

Spektromikroskopische Untersuchungen dünner
Porphyrinschichten und deren Einfluß auf plasmonische
Anregungen in Silberstrukturen mit
Mehr-Photonen-Photoemission

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Klaus Stallberg
aus Recklinghausen

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2016

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Daniel Schadt
Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Winfried Daum
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Herbert Pfnür
Leibniz Universität Hannover

Häufig verwendete Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop(-ie) (<i>atomic force microscopy</i>)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflection</i>)
BBO	β -Bariumborat
BCM	Methode der Grenzflächenladungen (<i>boundary charge method</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (<i>electron energy loss spectroscopy</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
GDD	Gruppenlaufzeitdispersion (<i>group delay dispersion</i>)
GVD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion (<i>group velocity dispersion</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
ISC	Interkombination (<i>inter system crossing</i>)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (<i>low-energy electron diffraction</i>)
LSP	lokalisiertes Oberflächenplasmon (<i>localized surface plasmon</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
ML	Monolage
n PPE	Mehr-Photonen-Photoemission (mit Photonenordnung n)
n P-PEEM	Mehr-Photonen-Photoemissionselektronenmikroskop(-ie) (mit Photonenordnung n)
PEEM	Photoemissionselektronenmikroskop(-ie)
REM	Rasterelektronenmikroskop(-ie)
SHG	Erzeugung der zweiten Harmonischen (<i>second harmonic generation</i>)
SPP	Oberflächenplasmon(-Polariton) (<i>surface plasmon polariton</i>)
THG	Erzeugung der dritten Harmonischen (<i>third harmonic generation</i>)
TPP	Tetraphenylporphyrin
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoemissionsspektroskopie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Physikalische Grundlagen	13
2.1	Plasmonen	13
2.1.1	Volumenplasmonen	14
2.1.2	Oberflächenplasmonen	15
2.1.3	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	17
2.2	Photoemissionsspektroskopie	28
2.3	Mehr-Photonen-Photoemission	31
2.4	Silber	36
2.4.1	Dielektrische Eigenschaften	36
2.4.2	sp-Band-Resonanz	38
2.5	Porphyrine	39
2.5.1	Optische Eigenschaften von Porphyrinen	40
2.5.2	Zn-Tetraphenylporphyrin	42
3	Experimenteller Aufbau	45
3.1	Das Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM)	45
3.1.1	Experimentelle Umsetzung	46
3.1.2	Betriebsmodi des PEEM	47
3.1.3	Energie- und Ortsauflösung	49
3.2	Das Femtosekunden-Lasersystem	52
3.2.1	Der „pump-probe“-Aufbau	52
3.2.2	Frequenzverdreifachung	53
3.2.3	Korrektur der Gruppengeschwindigkeitsdispersion	55
4	Erzeugung und Charakterisierung dünner ZnTPP-Schichten	65

5	Mehr-Photonen-Photoemission von ZnTPP-Schichten auf Silbersubstraten	71
5.1	Traditionelles Modell der Energieniveau-Anordnung	72
5.2	Mehr-Photonen-Photoemissionsspektroskopie	77
5.2.1	Probenpräparation	77
5.2.2	Mehr-Photonen-Photoelektronenspektren	77
5.2.3	Quantitative Analyse der Elektronenspektren	80
5.3	Vergleich von Modellen der Energieniveau-Anordnung mit dem Experiment	86
5.4	Mechanismen der Mehr-Photonen-Photoemission aus ZnTPP	92
5.4.1	Abhängigkeit der ZnTPP-Photoemission von der Anregungsleistung	92
5.4.2	3PPE-Modelle mit Beteiligung eines langlebigen Zustands	94
5.5	Zusammenfassung und Diskussion	107
6	Zeitaufgelöste Mehr-Photonen-Photoemission von Porphyrin-Schichten	111
6.1	Ein-Farben-nPPE aus einer MgTPP-Schicht	111
6.1.1	Präparation und Charakterisierung einer MgTPP-Schicht auf Mo- lybdän	112
6.1.2	Energie- und zeitaufgelöste nPPE-Messungen	117
6.2	Zwei-Farben-nPPE aus einer MgTPP-Schicht	121
6.3	Zusammenfassung und Diskussion	124
7	Ortsaufgelöste Laseranregungsspektroskopie mit PEEM	127
7.1	Quantitative nPPE-Anregungsspektroskopie	127
7.2	Aufbau und Charakterisierung einer Ex-situ-Referenzmessung	129
7.2.1	Experimenteller Aufbau	129
7.2.2	Präparation einer Gold-Referenzprobe	131
7.2.3	Charakterisierung des Referenzsignals	134
7.2.4	Erzeugung von Anregungsspektren	136
7.3	Vergleich von In-situ- und Ex-situ-Normierung	137
8	Soret-resonante Photoemission einer dünnen ZnTPP-Schicht: Einfluß des Substrats	143
9	Oberflächenplasmonen an der Ag(111)/ZnTPP-Grenzfläche	149
9.1	Wachstum von Ag(111)-Inseln auf Si(111)	150
9.2	Oberflächenplasmonen auf Ag(111)-Inseln	157

9.3	Einfluß von ZnTPP auf die Dispersion des Oberflächenplasmons	168
9.4	Zusammenfassung	179
10	Lokalisierte Oberflächenplasmonen reiner und ZnTPP-modifizierter Silberpartikel	183
10.1	LSP-Resonanzen von Silberpartikeln auf Silizium	184
10.1.1	2P-PEEM-Anregungsspektroskopie	184
10.1.2	Vergleich mit simulierten Spektren	196
10.1.3	Zusammenfassung	206
10.2	Einfluß einer ZnTPP-Schicht auf die LSP-Resonanzen von Silberpartikeln	207
10.2.1	nP-PEEM-Anregungsspektroskopie	207
10.2.2	Vergleich mit Simulationen	213
10.2.3	Zusammenfassung	217
11	Zusammenfassung	219
	Anhang	223
	Literaturverzeichnis	237

1 Einleitung

Dünne Schichten aus organischen Molekülen haben innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte große Bedeutung als moderne anwendungsrelevante Materialien mit vielseitigen Einsatzbereichen gewonnen. Dabei haben besonders Porphyrine, eine Klasse organischer Farbstoffe, einen hohen Stellenwert erlangt. Porphyrine werden häufig als „Energimoleküle“ verstanden und sind Gegenstand der Forschung auf den Gebieten der organischen Photovoltaik^[1–4] und der Photokatalyse.^[5–8] Sie kommen häufig in Form metallorganischer Komplexe vor, an deren Metallzentrum weitere Liganden gebunden werden können, wodurch sich die optischen Absorptions- oder Fluoreszenzeigenschaften der Porphyrinmoleküle verändern. Dies läßt sich z.B. nutzen, um stoffspezifische Sensoren auf Porphyrinbasis herzustellen, bei denen die optische Antwort von Porphyrinschichten auf die Exposition gegenüber einem zu detektierenden Stoff ausgewertet wird.^[9–11]

Die meisten dieser Anwendungsmöglichkeiten basieren auf den optischen und elektronischen Eigenschaften dünner kondensierter Porphyrinschichten. Ein umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur und der optischen Anregungen von Porphyrinmolekülen in solchen Schichten ist daher von großem Interesse. Die Energien angeregter Zustände, deren Lebensdauern sowie mögliche Relaxationsmechanismen sind für weitgehend voneinander isolierte Porphyrinmoleküle in Lösung bereits gut untersucht.^[12–24] Diese Eigenschaften einzelner Moleküle weichen im allgemeinen jedoch von denjenigen der in einer festen Schicht kondensierten Moleküle ab. Es existiert zwar eine Vielzahl veröffentlichter Arbeiten, welche die Untersuchung kondensierter Porphyrinmoleküle zum Thema haben. In diesen stehen aber meistens Fragestellungen wie die Adsorptionsgeometrie auf einkristallinen Oberflächen bzw. die Bindung der Moleküle mit dem Substrat im Vordergrund.^[25–29] Einige Arbeiten thematisieren die elektronische Struktur von Einzelmolekülen^[27,30] und von Porphyrinschichten^[31–38] an der Grenzfläche zu einem Metall- oder Halbleitersubstrat, aber nur wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit den op-

tischen Eigenschaften dünner Porphyrinschichten.^[39–44] Die Untersuchung optischer und elektronischer Eigenschaften dünner Porphyrinschichten ist daher ein wichtiges Thema der vorliegenden Arbeit.

Das zweite Thema dieser Arbeit sind plasmonische Anregungen in Silberstrukturen. Unter Plasmonen versteht man Ladungsträgerdichteoszillationen, die sich wellenartig in einem Festkörper ausbreiten. Im Falle von Oberflächenplasmonen sind diese Anregungen bzw. die von ihnen ausgehenden elektrischen Felder an der Oberfläche eines ausgedehnten Festkörpers lokalisiert. Eine interessante Eigenschaft von Oberflächenplasmonen ist, daß sich diese mit einer Wellenlänge ausbreiten, die kleiner als diejenige von Licht mit gleicher Frequenz ist. Dies ermöglicht die Umgehung der optischen Abbe-Grenze, die beispielsweise das Auflösungsvermögen vieler optischer Mikroskopiemethoden, aber auch die Miniaturisierung in photonischen Anwendungen beschränkt.^[45–47] Neben diesen propagierenden Oberflächenplasmonen auf ausgedehnten Festkörperoberflächen existieren plasmonische Anregungen auch in nanoskaligen Strukturen wie metallischen Nanopartikeln. Die Plasmaschwingungen und die von ihnen verursachten elektrischen Felder sind in diesem Fall auf engem Raum lokalisiert. Solche lokalisierten Oberflächenplasmonen können stark mit einem externen elektromagnetischen Feld, insbesondere mit Licht wechselwirken, was dazu führen kann, daß ein externes elektrisches Feld in der Umgebung eines plasmonisch aktiven Partikels extrem verstärkt wird. Dieser Feldverstärkungseffekt läßt sich ausnutzen, um die Effizienz nichtlinear-optischer Prozesse wie z.B. der Raman-Streuung zu erhöhen und so die Empfindlichkeit nichtlinear-optischer Spektroskopie zu steigern.^[48,49] So ist z.B. mit der spitzenverstärkten Raman-Spektroskopie (TERS¹) die Detektion von Einzelmolekülen möglich.^[50] Außerdem führt die Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen zu besonderen Streueigenschaften kleiner Metallpartikel, die beispielsweise in der Photovoltaik dazu genutzt werden, die Effizienz der Einkopplung von Licht in Solarzellen zu steigern.^[51,52]

Die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen optischen Anregungen in Porphyrinschichten und plasmonischen Anregungen in Silberstrukturen ist das dritte Thema der vorliegenden Arbeit. Sowohl plasmonische Anregungen als auch optische Anregungen in Molekülschichten sind mit der Entstehung von Polarisationen bzw. mit der Erzeugung elektrischer Dipolmomente verknüpft. Zwischen diesen beiden Anregungen können daher starke elektronische Wechselwirkungen auftreten, welche dazu führen können, daß

¹*tip-enhanced Raman spectroscopy*

sich optische und elektronische Eigenschaften einer molekularen Schicht in Anwesenheit plasmonischer Anregungen verändern. Ein Beispiel dafür ist die gerade erwähnte Verstärkung der Raman-Streuung von Molekülen durch feldverstärkende lokalisierte Oberflächenplasmonen. Solche Wechselwirkungen können aber auch über einen reinen Verstärkungseffekt hinausgehen: Eine starke Kopplung zwischen plasmonischen und molekularen, exzitonischen Anregungen kann zur Entstehung neuer Hybridanregungen führen. Solche Hybridisierungen sind für Oberflächenplasmonen an mit Farbstoffmolekülen beschichteten Metalloberflächen aus optischen Experimenten bekannt.^[53–56] Auch für sogenannte Core-Shell-Strukturen aus metallischen Nanopartikeln mit einer Hülle aus organischen Farbstoffmolekülen sowie für vollständig in ein absorbierendes Medium eingebettete Nanopartikel wurden Hybridisierungen mittels optischer Spektroskopie beobachtet.^[57–60] Neben einer Veränderung der optischen Absorptionseigenschaften wirkt sich die plasmonisch-exzitonische Kopplung auch auf andere Eigenschaften solcher Hybrid-systeme wie z.B. die Relaxation angeregter molekularer Zustände aus, was sich potentiell z.B. für nanophotonische Anwendungen nutzen läßt.^[55,57]

Die in dieser Arbeit angewandte Methode der Mehr-Photonen-Photoemission stellt eine Kombination aus Elektronenspektroskopie und nichtlinear-optischer Laserspektroskopie dar. Als Elektronenspektroskopie ermöglicht sie die Untersuchung der elektronischen Struktur dünner organischer Schichten. Mit Femtosekunden-Laseranregung erlaubt die Methode außerdem, optische Anregungen in diesen Schichten zu untersuchen und Informationen über die Relaxation angeregter Zustände zu erhalten. In Kombination mit einem Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM²), welches die laterale Verteilung der emittierten Photoelektronen abbildet, können solche Untersuchungen zudem mit einer hohen Ortsauflösung von einigen zehn Nanometern durchgeführt werden. Auch für die Untersuchung plasmonischer Anregungen hat sich Mehr-Photonen-PEEM als geeignete Methode herausgestellt.^[61–71] In der vorliegenden Arbeit wird Mehr-Photonen-PEEM zur Untersuchung kombinierter Systeme aus plasmonischen Silberstrukturen und Porphyrinschichten angewandt, wofür sich diese Methode wegen ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber plasmonischen Feldverstärkungseffekten und gegenüber molekularen Resonanzen im optischen Spektralbereich als äußerst nützlich erweist.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Nach der Vorstellung der für die Ar-

²In dieser Arbeit wird mit dem Akronym PEEM sowohl das Photoemissionselektronenmikroskop als auch die Methode der Photoemissionselektronenmikroskopie bezeichnet.

beit relevanten physikalischen Grundlagen und der experimentellen Methoden in den Kapiteln 2 und 3 beschäftigt sich der erste Teil der Arbeit in den Kapiteln 4 bis 8 mit Porphyrinschichten in Abwesenheit plasmonischer Anregungen. Die Herstellung dünner Porphyrinschichten wird in Kapitel 4 erläutert. Kapitel 5 und 6 widmen sich der Untersuchung elektronischer Eigenschaften reiner Porphyrinschichten und den Anregungsmechanismen der komplexen Mehr-Photonen-Photoemissionsprozesse aus diesen Schichten.

In Kapitel 7 wird eine Methode zur Erstellung quantitativer Anregungsspektren der Mehr-Photonen-Photoemission mit PEEM vorgestellt, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode wird in Kapitel 7 sowohl am Beispiel lokalisierter Oberflächenplasmonen als auch am Beispiel einer Submonolagen-Porphyrinschicht demonstriert. Dabei zeigt sich, daß die für Porphyrine charakteristische Soret-Absorptionsbande sich auch in der Mehr-Photonen-Photoemission in Form einer Emissionsresonanz manifestiert. Der Einfluß des Substrats auf diese Soret-Resonanz wird in Kapitel 8 untersucht.

Die Kapitel 9 und 10 bilden den zweiten Teil dieser Arbeit, der die Untersuchung plasmonischer Anregungen in Silberstrukturen und den Einfluß dünner Porphyrinschichten auf diese Anregungen zum Thema hat. Dabei steht insbesondere die Frage nach einer Hybridisierung plasmonischer und molekularer Anregungen im Vordergrund der Untersuchungen. In Kapitel 9 werden propagierende Oberflächenplasmonen auf einer reinen und einer porphyrinbeschichteten Silberinsel untersucht. Mit Mehr-Photonen-PEEM wird die Dispersion des Oberflächenplasmons ermittelt, welche im Falle der porphyrinbedeckten Silberinsel tatsächlich auf eine Hybridisierung des Oberflächenplasmons mit der molekularen Anregung in der Porphyrinschicht hindeutet.

