen J_p erster Art für verschiedene Ordnungen p , als Funktion des Abstands zum Kreismittelpunkt R . Die Propagationskonstante ist $k_r = 2\pi/\lambda_{SR}$ mit $\lambda_{SR} = 140\text{ nm}$.

Für die nachfolgend gezeigten Experimente reichen diese grundlegenden Betrachtungen aus, weshalb auf tiefer gehende Ausführungen auch aus Platzgründen an dieser Stelle verzichtet wird. Weiterführende Literatur ist in den Referenzen [97, 125, 185] zu finden.

7.5.2 Bestimmung der Helizität der Laserpulse

Um die nachfolgend gezeigten Experimente zu analysieren ist es notwendig, die Helizität der Laserpulse nach Durchgang durch eine Viertel-Wellenplatte zu kennen, also zu wissen ob im Experiment rechtszirkulare oder linkszirkulare Polarisation vorliegt. Dies ist nicht-trivial, da die Einbaurichtung der Verzögerungsplatte mit der das zirkular polarisierte Licht erzeugt wird in der Regel unbekannt ist. Selbst wenn die schnelle Achse der Verzögerungsplatte markiert ist, ist bei einer Drehung der Platte nicht festgelegt, in welcher Richtung diese Achse relativ zur Eingangspolarisation gedreht wird. Um die Helizität der Laserpulse eindeutig zu bestimmen

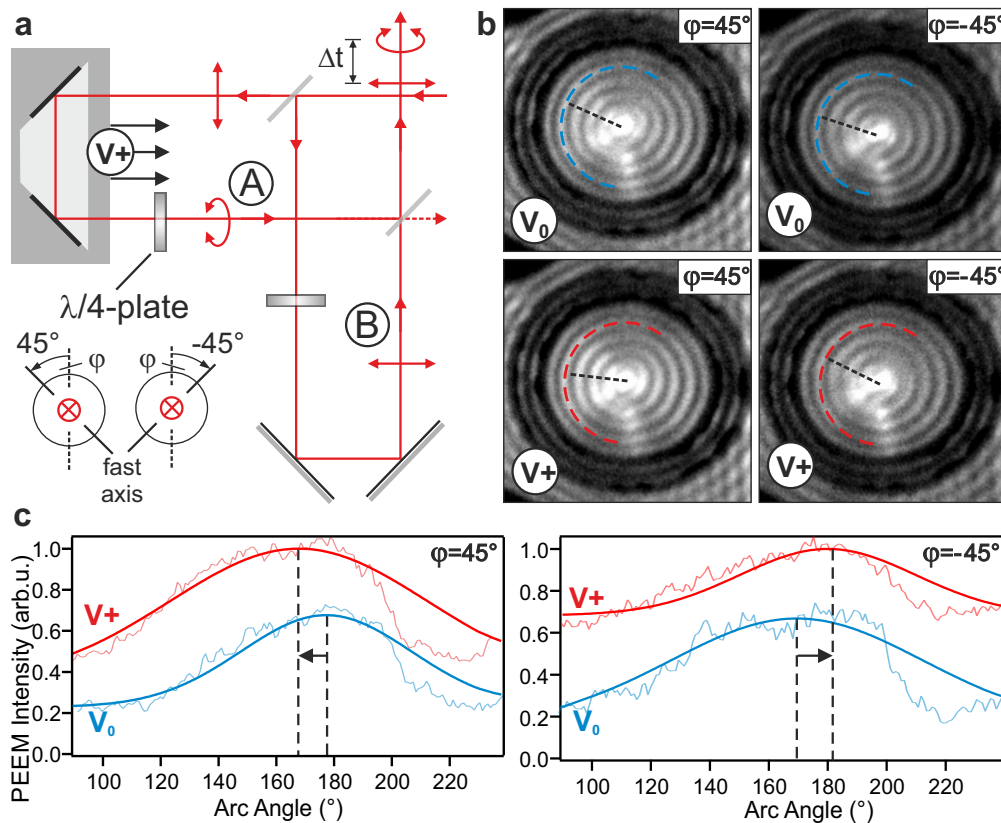


Abbildung 7.8: **a** Schematischer Strahlengang im MZI für unterschiedliche Polarisationsarten: A zirkular, B linear. Strahlengang A ist kürzer als Strahlengang B und wird für positive Spannungen der Piezobühne V_+ immer kürzer. Die schnelle Achse der $\lambda/4$ -Platte wird um $\pm 45^\circ$ aus der vertikalen gedreht um links- bzw. rechtszirkulares Licht zu erzeugen. **b** 2PPE-PEEM-Bilder eines Kreises unter der Beleuchtung mit zirkular und linear polarisiertem Licht für verschiedene Piezobühnenspannungen V_0 und V_+ . Der Durchmesser der inneren Kreisscheibe beträgt $2\mu\text{m}$. **c** Bogenartige Linienschnitte entlang der gestrichelten Linien in (b).

wurde daher folgendes Pump-Probe-Experiment durchgeführt, mit unterschiedlicher Polarisation in den Pump- und Probe- Strahlengängen, siehe Abb. 7.8. Die Polarisation des variablen Strahlenwegs des MZIs wird mittels einer $\lambda/4$ -Wellenplatte von horizontal linear in rechts- bzw. linkszirkular eingestellt (Strahlengang A). Die Polarisation des fixen, anderen Teilstrahls bleibt hingegen horizontal linear (Strahlengang B). Die Spannung V_0 an der Piezobühne ist so eingestellt, dass Strahlengang “A” kürzer ist als Strahlengang “B”, ergo, der zirkular polarisierte Laserpuls zuerst auf der Probe ankommt. Da die Stabilisierung des MZIs nur für identische Teilstrahlen funktioniert, kann der genaue Wert der Verzögerungszeit Δt hier nicht angegeben werden. Die absolute zeitliche Verzögerung spielt allerdings für die nachfolgenden Betrachtun-

gen auch keine Rolle. Wichtig hingegen ist, dass für größere werdende Spannungen $V_+ > V_0$ sich die Piezo-Bühne in Richtung Strahlteiler bewegt und damit Strahlengang "A" weiter verkürzt. Damit wird τ größer und der zirkular polarisierte Laserpuls erreicht die Probe noch früher. Abbildung 7.8 (b) zeigt eine Kreisstruktur auf einem dünnen Gold-Platelet, an dem SR-SPPs angeregt werden. Da der zirkular polarisierte Laserpuls zuerst die Probe trifft, werden SPP an allen Seiten des Kreises zwar gleich stark angeregt, aber zu unterschiedlichen Zeiten innerhalb eines optischen Zyklus. Der linear polarisierte Laserpuls (in den Messbildern horizontal polarisiert) fragt die Phasenfronten der SPPs ab und regt gleichzeitig selbst SR-SPPs an, weshalb die Photoelektronenintensität in horizontaler Richtung generell größer ist, als in vertikaler Richtung. Zusätzlich kommt es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz an verschiedenen Orten des Kreises auf Grund der unterschiedlichen Phase der SPPs, die von dem zirkular polarisierten Puls angeregt wurden. Da der Probe-Puls zwar linear horizontal polarisiert ist, die Abfrage (und Anregung) allerdings auf Grund der runden Anregungsgeometrie in einem kleinen Winkelbereich ($\cos^4(\phi) \gg 0$) erfolgt, entsteht eine querbinder-artige Intensitätsverteilung (wie in Abschnitt 6.3.2). Das Interferenzmuster ist (zusätzlich zur radialen Modulation auf Grund der Fokussierung) azimuthal intensitätsmoduliert. Diese Modulation wurde mit bogenförmigen Linienschnitten aus Abb. 7.8 (b) für beide Spannungen V_0 (blau) und V_+ (rot) und beide Polarisatorwinkel bestimmt. Abbildung 7.8 (c) zeigt diese Linienschnitte, die der besseren Sichtbarkeit halber um einen absoluten Intensitätsbetrag gegeneinander verschoben sind. Der Schwerpunkt der Intensitätsverteilung wurde mittels Gauß-Fits bestimmt und dessen Winkelposition mit einer schwarz gestrichelte Linie markiert. Erhöht man nun die Piezospaltung auf $V_+ \approx V_0 + 0,02 \text{ V}$, was in etwa einer Delayzeitveränderung von $\Delta\tau = 0,3 \text{ fs}$ entspricht, so rotiert die Verteilung der Intensität und damit ihr Schwerpunkt um etwa 7° gegen den Uhrzeigersinn für die um 45° gedrehte Einstellung der $\lambda/4$ -Platte (linke Panele). Bei der um (-45°) gedrehten Einstellung der Platte erfolgt die Verschiebung des Intensitätsschwerpunkts mit dem Uhrzeigersinn (rechte Panele), um etwa -12° . Die Abweichung der Winkelbeträge erklärt sich aus der Spannung V_+ , die für beide Messungen unterschiedlich war. Da eine Erhöhung der Piezospaltung eine Verkürzung des Weges "A" und damit ein früheres Auftreffen des zirkularen Laserpulses bedeutet, folgt bei rechtszirkular polarisiertem Licht (in Blickrichtung des Strahls) eine frühere Anregung der Bereiche des Kreises entgegen des Uhrzeigersinns. Bei linkszirkular polarisiertem Licht verhält es sich genau umgekehrt, da werden für kürzere Strahlengänge "A" die Bereiche des Kreises früher angeregt, die im Uhrzeigersinn weiter gedreht sind. Daraus folgt, dass die Laserpulse bei der Einstellung der Viertel-Wellenplatte $\phi = 45^\circ$ rechtszirkular ($s=-1$) und bei $\phi = -45^\circ$ linkszirkular ($s=1$) polarisiert ist. Dabei wird die IEEE⁶-konforme Konvention benutzt, dass die Polarisation in Blickrichtung des Strahls definiert ist.

⁶Institut of Electrical and Electronics Engineers - www.ieee.org

7.5.3 Archimedische Spiralen

Um SPPs ein OAM aufzuprägen kann die Phase des SPPs mit Hilfe einer Anregungsgeometrie verändert werden. Analog zu den Spiralphasenplatten für Lichtstrahlen bei denen sich die Dicke mit dem Winkel ändert (vgl. Gl. 7.4), nimmt hier der Radius eines Kreisgitters innerhalb eines Winkelumlaufs um Vielfache der SPP-Wellenlänge zu [93]:

$$r(\phi) = r_0 + \frac{m\lambda_{SPP}\phi}{2\pi} \quad (7.6)$$

Man spricht an dieser Stelle nicht mehr vom Bahndrehimpuls l , da dies für ein fixes geometrisches Objekt wenig sinnvoll ist, sondern von der topologischen Ladung (engl.: topological charge) m der Struktur bzw. des Vortex. Abbildung 7.9 zeigt ein Gold-Platelet mit archimedische Spiralen (mittels FIB strukturiert), einmal unter Beleuchtung mit rechtszirkular (a) und einmal linkszirkular (b) polarisierten Laserpulsen. Um eine bessere Anregung zu ermöglichen sind zwei konzentrische Spiralen angefertigt worden, deren Radien sich um $2\lambda_{SPP}^{SR}$ unterscheiden. Die topologische Ladung der Struktur ist $m = 1$, da der Radius mit zunehmendem Winkel (im mathematisch positiven Sinne) größer wird.

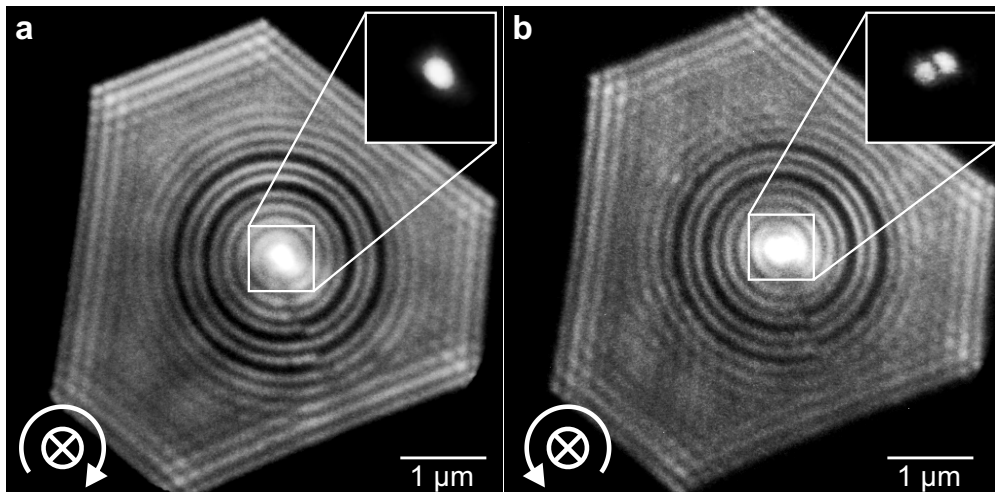


Abbildung 7.9: a, b Gold-Platelet mit archimedischen Spiralen ($m = 1$) unter Beleuchtung mit rechtszirkularem (a) und linkszirkularem (b) Laserlicht. Die Insets zeigen eine kontrastverstärkte Vergrößerung der jeweiligen Mittelpunkte.

Die Messbilder unterscheiden sich vor allem im Zentrum der Spiralen für die beiden unterschiedlichen Helizitäten des Lasers. Im Falle rechtszirkularer Laserpulse ($s = -1$) ist die topologische Gesamtladung $q = m + s = 1 + (-1) = 0$, was zu einer Intensitätsverteilung proportional zu J_0 führt. Wie oben erwähnt hat die Besselfunktion J_0 ein Maximum im Nullpunkt, hier also ein Maximum in der Photoemission im Zentrum der Spirale (Abb. 7.9 (a)). Im Falle linkszirkularer Laserpulse ($s = 1$) ergibt sich $q = m + s = 1 + 1 = 2$. Damit ist die Intensitätsverteilung

proportional zu $J_2 e^{i2\theta}$, zeigt also ein Minimum im Zentrum des Kreises (siehe Erklärung oben) und eine symmetrische, hantelartige Verteilung um die Versetzungslinie. Abbildung 7.10 verdeutlicht die Phasenlage der an verschiedenen Orten der Spirale angeregten SPPs für rechts- (engl. right-hand circular, Abk. RHC) (a) und linkszirkular (engl. left-hand circular, Abk. LHC) (b) polarisiertes Licht.

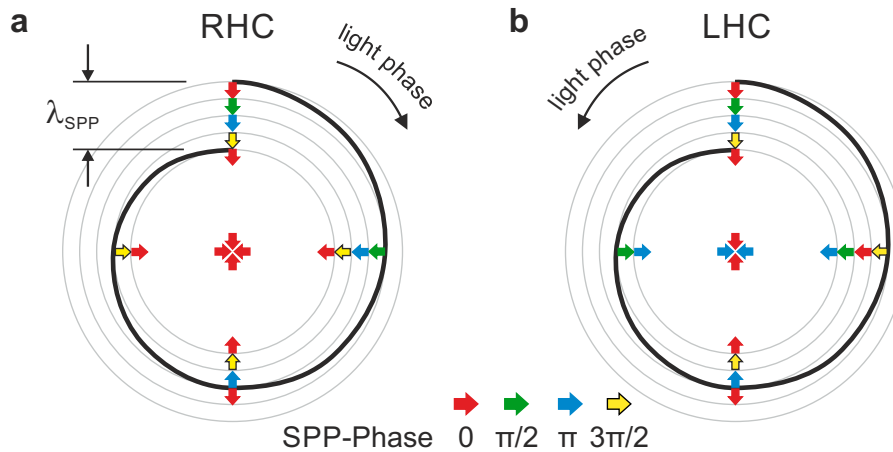


Abbildung 7.10: a, b Schematische Darstellung der Phasenlage der SPPs an einer Spirale angeregten SPPs für Anregung mit rechtszirkular (a) und linkszirkular (b) polarisiertes Licht. Abbildung angelehnt an Fig. 1 aus [93].

Im Falle von rechtszirkular polarisiertem Licht (a) nimmt die Strecke, die die SPPs zum Zentrum zurücklegen müssen im gleichen Umlaufsinn ab, in welchem die SPPs auch zeitverzögert (bzw. phasenverschoben) angeregt werden. Beispielsweise starten SPPs an der linken Seite der Spirale um $\pi/2$ phasenverschoben (grüner Pfeil) gegenüber den SPPs, die an der Oberseite starten. Gleichzeitig ist auf Grund der Spiralstruktur die Strecke, die sie zum Zentrum der Spirale zurücklegen müssen um $\lambda_{SPP}^{SR}/4$ kürzer. Für die anderen Orte der Anregung gilt diese Überlegung analog. An einem gedachten, innersten Kreis (grau) sind alle SPPs phasengleich. Daraus folgt, dass alle SPPs, die an der Spirale angeregt werden, konstruktiv im Zentrum der Spirale interferieren. Bei linkszirkular polarisiertem Licht (b) wird die Phasenverschiebung durch das Licht nicht für alle Orte der Spirale kompensiert. Während es für den Fall der Anregung am oberen und unteren Rand der Spirale keinen Unterschied macht, da sie immer um π (blauer Pfeil) phasenverschoben und die Strecke dazu passend um $\lambda_{SPP}^{SR}/2$ unterschiedlich ist, werden diese SPP-Felder wieder konstruktiv im Zentrum interferieren. An anderen Orten jedoch, z. B. an der rechten Seite der Spirale starten die SPPs jetzt mit einer Phasenverschiebung von $3\pi/2$, legen aber Strecken zurück, die um $\lambda_{SPP}^{SR}/4$ kürzer ist, als die SPPs die oben an der Spirale starten. Damit erreichen sie den gedachten, innersten Kreis mit einer Phasenlage von insgesamt π (blauer Pfeil). Analog gilt diese Überlegung für die linke Seite der Spirale. Damit kommt es im Zentrum

zur Interferenz von gegenphasigen Feldern und damit zu einer Auslöschung. Für die Orte um das Zentrum herum ist die Phasenlage kompliziert, da zu diesen Orten von den SPPs unterschiedliche Strecken von allen möglichen Startpunkten der Spirale zurück gelegt werden müssen. Wenn man mit Viertelphasen und Wegstreckendifferenzen der Größe $\lambda_{SPP}^{SR}/8$ argumentiert, kommt man zu der Erkenntnis, dass es in einem hantelförmigen Bereich rechts und links vom Zentrum zur konstruktiven Interferenz kommt. Entlang der Versetzungslinie kommt es jedoch immer zu destruktiver Interferenz. Vergleichbare Beobachtungen finden sich in [58, 93, 103, 149]. Man sieht, dass sich durch eine geschickte Kombinationen von Anregungsgeometrie und Lichtpolarisation verschiedenste Feldverteilungen erzeugen lassen. Dies ist ein Hinweis auf die Spin-Bahn-Kopplung bei SPPs, die auch schon an Nanostrukturen beobachtet wurde [59] und auf den optischen/plasmonischen Coriolis-Effekt [21].

7.5.4 Segmentierte Spiralen

Eine Möglichkeit die topologische Ladung von Strukturen zu erhöhen ist es, den Radius der archimedischen Spirale direkt um mehrere ganzzahlige Vielfache der SPP-Wellenlänge pro Umlauf ansteigen zu lassen. Bei stark gedämpften SPPs, wie den SR-SPPs, würde dies auf Grund der großen Wegstreckendifferenzen zu stark unterschiedlichen Feldstärken im Mittelpunkt führen. Um dieses zu verhindern, wird stattdessen die Spirale in kleinere Spiralteile segmentiert [93]. Abbildung 7.11 (a) zeigt die SEM-Aufnahme (Verkippung 52°) einer solchen segmentierten Spirale als Anregungsgeometrie für zirkulare SPPs. Die topologische Ladung jedes einzelnen Segments ist $m = 1$, zusammen genommen ergibt sich die topologische Ladung der Struktur zu $m = 4$. Auch hier sind zwei konzentrische Strukturen, deren Radien sich um $2\lambda_{SPP}^{SR}$ unterscheiden, gefertigt um die Kopplung des Lichts in SPPs zu verbessern.

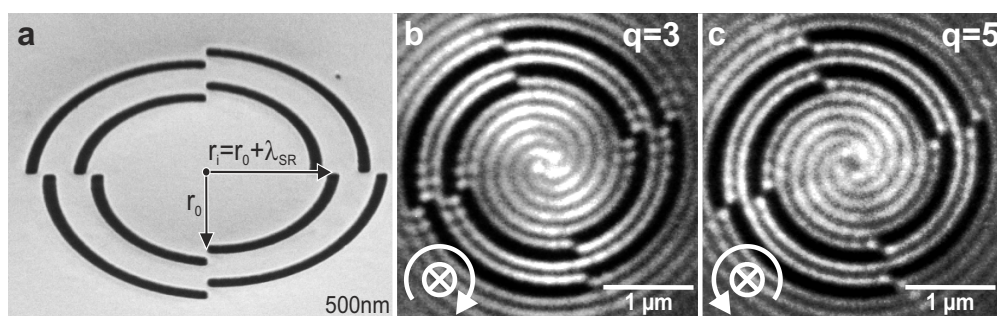


Abbildung 7.11: **a** SEM-Aufnahme (Tilt 52°) einer segmentierten Spirale. **b, c** Struktur aus (a) unter Beleuchtung mit rechtszirkular (b) und linkszirkular polarisiertem Licht (c).

Im Falle von rechtszirkular polarisierten Laserpulsen ist die topologische Gesamtladung $q = m + s = 4 - 1 = 3$, siehe Abb. 7.11 (b). Bei linkszirkular polarisierten Laserpulsen ergibt sich $q =$

$m + s = 4 + 1 = 5$, siehe Abb. 7.11 (c). Die Besselfunktionen J_3 und J_5 haben beide ein Minimum bei $R = 0$, allerdings liegt das erste Maximum bei J_5 weiter außen als bei J_3 , was sich auch im Vergleich der 2PPE-PEEM-Bilder (b) und (c) zeigt. Außerdem erkennt man wieder eine azimutale Modulation der Intensität. In einer zeitaufgelösten Messungen kann man beobachten, wie diese Modulation abhängig von der Delayzeit rotiert. Man kann daraus schließen, dass die Spiralen rotierende SPP-Felder auf der Oberfläche erzeugen, die von großem Nutzen für die Manipulation von Nanopartikeln sind [73, 150].

Zusammenfassung

- Verkleinert man metallische Schichten soweit, dass die evaneszenten Felder der in ihnen angeregten SPPs der Ober- und Unterseite überlappen, gibt es eine Aufspaltung der Dispersionsrelation in zwei Moden, die der langreichweitigen (LR)-Mode und die der kurzreichweitigen (SR-)Mode. SR-SPPs haben eine deutlich kürzere Wellen- und Propagationslänge als LR-SPPs und auch als die entkoppelte SPP-Mode in dicken Schichten.
- Misst man die Wellenlänge von SR-SPPs als Funktion der Metallschichtdicke, stellt man fest, dass diese mit zunehmender Dicke ansteigt. Ihr Wert sättigt, sobald die Dicke der Metallschicht, die Eindringtiefe der evaneszenten Felder übersteigt. Theoretische Rechnungen bestätigen dieses Verhalten auf Grund zunehmender Entkopplung.
- Zeitaufgelöste Messungen an SR-SPPs zeigen, dass auch Phasen- und Gruppengeschwindigkeit deutlich geringer sind als die der ungekoppelten SPP-Mode. Sie betragen nur etwa ein Fünftel der entkoppelten SPP-Geschwindigkeiten.
- SR-SPPs lassen sich analog zu SPPs durch kreisförmige Strukturen fokussieren. Dabei spielt bei SR-SPPs die Plasmoemission eine untergeordnete Rolle. Mit fokussierten SR-SPPs lassen sich sub-100 nm Elektronen-Emissionsbereiche verwirklichen.
- SPPs, die an runden Strukturen mit zirkular polarisierten Laserpulsen angeregt werden, zeigen eine Art plasmonischer Spin-Bahn-Kopplung, die zu rotierenden Feldern auf der Oberfläche führt.

Kapitel 8

Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu Oberflächenplasmonpolaritonen (SPPs) mit zeitaufgelöster Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) mit ultra-kurzen, senkrecht einfallenden Laserpulsen durchgeführt. SPPs wurden von diesen Pulsen in Form von Wellenpaketen an Gittern angeregt, deren Periodizität der SPP-Wellenlänge entspricht. Diese Gitter wurden mittels Abtragung durch fokussierte Ionenstrahlen (FIB) in Silber- und Goldoberflächen strukturiert. Es wurde beobachtet, dass die SPP-Pakete senkrecht zum Gitter an der Oberfläche entlang propagieren und, zum Teil durch Interferenz mit dem elektrischen Feld der Laserpulse, zum Teil autark, einen nicht-linearen Photoemissionsprozess verursachen. Die emittierten Photoelektronen wurden dann vom elektromagnetischen Linsensystem des Mikroskops auf einem Leuchtschirm abgebildet. Um einen Zwei-Photonen-Photoemissionsprozess zu ermöglichen musste vorher die Austrittsarbeit des Materials durch die Deposition von Caesium abgesenkt werden. Nachfolgend werden noch einmal die gefundenen Beobachtungen zusammengefasst und in den Kontext der Forschung gestellt.