Im Unterschied zu *propagierenden* Oberflächenplasmonen auf ausgedehnten Silberinseln werden in Kapitel 10 *lokalisierte* Oberflächenplasmonen von Silbernanopartikeln auf Siliziumsubstraten untersucht. Dazu werden Anregungsspektren der Mehr-Photonen-Photoemission einzelner Silberpartikel mit PEEM erstellt und die experimentellen Spektren mit Simulationen verglichen. Aus diesen Betrachtungen wird der Einfluß des Substrats auf die Plasmonenresonanzen der Partikel deutlich. Außerdem zeigt sich für dünne Porphyrinschichten in Kontakt zu diesen Partikeln ein großer Einfluß der Plasmonenresonanzen auf die Stärke der Soret-Resonanz sowie auf deren spektrale Lage.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Plasmonen

Unter Plasmonen versteht man Oszillationen der Ladungsträgerdichte in einem Festkörper. Plasmonen entstehen dadurch, daß freie Ladungsträger, z.B. die Elektronen des freien Elektronengases in Metallen, von einem externen elektrischen Feld zu kollektiven Schwingungen angeregt werden. Dieses externe elektrische Feld kann z.B. durch elektromagnetische Strahlung in Form von Licht erzeugt werden. Aber auch ein durch den Festkörper propagierendes Elektron erzeugt ein elektrisches Feld, durch welches Plasmonen angeregt werden können. Die zur Anregung von Plasmonen benötigte Energie wird dem anregenden elektrischen Feld entzogen, was bei der Anregung mit Licht zu einer charakteristischen Absorption führt. Die Anregung von Plasmonen durch Elektronen kann z.B. bei der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS¹) in Form von Maxima in der Energieverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen beobachtet werden. Auch in der Photoelektronen- und Augerelektronenspektroskopie können charakteristische Maxima in der Energieverteilung der detektierten Elektronen aufgrund von Plasmonverlusten entstehen. Dieses Auftreten charakteristischer Energieverluste spiegelt die quantisierte Natur der plasmonischen Anregungen wider. Plasmonen werden deswegen, wie der Name schon andeutet, häufig als Quasiteilchen behandelt. Man unterscheidet zwischen Volumen-, Oberflächen- und lokalisierten Oberflächenplasmonen. Während Volumenplasmonen durch das Volumen des Festkörpers propagieren, sind die Plasmaschwingungen bei Oberflächenplasmonen an der Oberfläche des Festkörpers lokalisiert. Dort wechselwirken sie stark mit elektromagnetischen Feldern, weshalb sie häufig (und auch kor-

¹*electron energy loss spectroscopy*

rekter) als Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP²) bezeichnet werden. Im Gegensatz zu diesen propagierenden Plasmonenmoden sind lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSP³) auf kleinem Raum lokalisiert, häufig in kleinen metallischen Partikeln. Da Volumenplasmonen in dieser Arbeit keine Rolle spielen, soll ihre Entstehung im folgenden nur knapp erläutert werden, während anschließend ausführlicher auf die Entstehung propagierender und lokalisierter Oberflächenplasmonen eingegangen wird.

2.1.1 Volumenplasmonen

Trotz der quantisierten Natur plasmonischer Anregungen lassen sich diese in vielen Fällen im Rahmen einer klassischen, dielektrischen Theorie beschreiben.^[72] Im Drude-Modell des freien Elektronengases ist die dielektrische Funktion eines idealen Metalls mit der Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ durch

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\sigma(\omega)} \omega} \quad (2.1)$$

gegeben. ω_p ist dabei die Plasmafrequenz, für welche longitudinale Elektronendichtewellen im Material möglich sind, wie aus der folgenden Überlegung folgt: Schwankungen der Elektronendichte sind mit einer Polarisation \vec{P} verknüpft. In Abwesenheit freier Überschußladungen ist in einem unendlich ausgedehnten, homogenen Körper

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{P}}{\epsilon(\omega) - 1} \quad (2.2)$$

Da für eine Longitudinalwelle $\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \neq 0$ gelten muß, folgt die Bedingung $\epsilon(\omega) = 0$, welche wegen (2.1) bei vernachlässigbar kleiner Dämpfung ($\sigma \gg \epsilon_0 \omega_p^2$) für $\omega = \omega_p$ erfüllt ist. Die Plasmafrequenz ω_p ist also die Eigenfrequenz des longitudinalen Volumenplasmons.⁴

²*surface plasmon polariton*

Der Einfachheit halber werden Oberflächenplasmon-Polaritonen in dieser Arbeit kurz als Oberflächenplasmonen bezeichnet.

³*localized surface plasmon*

⁴Transversale Plasmonen können in einem freien Elektronengas nicht existieren.^[72]

Für eine Longitudinalwelle muß weiterhin

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{P} &= 0 = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{\nabla} \times \vec{E} \\ \Rightarrow \vec{\nabla} \times \vec{E} &= 0\end{aligned}\tag{2.3}$$

gelten. Volumenplasmonen koppeln daher nicht mit elektromagnetischen Wellen und können somit nicht von Licht angeregt werden. In der Praxis ist das betrachtete Volumen jedoch nicht unendlich groß, sondern durch die Oberflächen des untersuchten Körpers beschränkt. Für streifenden Lichteinfall können Polarisationsladungen an der Oberfläche als Ausgangspunkte für Volumenplasmonen dienen. Dieser Effekt ist im allgemeinen jedoch sehr klein.^[73]

2.1.2 Oberflächenplasmonen

Longitudinalwellen der Elektronendichte können auch an der Oberfläche eines Körpers lokalisiert sein. In diesem Fall werden sie als Oberflächenplasmonen (SPP) bezeichnet. Für die folgenden Überlegungen sei die x-y-Ebene die Oberfläche eines Dielektrikums ($\epsilon(z < 0) = \epsilon(\omega)$ und $\epsilon(z > 0) = 1$). Das elektrische Potential einer Oberflächenwelle, die sich in x-Richtung ausbreitet, läßt sich unter Vernachlässigung der Retardierung in z-Richtung schreiben als^[74]

$$\phi(\vec{r}) = \phi_0 e^{-\kappa_z |z|} e^{i(kx - \omega t)}\tag{2.4}$$

Da in Abwesenheit freier Überschußladungen die Normalkomponente D_z der dielektrischen Verschiebung stetig ist, muß gelten

$$D_z = -\epsilon_0 \epsilon(\omega) \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z \leq 0} = -\epsilon_0 \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z \geq 0}\tag{2.5}$$

woraus die Bedingung $\epsilon(\omega) = -1$ folgt, oder auch mit (2.1) für schwache Dämpfung: $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$. Das Oberflächenplasmon besitzt also eine um einen Faktor $\sqrt{2}$ kleinere Eigenfrequenz als das Volumenplasmon in demselben Medium. Für den allgemeineren Fall eines Festkörpers mit der dielektrischen Funktion ϵ im Kontakt zu einem dielektrischen Medium ϵ_{med} läßt sich aus dem Ansatz (2.4) zusammen mit einer zu (2.5) analogen

Stetigkeitsbedingung und einer entsprechenden Bedingung für das Magnetfeld die Dispersionsrelation für das Oberflächenplasmon herleiten.^[74,75]

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_{\text{med}}}{\epsilon + \epsilon_{\text{med}}}} \quad (2.6)$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen folgt außerdem, daß für Oberflächenplasmonen nur transversal-magnetische Moden, d.h. Oberflächenwellen mit einer Polarisation des Magnetfeldes senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und parallel zur Oberfläche existieren können. Für den in (2.4) gewählten Ansatz ist $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$, es handelt sich also um das Potential eines nichtstrahlenden Oberflächenplasmons. Die Dispersionskurve $\omega(k)$ ist für den Fall eines vernachlässigbar kleinen Imaginärteils von ϵ und für $\epsilon_{\text{med}} = 1$ in Abbildung 2.1 dargestellt. Aus ihr ist ersichtlich, daß nur Oberflächenwellen mit einer Wellenzahl $k > \frac{\omega}{c} = \frac{1}{\hbar} p_{\text{ph}}$ existieren können, wobei p_{ph} der Impuls eines Photons der Frequenz ω ist. In anderen Worten bedeutet dies, daß Licht einen zu kleinen Impuls besitzt, um Oberflächenplasmonen anregen zu können. Dieses Problem eines fehlenden Δk kann allerdings durch geschickte experimentelle Techniken umgangen werden: gängige Methoden zur optischen Untersuchung von Oberflächenplasmonen sind die abgeschwächte Totalreflexion (ATR⁵) oder die Verwendung von optischen Gittern zur Kopplung von Licht mit Oberflächenplasmonen.^[74,75]

Bei der letztgenannten Methode trifft Licht mit einem Wellenvektor \vec{k}_0 unter einem Winkel θ auf einen periodisch strukturierten Bereich der Oberfläche mit einer Gitterkonstanten g . Das an diesem Gitter gebeugte Licht enthält Komponenten k_{\parallel} parallel zur Oberfläche, die sich von $k_{0,\parallel} = k_0 \sin \theta$ um reziproke Gittervektoren unterscheiden:

$$k_{\parallel} = k_0 \sin \theta \pm \nu \frac{2\pi}{g} \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.7)$$

Mit einer zur Photonenenergie $\hbar\omega$ passenden Wahl der Gitterkonstanten g läßt sich so das Problem des fehlenden Photonenimpulses durch Beugung am Gitter überwinden.^[74,75] In der vorliegenden Arbeit wurden Oberflächenplasmonen durch Laseranregung an der Kante einer Silberinsel erzeugt. Eine scharfe Kante stellt gewissermaßen den Grenzfall eines Gitters mit unendlich großer Gitterkonstanten dar. An einer solchen Kante wird das

⁵ *attenuated total reflection*

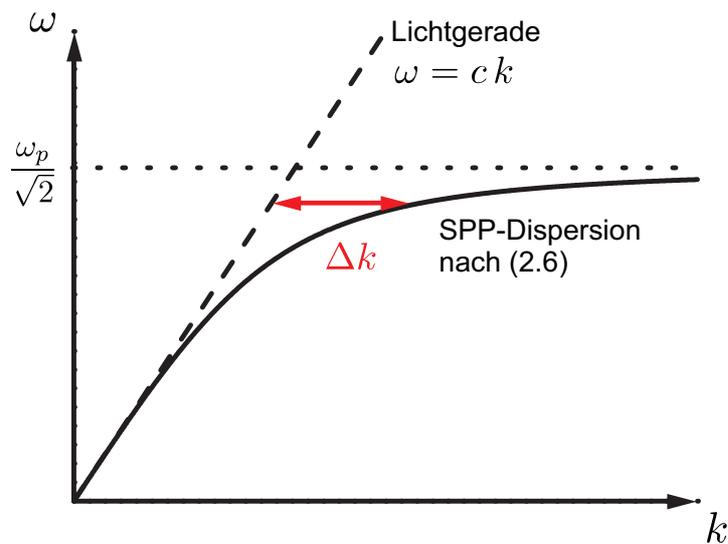


Abbildung 2.1: Dispersion des Oberflächenplasmons bei vernachlässigbar kleiner Dämpfung.

einfallende Licht in ein Kontinuum möglicher k -Vektoren gestreut, wodurch für jede Photonenenergie bzw. Anregungswellenlänge eine Kopplung mit dem Oberflächenplasmon möglich ist. Es sei angemerkt, daß die Diskussion der SPP-Anregung in diesem Absatz eine starke Vereinfachung darstellt, in der z.B. der Einfluß des Gitters bzw. der Kante auf das Oberflächenplasmon unberücksichtigt bleibt. Sie stellt keine Grundlage für eine quantitative Behandlung der Licht-Plasmon-Kopplung dar, sondern soll lediglich veranschaulichen, warum die Anregung propagierender Oberflächenplasmonen an den Kanten der in dieser Arbeit untersuchten Silberinseln möglich ist.

2.1.3 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Methode der Grenzflächenladungen

Die Methode der Grenzflächenladungen (BCM⁶) liefert einerseits eine anschauliche Erklärung für das Auftreten lokalisierter Oberflächenplasmonen, ermöglicht es andererseits aber auch, die Suszeptibilität eines dielektrischen Partikels zu berechnen. Sie wird in dieser Arbeit verwendet, um die Absorption von Licht in Silberpartikeln verschiedener Geometrien und in Kontakt zu verschiedenen umgebenden Medien zu berechnen, und

⁶*boundary charge method*

soll daher im folgenden detaillierter erläutert werden. Die folgende Darstellung der BCM beruht auf den Arbeiten von Fuchs^[76] und García de Abajo und Aizpurua^[77] und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit in das Computeralgebrasystem Mathematica (Wolfram Research) implementiert (siehe Anhang A.3).

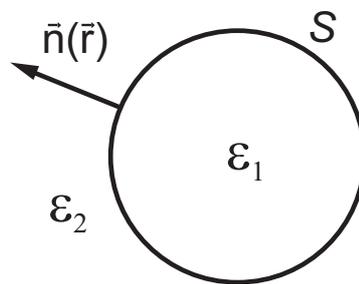


Abbildung 2.2: Skizze zur Definition von ϵ_1 , ϵ_2 , S und \vec{n} .

Für die folgenden Überlegungen soll ein dielektrisches Partikel mit der (komplexen) dielektrischen Funktion $\epsilon_1(\omega)$ (Medium 1) betrachtet werden, das in ein Medium mit der (ebenfalls komplexen) dielektrischen Funktion $\epsilon_2(\omega)$ (Medium 2) eingebettet ist (siehe Abbildung 2.2). Die Partikeloberfläche S stellt die Grenzfläche zwischen den beiden dielektrischen Medien 1 und 2 dar, welche so orientiert ist, daß der Flächennormalenvektor $\vec{n}(\vec{r})$ am Ort \vec{r} nach außen orientiert ist, also von Medium 1 nach Medium 2 zeigt. Die Dimensionen des Partikels seien klein gegenüber optischen Wellenlängen, so daß das elektrische Feld einer anregenden Lichtwelle über das gesamte Partikel als konstant angesehen werden kann. Ein externes elektrisches Feld induziert im Partikel im allgemeinen Polarisationsladungen. Im betrachteten Modell zweier Dielektrika mit einer scharfen Grenzfläche sind diese Polarisationsladungen auf der Grenzfläche lokalisiert, wie aus dem Gaußschen Satz gefolgert werden kann: In Abwesenheit freier Überschlußladungen

($\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$) gilt für die induzierte Polarisationsladungsdichte $\rho(\vec{r})$

$$\begin{aligned}
 \frac{\rho}{\epsilon_0} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon} \vec{D} \right) \\
 &= \frac{1}{\epsilon_0} \left[\left(\vec{\nabla} \frac{1}{\epsilon} \right) \cdot \vec{D} + \frac{1}{\epsilon} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} \right] \\
 &= \frac{1}{\epsilon_0} \left(\vec{\nabla} \frac{1}{\epsilon} \right) \cdot \vec{D} \\
 &= -\frac{\vec{\nabla} \epsilon}{\epsilon} \cdot \vec{E}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Da $\epsilon(\vec{r})$ innerhalb der Medien 1 und 2 jeweils konstant ist, ist $\rho(\vec{r})$ nur auf der Grenzfläche S von Null verschieden und läßt sich als Produkt einer Flächenladungsdichte $\sigma(\vec{r})$ mit einer Oberflächen-Deltafunktion beschreiben:⁷

$$\rho(\vec{r}) = \sigma(\vec{r}) \delta_S(\vec{r}) \tag{2.9}$$

Die induzierten Polarisationsladungen sind also auf der Grenzfläche zwischen den beiden Dielektrika lokalisiert. Das elektrische Feld läßt sich an jedem Ort darstellen als

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\vec{r}' \in S} \sigma(\vec{r}') \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dA \tag{2.10}$$

wobei $\vec{E}_0(\vec{r})$ das externe elektrische Feld ist, das sich ohne die Anwesenheit von Dielektrika am Ort \vec{r} einstellen würde. Das Integral ist das von den Polarisationsladungen erzeugte elektrische Feld. Wichtig für die Gültigkeit von (2.10) ist die Annahme, daß sich eine am Ort \vec{r}' induzierte Ladung $\sigma(\vec{r}')$ instantan auf das elektrische Feld am Ort \vec{r} auswirkt. Es handelt sich bei (2.10) also um eine nicht retardierte Näherung, welche nur für Partikel gültig ist, deren Ausmaße klein gegenüber $c \frac{2\pi}{\omega}$ sind bzw. klein gegenüber der Wellenlänge λ im Falle von Licht als Ursache des externen Feldes.⁸ Trotz der Singularität im Integranden für $r \in S$ divergiert das elektrische Feld auch auf der Grenzfläche nicht. Gerade im Hinblick auf eine spätere Diskretisierung der Partikeloberfläche bietet es sich allerdings an, den singulären Anteil aus dem Integral zu separieren. Mit $\vec{E}_p^+(\vec{r})$

⁷Die Oberflächen-Deltafunktion ist über die Beziehung $\int f(\vec{r}) \delta_S(\vec{r}) dV = \int_S f(\vec{r}) dA$ definiert.

⁸Diese Voraussetzung ist ohnehin schon für die Gültigkeit von (2.8) notwendig gewesen.

sei der Anteil des elektrischen Feldes kurz vor dem Ort \vec{r} auf der Partikeloberfläche bezeichnet, welcher allein von der Polarisationsladung $\sigma(\vec{r})$ am Ort \vec{r} verursacht wird.⁹ Mit Hilfe des Gaußschen Satzes läßt sich die Normalkomponente $\vec{n} \cdot \vec{E}_p^+(\vec{r})$ dieses Anteils angeben:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\epsilon_0} &= \vec{E}_p^+ \cdot \vec{n} + \vec{E}_p^- \cdot (-\vec{n}) \\ &= 2\vec{E}_p^+ \cdot \vec{n} \\ \Rightarrow \vec{E}_p^+ &= \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die Normalkomponente des resultierenden elektrischen Feldes E^+ kurz vor der Partikeloberfläche, welches sich aus den Beiträgen E_p^+ aller Polarisationsladungen und dem externen elektrischen Feld $E_0(\vec{r})$ zusammensetzt, ist daher mit (2.10):

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{E}^+(\vec{r}) = \vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\vec{r}' \in S \setminus \{\vec{r}\}} \sigma(\vec{r}') \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{n}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dA + \frac{\sigma(\vec{r})}{2\epsilon_0} \quad (2.12)$$

Wegen der Stetigkeit der Normalkomponente von \vec{D} ist:

$$\begin{aligned} (\vec{D}^+ - \vec{D}^-) \cdot \vec{n} &= \epsilon_0(\epsilon_2 \vec{E}^+ - \epsilon_1 \vec{E}^-) \cdot \vec{n} = 0 \\ \Rightarrow \vec{n} \cdot \vec{E}^- &= \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \vec{n} \cdot \vec{E}^+ \end{aligned} \quad (2.13)$$

Wird der Gaußsche Satz diesmal für das resultierende elektrische Feld angewandt, folgt zusammen mit (2.13):

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\epsilon_0} &= \vec{E}^+ \cdot \vec{n} + \vec{E}^- \cdot (-\vec{n}) \\ &= \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1} \vec{E}^+ \cdot \vec{n} \\ \Rightarrow \vec{n} \cdot \vec{E}^+ &= \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \frac{\sigma}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (2.14)$$

⁹Mit einem hochgestellten Pluszeichen wird im folgenden das Feld kurz vor dem Partikel bezeichnet, also gerade noch in Medium 2. Ein hochgestelltes Minuszeichen bedeutet entsprechend, daß es sich um das Feld gerade noch im Innern des Partikels (Medium 1) handelt.

Der Vergleich von (2.14) mit (2.12) liefert schließlich eine Selbstkonsistenzgleichung für die Polarisationsladungen auf der Partikeloberfläche S , in der die Polarisationsladungsdichte $\sigma(\vec{r})$ am Ort \vec{r} als Funktion der Ladungsdichten $\sigma(\vec{r}')$ an allen anderen Orten \vec{r}' auf S ausgedrückt wird:

$$\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \frac{\sigma(\vec{r})}{\epsilon_0} = \vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{E}_0(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\vec{r}' \in S \setminus \{\vec{r}\}} \sigma(\vec{r}') \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{n}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dA \quad (2.15)$$

Diese Gleichung ist im Rahmen des hier betrachteten Modellsystems mit einer scharfen Grenzfläche zwischen zwei Dielektrika und unter der Annahme vernachlässigbarer Retardierungseffekte exakt. Zur Berechnung der Ladungsverteilung auf Partikeln beliebiger Geometrie ist es jedoch sinnvoll, nicht von einer kontinuierlichen Ladungsverteilung auszugehen, sondern das Modellsystem zu diskretisieren. Die Ladungsdichte σ_i am Punkt \vec{r}_i , welchem die Fläche ΔS_i auf der Grenzfläche zugeordnet wird, ergibt sich dann durch Summation über die Beiträge aller anderen Ladungsdichten σ_j :

$$\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \frac{\sigma_i}{\epsilon_0} = \vec{n}_i \cdot \vec{E}_0(\vec{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sigma_j \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{n}_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \Delta S_j \quad (2.16)$$

Betrachtet man die Ladungsdichten σ_i als Komponenten eines Vektors $\vec{\sigma}$ und ebenso die Normalkomponenten des externen elektrischen Feldes $\vec{n}_i \cdot \vec{E}_0(\vec{r}_i)$ als Komponenten eines Vektors \vec{E}_\perp , läßt sich (2.16) kompakt darstellen als

$$\lambda \vec{\sigma} = \epsilon_0 \vec{E}_\perp + \mathbf{R} \vec{\sigma} \quad (2.17)$$

mit

$$\lambda = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (2.18)$$

und der Matrix

$$(\mathbf{R})_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{n}_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \Delta S_j \quad (2.19)$$

Bisher wurde nur eine einzige Grenzfläche zwischen zwei Dielektrika betrachtet. Die vorigen Überlegungen lassen sich allerdings leicht für den Fall zusätzlicher Grenzflächen zu weiteren dielektrischen Medien verallgemeinern, wie er bei den in dieser Arbeit betrachte-

ten Partikeln auftritt, die sich auf einem Substrat befinden. Neben der Partikel/Vakuum-Grenzfläche tritt dann eine weitere Partikel/Substrat-Grenzfläche auf. Im Fall von mehr als einem an das Partikel grenzenden Dielektrikum muß in (2.17) die skalare Größe λ durch eine Diagonalmatrix \mathbf{L} ersetzt werden mit den Elementen

$$(\mathbf{L})_{ii} = \lambda_i = \frac{\epsilon_{i1} + \epsilon_{i2}}{2(\epsilon_{i1} - \epsilon_{i2})} \quad (2.20)$$

wobei $\epsilon_{i\mu}$ die dielektrischen Funktionen der Medien auf beiden Seiten der Grenzfläche sind, auf der sich der Punkt \vec{r}_i befindet. Die von einem externen elektrischen Feld induzierte Oberflächenladungsdichte auf den Grenzflächen eines Partikels erhält man also durch Lösen des folgenden Gleichungssystems:

$$(\mathbf{L} - \mathbf{R})\vec{\sigma} = \epsilon_0 \vec{E}_\perp \quad (2.21)$$

\mathbf{L} bzw. die λ_i hängen über die dielektrischen Funktionen $\epsilon_1(\omega)$ und $\epsilon_2(\omega)$ von der Frequenz ω des anregenden elektrischen Feldes ab, während die Elemente von \mathbf{R} allein durch die Partikelgeometrie bestimmt werden. Falls Frequenzen existieren, für welche die Komponenten von $(\mathbf{L} - \mathbf{R})$ klein werden, findet für sie eine resonanzartige Erhöhung der induzierten Polarisationsladungen statt. Diese Resonanzfrequenzen sind mit bestimmten Moden lokalisierter Oberflächenplasmonen verknüpft.

Im Gegensatz zu den in den vorherigen Abschnitten besprochenen nichtstrahlenden Plasmonen im Volumen und an der Oberfläche eines ausgedehnten Festkörpers können diejenigen lokalisierten Oberflächenplasmon-Moden, die im Partikel ein Dipolmoment induzieren, mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken, also insbesondere von Licht angeregt werden. Das von der Polarisationsladungsdichte $\rho = \sigma \delta_S$ erzeugte Dipolmoment des Partikels mit dem Volumen V ist

$$\vec{M} = \int \rho(\vec{r}) \vec{r} dV = \int_S \sigma(\vec{r}) \vec{r} dA \quad (2.22)$$

oder für eine diskrete Ladungsverteilung σ_i :

$$\vec{M} = \sum_i \sigma_i \vec{r}_i \Delta S_i \quad (2.23)$$

mit den Komponenten

$$M_\alpha = \sum_i \sigma_i (r_i)_\alpha \Delta S_i \quad (\alpha = x, y, z) \quad (2.24)$$

Außerdem läßt sich das Dipolmoment mit Hilfe der Partikelsuszeptibilität χ auch als Antwort auf ein externes elektrisches Feld \vec{E}_0 ausdrücken:

$$M_\alpha = \epsilon_0 V \sum_\beta \chi_{\alpha\beta} E_{0,\beta} \quad (2.25)$$

Der Vergleich von (2.25) mit (2.24) liefert schließlich die Komponenten des Suszeptibilitätstensors $\chi_{\alpha\beta}$, deren Imaginärteile mit der Absorption des einfallenden Lichts verbunden sind.

Zusammenfassend lassen sich also die Absorptionseigenschaften eines beliebig geformten dielektrischen Partikels durch die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen nach folgendem Schema berechnen:

1. Diskretisierung der Partikeloberfläche in Punkte \vec{r}_i und Berechnung der Normalkomponenten $(E_\perp)_i$ des externen elektrischen Feldes an diesen Punkten
2. Lösung des Gleichungssystems (2.21) für die Oberflächenladungsdichten σ_i
3. Berechnung des induzierten Dipolmoments mit (2.24) und Bestimmung des Imaginärteils der Partikelsuszeptibilität durch Vergleich mit (2.25)

Für hochsymmetrische Geometrien läßt sich das induzierte Dipolmoment eines Partikels im externen elektrischen Feld bzw. die Partikelsuszeptibilität χ auch analytisch angeben. So ist z.B. für eine Kugel:^[75]

$$\chi = 3 \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (2.26)$$

Für ein kugelförmiges Partikel im Vakuum ($\epsilon_2 = 1$) ergibt sich bei schwacher Dämpfung ($\text{Im}[\epsilon_1] \approx 0$) die Resonanzbedingung $\text{Re}[\epsilon_1(\omega)] = -2$, welche auch als Fröhlich-Bedingung bekannt ist. Läßt sich $\epsilon_1(\omega)$ gemäß (2.1) im Drude-Modell darstellen, ergibt sich analog zu Volumen- und Oberflächenplasmonen für die Resonanzfrequenz $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$. Im Falle von Silber ist diese Bedingung bei einer Anregungswellenlänge von 354 nm erfüllt. Abbildung 2.3 (a) zeigt den mittels BCM errechneten Verlauf zusammen mit

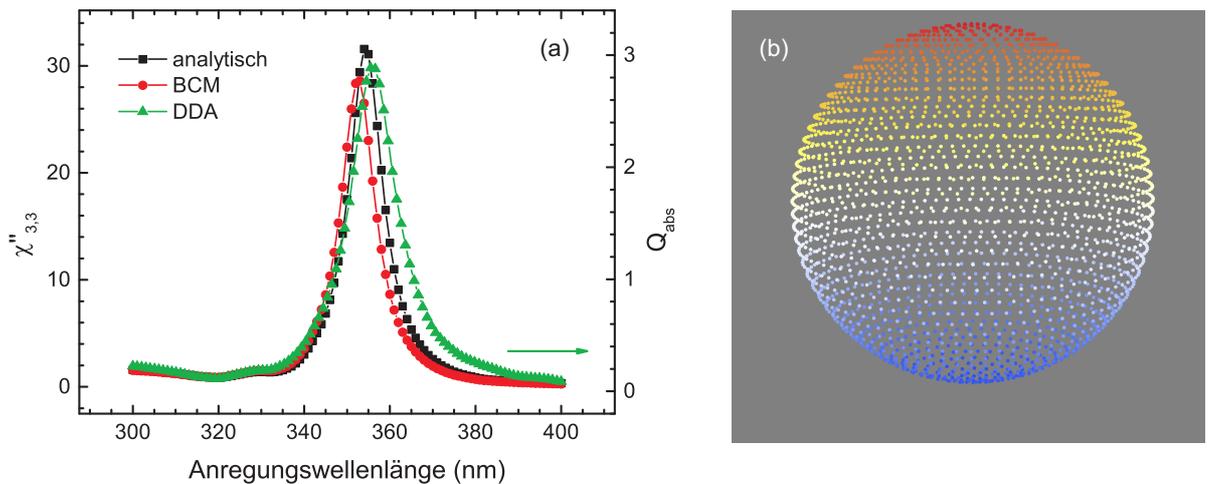


Abbildung 2.3: (a) Mittels BCM und analytisch bestimmter Imaginärteil der Partikelsuszeptibilität für eine Silberkugel im Vakuum. Zusätzlich der mittels DDA berechnete Absorptionsquerschnitt für einen Kugeldurchmesser von 10 nm. (b) Visualisierung der instantanen Oberflächenladungsdichte auf der diskretisierten Kugeloberfläche. Positive Überschüßladungen sind rot, negative blau eingefärbt.

dem aus (2.26) gewonnenen Verlauf von $\text{Im}[\chi]$ für eine Silberkugel im Vakuum. Außerdem ist in Abbildung 2.3 (b) die nach (2.21) berechnete Flächenladungsdichte auf der diskretisierten Oberfläche visualisiert. Die Kugeloberfläche wurde dazu in 2487 Punkte zerlegt. Das numerisch berechnete Spektrum stimmt gut mit der analytischen Lösung überein. Der kleine Unterschied von etwa 1 nm in der Lage der Resonanzwellenlänge würde wahrscheinlich durch eine noch feinere Diskretisierung der Kugeloberfläche verringert werden, welche allerdings auch einen erhöhten Rechenaufwand zur Folge hätte. Da die in dieser Arbeit durchgeführten BCM-Simulationen in erster Linie einer rein qualitativen Diskussion der experimentell beobachteten LSP-Resonanzen dienen, wurden für die in Kapitel 10 untersuchten Modellpartikel Diskretisierungen mit unter 1300 Punkten auf den Partikeloberflächen gewählt, um die Simulationsdauern in einem vertretbaren Rahmen zu halten.