Die Anregungsstärke der SPPs am Gitter hängt von der (linearen) Polarisation des Lasers ab, also der Richtung der elektrischen Feldoszillation. Ist das elektrische Feld parallel zum Gitter, werden SPPs nicht angeregt; ist es senkrecht dazu, werden sie maximal angeregt. Dazwischen nimmt die Stärke der Anregung mit $\cos^2(\phi)$ ab, wobei $\phi = 0$ bedeutet, dass die Polarisation senkrecht zum Gitter ist. In der Elektronenausbeute der nicht-linearen Photoemission direkt am Gitter äußert sich dieses Verhalten dann als $\cos^4(\phi)$ -Abhängigkeit vom Polarisationswinkel ϕ . Das gleiche Verhalten gilt auch bei der Abfrage des SPPs durch den zweiten, verzögert ankommenden Laserpuls. In weiter Entfernung zum Gitter zeigt die Photoemission der Phasenfronten des SPPs den größten Kontrast, wenn die Polarisation des abfragenden Laserpulses parallel zur Propagationsrichtung des SPPs ist. Man findet auch hier wieder ein $\cos^4(\phi)$ -Verhalten. Daraus lässt sich schließen, dass die longitudinale Komponente des elektrischen Feldes des SPPs, die Komponente ist, die in konstruktiver und destruktiver Interferenz mit dem elektrischen Feld des Lasers für den Photoemissionskontrast, der die Phasenfronten visualisiert, verantwortlich ist. Weiter wurde gezeigt, dass SPPs stärker angeregt werden, wenn die Anzahl der Gräben des Gitters (Strichzahl) erhöht wird. Dieser Anstieg sättigt jedoch sobald das Gitter breiter als die

Breite der SPP-Pakete wird. Es kommt nicht mehr zur konstruktiven Interferenz der an den einzelnen Strichen angeregten SPPs, sodass weitere Gitterstriche der SPP-Pakete nur noch verbreitern. Durch den Abfragepuls erscheinen die SPP-Pakete dann in der Photoemission noch breiter, als sie auf der Oberfläche sind. Die Anzahl der tatsächlichen SPP-Oszillationen ist die Summe aus Laseroszillationen (des anregenden Lasers) und Gitterstrichanzahl minus Eins. Bei gleichen Pulsen für Anregung und Abfrage ist die zu erwartende Anzahl der Streifen im PEEM-Bild die Summe aus der doppelten Anzahl der Laseroszillationen und der Gitteranzahl minus Zwei. Man spricht auf Grund dieser messtechnisch bedingten Verbreiterung bei der Abbildung der SPP-Pakete daher von einer konzeptionellen Visualisierung.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, dass mit Hilfe der zeitlich verzögerten Laserpulse SPPs zu verschiedenen Zeitpunkten der Propagation und damit an verschiedenen Orten auf der Oberfläche abgebildet werden können. Aus der zurückgelegten Distanz der SPP-Pakete konnte damit die Gruppengeschwindigkeit, aus der Verschiebung der Phasenfronten die Phasengeschwindigkeit bestimmt werden. Für SPPs in monokristallinen Gold-Platelets an der Vakuum-Grenzfläche wurden $v_g = 0,981c_0$ und $v_{ph} = 0,936c_0$ bestimmt. Für SPPs in polykristallinen Silberfilmen wurde lediglich die Gruppengeschwindigkeit mit $v_g = 0,919c_0$ bestimmt. Im Fall von Gold sind die Abweichungen von den Literaturwerten sehr gering ($\Delta v_g = 1,8\%$, $\Delta v_{ph} = 0,3\%$). Bei Silber weicht die Gruppengeschwindigkeit stärker ab ($\Delta v_g = 3\%$). Das liegt zum großen Teil an der Datenqualität der Messung, die eine Auswertung erschwert hat. Es wäre daher eine Aufgabe für zukünftige Untersuchungen, Präparationsmethoden für glattere Silberfilme zu finden. Zum Beispiel kann Aluminium bei der Deposition angeboten werden, was zu einer drastischen Reduzierung der Rauigkeit des Ag-Films führt, wie Gu *et al.* gezeigt haben [62]. Des Weiteren sollten für zukünftige Messungen kürzere Laserpulse verwendet werden, da diese wie oben erwähnt die SPPs bei der Photoemission nicht so stark verbreitert darstellen würden. Auch ist eine regelmässige Gesichtsfeldeichung anhand von Kalibrationsproben notwendig um Abstände und Strecken korrekt messen zu können. So lassen sich Fehler beispielsweise durch Bildfeldwölbung oder Astigmatismus verringern. Messungen in kleineren Delayzeitschritten und mit längeren Belichtungszeiten sind nur dann zur Verbesserung der Datenlage zu empfehlen, wenn sichergestellt ist, dass Probe und Laser keinem Drift unterliegen, die Laserleistung stabil ist und eine Desorption des Caesiums verhindert wird. Da all diese Effekte bei langen Messungen zu sehr starken Intensitätsschwankungen führen, wäre sonst eine genaue Auswertung ohne eine aufwendige Bildbearbeitung nahezu unmöglich.

Weiter wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass SPPs miteinander interferieren können. Bei der Überlagerung zweier gegenläufiger SPPs konnte erstmalig die Bildung einer transienten, stehenden Welle beobachtet werden. Im Bereich des Überlapps der SPPs standen dabei die Phasenfronten für die Zeit des Überlapps (also die zeitliche Breite der SPPs) still. Die SPPs durchquerten einander und propagierten nach dieser Zeit ungestört weiter. Im PEEM mit senkrechtem Lichteinfall konnte auch erstmals die Interferenz von SPPs beobachtet werden, die in orthogonaler

Richtung zueinander propagieren. Dabei entstanden für den Bereich des Überlapps der SPPs neue “Wellenfronten”, die sich in Richtung der Winkelhalbierenden der beiden SPP-Richtungen ausbreiten. Sie breiten sich dabei mit einer Geschwindigkeit aus, die größer ist als die Lichtgeschwindigkeit, nämlich $v_{p,Int} = \sqrt{2}v_{p,SPP}$. Da dies der speziellen Relativitätstheorie zu widersprechen scheint, muss dazu gesagt werden, dass dabei keine Information mit einer größeren Geschwindigkeit als der Lichtgeschwindigkeit übertragen wird. Dieses Experiment sollte vor allem verdeutlichen, dass auf Grund der Zylindersymmetrie bei senkrechtem Lichteinfall die Abbildungsbedingung unabhängig von der Richtung der propagierenden SPPs ist. Unter streifendem Lichteinfall der Laserpulse wäre dieses Experiment nicht möglich. Als nächstes wurde gezeigt, dass mit Hilfe von Gitterkopplern SPPs nicht nur angeregt, sondern auch auf der Oberfläche reflektiert werden können, in dem man ein um 45° zum Anregungsgitter gedrehtes Gitter in Propagationsrichtung des SPPs platziert. Die Wellenlänge des Gitters wurde so angepasst, dass es senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der SPPs zur Bildung neuer Wellenfronten durch Überlagerung der Elementarwellen kommt. Diese Elementarwellen werden durch SPPs angeregt, die dieses Gitter passieren. Weil dabei ein Teil der Energie des passierenden SPPs in diese Elementarwellen übertragen wird, kann von Teilreflektion oder auch Strahlteilung gesprochen werden. Das Verhältnis von Transmission zu Reflektion war bei dieser Messung $3/4$. In zukünftigen Untersuchungen könnte versucht werden durch Variation der Gitterparameter, wie zum Beispiel der Grabtiefe, andere Transmissions-Reflektions-Verhältnisse zu erzielen. Alternativ könnte man, ähnlich wie Gonzalez *et al.* [57], ein Gitter auf die Oberfläche aufbringen, statt es in die Fläche zu schneiden. Um genauere Aussagen über das Verhältnis von eingehender SPP-Feldstärke zu reflektierter und transmittierter Feldstärke zu machen, könnte man sich auch ein sehr breites Anregungsgitter vorstellen, dem ein Reflektionsgitter auf halber Breite gegenüber gestellt wird. So könnte beobachtet werden, wie ein Teil der SPPs am Reflektionsgitter vorbei propagiert, während der andere Teil reflektiert wird. Zusammen mit dem transmittierten Teil kann man dadurch Rückschlüsse auf die Auskopplung am Reflektionsgitter ziehen. Da die in dieser Arbeit gezeigten PEEM-Bilder der Reflektionsmessung ein kleines Signal-Rausch-Verhältnis haben, sollte auch hier ein Wiederholungs-Experiment mit einem glatteren Film als plasmonischem Material, kürzeren Laserpulsen und längeren Belichtungszeiten durchgeführt werden. Dann könnte eventuell sogar die Bildung der Elementarwellen am Reflektionsgitter aufgelöst werden. Auch Experimente bei denen SPPs nach “Strahlteilung” wieder zur Überlagerung gebracht werden sind denkbar.

Diese ersten beiden Teile der Arbeit bilden das Fundament für viele Fragestellungen zukünftiger Messungen. Sie sind als Anleitung zu verstehen, wie man SPPs anregt, beobachtet und ihre Eigenschaften vermisst. Vor allem, weil im Zusammenhang dieser beiden Kapitel deutlich wird, wie die zeitaufgelöste PEEM-Abbildung von SPPs funktioniert, ebnet sie den Weg für Beobachtungen der Funktion komplexer nano-optischer Elemente.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasste sich mit dem Effekt der “Plasmoemission”, also der Emission von Elektronen durch das elektrische Feld des SPPs ohne zusätzliche Feldbeiträge des eingestrahnten Laserlichts. Dieser Effekt wurde zwar vorher schon beobachtet, aber nie systematisch untersucht. Auch wurde untersucht, wie dieser Effekt durch die Fokussierung von SPPs verstärkt werden kann. In ersten Experimenten wurde die Plasmoemission auch ohne Fokussierung bei sehr effektiver Gitterkopplung, sprich starker Anregung, beobachtet. Auch wurde bei gegenüberliegenden Gittern festgestellt, dass die Bäuche und Knoten der stehenden Welle, die durch die entgegengesetzt propagierenden SPPs entstehen, nicht mit den Minima und Maxima der Plasmoemission überein fallen. Vielmehr sind sie um eine Viertelwellenlänge zu diesen versetzt. Da dies konform mit der Phasenverschiebung zwischen der longitudinalen und der transversalen Feldkomponente der SPPs ist, konnte daraus bestimmt werden, dass bei der Plasmoemission auch das transversale, elektrische Feld des SPPs eine Rolle spielt. Theoretische Rechnungen haben gezeigt, dass in Wirklichkeit das longitudinale, das transversale elektrische Feld, sowie ein Interferenzterm zwischen den beiden zum Photoemissionsstrom beiträgt. Das klassische Emissionsmodell [95] war deshalb nicht ausreichend und musste erweitert werden. Das neue Emissionsmodell berücksichtigt alle Beiträge der elektrischen Felder auf der Oberfläche, auch wenn noch nicht klar ist, welche Bedeutung den Parametern α und β und deren heuristisch bestimmten Werte zukommt. Dies sollen zukünftige Messungen ergeben. Auch ob eine klare Trennung zwischen dem Volumenphotoeffekt und dem Oberflächenphotoeffekt [100] in einem Vergleich von SPP-Phasenkontrast und Plasmoemission möglich ist, kann an dieser Stelle noch nicht beantwortet werden.

Durch die Fokussierung von SPPs mittels Gittern, die ähnlich einer Fresnel-Zonenplatte unterteilt sind oder durch kreisförmige Gitter konnte eine so große Feldverstärkung erreicht werden, dass selbst dann Elektronen aus dem plasmonischen Material austreten können, wenn dessen Austrittsarbeit vorher nicht durch Caesiumdeposition abgesenkt wurde. Energieaufgelöste Untersuchungen haben ergeben, dass es sich dabei um Emissionsprozesse höherer Ordnung handelt. An einem Spektrum der Elektronen wurden die Emissionsordnungen Drei, Vier und Fünf nachgewiesen. Daraus lässt sich auf einen gequantelten Energieaustausch des plasmonischen Feldes mit dem Elektronensystem des Metalls schließen. Auch hier sind weitere Untersuchungen wünschenswert. Da die niedrigste Ordnung stets das Spektrum dominiert, könnte versucht werden zu Materialien mit höherer Austrittsarbeit überzugehen, um die dritte Photoemissionsordnung zu unterdrücken. Diese führt nämlich zu einem so großen Photoelektronenstrom, dass Raumladungseffekte auftreten können. Verhindert man dies durch Unterdrückung der emissionsstarken Ordnungen, könnten, mit einer stärkeren Anregung, z. B. durch Vergrößerung des Kreisdurchmessers [104], auch höhere Emissionsordnungen detektiert werden. Auch der Übergang in andersartige Emissionsprozesse, wie Feldemission, Tunnel- oder andere Starkfeld-Effekte sollten untersucht werden. Dazu könnten in das Zentrum einer Kreisstruktur eine feine Spitze [144], ein

kleines Loch (“Pinhole”) oder ein Quantenpunkt eingebracht werden, an dem das Feld zusätzlich lokal erhöht wird. Auch kürzere Laserpulse und damit kürzere SPPs könnten in diese Richtung führen, da sie zusätzlich zur räumlichen eine zeitliche Fokussierung mit sich bringen, die bei nicht-linearen Prozessen eine wesentliche Rolle spielt. Die Verwendung dieser Kreisstrukturen als ultra-schnelle Elektronenquellen mit definierten Elektronenenergien für Elektronenkanonen ist eine mögliche Anwendung, die sich aus den Erkenntnissen dieses Kapitels ergibt. Erste Versuche wurden in enger Zusammenarbeit von Pierre Kirschbaum¹ unternommen, die Elektronenausbeuten waren aber (noch) nicht ausreichend. Außerdem wurde in diesem Kapitel gezeigt, wie durch gezielte Strukturierung der Anregungsgeometrie lokale Felderhöhungen erreicht werden können, was für eine Vielzahl von Anwendungen interessant ist, z.B. die optische Nahfeldmikroskopie oder den Transport von Material auf der Oberfläche mit einer sogenannten plasmonischen Pinzette (“Plasmonic Tweezer” [82, 111]).

Der letzte Teil dieser Arbeit behandelte die Anregung, Propagation und Fokussierung von kurzreichweitigen Plasmonen (SR-SPPs). Es konnte beobachtet werden, dass diese SPP-Hybridmode in sehr dünnen plasmonischen Materialien nur einen Bruchteil der Wellenlänge des “normalen”, entkoppelten SPPs in diesem Material hat. Außerdem wurden die Gruppen- und Phasengeschwindigkeiten von SR-SPPs mit $v_{g,SR} = 0,14c_0$ und $v_{ph,SR} = 0,25c_0$ bestimmt, welche ebenfalls deutlich kleiner ausfallen als bei SPPs in dicken plasmonischen Materialien. Es wurde gezeigt, dass sich SR-SPPs analog zu SPPs fokussieren lassen. Durch die wesentlich kleinere Propagationslänge der SR-SPPs, die nur wenige Mikrometer beträgt, sind dazu Kreisstrukturen eines Durchmessers von ca. $2\mu\text{m}$ notwendig. An diesen Strukturen bildet sich ebenfalls eine stehende Welle im Zentrum, die zur Folge hat, dass der Emissionsbereich der Elektronen zusätzlich zu der ohnehin schon kurzen Wellenlänge der SR-SPPs nochmals verkleinert wird. Schlussendlich konnte durch Anregung mit 800nm-Licht ein Emissionsprofil mit einer Halbwertsbreite von 90nm erreicht werden. Rechnet man aus dieser Breite des Emissionsprofils auf die Ausdehnung des elektrischen Feldes an dieser Stelle zurück, ergibt sich eine Fokussierung von ca. $1/7$, was deutlich unter dem Abbe-Rayleigh-Kriterium für Licht liegt. SR-SPPs werden daher als Kandidaten für die voranschreitende Miniaturisierung von Schaltkreisen und für die Supermikroskopie gehandelt. Zukünftige Messungen könnten andere Materialsysteme als Grundlage haben, oder Kombinationen von verschiedenen dicken Materialien. Auch keilförmige Schichtdickenprofile sind denkbar, um zu untersuchen, wie die Wechselwirkung der elektrischen Felder der Oberseite mit denen der Unterseite des plasmonischen Materials zustande kommt, bzw. wie sie von der Schichtdicke abhängt. Auch Untersuchungen zur Photoemission der SR-SPPs stehen noch aus, ob beispielsweise auch hier höhere Emissionsordnungen erreicht werden können. Eine kurze Einführung in die Welt der plasmonischen Quanteneffekte wurde im letzten Ab-

¹pierre.kirschbaum@uni-due.de

schnitt dieser Arbeit gezeigt. Dieser beschäftigte sich mit der Spin-Bahn-Kopplung von (SR-) SPPs, die an kreisförmigen Strukturen mit zirkular polarisiertem Licht angeregt wurden. Es wurde zunächst eine Möglichkeit gefunden, die Helizität des Laserlichts anhand des Verhaltens der Phase von zirkularen SPPs zu bestimmen. Danach wurde diese Erkenntnis für die weitere Interpretation der Messungen zur Spin-Bahn-Kopplung der SPPs genutzt. Anhand von Gittern, die die Form einer archimedischen Spirale haben und anhand von segmentierten Spiralen konnte die Spin-Bahn Kopplung beobachtet und topologische Ladungen bis zu $q = 5$ erreicht werden. Diese Beobachtungen stellen jedoch nur einen Einstieg in dieses Thema dar, welches in Zukunft weiter untersucht werden muss. Es wird zur Zeit an Messungen mit sehr viel größeren topologischen Ladungen ($q > 10$) gearbeitet. Durch die Verwendung von größeren Kreisen mit vielfacher Segmentierung für die entkoppelte SPP-Mode können große feldfreie Räume in Kreisstrukturen erreicht werden, die von einem Ring sehr hoher Feldstärke umschlossen sind. Die Feldverteilung in diesen Strukturen sind sehr komplex und geben daher viel Spielraum bei der Imagination ihrer Anwendung. Es könnten damit zum Beispiel Nanopartikel in Rotation [150] oder Moleküle zur Dissoziation gebracht werden oder Material auf der Oberfläche transportiert werden [73]. Außerdem ist das Thema Spin-Bahn-Kopplung von SPPs sehr interessant für das Forschungsgebiet der "Magneto-Plasmonics" [6, 154].

Literaturverzeichnis

- [1] ABBE, E.: *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Arch. Mikrosk. Anat., 9(1):413–418, 1873.
- [2] ALLEN, L., M. W. BEIJERSBERGEN, R. J. C. SPREEUW und J. P. WOERDMAN: *Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes*. Phys. Rev. A, 45:8185–8189, 1992.
- [3] AMIDROR, I.: *The Theory of the Moiré Phenomenon*, Volume I: Periodic Layers 38. Springer (London), 2nd Edition, 2009.
- [4] ANDREAS, T., H. GIESSEN und L. NA: *Plasmonic gas and chemical sensing*. Nanophotonics, 3(3):157, 2014.
- [5] ANKER, J. N., W. P. HALL, O. LYANDRES, N. C. SHAH, J. ZHAO und R. P. VAN DUYNEN: *Biosensing with plasmonic nanosensors*. Nat. Mater., 7(6):442–453, 2008.
- [6] ARMELLES, GASPAR, ALFONSO CEBOLLADA, ANTONIO GARCIA-MARTIN und MARIA UJUE GONZALEZ: *Magnetoplasmonics: Combining Magnetic and Plasmonic Functionalities*. Adv. Opt. Mater., 1(1):10–35, 2013.
- [7] ASH, E. A. und G. NICHOLLS: *Super-resolution Aperture Scanning Microscope*. Nature, 237(5357):510–512, 1972.
- [8] ATWATER, H.: *The Promise of Plasmonics*. Sci. Amer., 4:56, 2007.
- [9] BARNES, W. L., A. DEREUX und T. W. EBBESEN: *Surface plasmon subwavelength optics*. Nature, 424:824, 2003.
- [10] BECHTEL, J. H. Dissertation, University of Michigan, 1973 (unpublished).
- [11] 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.
- [12] BEIJERSBERGEN, M.W., R.P.C. COERWINKEL, M. KRISTENSEN und J.P. WOERDMAN: *Helical-wavefront laser beams produced with a spiral phaseplate*. Optics Communications, 112(5â6):321 – 327, 1994.

- [13] BELINFANTE, F.J.: *On the current and the density of the electric charge, the energy, the linear momentum and the angular momentum of arbitrary fields*. *Physica*, 7(5):449 – 474, 1940.
- [14] BERGLUND, C. N. und W. E. SPICER: *Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment*. *Phys. Rev.*, 136(4A):A1044–A1064, 1964.
- [15] BERGLUND, C. N. und W. E. SPICER: *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*. *Phys. Rev.*, 136(4A):A1030–A1044, 1964.
- [16] BERINI, P.: *Long-range surface plasmon polaritons*. *Adv. Opt. Photon.*, 1(3):484–588, 2009.
- [17] BERINI, P. und I. DE LEON: *Surface plasmon-polariton amplifiers and lasers*. *Nat Photon*, 6(1):16–24, 2012.
- [18] BETH, R. A.: *Mechanical Detection and Measurement of the Angular Momentum of Light*. *Phys. Rev.*, 50:115–125, 1936.
- [19] BIRR, T.T., U. ZYWIETZ, P. CHHANTYAL, B. N. CHICHKOV und C. REINHARDT: *Ultrafast surface plasmon-polariton logic gates and half-adder*. *Opt. Express*, 23(25):31755–31765, 2015.
- [20] BLIOKH, K. Y., A. Y. BEKSHAEV und F. NORI: *Extraordinary momentum and spin in evanescent waves*. *Nat Commun*, 5:–, 2014.
- [21] BLIOKH, K. Y., Y. GORODETSKI, V. KLEINER und E. HASMAN: *Coriolis Effect in Optics: Unified Geometric Phase and Spin-Hall Effect*. *Phys. Rev. Lett.*, 101:030404, 2008.
- [22] BLIOKH, K. Y., D. SMIRNOVA und F. NORI: *Quantum spin Hall effect of light*. *Science*, 348(6242):1448–1451, 2015.
- [23] BONZEL, H.P. und CH. KLEINT: *On the history of photoemission*. *Prog. Surf. Sci.*, 49(2):107 – 153, 1995.
- [24] BOSMAN, M., V. J. KEAST, M. WATANABE, A. I. MAAROOF und M. B. CORTIE: *Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam*. *Nanotechnology*, 18(16):165505, 2007.
- [25] BRAUN, J. und M. DONATH: *Theory of photoemission from surfaces*. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(26):S2539–S2556, 2004.
- [26] BUCKANIE, N.: *Anregung und Propagation von Oberflächenplasmonen in Ultrakurzzeit-Photoemissionsmikroskopie*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2010.

- [27] BUCKANIE, N. M., P. KIRSCHBAUM, S. SINDERMAN und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Interaction of Light and Surface Plasmon Polaritons in Ag Islands Studied by Nonlinear Photoemission Microscopy*. *Ultramicroscopy*, 130:49–53, 2013.
- [28] BURKE, J. J., G. I. STEGEMAN und T. TAMIR: *Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films*. *Phys. Rev. B*, 33:5186–5201, 1986.
- [29] CAO, Q. und J. JAHNS: *Comprehensive focusing analysis of various Fresnel zone plates*. *J. Opt. Soc. Am. A*, 21(4):561–571, 2004.
- [30] CHANG, D. E., A. S. SORENSEN, E. A. DEMLER und M. D. LUKIN: *A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons*. *Nat. Phys.*, 3(11):807–812, 2007.
- [31] CHANG, S.-H., S. K. GRAY und G. C. SCHATZ: *Surface plasmon generation and light transmission by isolated nanoholes and arrays of nanoholes in thin metal films*. *Opt. Express*, 13(8):3150–3165, 2005.
- [32] CHASE, S.I.: *The Superluminal Scissors*, Updated 1993. <http://math.ucr.edu/home/baez/physics/Relativity/SR/scissors.html> (2015).
- [33] CHELARU, L. I., M. HORN VON HOEGEN, D. THIEN und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Fringe fields in nonlinear photoemission microscopy*. *Phys. Rev. B*, 73(11):115416, 2006.
- [34] CHIANG, F.-P.: *Moiré methods of strain analysis*. *Exp. Mech.*, 19(8):290–308, 1979.
- [35] DELONG, K. W., R. TREBINO, J. HUNTER und W. E. WHITE: *Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation*. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11(11):2206–2215, 1994.
- [36] DESPLAT, J.-L. und C.A. PAPAGEORGOPOULOS: *Interaction of cesium and oxygen on W(110): I. Cesium adsorption on oxygenated and oxidized W(110)*. *Surf. Sci.*, 92(1):97 – 118, 1980.
- [37] DOETSCH, U. und A.D. WIECK: *Nanodevices produced with focussed ion beams*. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 139(1-4):12 – 19, 1998.
- [38] DREZET, A. und C. GENET: *Imaging Surface Plasmons: From Leaky Waves to Far-Field Radiation*. *Phys. Rev. Lett.*, 110:213901, 2013.
- [39] DREZET, A., A. HOHENAU, D. KOLLER, A. STEPANOV, H. DITLBACHER, B. STEINBERGER, F. R. AUSSENEGG, A. LEITNER und J. R. KRENN: *Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons*. *arXiv.org, e-Print Arch., Phys.*, 2010.

- [40] DU, L., D. Y. LEI, G. YUAN, H. FANG, X. ZHANG, Q. WANG, D. TANG, C. MIN, S. A. MAIER und X. YUAN: *Mapping plasmonic near-field profiles and interferences by surface-enhanced Raman scattering*. Sci. Rep., 3:3064–, 2013.
- [41] DUBRIDGE, L. A.: *Theory of the energy distribution of photoelectrons*. Phys. Rev., 43(9):727, 1933.
- [42] DWEYDARI, A. W. und C. H. B. MEE: *Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver*. Phys. Status Solidi A, 27(1):223–230, 1975.
- [43] ECONOMOU, E. N.: *Surface Plasmons in Thin Films*. Phys. Rev., 182:539–554, 1969.
- [44] EGERTON, R.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. SpringerLink : Bücher. Springer US, 2011.
- [45] ELMITEC GMBH: *Manual for a LEEM III with Direct Imaging Energy Analyser*, V1.3 Edition, 2011.
- [46] FANG, Z., Q. PENG, W. SONG, F. HAO, J. WANG, P. NORDLANDER und X. ZHU: *Plasmonic Focusing in Symmetry Broken Nanocorrals*. Nano Lett., 11(2):893–897, 2011. PMID: 21186820.
- [47] FENG, L., K. A. TETZ, B. SLUTSKY, V. LOMAKIN und Y. FAINMAN: *Fourier plasmonics: Diffractive focusing of in-plane surface plasmon polariton waves*. Appl. Phys. Lett., 91(081101):1–3, 2007.
- [48] FOWLER, R. H.: *The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures*. Phys. Rev., 38:45–56, 1931.
- [49] FOWLER, R. H. und L. NORDHEIM: *Electron Emission in Intense Electric Fields*. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 119(781):173–181, 1928.
- [50] FRANK, B., A. RUFF, W. SIGLE, L. FU, P. KAHL, S. LUDWIGS, P. VAN AKEN, W. OSTEN, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF, P. V. BRAUN, P. MULVANEY, T. WEISS und H. GIESSEN: *Electrochemical Route to Large-Area Mono-Crystalline Gold Platelets for High-Quality Plasmonic Applications*. Advanced Photonics, 2014.
- [51] FUKUI, M., V. C. Y. SO und R. NORMANDIN: *Lifetimes of surface plasmons in thin silver films*. Phys. Status Solidi B, 91(1):K61–K64, 1979.
- [52] FUTAMATA, M.: *Surface-Plasmon-Polariton-Enhanced Raman Scattering from Self-Assembled Monolayers of p-Nitrothiophenol and p-Aminothiophenol on Silver*. J. Phys. Chem., 99(31):11901–11908, 1995.