Im folgenden soll der Gültigkeitsbereich der hier vorgestellten BCM diskutiert werden. Zunächst einmal müssen sich die betrachteten Materialien im Rahmen einer dielektrischen Theorie beschreiben lassen, was für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien der Fall ist. Weiter wird von scharfen Grenzflächen zwischen den betrachteten Medien ausgegangen, auf denen dann die Polarisationsladungen lokalisiert sind. In

der Realität werden die Polarisationsladungen aber über einen endlichen Raumbereich in der Nähe der Grenzfläche verteilt sein. Wegen der effizienten Abschirmung von Raumladungen in Metallen¹⁰ ist die Annahme einer scharfen Grenzfläche für die in dieser Arbeit untersuchten Silberpartikel jedoch möglich.

Bei der Herleitung von (2.21) zur Berechnung der Polarisationsladungsdichte auf der Partikeloberfläche wurde davon ausgegangen, daß das Partikel klein gegenüber der Wellenlänge des anregenden Lichts ist. Daher ergeben sich nur unretardierte Lösungen, in denen keine Dämpfung der Ladungsträgerszillationen durch Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung berücksichtigt wird, welche zu einer Rotverschiebung der Plasmonenresonanzen führen würde.^[78] Prinzipiell ist eine Berücksichtigung von Retardierungseffekten im Rahmen von BCM-Rechnungen möglich,^[79] was jedoch mit einem deutlich höheren mathematischen Aufwand verbunden ist. Bei Silberpartikeln sind Abstrahleffekte nur für Dimensionen kleiner als 60 nm vernachlässigbar,^[74] wogegen die in dieser Arbeit experimentell untersuchten Partikel Ausmaße von bis zu 200 nm besitzen. Da die genauen Formen der experimentell untersuchten Partikel jedoch unbekannt sind, und daher ohnehin keine quantitative Simulation der LSP-Resonanzen dieser Partikel möglich ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Berücksichtigung von Retardierungseffekten verzichtet.

Es liegt in der Natur von BCM-Rechnungen, daß Volumen Anregungen im Partikel nicht erfaßt werden. Insbesondere die Anregung von Volumenplasmonen wird im Rahmen der BCM nicht berücksichtigt. Im Gegensatz zur Anregung durch Elektronen, z.B. in EELS-Experimenten, spielen bei optischer Anregung Volumenplasmonen jedoch keine Rolle, wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert wurde. Eine vollständige, retardierte Beschreibung lokalisierter Oberflächenplasmonen, welche auch Volumen Anregungen berücksichtigt, ist im Rahmen der Diskrete-Dipol-Näherung (DDA¹¹) möglich, in welcher das ganze 3D-Partikelvolumen in Dipole diskretisiert wird. Im verbreiteten DDSCAT-Softwarepaket^[80] wird der damit verbundene hohe Rechenaufwand dadurch kompensiert, daß die diskreten Dipole auf einem kubischen Gitter liegen, was die Anwendung schneller Fouriertransformationsmethoden ermöglicht. Allerdings führt eine solche Diskretisierung zu einem „Ausfransen“ gekrümmter Oberflächen, was wiederum durch einen kleineren

¹⁰Die Thomas-Fermi-Abschirmmlänge ist von der Größenordnung atomarer Bindungslängen $\lambda_{\text{TF}} \lesssim 10^{-10}$ m.^[72]

¹¹*discrete dipole approximation*

Dipolabstand, also einer größeren Anzahl an Dipolen bei konstantem Volumen, kompensiert werden muß. Die Einschränkung auf ein kubisches Gitter bedeutet auch, daß keine scharfe Grenze zwischen dem Partikel und einem weiteren Dielektrikum, z.B. einem Substrat, modelliert werden kann, sondern immer mindestens ein Abstand von einer Gitterkonstanten des Dipolgitters zwischen den beiden Dielektrika besteht. Dies ist der wesentliche Grund, weshalb in dieser Arbeit nicht auf das Softwarepaket DDSCAT zurückgegriffen wurde, sondern eine Mathematica-Implementierung der BCM entwickelt wurde. Abb. 2.3 (a) zeigt neben dem analytisch gewonnenen Ergebnis und dem BCM-Resultat auch ein mittels DDA berechnetes Absorptionsspektrum, für welches das komplette 3D-Kugelvolumen diskretisiert wurde. Man beachte, daß für die DDA-Rechnung auf der Ordinate nicht die Partikelsuszeptibilität, sondern die Absorptionseffizienz¹² Q_{abs} aufgetragen ist, welche vom DDSCAT-Programm berechnet wird. Für die Beschreibung der Silberkugel mit einem Durchmesser von 10 nm wurden in der DDA-Berechnung 8217 Punkte für ein konvergentes Ergebnis benötigt, etwa viermal so viele wie für die entsprechende BCM-Rechnung.

Feldverstärkung durch lokalisierte Oberflächenplasmonen

Die resonante Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen führt im allgemeinen zu hohen Ladungsträgerdichten an der Partikeloberfläche, welche zu hohen elektrischen Feldern an der Oberfläche führen können. Da bei nichtlinear-optischen Prozessen zweiter Ordnung, wie z.B. SHG,¹³ SFG,¹⁴ nichtlinearer Raman-Streuung oder 2PPE,¹⁵ die Wahrscheinlichkeit für eine Zwei-Photonen-Anregung proportional zu $|E|^4$ ist, wird die Ausbeute dieser Prozesse im Nahfeld plasmonisch angeregter Nanopartikel stark erhöht. Dieser Effekt läßt sich einerseits ausnutzen, um die Empfindlichkeit nichtlinear-optischer Spektroskopiemethoden zu erhöhen. Zum anderen erlaubt die Lokalisierung der Felderhöhung an einem kleinen Partikel oder an einer scharfen Spitze, das nichtlinear-optische Signal von einer Probe mit hoher lateraler Auflösung zu bestimmen. Dies ermöglicht die Spektroskopie von Einzelmolekülen, indem z.B. die metallische Spitze eines Rastertunnelmikroskops (STM¹⁶) direkt über einem einzelnen Molekül platziert wird und

¹² $Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi r^2}$, mit dem Absorptionsquerschnitt σ_{abs} und dem Kugelradius r .

¹³*second harmonic generation*

¹⁴*sum frequency generation*

¹⁵*2-photon photoemission*

¹⁶*scanning tunneling microscope*

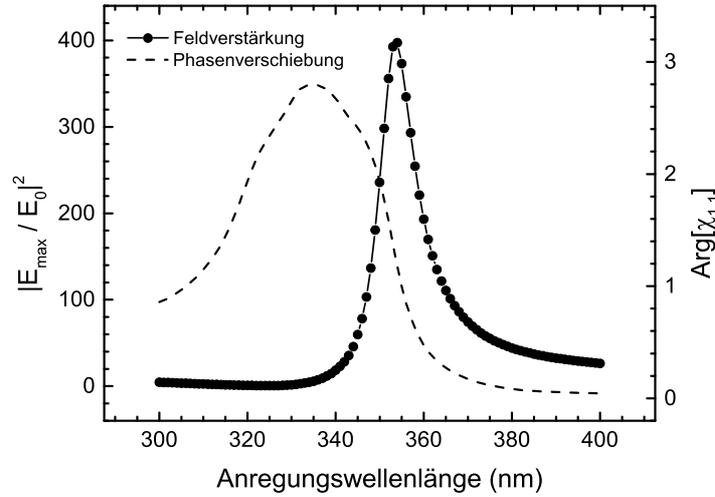


Abbildung 2.4: Mit BCM berechnete Feldverstärkung an der Oberfläche einer kleinen Silberkugel und die Phasenverschiebung zwischen dem externen Feld und dem induzierten Polarisationsfeld.

das spitzenverstärkte Raman-Signal (TERS) gemessen wird.^[50]

Als Maß für die Feldverstärkung durch plasmonische Anregungen wird häufig die Größe $\left| \frac{E}{E_0} \right|^2$ verwendet,^[74] wobei E die Amplitude des lokalen elektrischen Feldes an einem bestimmten Ort kurz vor der Partikeloberfläche und E_0 die Amplitude des anregenden externen Feldes ist. Die Stärke des elektrischen Feldes kurz vor der Partikeloberfläche läßt sich für beliebige Anregungswellenlängen prinzipiell mit Hilfe von (2.10) bzw. einem entsprechenden diskretisierten Ausdruck berechnen, nachdem die Verteilung der Polarisationsladungen gemäß (2.21) auf der Oberfläche bestimmt worden ist. Das Integral in (2.10) wird dabei durch eine Summe ersetzt, welche sich über alle diskreten Oberflächenladungen erstreckt. Zur Bestimmung der spektralen Verteilung der Feldverstärkung müßte diese Summe für jede einzelne Anregungswellenlänge ausgewertet werden. Da allerdings in der hier betrachteten quasistationären Näherung das elektrische Feld an der Oberfläche eines Metallpartikels senkrecht auf der Oberfläche steht, genügt es, nur die Normalkomponenten des elektrischen Feldes zu berücksichtigen, welche sich mit Hilfe von (2.14) berechnen lassen und lediglich von den lokalen Oberflächenladungsdichten abhängen. In Abbildung 2.4 ist die so errechnete maximale Feldverstärkung $\left| \frac{E_{\max}}{E_0} \right|^2$ an der Oberfläche der Silberkugel aus Abb. 2.3 als Funktion der Anregungswellenlänge aufgetragen. Für resonante Anregung des lokalisierten Oberflächenplasmons ergibt sich mit einem Verstärkungsfaktor von ungefähr 400 ein typischer Wert für die Feldverstärkung

durch kugelförmige Partikel.^[81] Interessanterweise existiert auch für nichtresonante Anregung oberhalb der Resonanzwellenlänge noch immer eine deutliche Felderhöhung. Das liegt an der konstruktiven Überlagerung des externen elektrischen Feldes mit dem Feld der Polarisationsladungen, welche mit dem externen Feld in Phase schwingen. Für Anregungswellenlängen unterhalb der Resonanzfrequenz findet in dem in Abbildung 2.4 betrachteten Wellenlängenbereich keine nennenswerte Feldverstärkung statt. Hier sind das anregende, externe elektrische Feld und das von den Polarisationsladungen erzeugte Feld um 180° phasenverschoben und interferieren destruktiv. Die Phasenverschiebung zwischen externem Feld und den Plasmaschwingungen ist in Abbildung 2.4 ebenfalls als Funktion der Anregungswellenlänge aufgetragen.

Eine deutlich höhere Feldverstärkung erhält man an Partikeln, die scharfe Kanten oder Ecken besitzen. Für bestimmte Plasmonenmoden sind die Polarisationsladungen dort auf sehr kleinem Raum lokalisiert und erzeugen so ein sehr starkes elektrisches Feld. Rechnungen zeigen, daß Verstärkungen von über 10^5 möglich sind.^[74,82]

2.2 Photoemissionsspektroskopie

Die Photoemissionsspektroskopie beruht auf dem (äußeren) photoelektrischen Effekt, bei dem Elektronen durch Absorption von Licht aus einem Festkörper herausgelöst werden. Der photoelektrische Effekt wird häufig in einem Drei-Schritt-Modell beschrieben:¹ Im ersten Schritt wird die Energie eines Photons absorbiert, wodurch ein Elektron auf ein elektronisches Niveau oberhalb des Vakuumniveaus angehoben wird. Der zweite Schritt besteht in der Propagation des angeregten Elektrons an die Festkörperoberfläche. Den dritten Schritt stellt schließlich der Durchgang des Photoelektrons durch die Oberfläche dar. Der erste Schritt geschieht unter Energie- und Impulserhaltung, das angeregte Elektron übernimmt also die Energie und den Impuls des anregenden Photons, wobei der Impulsübertrag wegen des kleinen Photonenimpulses allerdings vernachlässigbar ist. Während des zweiten Schrittes, der Propagation an die Oberfläche, wechselwirken die

¹Experimentelle Photoelektronenspektren lassen sich mit dem Drei-Schritt-Modell meist qualitativ und mit Einschränkungen auch quantitativ gut beschreiben. Für eine detaillierte quantitative Erklärung, z.B. der genauen Linienform von Photoemissionsbanden im Spektrum, ist eine exakte quantenmechanische Beschreibung in einem Ein-Schritt-Modell notwendig, welche unter anderem auch der Bandstruktur der Endzustände im Photoemissionsprozeß Rechnung trägt.^[83,84]

angeregten Elektronen mit den Atomrümpfen des Festkörpers, so daß ein Teil von ihnen inelastisch gestreut wird. Im dritten Schritt müssen die Photoelektronen beim Durchtritt durch die Oberfläche eine Potentialstufe überwinden. Zu dieser Potentialstufe tragen vor allem die atomaren Potentiale der Oberflächenatome bei. Beiträge stammen aber auch von der oberhalb der Oberfläche vorhandenen Elektronendichte durch sogenannte „spill-out“-Elektronen, vom anziehenden Bildladungspotential und eventuell von einer durch Adsorbate an der Oberfläche verursachten Dipolschicht. In diesem Potential ändert sich sowohl der Impuls des Elektrons senkrecht zur Oberfläche als auch dessen kinetische Energie. Die kinetische Energie der Photoelektronen, die während des Transportschrittes keine inelastische Streuung erlitten haben, ist durch

$$E_{\text{kin}}^0 = \hbar\omega - E_B - e\phi_{\text{Probe}} \quad (2.27)$$

gegeben, mit der Photonenenergie $\hbar\omega$, der Bindungsenergie des Elektrons E_B bezogen auf das Fermi-niveau E_F und der Austrittsarbeit $e\phi = E_{\text{vac}} - E_F$, welche durch die Höhe der Potentialstufe an der Oberfläche bestimmt wird. Diese „echten“ Photoelektronen verursachen Maxima in der Energieverteilung der emittierten Elektronen auf einem Untergrund aus inelastisch gestreuten Sekundärelektronen. Wegen der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper stammen die „echten“ Photoelektronen aus einem oberflächennahen Bereich der Probe, weshalb die Photoelektronenspektroskopie eine hohe Oberflächenempfindlichkeit besitzt.

Abhängig von der Anregungsenergie können aus der Energieverteilung der Photoelektronen unterschiedliche Informationen gewonnen werden. Die Bindungsenergien von Rumpfelektronen sind sehr elementspezifisch und können zur chemischen Analyse von Oberflächen verwendet werden. Wegen der hohen Bindungsenergien der Rumpfelektronen von einigen 100 eV ist dazu die Anregung mit hochenergetischer Röntgenstrahlung notwendig (XPS²). Bei Anregung mit ultraviolettem Licht von wenigen 10 eV (UPS³) erhält man Informationen über die Valenzstruktur wie z.B. die Zustandsdichte des Festkörpers oder die energetische Lage besetzter Zustände von molekularen Adsorbaten. Über den Emissionswinkel ist in einem winkelaufgelösten UPS-Experiment (ARUPS⁴) die Messung des Elektronenimpulses \vec{k} und somit die experimentelle Bestimmung der Bandstruktur $E(\vec{k})$

² *X-ray photoelectron spectroscopy*

³ *ultraviolet photoelectron spectroscopy*

⁴ *angle-resolved UPS*

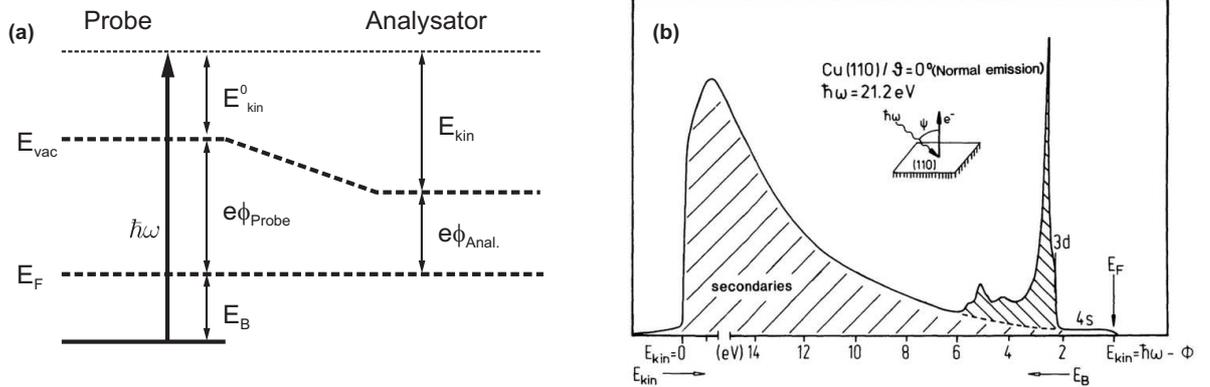


Abbildung 2.5: (a) Schema der Energiestruktur in einem Photoemissionsexperiment. (b) Exemplarisches UPS-Spektrum einer Cu(110)-Oberfläche, entnommen aus Hüfner.^[85]

möglich.