- [53] GEORGES, A.T.: *Theory of the multiphoton photoelectric effect: A stepwise excitation process*. Phys. Rev. B, 51(19):13735, 1995.
- [54] GIRARDEAU-MONTAUT, J.P. und C. GIRARDEAU-MONTAUT: *Theory of ultrashort nonlinear multiphoton photoelectric emission from metals*. Phys. Rev. B, 51(19):13560, 1995.
- [55] GJONAJ, B., A. DAVID, Y. BLAU, G. SPEKTOR, M. ORENSTEIN, S. DOLEV und G. BARTAL: *Sub-100 nm Focusing of Short Wavelength Plasmons in Homogeneous 2D Space*. Nano Lett., 14(10):5598–5602, 2014. PMID: 25180927.
- [56] GONG, Y., A. G. JOLY, D. HU, P. Z. EL-KHOURY und W. P. HESS: *Ultrafast Imaging of Surface Plasmons Propagating on a Gold Surface*. Nano Lett., 15(5):3472–3478, 2015.
- [57] GONZALEZ, M. U., J.-C. WEEBER, A.-L. BAUDRION, A. DEREUX, A. L. STEPANOV, J. R. KRENN, E. DEVAUX und T. W. EBBESEN: *Design, near-field characterization, and modeling of 45° surface-plasmon Bragg mirrors*. Phys. Rev. B, 73:155416, 2006.
- [58] GORODETSKI, Y., A. NIV, V. KLEINER und E. HASMAN: *Observation of the Spin-Based Plasmonic Effect in Nanoscale Structures*. Phys. Rev. Lett., 101:043903, 2008.
- [59] GORODETSKI, Y., N. SHITRIT, I. BRETNER, V. KLEINER und E. HASMAN: *Observation of Optical Spin Symmetry Breaking in Nanoapertures*. Nano Lett., 9(8):3016–3019, 2009. PMID: 19555065.
- [60] GOTSZALK, T. P., P. JANUS, A. MARENDZIAK und R. F. SZELOCH: *Uncertainty of atomic force microscopy measurements*. Opt. Appl., 37(4), 2007.
- [61] GÖRLICH, P.: *Photoeffekte. 1. Historische Entwicklung, Photoemission der Metalle*. Akad. Verl.-Ges. Geest & Portig, Leipzig, 1962.
- [62] GU, D., C. ZHANG, Y.-K. WU und L. J. GUO: *Ultrasmooth and Thermally Stable Silver-Based Thin Films with Subnanometer Roughness by Aluminum Doping*. ACS Nano, 8(10):10343–10351, 2014. PMID: 25211394.
- [63] GUO, L., J. A. JACKMAN, H.-H. YANG, P. CHEN, N.-J. CHO und D.-H. KIM: *Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors*. Nano Today, 10(2):213 – 239, 2015.
- [64] GUO, Z., Y. ZHANG, Y. DUANMU, L. XU, S. XIE und N. GU: *Facile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in ethylene glycol solution*. Colloids Surf., A, 278(13):33 – 38, 2006.

- [65] GYFTOPOULOS, E. P. und J. D. LEVINE: *Work Function Variation of Metals Coated by Metallic Films*. J. Appl. Phys., 33(1):67–73, 1962.
- [66] HASTINGS, J. T., J. GUO, P. D. KEATHLEY, P. B. KUMARESH, Y. WEI, S. LAW und L. G. BACHAS: *Optimal self-referenced sensing using long- and short- range surface plasmons*. Opt. Express, 15(26):17661–17672, 2007.
- [67] HATTORI, TATSUMI, ATSUSHI KUBO, KATSUYA OGURI, HIDETOSHI NAKANO und HIDEKI T. MIYAZAKI: *Femtosecond Laser-Excited Two-Photon Fluorescence Microscopy of Surface Plasmon Polariton*. Jpn. J. Appl. Phys., 51(4S):04DG03, 2012.
- [68] HECHT, E.: *Optik. Optics <dt.>, 4. (üb. Aufl.)*. Oldenburg Wissenschaftsverlag (München), 2005. (Kap. 10.3.5).
- [69] HELLBORG, R., H.J. WHITLOW und Y. ZHANG: *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Particle Acceleration and Detection. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [70] HÜFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications ; with 28 Tables*. Advanced texts in physics. Berlin [u.a.] : Springer, 3. Rev. and Enl. ed Edition, 2003.
- [71] HÜFNER, S., G.K. WERTHEIM, N.V. SMITH und M.M. TRAUM: *XPS density of states of copper, silver, and nickel*. Solid State Commun., 11(2):323 – 326, 1972.
- [72] HOHENAU, A., J. R. KRENN, A. DREZET, O. MOLLET, S. HUANT, C. GENET, B. STEIN und T. W. EBBESEN: *Surface plasmon leakage radiation microscopy at the diffraction limit*. Opt. Express, 19(25):25749–25762, 2011.
- [73] HUANG, JER-SHING und YA-TANG YANG: *Origin and Future of Plasmonic Optical Tweezers*. Nanomaterials, 5(2):1048, 2015.
- [74] HUANG, YINGZHOU, YURUI FANG, ZHENGLONG ZHANG, LING ZHU und MENGTAO SUN: *Nanowire-supported plasmonic waveguide for remote excitation of surface-enhanced Raman scattering*. Light: Sci. Appl., 3, 2014.
- [75] HUMBLET, J.: *Sur le moment d'impulsion d'une onde electromagnetique*. Physica, 10(7):585 – 603, 1943.
- [76] HWANG, E., I. I. SMOLYANINOV und C. C. DAVIS: *Surface Plasmon Polariton Enhanced Fluorescence from Quantum Dots on Nanostructured Metal Surfaces*. Nano Lett., 10(3):813–820, 2010. PMID: 20112921.
- [77] IBACH, H. und D.L. MILLS: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Elsevier Science, 2013.

- [78] INAGAKI, T., M. MOTOSUGA, E. T. ARAKAWA und J. P. GOUDONNET: *Coupled surface plasmons in periodically corrugated thin silver films*. Phys. Rev. B, 32:6238–6245, 1985.
- [79] JACKSON, J. D.: *Klassische Elektrodynamik. Classical electrodynamics (dt.)*. Berlin [u.a.] : de Gruyter, 4., überarb. Aufl. Edition, 2006.
- [80] JANOSCHKA, D.: *Einfluss von Caesium auf die Abbildung von Oberflächenplasmonen mittels Photoemissionselektronenmikroskopie*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- [81] JOHNSON, P. B. und R. W. CHRISTY: *Optical Constants of the Noble Metals*. Phys. Rev. B, 6(12):4370–4379, 1972.
- [82] JUAN, M. L., M. RIGHINI und R. QUIDANT: *Plasmon nano-optical tweezers*. Nat. Photonics, 5(6):349–356, 2011.
- [83] J.ZHANG, Z. GUO, C. GE, W. WANG, R. LI, Y. SUN, F. SHEN, S. QU und J. GAO: *Plasmonic focusing lens based on single-turn nano-pinholes array*. Opt. Express, 23(14):17883–17891, 2015.
- [84] KAHL, P.: *Aus einem SPEPEEM wird ein SPELEEM: Konsequenzen für Kontrastmechanismen und zeitaufgelöste Photoemissionselektronenmikroskopie von Oberflächenplasmonen*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- [85] KAHL, P., D. PODBIEL, C. SCHNEIDER, A. MAKRIS, S. SINDERMANN, C. WITT, D. KILBANE, M. HORN-VON HOEGEN, M. AESCHLIMANN und F. MEYER ZU HERINGDORF: *Direct Observation of Surface Plasmon Polariton Propagation and Interference by Time-Resolved Imaging in Normal-Incidence Two Photon Photoemission Microscopy*. Plasmonics, 2017.
- [86] KAHL, P., S. WALL, C. WITT, C. SCHNEIDER, D. BAYER, A. FISCHER, P. MELCHIOR, M. HORN-VON HOEGEN, M. AESCHLIMANN und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Normal-Incidence Photoemission Electron Microscopy (NI-PEEM) for Imaging Surface Plasmon Polaritons*. Plasmonics, 9(6):1401–1407, 2014.
- [87] KAISER, T., M. FALKNER, J. QI, A. KLEIN, M. STEINERT, C. MENZEL, C. ROCKSTUHL und T. PERTSCH: *Characterization of a circular optical nanoantenna by nonlinear photoemission electron microscopy*. arXiv.org, e-Print Arch., Phys., 2015.
- [88] KAPTEYN, J. C.: *Über die Bewegung der Nebel in der Umgebung von Nova Persei*. Astron. Nachr., 157(12):201, 1901.

- [89] KARIMI, E. https://en.wikipedia.org/wiki/Angular_momentum_of_light (2016).
- [90] KAVOKIN, A. und G. MALPUECH: *Cavity Polaritons*. Thin Films and Nanostructures. Elsevier Science, 2003.
- [91] KAWATA, S.: *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*. Physics and astronomy online library. Springer, 2001.
- [92] KELDYSH, L. V.: *The effect of a strong electric field on the optical properties of insulating crystals*. J. Exp. Theor. Phys., 7(5):788–790, 1958.
- [93] KIM, H., J. PARK, S.-W. CHO, S.-Y. LEE, M. KANG und B. LEE: *Synthesis and Dynamic Switching of Surface Plasmon Vortices with Plasmonic Vortex Lens*. Nano Lett., 10(2):529–536, 2010. PMID: 20092328.
- [94] KOH, A. L., K. BAO, I. KHAN, W. E. SMITH, G. KOTHLEITNER, P. NORDLANDER, S. A. MAIER und D. W. MCCOMB: *Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) of Surface Plasmons in Single Silver Nanoparticles and Dimers: Influence of Beam Damage and Mapping of Dark Modes*. ACS Nano, 3(10):3015–3022, 2009. PMID: 19772292.
- [95] KUBO, A. , N. PONTIUS und H. PETEK: *Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton Wave Packet Evolution at the Silver/Vacuum Interface*. Nano Lett., 7(2):470–475, 2007. PMID: 17298016.
- [96] KURY, P., R. HILD, D. THIEN, H.-L. GÜNTER, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF und M. HORN-VON HOEGEN: *Compact and transferable threefold evaporator for molecular beam epitaxy in ultrahigh vacuum*. Rev. Sci. Instrum., 76:83906, 2005.
- [97] LEMBESSIS, V. E., S. AL-AWFI, M. BABIKER und D. L. ANDREWS: *Surface plasmon optical vortices and their influence on atoms*. J. Opt., 13(6):064002, 2011.
- [98] LEMKE, C., T. LEISSNER, S. JAUERNIK, A. KLICK, J. FIUTOWSKI, J. KJELSTRUP-HANSEN, H.-G. RUBAHN und M. BAUER: *Mapping surface plasmon polariton propagation via counter-propagating light pulses*. Opt. Express, 20:12877–12884, 2012.
- [99] LEMKE, C., C. SCHNEIDER, T. LEISSNER, D. BAYER, J. W. RADKE, A. FISCHER, P. MELCHIOR, A. B. EVLYUKHIN, B. N. CHICHKOV, C. REINHARDT, M. BAUER und M. AESCHLIMANN: *Spatiotemporal Characterization of SPP Pulse Propagation in Two-Dimensional Plasmonic Focusing Devices*. Nano Lett., 13(3):1053–1058, 2013. PMID: 23432531.
- [100] LEVINSON, H. J. und E. W. PLUMMER: *The surface photoeffect*. Phys. Rev. B, 24:628–638, 1981.