Zur Bestimmung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen werden diese in einem Energieanalysator energieselektiert und mit Hilfe eines Elektronenvervielfachers detektiert. Die energetischen Verhältnisse in einem Photoemissionsexperiment sind in Abbildung 2.5 (a) illustriert. Wegen der im allgemeinen unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Analysator durchlaufen die Photoelektronen vor ihrer Detektion einen Potentialgradienten $\Delta\phi = \phi_{Probe} - \phi_{Analysator}$. Sie werden mit einer kinetischen Energie von

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E_{kin}^0 + e\Delta\phi \\ &= \hbar\omega - E_B + e\phi_{Analysator} \end{aligned} \quad (2.28)$$

detektiert. Die energetische Lage der Photoelektronen im gemessenen Spektrum hängt daher nicht von der Austrittsarbeit der Probe ab. Bei konstanter Anregungsenergie $\hbar\omega$ befindet sich insbesondere die Lage der Fermikante im Elektronenspektrum von Metallen unabhängig von der Probe immer an derselben Stelle im Spektrum. Eine Erhöhung oder Erniedrigung der Austrittsarbeit, z.B. durch Adsorbate an der Probenoberfläche, verschiebt hingegen den Sekundärelektronenabrieb, d.h. die niederenergetische Kante des Elektronenspektrums. Abbildung 2.5 (b) zeigt exemplarisch das UP-Spektrum einer Cu(110)-Oberfläche bei Anregung mit UV-Licht aus einer Helium-Entladungslampe

($\hbar\omega = 21,2 \text{ eV}$). Eingezeichnet sind die Beiträge verschiedener Energiebänder von Kupfer zum Elektronenspektrum und der Sekundärelektronen-Untergrund. Aus der Breite ΔE des Spektrums vom Sekundärelektronenabriß bei hohen Bindungsenergien bis zur Fermikante bei $E_B = 0$ ergibt sich die Austrittsarbeit der Probe:

$$e\phi_{\text{Probe}} = \hbar\omega - \Delta E \quad (2.29)$$

2.3 Mehr-Photonen-Photoemission

Anders als bei den bisher beschriebenen Methoden der Photoemissionsspektroskopie, bei denen die Erzeugung eines Photoelektrons durch Absorption *eines* Photons stattfindet, wird bei der Mehr-Photonen-Photoemissionsspektroskopie die Energieverteilung der Photoelektronen untersucht, welche durch Absorption *mehrerer* Photonen entstanden sind. Die Grundlagen der Mehr-Photonen-Photoemission ($n\text{PPE}^1$) werden im folgenden anhand des konkreten Falles der Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) erläutert. Die Anregung geschieht bei 2PPE durch intensives Laserlicht mit einer Photonenenergie, die kleiner ist als die Austrittsarbeit der zu untersuchenden Probe. Ein Photoemissionsprozeß durch die Absorption eines einzigen Photons ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Die Energie zweier Photonen reicht hingegen aus, um die Austrittsarbeit des Materials zu überwinden. Dabei sind drei verschiedene 2PPE-Prozesse möglich, die in Abbildung 2.6 skizziert sind. Im Fall A findet die Photoanregung aus einem diskreten Anfangszustand mit Energie E_i in ein Kontinuum von Endzuständen durch die kohärente Absorption zweier Photonen über einen virtuellen Zwischenzustand statt. Im Fall B wird durch Absorption eines Photons ein reeller Zwischenzustand mit Energie E_{int} bevölkert und anschließend durch Absorption eines zweiten Photons das Elektron aus diesem Zustand emittiert. Die beiden konsekutiven Absorptionsprozesse müssen dabei nicht notwendigerweise kohärent erfolgen. Fall C stellt die kohärente Zwei-Photonen-Anregung in einen diskreten Endzustand mit der Energie E_f dar.

¹In dieser Arbeit werden Photoemissionsprozesse untersucht, die mit Ein-, Zwei- oder Drei-Photonen-Anregung verbunden sind. Diese werden entsprechend ihrer Photonenzahl mit 1PPE, 2PPE oder 3PPE abgekürzt. Es treten aber auch Fälle auf, in denen mehrere dieser Prozesse simultan stattfinden, die Photonenzahl n also unbestimmt ist. In diesen Fällen, oder falls die genaue Photonenzahl nicht relevant ist, wird die Abkürzung $n\text{PPE}$ verwendet.

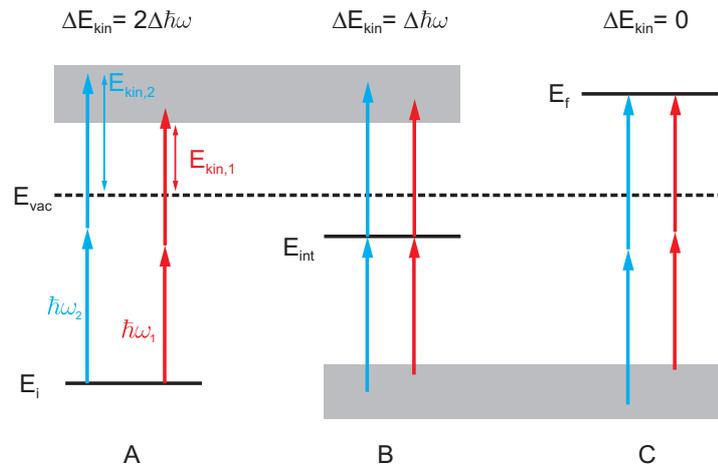


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung möglicher 2PPE-Prozesse.

Um zwischen den drei verschiedenen 2PPE-Prozessen experimentell zu unterscheiden, wird in der Regel die Abhängigkeit der kinetischen Elektronenenergie von der Photonenenergie untersucht: Führt man im Fall A ein 2PPE-Experiment für zwei verschiedene Photonenenergien $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ durch, so ist der Unterschied der kinetischen Energien gleich der doppelten Differenz der Photonenenergien $\Delta E_{kin} = 2\Delta\hbar\omega$. Für Fall B gilt $\Delta E_{kin} = \Delta\hbar\omega$, und im Fall C ist $\Delta E_{kin} = 0$. Diese Identifikation der 2PPE-Prozesse anhand der gemessenen Elektronenenergien wird jedoch im allgemeinen durch die Dispersion der möglichen Anfangs- und Endzustände in den 2PPE-Prozessen erschwert. Das zeigt sich z.B. an der Ag(111)-Oberfläche, bei welcher die sp-Band-Resonanz eine Energieabhängigkeit der Photoelektronen vom Typ B zeigt, obwohl ein Prozeß vom Typ A vorliegt. Auf diese sp-Band-Resonanz wird in Abschnitt 2.4 eingegangen.

Die Anregung von Elektronen in Zwischenniveaus während eines 2PPE-Prozesses eröffnet die Möglichkeit, mit 2PPE-Spektroskopie Informationen über unbesetzte Zustände zu erhalten. Anhand der Maxima in der Energieverteilung der Photoelektronen kann die energetische Lage der unbesetzten Zustände aus dem Elektronenspektrum ermittelt werden. Außerdem ermöglicht die Verwendung von Femtosekunden-Lasern zur Anregung den Einsatz von „pump-probe“-Techniken zur Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände. Zur Anregung von Photoelektronen werden dabei zwei Laserpulse mit einer variablen zeitlichen Verzögerung zueinander verwendet (für die experimentelle Umsetzung siehe Abschnitt 3.2). In einem stark vereinfachten Modell läßt sich ein 2PPE-Prozeß wie folgt beschreiben: Durch den ersten Puls zum Zeitpunkt t_0 wird ein zuvor unbesetz-

ter Zwischenzustand mit der Besetzung N_0 bevölkert, und vom zweiten Puls werden zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ Photoelektronen aus diesem Zustand erzeugt. Besitzt der Zwischenzustand eine Lebensdauer τ , die mit der Relaxationsrate Γ in den Grundzustand über $\tau = \Gamma^{-1}$ zusammenhängt, so ist die Photoemissionsrate bzw. der Photoelektronenstrom $I_{2\text{PPE}}$ aus dem Zwischenzustand proportional zu dessen Besetzung zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$:

$$I_{2\text{PPE}} \propto N_0 e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} \quad (2.30)$$

Aus der Abhängigkeit der gemessenen Photoemissionsrate vom Zeitabstand Δt der Laserpulse zueinander läßt sich somit die Lebensdauer τ des Zwischenzustands bestimmen.

Das vereinfachte Modell ist jedoch nur für große Zeitabstände Δt gültig, innerhalb derer die Laserpulse nicht überlappen und auch die Phaseninformation der Wellenfunktionen der an den Übergängen beteiligten Elektronen durch Streuprozesse verlorengegangen ist. Eine genauere Beschreibung des 2PPE-Prozesses, die für alle Zeiträume gültig ist, ist über die optischen Bloch-Gleichungen möglich.^[86,87] Dazu wird der 2PPE-Prozeß semi-klassisch in einem mit dem elektrischen Feld wechselwirkenden Drei-Niveau-System aus Zuständen $|1\rangle$ (Anfangszustand), $|2\rangle$ (Zwischenzustand) und $|3\rangle$ (Endzustand) beschrieben, wobei der energetische Abstand der Niveaus gerade der Photonenenergie $\hbar\omega$ entspricht. Der Hamiltonoperator des Systems kann durch den Hamiltonoperator \hat{H}_0 des ungestörten Systems und einen Wechselwirkungsoperator \hat{H}_I , der die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld beschreibt, ausgedrückt werden:²

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hbar\omega \sum_i |i\rangle \langle i| & i = 1, 2, 3 \\ \hat{H}_I &= -\hat{D} \cdot \vec{E} \end{aligned} \quad (2.31)$$

wobei \hat{D} der Dipoloperator und \vec{E} das elektrische Feld sind. Die Besetzung der Ni-

²Diese Separation des Hamiltonoperators bedeutet hier nicht, daß ein störungstheoretischer Ansatz vorgenommen wird, der lediglich für schwache Wechselwirkung, d.h. schwache elektrische Felder, gültig wäre.

veaus ist durch die Diagonalelemente der Dichtematrix $\hat{\sigma}$ des Systems gegeben, für deren Zeitentwicklung gilt:

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\sigma}] + \left\{ \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial t} \right\}_{\text{rel}} \quad (2.32)$$

Der rechte Term beschreibt die explizite Zeitabhängigkeit der Dichtematrix durch Relaxations- und Dephasierungsprozesse. Die Relaxation betrifft dabei die Diagonalelemente von $\hat{\sigma}$, die Dephasierung die Nicht-Diagonalelemente.³ Der Endzustand $|3\rangle$ im 2PPE-Prozeß soll im Modell keinen Relaxationsprozessen unterliegen, so daß seine Besetzung nach Ende der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld, d.h. für eine Zeit $t \gg t_0 + \Delta t$, der Anzahl der durch die zwei Laserpulse emittierten Elektronen entspricht. Außerdem soll der Anfangszustand an ein Elektronenreservoir gekoppelt sein, so daß $\frac{d\sigma_{11}}{dt} = 0$ ist. Gleichung (2.32) führt dann zu einem System gekoppelter Differentialgleichungen für die Matrixelemente σ_{ij} der Dichtematrix, deren Diagonalelemente die Besetzung der Zustände $|1\rangle$ bis $|3\rangle$ angeben.

Abbildung 2.7 (a) zeigt den mit dieser Methode berechneten zeitlichen Verlauf der Besetzung des Zwischenstands $|2\rangle$ mit einer Lebensdauer von 1 fs bei resonanter Anregung mit zwei 50 fs Gaußpulsen, welche eine Verzögerung von 200 fs zueinander haben. Abbildung 2.7 (b) zeigt die Besetzung des Endzustandes, welche der integrierten Photoemissionsrate entspricht. Die Kreuzkorrelationskurve, welche man in einem 2PPE-Experiment messen würde, ist in Abbildung 2.7 (c) dargestellt, indem die Besetzung des Endzustandes zur Zeit $t = 500$ fs, also nach dem Abklingen des elektrischen Feldes des zweiten Laserpulses, als Funktion des Pulsabstandes aufgetragen wurde. Für die Dephasierungszeit wurde $\tau_{ph} = 1$ fs gewählt. Für eine kurze Lebensdauer $\tau \ll \tau_{\text{Puls}}$ des Zwischenzustandes entspricht das 2PPE-Signal der Kreuzkorrelation beider Laserpulse (Abbildung 2.7 (c)). Für genügend große Pulsabstände Δt , bei denen die Pulse nicht überlappen ($\Delta t > 125$ fs bzw. $\Delta t < -125$ fs in Abbildung 2.7 (c)), ist die gesamte Photoemissionsrate gleich der Summe der durch jeden Einzelpuls verursachten Photoemissionsrate. Das Photoemissionssignal ist daher in diesen Bereichen unabhängig vom zeitlichen Abstand der Laserpulse. Für kurze Pulsabstände überlappen beide Laserpulse und interferieren je nach Phasenlage konstruktiv oder destruktiv miteinander. Für

³Die Dephasierungsrate zwischen zwei Zuständen hängt aber unter anderem von der Relaxationsrate der Zustände ab.

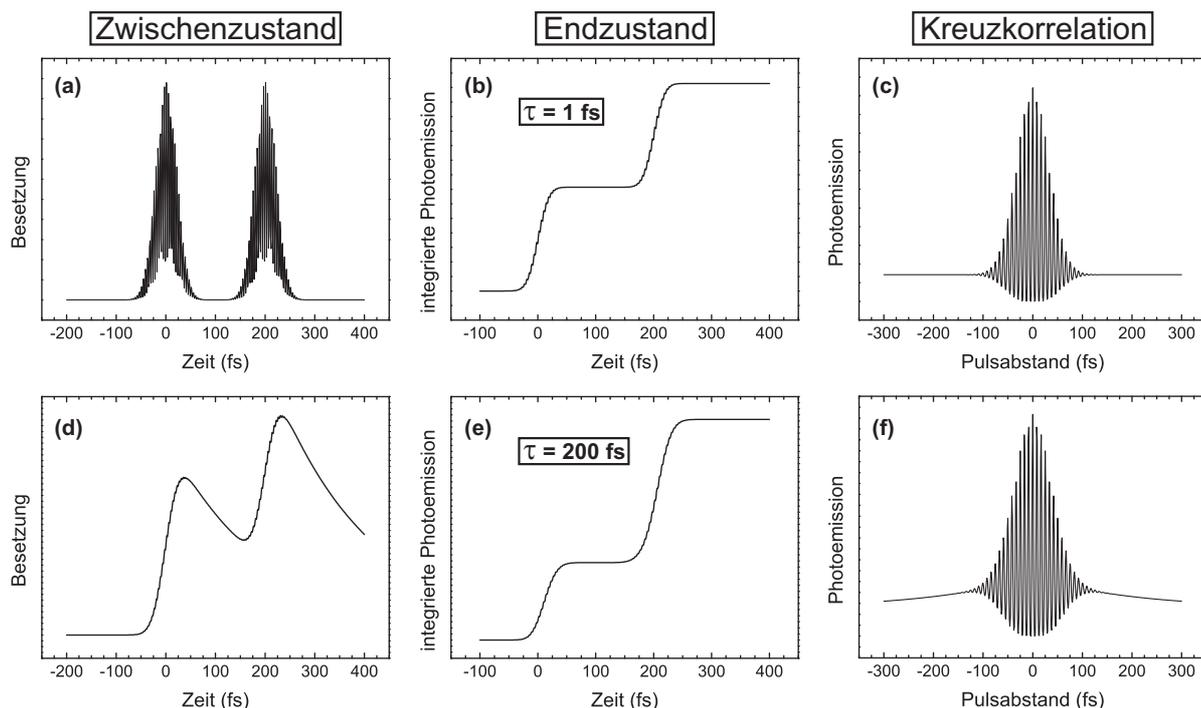


Abbildung 2.7: Simulation der Besetzung von Zwischen- und Endzustand im 2PPE-Prozess und der Kreuzkorrelationskurve für Lebensdauern des Zwischenzustands von 1 fs (a) - (c) und 200 fs (d) - (e). Anregung mit zwei 50 fs Gaußpulsen.

zwei identische Laserpulse (Autokorrelation) kann so in einem 2PPE-Experiment aus der Breite dieses Interferenzmusters auf die Dauer der Laserpulse geschlossen werden, was in dieser Arbeit zur Bestimmung der Pulsdauer des frequenzverdoppelten, blauen Laserlichts genutzt wurde.⁴ Die Abbildungen 2.7 (d) - (f) zeigen die Besetzungen und die Kreuzkorrelation für eine Lebensdauer des Zwischenzustands, die größer ist als die Dauer der Laserpulse. Es ergibt sich eine Kreuzkorrelationskurve, die gegenüber dem Fall der kurzen Lebensdauer in Abbildung 2.7 (c) etwas verbreitert ist und zusätzlich exponentiell abfallende Flanken außerhalb des Interferenzbereiches aufweist. Diese Flanken entsprechen der Abhängigkeit der Photoemissionsrate vom Pulsabstand im einfachen Modell (2.30). Es ist daher möglich, durch Anpassen einer Exponentialfunktion an die Flanken einer experimentell ermittelten Kreuzkorrelationskurve die Lebensdauer eines Zwischenzustands zu bestimmen, falls diese deutlich größer als die Dauer der Laserpulse ist.

⁴Die FWHM-Dauer τ_{Puls} der Intensität der Laserpulse ergibt sich aus der FWHM-Autokorrelationsbreite τ_{AC} für gaußförmige Pulse zu $\tau_{\text{Puls}} = \frac{\tau_{\text{AC}}}{1,44}$.^[88]

Zusätzlich zur bisher beschriebenen Ein-Farben-Anregung mit zwei Laserpulsen gleicher Wellenlänge wird in dieser Arbeit 2PPE von Porphyrinschichten auch in einem Zwei-Farben-Experiment untersucht, in dem beide Laserpulse unterschiedliche Photonenenergien besitzen (Kapitel 6). Die oben getroffenen Aussagen lassen sich leicht auf den Zwei-Farben-Fall verallgemeinern.

2.4 Silber

2.4.1 Dielektrische Eigenschaften

In dieser Arbeit werden plasmonische Anregungen in Silbernanopartikeln und auf ausgedehnten Silberoberflächen untersucht. Silber ist ein in plasmonischen Anwendungen häufig genutztes Material und besonders gut für Untersuchungen mit laserbasierter PEEM geeignet: Da die Austrittsarbeit $e\phi_{\text{Ag}}$ von Silber 4,26 eV bis 4,74 eV^[89] beträgt,¹ ist bei Anregung mit der zweiten Harmonischen eines Ti:Saphir-Lasers (2,75 eV - 3,5 eV) Photoemission über einen Zwei-Photonen-Prozeß möglich, und es können gleichzeitig resonante plasmonische Anregungen erfolgen.² Oberflächenplasmonen werden in der vorliegenden Arbeit im Rahmen einer dielektrischen Theorie behandelt, weshalb im folgenden die dielektrischen Eigenschaften von Silber kurz zusammengefaßt werden.

Die Abbildungen 2.8 (a) und (b) zeigen den Real- und den Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Silber^[91] (durchgezogene Linien). Anhand des Imaginärteils, welcher die optische Absorption von Silber wiedergibt, läßt sich erkennen, daß im Bereich zwischen 2 eV im roten Spektralbereich bis zu 3,8 eV im Ultravioletten die Absorption relativ gering ist. Ab etwa 3,7 eV beginnt die Absorption durch Interbandübergänge aus den besetzten d-Bändern in Zustände oberhalb des Fermi-niveaus. Da die dielektrische Funktion als sogenannte „response“-Funktion die Abhängigkeit der Polarisation im Material als Antwort auf ein externes elektrisches Feld beschreibt, sind Real- und Imaginärteil

¹Der genaue Wert der Austrittsarbeit hängt von der kristallographischen Oberflächenorientierung ab.

²Bei Gold, welches eine Austrittsarbeit von mindestens 5,1 eV besitzt,^[89] liegen z.B. typische Resonanzenergien lokalisierter Oberflächenplasmonen zwischen 1,5 eV und 2,5 eV^[90] und damit außerhalb des mit 2PPE zugänglichen Photonenenergiebereichs.

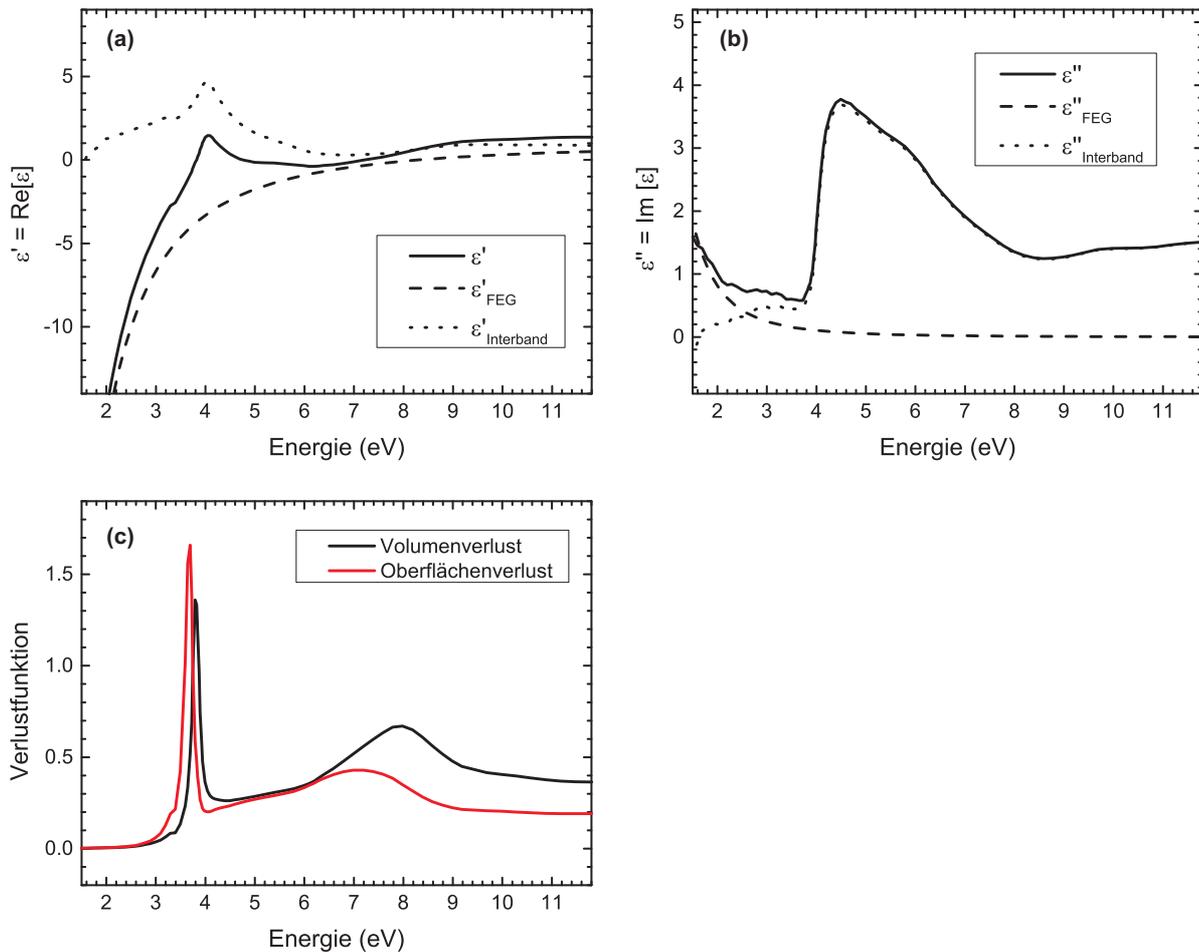


Abbildung 2.8: (a) Realteil ϵ' und (b) Imaginärteil ϵ'' der dielektrischen Funktion von Silber. (c) Volumen- und Oberflächenverlustfunktion von Silber.

über eine Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft. Der Einfluß der Interbandübergänge macht sich daher auch im Realteil von ϵ bemerkbar, welcher zu einem großen Teil die energetische Lage plasmonischer Anregungen bestimmt. Im kurzwelligen Grenzfall, wie er z.B. bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) auftritt, machen sich diese Plasmonenanregungen in Form scharfer Maxima der Volumenverlustfunktion $\text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon}\right]$ und der Oberflächenverlustfunktion $\text{Im}\left[-\frac{1}{1+\epsilon}\right]$ bemerkbar (Abbildung 2.8 (c)). Auffällig ist, daß diese Plasmonenanregungen bei vergleichsweise niedrigen Energien von 3,66 eV für das Oberflächenplasmon und 3,80 eV für das Volumenplasmon liegen (vgl. 10 eV und 15 eV bei Aluminium^[92]). Außerdem weicht der energetische Abstand von Oberflächen- und Volumenplasmon stark vom Modell des freien Elektronengases ab, in

welchem das Volumenplasmon bei der Plasmafrequenz ω_p und das Oberflächenplasmon bei $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ auftritt (siehe Abschnitt 2.1).

Es ist möglich, die dielektrische Funktion in jeweils einen Beitrag aus Interbandübergängen und einen Beitrag des freien Elektronengases (FEG) zu separieren.^[72] Dies ist in den Abbildungen 2.8 (a) und (b) anhand der gestrichelten und gepunkteten Linien dargestellt. Der FEG-Anteil wurde durch Anpassen einer Drude-Modell-Funktion (siehe Gl. (2.1) in Abschnitt 2.1.1) an die tatsächliche dielektrische Funktion bei kleinen Energien unterhalb von 2 eV bestimmt. Der Beitrag der Interbandübergänge ergibt sich dann als Differenz zwischen der tatsächlichen dielektrischen Funktion ϵ und dem FEG-Anteil ϵ_{FEG} . Aus Abbildung 2.8 (a) wird deutlich, daß der Interbandanteil zum Realteil ϵ' der dielektrischen Funktion von Silber dafür sorgt, daß die Resonanzbedingungen $\epsilon'(\omega) = 0$ für das Volumenplasmon und $\epsilon'(\omega) = -1$ für das Oberflächenplasmon zu kleineren Energien verschoben sind, als wenn die dielektrische Funktion allein aus dem FEG-Anteil bestehen würde. Weiterhin verursachen die Interbandübergänge einen deutlich steileren Verlauf der dielektrischen Funktion bei diesen Energien, was dazu führt, daß die Plasmonen-Resonanzbedingungen der unterschiedlichen Plasmonenmoden, d.h. Volumen-, Oberflächen- und lokalisierte Plasmonen, alle in einem vergleichsweise engen Energieintervall zwischen ungefähr 3 eV und 3,5 eV erfüllt sind.

2.4.2 sp-Band-Resonanz

Während die Interbandübergänge aus d-Bändern zu einem großen Teil die optischen Eigenschaften von Silber bestimmen, spielen für die Zwei-Photonen-Photoemission Übergänge zwischen dem unteren und dem oberen sp-Band eine besondere Rolle.^[95,96] In Abbildung 2.9 (a) ist ein Teil der von Eckardt et al.^[93] berechneten Bandstruktur von Silber in $\Gamma \rightarrow L$ -Richtung (reproduziert nach Wern et al.^[94]) abgebildet. Aus dieser ist zu erkennen, daß in [111]-Richtung für Photonenenergien über 3 eV über resonante Zwei-Photonen-Anregung zwischen den sp-Bändern ein Zustand oberhalb des Vakuumniveaus erreicht werden kann. Die sp-Band-Übergänge stellen bei kleinen Anregungsenergien die einzig möglichen direkten Übergänge dar, weshalb sie trotz einer geringen kombinierten Zustandsdichte einen starken Beitrag zum Photoemissionsspektrum liefern. Da beide sp-Bänder bei jeweils gleichen k -Werten vom Betrag her ähnliche Steigungen besitzen, findet ein resonanter Übergang bei unterschiedlichen Photonenenergien immer so statt,

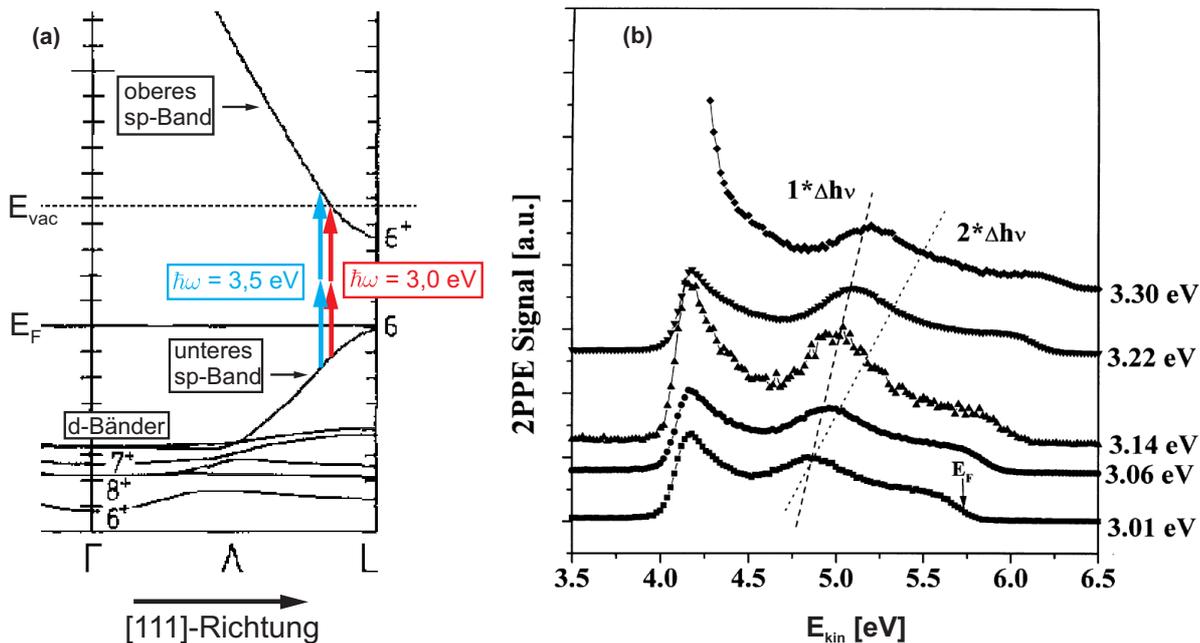


Abbildung 2.9: (a) Ausschnitt aus der von Eckardt et al.^[93] berechneten Bandstruktur von Silber in $[111]$ -Richtung (nach Wern et al.^[94]). Die Pfeile skizzieren Zwei-Photonen-Übergänge bei zwei unterschiedlichen Photonenenergien. (b) Von Pawlik et al. gemessene 2PPE-Spektren einer Ag(111)-Oberfläche.^[95]

als ob am Emissionsprozeß ein Zwischenzustand mit konstanter Energie in der Mitte der L-Bandlücke beteiligt wäre. In den von Pawlik et al.^[95] gemessenen 2PPE-Spektren in Abbildung 2.9 (b) ist daher deutlich zu erkennen, daß die Lage der sp-Resonanz im Elektronenspektrum als Funktion der Photonenenergie auf einer Gerade mit Steigung 1 liegt.