- [101] LEWIS, A., M. ISAACSON, A. HAROOTUNIAN und A. MURAY: *Development of a 500 Å spatial resolution light microscope: I. Light is efficiently transmitted through $\lambda/16$ diameter apertures*. Ultramicroscopy, 13(3):227 – 231, 1984.
- [102] LI, X., L. HUANG, Q. TAN, B. BAI und G. JIN: *Integrated plasmonic semi-circular launcher for dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguide*. Opt. Express, 19(7):6541–6548, 2011.
- [103] LIU, A., G. RUI, X. REN, Q. ZHAN, G. GUO und G. GUO: *Encoding photonic angular momentum information onto surface plasmon polaritons with plasmonic lens*. Opt. Express, 20(22):24151–24159, 2012.
- [104] LIU, Z., J. M. STEELE, W. SRITURAVANICH, Y. PIKUS, C. SUN und X. ZHANG: *Focusing Surface Plasmons with a Plasmonic Lens*. Nano Lett., 5(9):1726–1729, 2005. PMID: 16159213.
- [105] LOPEZ-TEJEIRA, F., S. G. RODRIGO, L. MARTIN-MORENO, F. J. GARCIA-VIDAL, E. DEVAUX, T. W. EBBESEN, J. R. KRENN, I. P. RADKO, S. I. BOZHEVOLNYI, M. U. GONZALEZ, J. C. WEEBER und A. DEREUX: *Efficient unidirectional nanoslit couplers for surface plasmons*. Nat. Phys., 3(5):324–328, 2007.
- [106] LORENTE-CRESPO, M. und C. MATEO-SEGURA: *A closed-form solution to predict short-range surface plasmons in thin films and its application to hole arrays*. arXiv.org, e-Print Arch., Phys., 2015.
- [107] LUGSTEIN, A., B. BASNAR, G. HOBLER und E. BERTAGNOLLI: *Current density profile extraction of focused ion beams based on atomic force microscopy contour profiling of nanodots*. J. Appl. Phys., 92(7):4037–4042, 2002.
- [108] MAHAN, G. D.: *Theory of Photoemission in Simple Metals*. Phys. Rev. B, 2:4334–4350, 1970.
- [109] MAIER, S. A.: *Plasmonics - Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [110] MAKRIS, A.: *Untersuchungen zu nichtlinearen Photoemissionsmikroskopie an Oberflächen-Plasmon-Polaritonen*. Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- [111] MARAGO, O. M., P. H. JONES, P. G. GUCCIARDI, G. VOLPE und A. C. FERRARI: *Optical trapping and manipulation of nanostructures*. Nat. Nanotechnol., 8(11):807–819, 2013.
- [112] MARCUSE, D.: *Light transmission optics*. Van Nostrand Reinhold New York, 2nd Edition, 1972.

- [113] MEYER ZU HERINGDORF, F.-J., L.I. CHELARU, S. MOELLENBECK, D. THIEN und M. HORN-VON HOEGEN: *Femtosecond photoemission microscopy*. Surf. Sci., 601(20):4700 – 4705, 2007. Proceedings of the Fifth International Conference on LEEM/PEEM.
- [114] MEYER ZU HERINGDORF, F.-J., P. KAHL, A. MAKRIS, S. SINDERMAN, D. PODBIEL und M. HORN-VON HOEGEN: *Signatures of plasmoemission in two photon photoemission electron microscopy*. Proc. SPIE, (9361-30), 2015.
- [115] MEYER ZU HERINGDORF, F.-J., A. MAKRIS, S. SINDERMAN und P. KAHL: *Surface Plasmon Polariton based Two-Photon Photoemission*. Proc. ALC, (03AA02), 2013.
- [116] MEYER ZU HERINGDORF, F.-J., D. PODBIEL und P. KAHL: *Using Two Photon Photoemission Microscopy for Surface Plasmon Polariton Devices*. Proc. ALC, 2015.
- [117] MININ, I. und O. MININ: *3D Diffractive Focusing THz of In-Plane Surface Plasmon Polariton Waves*. J. Electromagn. Anal. Appl., 2(2):4, 2010.
- [118] MISHRA, A. und J. I. GERSTEN: *Theory of multiharmonic generation and multiphoton electron emission at a metal surface*. Phys. Rev. B, 43(3):1883, 1991.
- [119] MOLLET, O., A. CUCHE, A. DREZET und S. HUANT: *Leakage radiation microscopy of surface plasmons launched by a nanodiamond-based tip*. Diamond Relat. Mater., 20:995–998, 2011.
- [120] NELAYAH, J., M. KOCIK, O. STEPHAN, N. GEUQUET, L. HENRARD, F. J. GARCIA DE ABAJO, I. PASTORIZA-SANTOS, L. M. LIZ-MARZAN und C. COLLIEX: *Two-Dimensional Quasistatic Stationary Short Range Surface Plasmons in Flat Nanoprisms*. Nano Lett., 10(3):902–907, 2010. PMID: 20163134.
- [121] NESTEROV, M. L., A. V. KATS und S. K. TURITSYN: *Extremely short-length surface plasmon resonance devices*. Opt. Express, 16(25):20227–20240, 2008.
- [122] NORRMAN, A., T. SETÄLÄ und A. T. FRIBERG: *Partial coherence and polarization of a two-mode surface-plasmon polariton field at a metallic nanoslab*. Opt. Express, 23(16):20696–20714, 2015.
- [123] NOVOTNY, L.: *Strong coupling, energy splitting, and level crossings: A classical perspective*. Am. J. Phys., 78(11):1199–1202, 2010.
- [124] OLMON, R. L., B. SLOVICK, T. W. JOHNSON, D. SHELTON, S.-H. OH, G. D. BOREMAN und M. B. RASCHKE: *Optical dielectric function of gold*. Phys. Rev. B, 86:235147, 2012.

-
- [125] O'NEIL, A. T., I. MACVICAR, L. ALLEN und M. J. PADGETT: *Intrinsic and Extrinsic Nature of the Orbital Angular Momentum of a Light Beam*. Phys. Rev. Lett., 88:053601, 2002.
- [126] OSTER, G., M. WASSERMAN und C. ZWERLING: *Theoretical Interpretation of Moiré Patterns*. J. Opt. Soc. Am., 54(2):169–175, 1964.
- [127] PARK, S., G. LEE, S. H. SONG, C. H. OH und P. S. KIM: *Resonant coupling of surface plasmons to radiation modes by use of dielectric gratings*. Opt. Lett., 28(20):1870–1872, 2003.
- [128] PENDRY, J. B.: *Theory of photoemission*. Surf. Sci., 57(2):679 – 705, 1976.
- [129] PITARKE, J. M., V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV und P. M. ECHENIQUE: *Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons*. Rep. Prog. Phys., 70(1):1, 2007.
- [130] PLUME, A.: *Graphene: Ten Years of the Gold Rush*. Res. Trends, (38), 2014.
- [131] PODBIEL, D.: *Zeitaufgelöste Photoemissionsmikroskopie an Oberflächen-Plasmon-Polaritonen*. Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- [132] PODBIEL, D., P. KAHL und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Analysis of the contrast in normal-incidence surface plasmon photoemission microscopy in a pump-probe experiment with adjustable polarization*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 2015.
- [133] PODBIEL, D., P. KAHL, A. MAKRIS, S. SINDERMANN, B. FRANK, H. GIESSEN, M. HORN-VON HOEGEN und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Plasmoemission: Non-linear Emission of Electrons from Strong Plasmonic Fields*. in preparation, 2016.
- [134] POHL, D. W., W. DENK und M. LANZ: *Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett., 44(7):651–653, 1984.
- [135] POLYAKOV, A., M. ZOLOTOROV, P. J. SCHUCK und H. A. PADMORE: *Collective behavior of impedance matched plasmonic nanocavities*. Opt. Express, 20(7):7685–7693, 2012.
- [136] PORTO, J. A., F. J. GARCÍA-VIDAL und J. B. PENDRY: *Transmission Resonances on Metallic Gratings with Very Narrow Slits*. Phys. Rev. Lett., 83:2845–2848, 1999.
- [137] RADHA, B., M. ARIF, R. DATTA, T. K. KUNDU und G. U. KULKARNI: *Movable Au microplates as fluorescence enhancing substrates for live cells*. Nano Research, 3(10):738–747, 2010.

- [138] RADKO, I. P., S.I. BOZHEVOLNYI, A. B. EVLYUKHIN und A. BOLTASSEVA: *Surface plasmon polariton beam focusing with parabolic nanoparticle chains*. Opt. Express, 15(11):6576–6582, 2007.
- [139] RASS, N.: *Zeitaufgelöste und Nichtlineare Photoemissionselektronenmikroskopie auf der Attosekunden-Zeitskala zum Studium von Oberflächenplasmonen*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- [140] RAYLEIGH, L.: *On the theory of optical images, with special reference to the microscope*. Philos. Mag., 42(5):167–195, 1896.
- [141] REINHARDT, C. private Kommunikation, Nov 2013. c.reinhardt@lzh.de.
- [142] REWITZ, C., T. KEITZL, P. TUCHSCHERER, J.-S. HUANG, P. GEISLER, G. RAZINSKAS, B. HECHT und T. BRIXNER: *Ultrafast Plasmon Propagation in Nanowires Characterized by Far-Field Spectral Interferometry*. Nano Lett., 12(1):45–49, 2012. PMID: 22185223.
- [143] RITCHIE, R., E. ARAKAWA, J. COWAN und R. HAMM: *Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction*. Phys. Rev. Lett., 21:1530–1533, 1968.
- [144] ROPERS, C., C. C. NEACSU, T. ELSAESSER, ALBRECHT, M. B. RASCHKE und C. LI-ENAU: *Grating-Coupling of Surface Plasmons onto Metallic Tips: A Nanoconfined Light Source*. Nano Lett., 7(9):2784–2788, 2007. PMID: 17685661.
- [145] SANDERS, A. W., D. A. ROUTENBERG, B. J. WILEY, Y. XIA, E. R. DUFRESNE und M. A. REED: *Observation of Plasmon Propagation, Redirection, and Fan-Out in Silver Nanowires*. Nano Lett., 6(8):1822–1826, 2006. PMID: 16895380.
- [146] SARID, D.: *Long-Range Surface-Plasma Waves on Very Thin Metal Films*. Phys. Rev. Lett., 47:1927–1930, 1981.
- [147] SCHMIDT, TH., S. HEUN, J. SLEZAK, J. DIAZ, K. C. PRINCE, G. LILIENKAMP und E. BAUER: *SPELEEM: Combining LEEM and Spectroscopic Imaging*. Surface Review and Letters, 05(06):1287–1296, 1998.
- [148] SCHNEIDER, C.: *Mapping of Surface Plasmon Polariton Fields by Time-resolved Photoemission Electron Microscopy: Experiments, Simulations, and Applications*. Dr. Hut Verlag, 2013.
- [149] SHITRIT, N., S. NECHAYEV, V. KLEINER und E. HASMAN: *Spin-Dependent Plasmonics Based on Interfering Topological Defects*. Nano Lett., 12(3):1620–1623, 2012. PMID: 22339787.

- [150] SIMPSON, N. B., K. DHOLAKIA, L. ALLEN und M. J. PADGETT: *Mechanical equivalence of spin and orbital angular momentum of light: an optical spanner*. Opt. Lett., 22(1):52–54, 1997.
- [151] SPEKTOR, G., D. KILBANE, A.K. MAHRO, B. FRANK, S. RISTOK, L. GAL, P. KAHL, D. PODBIEL, S. MATHIAS, H. GIESSEN, F.-J MEYER ZU HERINGDORF, M. ORENSTEIN und M. AESCHLIMANN: *Observing the attosecond dynamics of spin-orbit coupling in plasmonic vortices*. (in preparation), 2016.
- [152] STEVENS, MICHAEL: *What Is The Speed of Dark*, Oktober 2015. www.youtube.com/watch?v=JTvcpdfGUtQ.
- [153] TEMNOV, V. V.: *Ultrafast acousto-magneto-plasmonics*. Nat. Photonics, 6(11):728–736, 2012.
- [154] TEMNOV, V. V., G. ARMELLES, U. WOGGON, D. GUZATOV, A. CEBOLLADA, A. GARCIA-MARTIN, J.-M. GARCIA-MARTIN, A. THOMAY, T. AND LEITENSTORFER und R. BRATSCHITSCH: *Active magneto-plasmonics in hybrid metal-ferromagnet structures*. Nat. Photonics, 4(2):107–111, 2010.
- [155] TEMNOV, V. V., U. WOGGON, J. DINTINGER, E. DEVAUX und T. W. EBBESEN: *Surface plasmon interferometry: measuring group velocity of surface plasmons*. Opt. Lett., 32(10):1235–1237, 2007.
- [156] TEPERIK, T. V., A. ARCHAMBAULT, F. MARQUIER und J. J. GREFFET: *Huygens-Fresnel principle for surface plasmons*. Opt. Express, 17(20):17483–17490, 2009.
- [157] TOMA, K., J. DOSTALEK und W. KNOLL: *Long range surface plasmon-coupled fluorescence emission for biosensor applications*. Opt. Express, 19(12):11090–11099, 2011.
- [158] TONG, L., H. WEI und H. ZHANG, S. AND XU: *Recent Advances in Plasmonic Sensors*. Sensors, 14(5):7959, 2014.
- [159] TREBINO, R.: *FROG - Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Springer US, 2000.
- [160] TSANG, T., T. SRINIVASAN-RAO und J. FISCHER: *Surface-plasmon field-enhanced multiphoton photoelectric emission from metal films*. Phys. Rev. B, 43:8870–8878, 1991.
- [161] UEBA, H. und T. MII: *Theory of energy- and time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces – influence of pulse duration and excitation condition*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 71(5):537–545, 2000.