2.5 Porphyrine

Die Porphyrine bilden eine wichtige Klasse organischer Farbstoffmoleküle, welche aus dem in Abbildung 2.10 dargestellten Grundgerüst, dem Porphin, abgeleitet ist. Porphin gehört zu den zyklischen Tetrapyrrolen, besitzt also vier Pyrrol-Ringe, welche über Kohlenstoffbrücken (Methin-Gruppen) zyklisch miteinander verbunden sind. Dieser Tetrapyrrol-Makrozyklus mit einem ausgedehnten, aromatischen System delocalisierter π -Elektronen ist hauptverantwortlich für die optischen und elektronischen Eigenschaften.

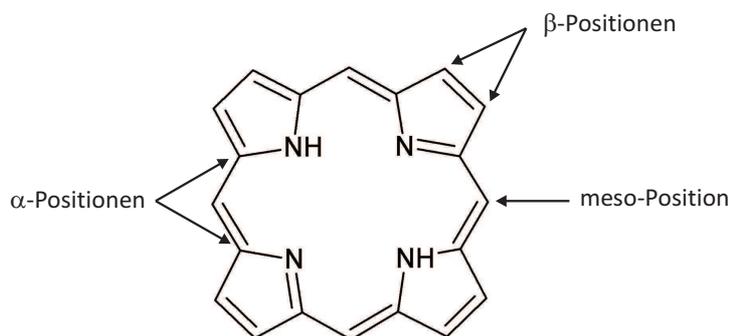


Abbildung 2.10: Strukturformel von Porphin und die Bezeichnungen möglicher Substitutionspositionen.

ten der Porphyrin-Moleküle. Bei der sogenannten „freien Base“ eines Porphyrins sind zwei der vier Stickstoffatome im Porphin-Ring durch jeweils ein Wasserstoffatom abgesättigt. Häufig kommen Porphyrine aber nicht als „freie Basen“, sondern in Form eines metallorganischen Komplexes vor, in dem ein meist zweiwertiges Metallatom in einer koordinativen Bindung über die Pyrrol-Stickstoffatome zentral an den Makrozyklus gebunden ist. Außerdem kann der Makrozyklus durch weitere funktionelle Gruppen an den in Abbildung 2.10 eingezeichneten Positionen substituiert sein, wodurch sich eine Vielzahl an Porphyrinen mit einer Vielfalt an geometrischen, optischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften realisieren läßt.

2.5.1 Optische Eigenschaften von Porphyrinen

Abbildung 2.11 (a) zeigt exemplarisch das UV-vis-Absorptionsspektrum von Zink-Tetra-phenylporphyrin (ZnTPP, siehe folgenden Abschnitt) mit den für Porphyrine charakteristischen Absorptionsbanden: Bei etwa 420 nm befindet sich die starke Soret-Bande und im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm die deutlich schwächeren, vibronisch aufgespaltenen Q-Banden. Der Ursprung dieser starken höherenergetischen bzw. schwächeren niederenergetischen Banden wird im sogenannten Vier-Orbital-Modell von Gouterman erklärt:^[12,15,16] Das nicht substituierte Porphin-Molekül¹ besitzt D_{4h} -Symmetrie. Aus

¹Die Phenylringe des ZnTPP sind um über 60° gegenüber der Makrozyklus-Ebene geneigt, wodurch nur ein geringer π -Überlapp zwischen Phenylringen und Makrozyklus besteht.^[97] Die optischen Eigenschaften von ZnTPP ähneln daher stark denjenigen des reinen Zn-Porphins.

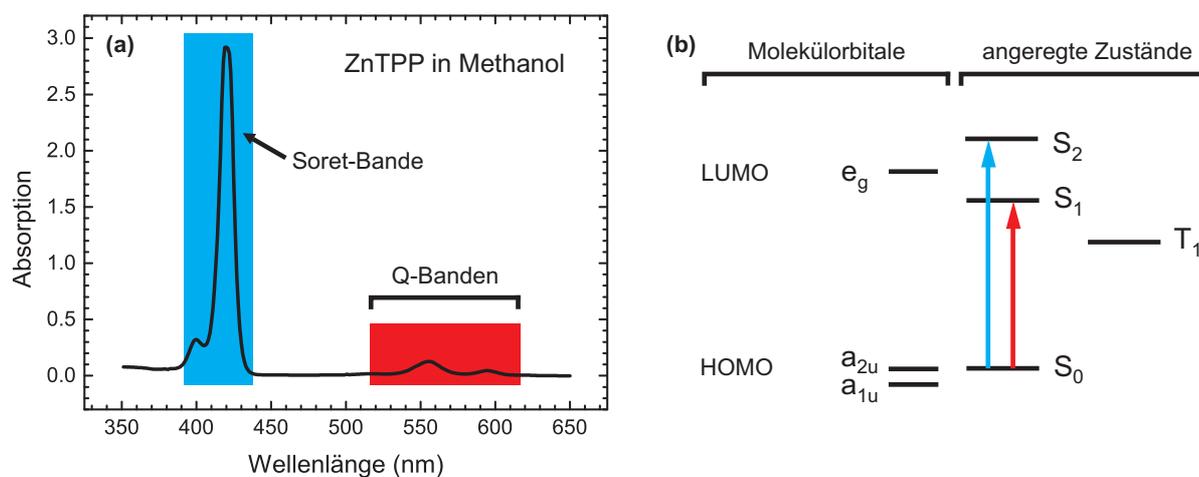


Abbildung 2.11: (a) UV-vis-Spektrum von ZnTPP in Methanol. (b) Termschema von ZnTPP mit Lage der Molekülorbitale und der angeregten Zustände. Die Pfeile verdeutlichen die zu Soret- (blau) und Q-Bandenanregung (rot) gehörenden elektronischen Übergänge.

LCAO²-Molekülorbital-Überlegungen folgt, daß das Porphin-LUMO³ e_g -Symmetrie besitzt und somit symmetriebedingt zweifach entartet ist. Die beiden energetisch höchsten besetzten Molekülorbitale besitzen a_{1u} - bzw. a_{2u} -Symmetrie und liegen energetisch sehr nah beieinander, sind also nahezu entartet. Optisch angeregte Zustände entstehen durch die ($a_{1u} \rightarrow e_g$)- und ($a_{2u} \rightarrow e_g$)-Übergänge und haben E_u -Symmetrie. Da beide angeregten Zustände die gleiche Symmetrie und vergleichbare Energien besitzen, koppeln sie (im wesentlichen durch Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen) miteinander, so daß ein angeregter Zustand im allgemeinen durch eine Linearkombination der zugehörigen Wellenfunktionen beschrieben werden muß. Dabei sind Linearkombinationen zweier Übergänge mit parallelen und mit entgegengesetzten Übergangsdipolmomenten möglich. Für parallele Dipolmomente ergibt sich ein resultierender Übergang mit großem Dipolmoment bei hoher Energie, welcher die starke Soretbande im Absorptionsspektrum verursacht. Der Übergang mit kleinem resultierendem Dipolmoment und geringerer Energie entspricht der Q-Banden-Anregung.

Im Termschema der Porphyrinmoleküle (Abbildung 2.11 (b)) bilden die Zustände, welche der Soret-Bande bzw. den Q-Banden entsprechen, die ersten angeregten Singulett-Zustände S_1 und S_2 . Außerdem ist der erste angeregte Triplettzustand T_1 eingezeichnet,

²linear combination of atomic orbitals

³lowest unoccupied molecular orbital

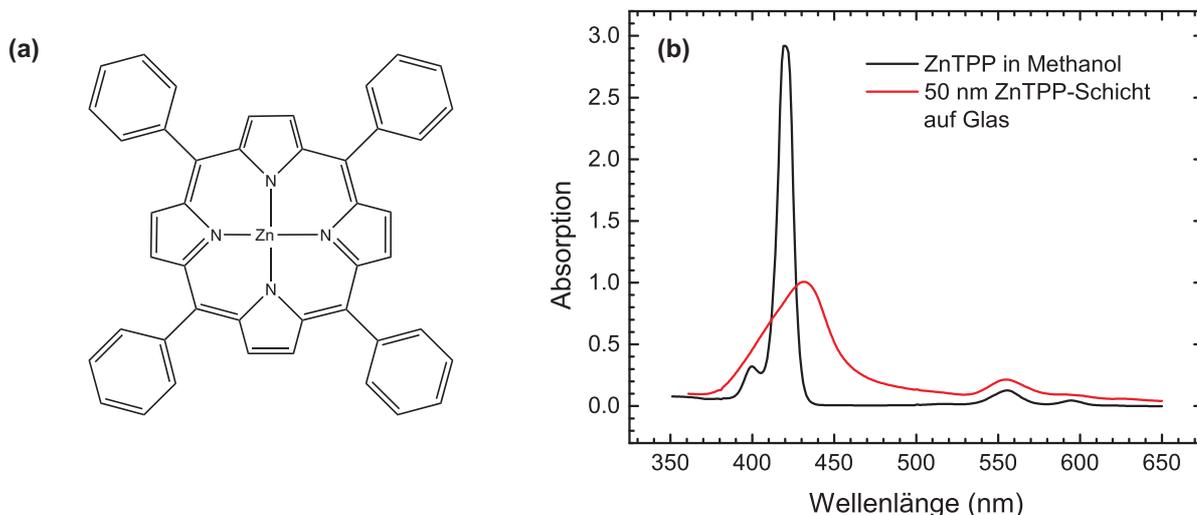


Abbildung 2.12: (a) Strukturformel von ZnTPP. (b) UV-vis-Spektren von in Methanol gelöstem ZnTPP und einer kondensierten ZnTPP-Schicht auf Glas.

der sich durch ($a_{2u} \rightarrow e_g$)-Anregung mit Spinumkehr ergibt.^[18] Dieser kann wegen der für optische Übergänge erforderlichen Spinerhaltung nicht direkt optisch angeregt werden. Dennoch findet nach optischer S_2 -Anregung und sukzessiver Relaxation über S_1 nach T_1 eine effiziente Bevölkung von T_1 statt.^[21] Es muß betont werden, daß die im Termschema eingezeichneten angeregten Zustände aus einem besetzten Orbital oberhalb des HOMO⁴ und einem Loch in einem energetisch tieferliegenden Orbital bestehen, und daß ihre Energien im allgemeinen von denen der reinen Orbitale abweichen. Die energetische Lage der reinen Molekülorbitale ist in Abbildung 2.11 (b) ebenfalls eingezeichnet.

2.5.2 Zn-Tetraäthylporphyrin

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde kommerziell erhältliches Zink(II)-Tetraäthylporphyrin (ZnTPP) der Firma Frontier Scientific verwendet, dessen Strukturformel in Abbildung 2.12 abgebildet ist. Bei Tetraäthylporphyrinen (TPP) handelt es sich um künstlich synthetisierte Porphyrine. Im Gegensatz zu Porphyrinen mit natürlichem Vorkommen, welche in der Regel Alkylsubstituenten an den β -Positionen (siehe Abbildung 2.10) besitzen, sind TPP-Moleküle an den vier meso-Positionen mit jeweils

⁴highest occupied molecular orbital

einem Phenylring substituiert. Allgemein zeichnen sich meso-substituierte Porphyrine durch eine verhältnismäßig leichte Synthese mit einer großen Vielfalt realisierbarer Substituenten aus.^[98] Tetraphenylporphyrine besitzen eine hohe thermische Stabilität bis zu Temperaturen oberhalb von 300°C,^[99] wodurch die Herstellung von Porphyrinschichten durch thermische Sublimation im Vakuum möglich ist. Auch die Zerstörschwelle gegenüber Laserbestrahlung ist hoch genug, um laserspektroskopische Untersuchungen durchführen zu können. So konnten in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten auch bei längerer Bestrahlung (> 2 h) ZnTPP-beschichteter Proben mit einem fokussierten Laserstrahl bei moderaten Leistungen von typischerweise 100 mW keine Degradationseffekte beobachtet werden.