- [162] VELTEN, ANDREAS, DI WU, ADRIAN JARABO, BELEN MASIA, CHRISTOPHER BARSÌ, CHINMAYA JOSHI, EVERETT LAWSON, MOUNGI BAWENDI, DIEGO GUTIERREZ und RAMESH RASKAR: *Femto-photography: Capturing and Visualizing the Propagation of Light*. ACM Trans. Graph., 32(4):44:1–44:8, 2013.
- [163] VUYE, G., S. FISSON, V. NGUYEN VAN, Y. WANG, J. RIVORY und F. ABELÃ“S: *Temperature dependence of the dielectric function of silicon using in situ spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 233(1):166 – 170, 1993.
- [164] WALL, D., S. TIKHONOV, S. SINDERMAN, D. SPODDIG, C. HASSEL, M. HORN-VON HOEGEN und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Shape, Orientation, and Crystalline Composition of Silver Islands on Si(111)*. IBM J. Res. Dev., 55(4):389–394, 2011.
- [165] WANG, C.-S.: *High photoemission efficiency of submonolayer cesium-covered surfaces*. Journal of Applied Physics, 48(4):1477–1479, 1977.
- [166] WANG, J., C. ZHAO und J. ZHANG: *Does the leakage radiation profile mirror the intensity profile of surface plasmon polaritons?* Opt. Lett., 35(12):1944–1946, 2010.
- [167] WANG, L. J., A. KUZMICH und A. DOGARIU: *Gain-assisted superluminal light propagation*. Nature, 406(6793):277–279, 2000.
- [168] WANG, L.-M. und H. PETEK: *Focusing surface plasmon polariton wave packets in space and time*. Laser Photonics Rev., 7(6):1003–1009, 2013.
- [169] WANG, L.-M., L. ZHANG, T. SEIDEMAN und H. PETEK: *Dynamics of coupled plasmon polariton wave packets excited at a subwavelength slit in optically thin metal films*. Phys. Rev. B, 86:165408, 2012.
- [170] WATKINS, R.E.J., P. ROCKETT, S. THOMS, R. CLAMPITT und R. SYMS: *Focused ion beam milling*. Vacuum, 36(11):961 – 967, 1986.
- [171] WEBB, C.E. und J.D.C. JONES: *Handbook of Laser Technology and Applications: Laser design and laser systems*. Bd. 2 *Handbook of Laser Technology and Applications*. Institute of Physics, 2004. Kapitel C2.3.4.2.
- [172] WEHNER, M. U., M. H. ULM und M. WEGENER: *Scanning interferometer stabilized by use of Pancharatnam’s phase*. Opt. Lett., 22(19):1455–1457, 1997.
- [173] WEISS, THOMAS: *Advanced numerical and semi-analytical scattering matrix calculations for modern nano-optics*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2011.
- [174] WOOLF, D., M. LONCAR und F. CAPASSO: *The forces from coupled surface plasmon polaritons in planar waveguides*. Opt. Express, 17(22):19996–20011, 2009.

-
- [175] YANAI, A. und U. LEVY: *The role of short and long range surface plasmons for plasmonic focusing applications*. Opt. Express, 17(16):14270–14280, 2009.
- [176] YANG, H. U., J. D’ARCHANGEL, M. L. SUNDHEIMER, E. TUCKER, G. D. BOREMAN und M. B. RASCHKE: *Optical dielectric function of silver*. Phys. Rev. B, 91:235137, 2015.
- [177] YANG, F. AND SAMBLES, J. R. und G. W. BRADBERRY: *Long-range surface modes supported by thin films*. Phys. Rev. B, 44:5855–5872, 1991.
- [178] ZAYATS, A. V., I. I. SMOLYANINOV und A. A. MARADUDIN: *Nano-optics of surface plasmon polaritons*. Phys. Rep., 408(34):131 – 314, 2005.
- [179] ZHANG, J., L. ZHANG und W. XU: *Surface plasmon polaritons: physics and applications*. J. Phys. D: Appl. Phys., 45(11):113001, 2012.
- [180] ZHANG, L., A. KUBO, L. WANG, H. PETEK und T. SEIDEMAN: *Imaging of surface plasmon polariton fields excited at a nanometer-scale slit*. Phys. Rev. B, 84(24):245442, 2011.
- [181] ZHAO, C., J. WANG, X. WU und J. ZHANG: *Focusing surface plasmons to multiple focal spots with a launching diffraction grating*. Appl. Phys. Lett., 94(11), 2009.
- [182] ZHAO, C. und J. ZHANG: *Binary plasmonics: launching surface plasmon polaritons to a desired pattern*. Opt. Lett., 34(16):2417–2419, 2009.
- [183] ZHAO, C. und J. ZHANG: *Plasmonic Demultiplexer and Guiding*. ACS Nano, 4(11):6433–6438, 2010. PMID: 20925325.
- [184] ZHAO, C. und J. ZHANG: *Flexible wavefront manipulation of surface plasmon polaritons without mechanical motion components*. Appl. Phys. Lett., 98(21), 2011.
- [185] Z. YANG: *Optical orbital angular momentum of evanescent Bessel waves*. Opt. Express, 23(10):12700–12711, 2015.

Anhang A

Zusätzliche Rechnungen

A.1 Die Bestimmungen des absoluten Elektronenstroms bei der Photoemission

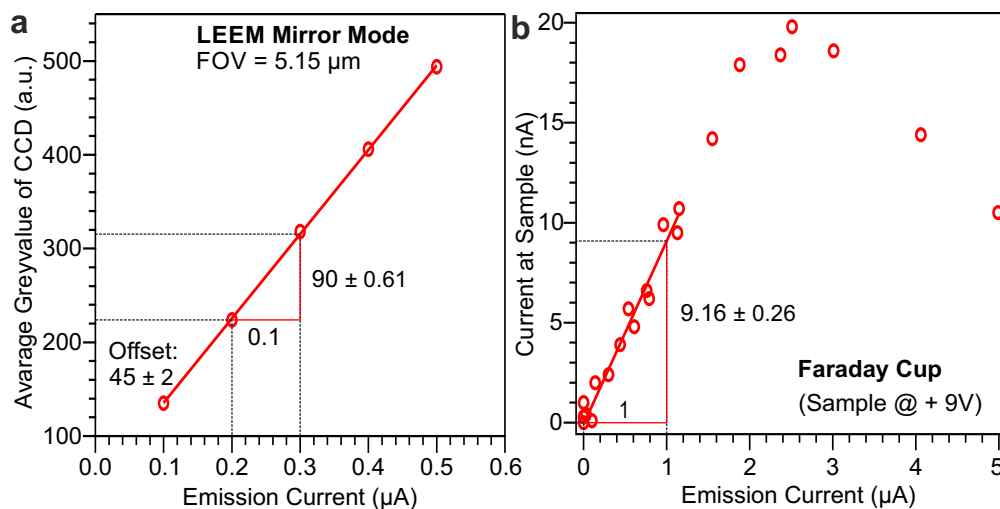


Abbildung A.1: **a** Mittlerer Grauwert von LEEM-Bildern als Funktion des Emissionsstromes der Elektronenkanone bei totaler Reflexion der Elektronen vor der Probe ($U_{STV} = -5\text{ V}$). **b** Von der Probe abfließender Strom als Funktion des Emissionsstromes der Elektronenkanone bei vollständiger Aufsammlung aller ankommenden Elektronen ($U_{STV} = +9\text{ V}$).

Diese Messung ist von Daniel Podbiel und Frank Meyer zu Heringdorf durchgeführt worden, dieser Abschnitt ist in ähnlicher Weise in [131] zu finden. Die CCD-Kamera des PEEMs, die zur Aufnahme der Mikroskopiebilder benutzt wird, konvertiert die auf das MCP auftreffenden Elektronen in einen Helligkeitswert der proportional ist zur Anzahl der auftreffenden Elektronen. Diese Anzahl ist wiederum proportional zur Anzahl der aus der untersuchten Oberfläche emittierten oder reflektierten Elektronen. Geht man davon aus, dass keine Elektronen auf dem Weg

durch das elektromagnetische Linsensystem des Mikroskops verloren gehen, z.B. durch Stöße mit Restgas oder Einschläge auf die Wände der Vakuumkammer, kann die CCD-Helligkeit als direktes Maß für die Anzahl der photoemittierten Elektronen dienen. Dazu führt man folgendes Experiment durch: Zunächst benutzt man die am Mikroskop vorhandene Elektronenkanone um die Probe bei verschiedenen Emissionsströmen (durch die Wehnelt-Spannung einstellbar) zu bestrahlen. Die Start-Voltage U_{STV} der Probe ist dabei auf -5 V gesetzt, was zur Folge hat, dass die von der Elektronenkanone kommenden Elektronen weit vor der Probe reflektiert werden. So verhindert man Wechselwirkungen des Oberflächenpotentials der Probe mit den Elektronen und vor allem eine Absorption der Elektronen. Die bei einem Gesichtsfeldsdurchmesser von $5,15\ \mu\text{m}$ aufgenommenen Bilder zeigen eine homogene Helligkeitsverteilung, deren mittlerer Grauwert mit einer Belichtungszeit von $0,1\text{ s}$ (Binning¹ 2×2) zu jedem der jeweiligen Emissionsströme bestimmt wird. Abbildung A.1 (a) zeigt, dass sich zwischen dem Grauwert der CCD-Kamera und dem Emissionsstrom der Elektronenkanone ein linearer Zusammenhang ergibt. In einem zweiten Experiment wird nun der Emissionsstrom der Elektronenkanone mit dem tatsächlich an der Probe ankommenden Elektronenstrom verglichen. Dazu wird die Probe auf eine Spannung von $U_{STV} = +9\text{ V}$ angelegt. Bei dieser Spannung kann man davon ausgehen, dass sämtliche an der Probe ankommenden Elektronen aufgesammelt werden und zum Strom, der von der Probe abfließt, beitragen. Höhere Spannungen würden das sicherlich ebenfalls gewährleisten, aber auch zu einem höheren Leckstrom zwischen Probe und Objektivlinsenabschirmung führen. Um möglichst keine Beiträge aus der Hochspannungselektronik der Probe zu bekommen wurde diese Spannung mittels einer 9V-Blockbatterie im Hochspannungstank des Mikroskops realisiert und der Strom der über den Massekontakt des Probenhalters abfließt mittels eines Pikoamperemeters gemessen. Abbildung A.1 (b) zeigt die Auftragung des Probenstroms als Funktion des Emissionsstroms der Kanone. Der Leckstrom ist nahezu konstant mit $I_{leak} \lesssim 1\text{ nA}$ und ist von allen dargestellten Werten subtrahiert worden. Man erkennt, dass der Probenstrom für kleine Emissionsströme ($\lesssim 2\text{ nA}$) linear ansteigt, bei etwa $2,5\text{ nA}$ ein Maximum erreicht und für noch größere Emissionsströme wieder linear, aber mit unterschiedlicher Steigung abfällt. Ein mögliche Erklärung dafür ist, dass mit steigendem Emissionstrom die Anzahl der Elektronen im Elektronenstrahl und damit die elektrostatische Abstoßung der Elektronen zunimmt. Ähnlich wie bei einem *Wehnelt-Zylinder* verringert dieser Effekt den Elektronenstrom. In dem für diese Fragestellung relevanten Bereich unter $1\ \mu\text{A}$ (vergl. (a)) spielt dies jedoch keine Rolle. Ein Emissionsstrom von $0,5\ \mu\text{A}$ entspricht nach Abb. A.1 (b) einem Probenstrom von etwa $4,6\text{ nA}$. Der Elektronenstrahl hat am Ort der Probe einen Durchmesser von etwa $65,7\ \mu\text{m}$, was in einer anderen Messung bestimmt wurde. Daraus folgt, dass der (flächenmäßige) Anteil des Elektronenstroms der im Gesichtsfeld mit dem Durchmesser von $5,15\ \mu\text{m}$ liegt, $(5,15/65,7)^2 = 0,0061445$ beträgt (Elektronenstrahl und Gesichtsfeld werden als kreisförmig angenommen). Also verursacht ein

¹Binning, engl. zu dt. Gruppierung, beschreibt das Zusammenfassen mehrerer Pixel eines digitalen optischen Sensors, wie einer Digitalkamera, wodurch eine höhere Lichtempfindlichkeit erreicht wird.

Gesichtsfeldstrom von $4,6\text{nA} \cdot 0,0061445 = 28,26\text{pA}$ nach Abb. A.1 einen mittleren Helligkeitswert von 450cts (engl. Counts, z. Dt. Zählungen/Ereignisse) bei einer Belichtungszeit von 0,1s und Binning 2×2 . Daraus ergibt sich der Helligkeitswert pro Pixel von 1125cts. Per Definition entspricht eine Stromstärke von 1A einer Anzahl von $6,24151 \times 10^{18}$ Elektronen pro Sekunde. Daraus folgt, dass bei $28,26\text{pA} \cdot 6,24151 \times 10^{18} = 176,38 \times 10^6$ Elektronen pro Sekunde fließen. Der Laser hat eine Repetitionsrate von 80MHz, die Anzahl der Elektronen pro Puls ist also $176,38 \times 10^6 / 80 \times 10^6 \approx 2,2$. Für die Umrechnung vom mittleren Grauwert \bar{G} bei einer festen Belichtungszeit t_{BL} in die Anzahl der Elektronen pro Puls gilt schließlich:

$$\#e^-/\text{Puls} = 1,959 \times 10^{-5} \cdot \bar{G}/t_{BL}. \quad (\text{A.1})$$

Damit kann dem arbiträren Werten für Photoemissionsausbeute bzw. der CCD-Helligkeit in Abbildung 6.7 eine Anzahl von emittierten Elektronen pro Laserpuls zugeordnet werden.

A.2 Abschätzung der Elektronendichteveriation durch SPPs

Diese Abschätzung ist von Daniel Podbiel durchgeführt worden, dieser Abschnitt ist in ähnlicher Weise in [131] zu finden. Angenommen die maximale, elektrische Feldstärke des Lasers an der Oberfläche $E_L \approx 10^8 \text{V/m}$ entspricht in etwa der Feldstärke des SPPs, $E_S \approx 10^8 \text{V/m}$, damit berechnet sich die dielektrische Polarisierung der SPPs zu

$$P_S = \epsilon_0 \chi E_S \approx -3 \times 10^{-2} \text{C/m}^2, \quad (\text{A.2})$$

mit $\chi \approx -30$ der Suszeptibilität nach [81] und ϵ_0 der elektrischen Feldkonstante. Für die Dipollänge, also die räumliche Verschiebung der Ladungen, wird die halbe SPP-Wellenlänge angenommen $d = \lambda_{SPP}/2 \approx 400\text{nm}$. Daraus folgt für die Polarisationsladungsdichte

$$Q_{Pol} = \frac{P_S}{d} = \frac{2P_S}{\lambda_{SPP}} \approx -7 \times 10^4 \text{C/m}^{-3} \approx -4 \times 10^{23} e^-/\text{m}^{-3}. \quad (\text{A.3})$$

Der Wert für die Elektronendichte des Leitungsbands beträgt

$$n_L = \frac{\rho_{Ag} N_A}{M_{Ag}} \approx 6 \times 10^{28} e^-/\text{m}^{-3}, \quad (\text{A.4})$$

für die Werte der Dichte $\rho_{Ag} = 10,49 \text{g/cm}^3$ und der molaren Masse $M_{Ag} = 107,78 \text{g/mol}$ von Silber. $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ist die Avogadro-Konstante. Selbst bei einer starken Fokussierung der SPPs mit einem Verstärkungsfaktor von 10 und $E_{SPP}^{Fokus} \approx 1 \times 10^9 \text{V/m}$, liegt die Elektronendichteveriation immer noch im Promillebereich.

Anhang B

Konferenzbeiträge

- 07/2015 **Eingeladener Vortrag, Universität Würzburg**
Vortrag: “Insight into Plasmonics – Observing of Surface Plasmon Polaritons in Time-Resolved Photoemission Electron Microscopy”
- 03/2015 **DPG-Frühjahrstagung, Berlin**
Vortrag: “Nonlinear Plasmonemission of Electrons from Focused Surface Plasmon Polaritons”, *Heraeus gefördert*
- 06/2014 **Annual Meeting des SPP 1391: Ultrafast Nanooptics, Bad Dürkheim**
Poster: “Plasmon Coupling, Propagation, and Interference at the Nanoscale”
- 04/2014 **DPG-Frühjahrstagung, Dresden**
Vortrag: “Plasmon-Emission: Nonlinear Emission of Electrons from the Plasmonic Field”, *Heraeus gefördert*
- 10/2013 **3rd Summer School des SPP 1391: Ultrafast Nanooptics, Mülheim an der Ruhr**
Vortrag: “Plasmon-Plasmon Pump-Probe Photoemission Microscopy”, *Mitorganisation der Tagung und Design des Posters / Tassen*
- 09/2013 **19th International Vacuum Congress, Paris (Frankreich)**
Poster: “Time-resolved Wave Packet Observation of Surface Plasmon Polaritons Provided by Normal Incidence PEEM”

- 06/2013 **Abschluss Kolloquium des SFB 616: “Energie Dissipation an Oberflächen”, Bad Honnef**
 Poster: “Time-resolved Wave Packet Observation of Surface Plasmon Polaritons Provided by Normal Incidence PEEM”, **Best Poster Award**
- 03/2013 **DPG-Frühjahrstagung, Regensburg**
 Vortrag: “Time-resolved Wave Packet Observation of Surface Plasmon Polaritons Provided by Normal Incidence PEEM”, *Heraeus gefördert*
- 10/2012 **Student Seminar, “Ultrafast Nanooptics”, Lauterbad**
 Vortrag: “Observation of Surface Plasmon Polaritons by Normal Incidence Photoemission Electron Microscopy”
- 03/2012 **DPG-Frühjahrstagung, Berlin**
 Vortrag: “Normal Incidence Photoemission Electron Microscopy for the Observation of Surface Plasmon Polaritons”, *Heraeus gefördert*
- 09/2011 **Nationaler Workshop des SFB 616: “Energie Dissipation an Oberflächen”, Remagen**
 Vortrag: “PEEM mit senkrechtem Lichteinfall”
- 09/2011 **2nd Summer School des SPP 1391: “Ultrafast Nanooptics”, Delmenhorst**
 Poster: “Plasmon coupling, propagation, and interference using femtosecond PEEM”

Lehrveranstaltungen

SoSe 2015	Projekt: Experimentelle Methoden der Oberflächenphysik I: Struktur Verantwortlicher Dozent: Meyer zu Heringdorf
WiSe 2014/15	Übung: Eigenschaften und Anwendungen von Nanomaterialien 2 Verantwortlicher Dozent: Meyer zu Heringdorf
SoSe 2014	Fortgeschrittenen Praktikum: Magnetische Domänen Verantwortlicher Dozent: Lorke, Wiedwald Übung: Physics for Internation Studies in Engineering(ISE) Verantwortlicher Dozent: Meyer zu Heringdorf
WiSe 2013/14	Übung: Grundlagen der Energiewissenschaft Verantwortlicher Dozent: Meyer zu Heringdorf
SoSe 2013	Übung: Physics for Internation Studies in Engineering(ISE) Verantwortlicher Dozent: Meyer zu Heringdorf
SoSe 2012	Übung: Physics for Internation Studies in Engineering(ISE) Verantwortlicher Dozent: Meyer zu Heringdorf

Anhang C

Veröffentlichungen

- 02/2017 **Direct observation of surface plasmon polariton propagation and interference by time-resolved imaging in normal-incidence two photon photoemission microscopy**
Plasmonics, Springer (2017)
P. Kahl, D. Podbiel, C. Schneider, A. Makris, S. Sindermann, C. Witt, D. Kilbane, M. Horn-von Hoegen, M. Aeschlimann, F. Meyer zu Heringdorf
- 03/2016 **Analysis of the contrast in normal-incidence surface plasmon photoemission microscopy in a pump-probe experiment with adjustable polarization**
Applied Physics B: Lasers and Optics
D. Podbiel, P. Kahl, F.-J. Meyer zu Heringdorf
- 09/2015 **Using Two Photon Photoemission Microscopy for Surface Plasmon Polariton Devices**
Congference Paper, 9th International Symposium of the ALC (2015)
F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. Podbiel, P. Kahl,
- 02/2015 **Signatures of Plasmoemission in Two Photon Photoemission Electron Microscopy**
Conference Paper, 9361-30, SPIE Proceedings (2015)
F.-J. Meyer zu Heringdorf, P. Kahl, A. Makris, S. Sindermann, D. Podbiel, M. Horn-von Hoegen

- 08/2014 **Normal-Incidence Photoemission Electron Microscopy (NI-PEEM) for Imaging Surface Plasmon Polaritons**
Plasmonics, Springer (2014)
P. Kahl, S. Wall, C. Witt, C. Schneider, D. Bayer, A. Fischer, P. Melchior, M. Horn-von Hoegen, M. Aeschlimann, F.-J. Meyer zu Heringdorf
- 07/2014 **Electrochemical Route to Large-Area Mono-Crystalline Gold Platelets for High-Quality Plasmonic Applications**
Conference Paper, JTu3A.60, OSA (2014)
B. Frank, A. Ruff, W. Sigle, L. Fu, P. Kahl, S. Ludwigs, P. van Aken, W. Osten, F.-J. Meyer zu Heringdorf, P. V. Braun, P. Mulvaney, T. Weiss, and H. W. Giessen
- 12/2013 **Surface Plasmon Polariton based Two-Photon Photoemission**
Conference Paper, 9th International Symposium of the ALC (2013)
F.-J. Meyer zu Heringdorf, A. Makris, S. Sindermann, P. Kahl

Danksagung

Eine Doktorarbeit soll zwar eine eigenständige Forschungsleistung darstellen, kann aber nie das Werk eines einzelnen Wissenschaftlers allein sein. Die Zusammenarbeit und der Austausch mit anderen Wissenschaftlern, Mitarbeitern, fachfremden Personen, die Unterstützung durch Freunde, Familie und Kollegen tragen maßgeblich zum Gelingen dieses Unterfangens und zur Qualität der Arbeit bei. Für diese Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Horn-von Hoegen für das Privileg meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe schreiben zu dürfen und bei Herrn Prof. Dr. Meyer zu Heringdorf für die Betreuung dieser Arbeit, sowie die Unterstützung in wissenschaftlichen und labortechnischen Belangen.

Des Weiteren möchte ich mich bedanken bei David Janoschka, für dessen Caesium-Messungen und Bernd Hafke, für seine Messungen zum Silber-Wachstum in ihren jeweiligen Bachelor-Arbeiten. Andreas Makris danke ich für das voranbringen der zeitaufgelösten Messungen in seiner Master-Arbeit, sowie die Unterstützung in einer Vielzahl von IT-Fragen. Ganz besonders bedanke ich mich bei Daniel Podbiel, der mit den Messungen und deren theoretischer Beschreibungen in seiner Master-Arbeit einen sehr großen Erkenntnisgewinn hervorgebracht hat. Ohne Zweifel hat seine Arbeit den Umfang und die Qualität einer eigenständigen Doktorarbeit.

Ich bedanke mich auch bei Bettina Frank und Herrn Prof. Dr. Harald Gießen von der Universität Stuttgart für die Bereitstellung der Proben für die Short-Range Plasmonen Messungen. Bettina Frank gilt nochmal zusätzlicher Dank für ihre Sorgfalt und Zuverlässigkeit bei der Herstellung und Kartografierung der Proben und für die produktive Zusammenarbeit in freundschaftlicher Atmosphäre im Labor während der gemeinsamen Messzeit. Zusätzlich danke ich Jun.-Prof. Dr. Thomas Weiss von der Universität Stuttgart für die theoretischen Rechnungen zu den Short-Range Plasmonen und Dr. Carsten Reinhardt vom Laser Zentrum Hannover für die Rechnungen zu den Feldverteilungen an/in den FIB-Gräben.

Ich danke allen Koauthors für Ihre Beiträge zu den gemeinschaftlichen Publikationen, so gering sie auch ausgefallen sein mögen.

Bei Simon Sindermann bedanke ich mich für die Unterstützung im Labor, die ersten FIB-Proben und die Einweisung an der FIB. Christian Witt und Pierre Kirschbaum waren eine große Hilfe im Labor, wofür ich mich ebenfalls bedanken möchte. Auch Pascal Dreher hat mir im Labor eine Menge Arbeit abgenommen, wofür ich sehr dankbar bin. Lukas Kujawinski und Heinz Wolf dan-

ke ich für die Unterstützung vor Allem von technischer und administrativer Seite. Auch Angela Poddig danke ich für Ihre herzlich-liebevolle Unterstützung und ihr Organisationstalent. Ohne diese drei wäre die Arbeitsgruppe sicherlich schon längst im (Papier-/SAP-) Chaos versunken. Bei Maria Dunke bedanke ich mich außerdem für ihr geradezu fürsorgliches Engagement, nicht nur bei der Organisation zahlreichen SFB-Workshops.

Bei den restlichen, z.T. ehemaligen Mitarbeitern bedanke ich mich, auch wenn sie nur indirekt zu dieser Doktorarbeit beigetragen haben, als da wären Tim Frigge, Boris Krenzer, Tobias Witte, Sven Meyer, Tim Becker, Friedrich Klasing, Verena Tinneman, Michael Vyschnepolski, Annika Kalus und Anja Hanisch-Blicharski. Eure Schützenhilfe und euer derber, ehrlicher Humor hat mir geholfen, die Frustrationen, die so eine Doktorarbeit mit sich bringt leichter zu ertragen.

Die Arbeitsgruppenausflüge und die gemeinsamen Freizeitaktivitäten haben mir sehr viel Spaß gemacht und meine Motivation hoch gehalten. Der "Segelcrew" danke ich besonders für eine Woche "Proffi"-Segeln auf dem IJsselmeer und den damit verbundenen niveaувollen Konversationen.

Zwei besonderen Personen möchte ich noch einmal explizit danken, und zwar Claudius Klein und Simone Wall, ohne deren Beistand ich sicher das Handtuch geworfen hätte. Ihr Verständnis und ihre Freundschaft waren/sind eine große Hilfe in allen Lebenslagen. Auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich ihnen ganz herzlich.

Zu guter Letzt bedanke ich mich noch bei meiner Familie und vor Allem bei meiner lieben Frau Netti für ihre immerwährende Unterstützung.

Danke,
Philip Kahl