Bei ZnTPP bildet der Porphyrinmakrozyklus einen Komplex mit Zink als zentralem Metall-Atom. Abbildung 2.12 (b) zeigt noch einmal das Spektrum von ZnTPP in Lösung, welches im wesentlichen die Eigenschaften des freien ZnTPP-Moleküls widerspiegelt. In den in dieser Arbeit untersuchten kondensierten ZnTPP-Schichten sind die ZnTPP-Moleküle jedoch in direktem Kontakt zueinander und können, hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkung der π -Elektronensysteme, miteinander koppeln, was zu Veränderungen der molekularen elektronischen Struktur führt, die mit Veränderungen der Absorptionseigenschaften einhergehen. Eine solche exzitonische Wechselwirkung führt bei der Aggregation von Porphyrinmolekülen häufig zu einer Rotverschiebung und Verbreiterung, gelegentlich auch zu einer Aufspaltung der Absorptionsbanden gegenüber denjenigen des freien Moleküls.^[40,100] Wie in Abbildung 2.12 (b) zu erkennen ist, findet eine solche Rotverschiebung der Soret-Bande auch für eine ZnTPP-Schicht statt, welche wie in Kapitel 4 beschrieben auf ein Glassubstrat aufgebracht worden ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Mehr-Photonen-Photoemission zeigen, daß für ZnTPP-Schichten die Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der Anregungswellenlänge im wesentlichen das Absorptionsspektrum von ZnTPP widerspiegelt. Interessanterweise und wider Erwarten ließ sich dabei in den meisten Fällen keine deutliche Rotverschiebung der Soretbande nachweisen. Dieser Sachverhalt wird in den Kapiteln 8 und 10 diskutiert.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Das Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM)

In einem Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM) werden die durch Photoemission von einer Probe erzeugten Photoelektronen durch elektronenoptische Linsen zu einem reellen Bild der Probenoberfläche abgebildet. Bei der Anregung von Photoelektronen mit UV-Licht, typischerweise aus einer Quecksilberdampfampe, spiegelt dieses Bild im wesentlichen die laterale Verteilung der Austrittsarbeit auf der Oberfläche wider. Anders als in der Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden die von verschiedenen Orten der Probe stammenden Elektronen simultan abgebildet, wodurch Mikroskopie mit hohen Bildraten möglich ist, so daß schnelle Prozesse, wie z.B. Oberflächenreaktionen oder Diffusionsprozesse, beobachtet werden können.^[101–105] Bei Verwendung eines abbildenden Energieanalysators können Photoelektronen mit dem PEEM energieselektiert abgebildet werden, wodurch Spektromikroskopie von Oberflächen möglich ist. Bei Anregung mit Röntgenstrahlung, z.B. Synchrotron-Strahlung, kann so orts aufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) betrieben bzw. die Verteilung chemischer Elemente auf der Probenoberfläche anhand ihrer charakteristischen XPS-Banden abgebildet werden („chemical map“).^[106–109] Darüber hinaus kann nicht nur ein Abbild der Probenoberfläche im Ortsraum erstellt, sondern auch die Winkelverteilung der Photoelektronen direkt abgebildet werden, indem von den Elektronenlinsen des PEEM kein Realbild der Oberfläche, sondern ein Beugungsbild auf den PEEM-Detektor projiziert wird. Bei Anregung mit schmalbandigem VUV¹-Licht, z.B. aus einer Helium-Entladungslampe, lassen sich unter Verwendung eines abbildenden Elektronen-Energieanalysators auf diese Weise die Flächen konstanter Energie im reziproken Raum (k -Raum) mit dem PEEM direkt

¹Vakuum-UV

darstellen, was wiederum dazu genutzt werden kann, die Bandstruktur der Probe zu ermitteln.^[110–113]

In Kombination mit einem Kurzpuls-Lasersystem kann mit einem PEEM die laterale Verteilung von Photoelektronen beobachtet werden, welche über nichtlineare Mehr-Photonen-Prozesse angeregt werden. Dies ermöglicht zum einen die Anwendung von „pump-probe“-Techniken, mit denen die Dynamik angeregter elektronischer Zustände mit einer Zeitauflösung von einigen Femtosekunden untersucht werden können.^[61,63,65,114–118] Zum anderen hängt für Mehr-Photonen-Anregung die Photoemissionsrate empfindlich vom lokalen elektrischen Feld an der Probenoberfläche ab. Daher ist PEEM in Verbindung mit Mehr-Photonen-Anregung (nP -PEEM²) besonders gut geeignet, durch plasmonische Anregungen verursachte Feldverstärkungen abzubilden.^[61,63,67,69,118–120] Diese nP -PEEM-Methode wird in der vorliegenden Arbeit für die Untersuchung von Plasmonen auf Silberinseln und -clustern genutzt.

3.1.1 Experimentelle Umsetzung

Das in dieser Arbeit verwendete PEEM wurde am Physikalischen Institut der Technischen Universität Clausthal entwickelt.^[121] Sein Aufbau ist in Abbildung 3.1 skizziert. Es besteht aus einer elektrostatischen Objektivlinse, einem abbildenden Energieanalysator aus zwei 90°-Segmenten, zwei Transferlinsen-Systemen und zwei Projektorsystemen, die das Elektronenbild auf jeweils einen Bildwandler aus einem Mikrokanalplatten-Paar (MCP³) und einem Phosphorschirm abbilden. Das PEEM-Bild wird auf dem Phosphorschirm von einer gekühlten „slow-scan“-CCD-Kamera detektiert, welche von einem Computer ausgelesen wird. An verschiedenen Stellen im Elektronenstrahlengang befinden sich Blenden und magnetische Stigmatoren,⁴ mit denen in die Zwischen- und Beugungsbilder eingegriffen werden kann, um Abbildungsfehler zu reduzieren.

Das PEEM befindet sich in einer UHV⁵-Kammer mit einem Basisdruck unterhalb von

²Für PEEM mit reiner Zwei-Photonen-Anregung wird in dieser Arbeit die Abkürzung 2P-PEEM verwendet. Im Falle unbestimmter Photonenzahl $n \geq 2$ wird die allgemeinere Form nP -PEEM verwendet.

³*micro channel plates*

⁴Ein Stigmator ist eine elektronenoptische Zylinderlinse, mit welcher der Abbildungsfehler des Astigmatismus korrigiert werden kann.

⁵*Ultrahochvakuum*

10^{-10} mbar, in welcher außerdem Metall- und Organikverdampfer verbaut sind, welche die in dieser Arbeit durchgeführten In-situ-Präparationen von Proben, wie die Erzeugung von Silberinseln und -clustern oder die Beschichtung mit Porphyrinmolekülen, ermöglichen. Weiterhin verfügt die Vakuumkammer über ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) zur Restgasanalyse, eine Ionenkanone zur Oberflächenpräparation sowie über ein Augerelektronenspektrometer (AES) und ein LEED⁶-Instrument zur Oberflächencharakterisierung, zu deren Verwendung allerdings ein Probentransfer innerhalb der Vakuumkammer durchzuführen ist.

3.1.2 Betriebsmodi des PEEM

Abhängig von den an den Analysatorelementen angelegten Spannungen kann das PEEM entweder im energieintegrierenden oder im energiefilternden Modus betrieben werden. Im energieintegrierenden Modus liegen die beiden Eingangselemente des Energieanalyzers (1. 90°-Segment) auf dem gleichen elektrischen Potential, so daß der Elektronenstrahl keine Ablenkung erfährt und das Analysatorsegment geradeaus durch eine Öffnung in der hinteren Elektrode verlassen kann. Das Elektronenbild wird dann in dem in Abbildung 3.1 oben eingezeichneten Bildwandler erstellt. Zur energiefilternden Abbildung wird der Elektronenstrahl durch Anlegen einer Filterspannung zwischen den Analysatorelementen durch beide 90°-Segmente geleitet und trifft anschließend auf den in Abbildung 3.1 unten eingezeichneten Bildwandler.

Ursprünglich wurde das PEEM auf folgendes Abbildungsprinzip ausgelegt: Hinter der Objektivlinse (OBL) erzeugen die ersten beiden Transferlinsen (TL1 und TL2) ein Beugungsbild, in das mit einer Kontrastblende eingegriffen werden kann. Eine weitere Transferlinse (TL3) erzeugt im Analysatoreingang ein reelles, verkleinertes Zwischenbild, welches durch eine Gesichtsfeldblende eingeschränkt werden kann. Da ein elektrostatisches Sektorfeld als Elektronenlinse wirkt,^[122] wird durch die beiden 90°-Segmente des Analysators wieder ein reelles Bild im Analysatorausgang erzeugt. Elektronen mit unterschiedlichen Energien verlassen den Analysator unter verschiedenen Winkeln. Die Transferlinse TL4 erzeugt daher eine Überlagerung von Beugungsbildern, die abhängig von ihren Elektronenenergien seitlich gegeneinander versetzt sind. Durch eine Spaltblende

⁶*low-energy electron diffraction*

3 Experimenteller Aufbau

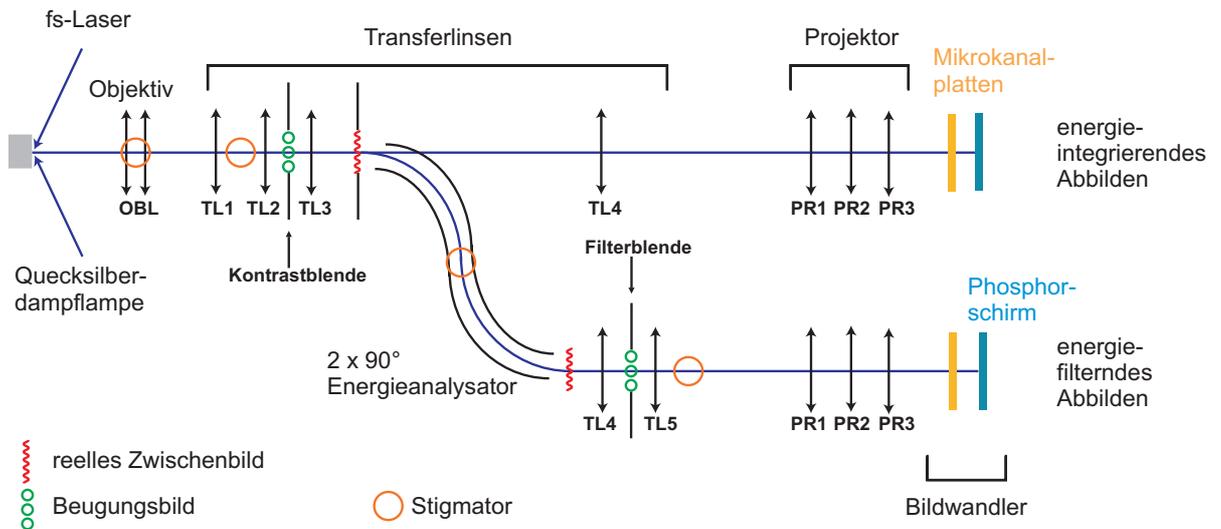


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des PEEM.

in der Beugungsebene (Filterblende) können daher Elektronen einer bestimmten Energie herausgefiltert werden, welche dann von TL5 auf das Projektorsystem abgebildet werden.

Im Laufe dieser Arbeit stellte sich jedoch heraus, daß sich das PEEM nicht nach diesem Prinzip betreiben läßt. So war es nicht möglich, gleichzeitig ein Beugungsbild in der Kontrastblenden-Ebene und in der Filterblenden-Ebene zu erzeugen. Der Grund für diese Abweichung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Da ein Beugungsbild in der Filterblenden-Ebene zwingend erforderlich ist, um mit der Filterblende nicht in das reelle Bild einzugreifen, mußte daher beim Betrieb des PEEM im energiefilternden Modus darauf verzichtet werden, daß in der Kontrastblenden-Ebene ein Beugungsbild vorlag. Dadurch war es in diesem Modus nicht möglich, die Kontrastblende zu verwenden, was sich in Form starker Abbildungsfehler in den resultierenden PEEM-Bildern bemerkbar macht. Im folgenden Abschnitt werden das laterale Auflösungsvermögen des PEEM in beiden Betriebsmodi sowie die erreichbare Energieauflösung im energiefilternden Modus demonstriert.

Für die Anregung von Photoelektronen im PEEM können entweder UV-Licht aus einer Quecksilberdampfampe ($\hbar\omega \lesssim 5,1 \text{ eV}$) zur gewöhnlichen Ein-Photonen-Photoemissionsmikroskopie oder Pulse aus einem durchstimmbaren Femtosekunden-Lasersystem, welches in Abschnitt 3.2 beschrieben ist, zur Mehr-Photonen-Photoemissionsmikrosko-

pie (*n*P-PEEM) verwendet werden. Bei Verwendung des Lasersystems zur Photoelektronenanregung ist neben der orts aufgelösten Mehr-Photonen-Photoemissionsspektroskopie, bei welcher die Verteilung der kinetischen Energien der Photoelektronen mit Hilfe des Energieanalysators untersucht wird, auch Anregungsspektroskopie möglich, bei welcher die PEEM-Intensität der energieintegrierten Photoelektronen als Funktion der Anregungswellenlänge gemessen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, eine solche Anregungsspektroskopie mit Hilfe einer geeigneten Normierung auf beliebige Proben anzuwenden. Dieser Methode ist mit Kapitel 7 ein eigenes Kapitel in dieser Arbeit gewidmet.

3.1.3 Energie- und Ortsauflösung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Abbildungseigenschaften des PEEM durch verschiedene Maßnahmen zu verbessern. Dazu gehören eine verbesserte mechanische Entkopplung der PEEM-Kammer von den Vakuumpumpen, die Überarbeitung einiger Linsenelemente⁷ und Strahlrohre, eine verbesserte mechanische Zentrierung der Linsenelemente, der Einbau neuer Ablenkspulen und der Austausch des zu Beginn dieser Arbeit im PEEM vorhandenen elektrostatischen Stigmators hinter der Objektivlinse durch einen magnetischen. In diesem Abschnitt wird das laterale Auflösungsvermögen des PEEM in beiden Betriebsmodi (energieintegrierend und -filternd) sowie die Energieauflösung im energiefilternden Modus nach Durchführung dieser Maßnahmen demonstriert.

Für die Erstellung des PEEM-Bildes in Abbildung 3.2 (a) wurde das PEEM im energieintegrierenden Modus bei starker Vergrößerung betrieben. Das Bild zeigt eine Si(100)-Probe, auf der sich kleine Silbercluster befinden. Im Inset oben rechts ist ein von derselben Probe erstelltes REM-Bild im gleichen Abbildungsmaßstab zu sehen. Aus dem Vergleich mit dem REM-Bild läßt sich erkennen, daß die Partikelformen im PEEM-Bild sich gut mit den wahren Partikelgeometrien decken. Aus dem Profil der PEEM-Intensität über eines der Silbercluster (Abbildung 3.2 (b)) läßt sich das Auflösungsvermögen des PEEM im energieintegrierenden Modus auf unter 40 nm abschätzen

⁷Durch eine verbesserte Entlüftung der Linsenelemente wurden auch deren Vakuumeigenschaften verbessert.

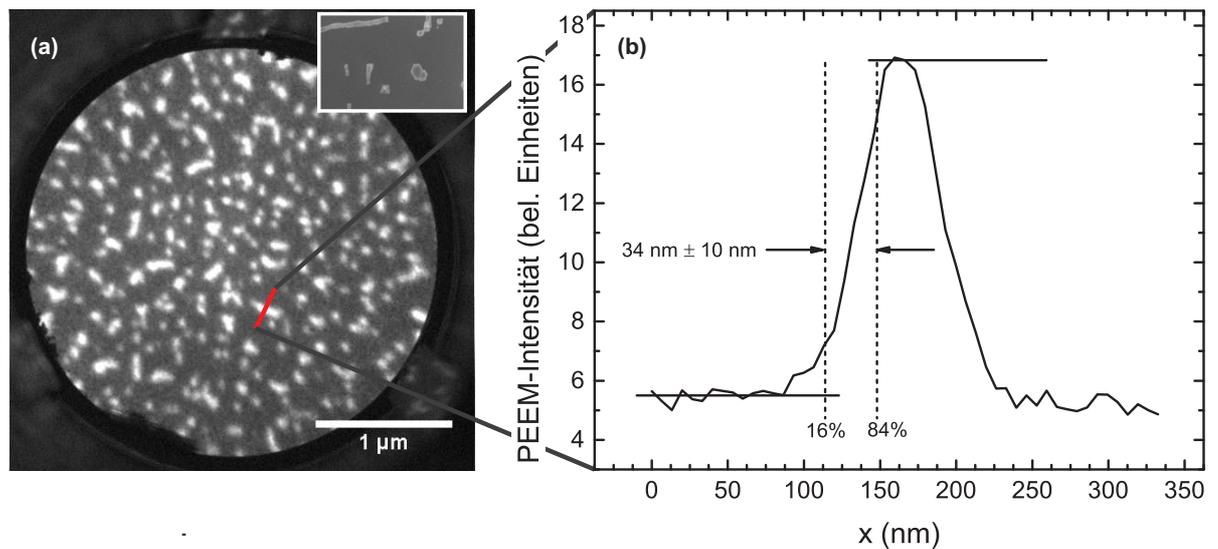


Abbildung 3.2: (a) Hochauflöstes PEEM-Bild von Silberclustern auf Si(100), Anregung mit UV-Licht aus der Quecksilberdampfampe. Inset: REM-Bild derselben Probe im gleichen Abbildungsmaßstab. (b) Profil der PEEM-Intensität entlang der in (a) markierten Strecke.

Abbildung 3.3 zeigt PEEM-Bilder eines mit Silber beschichteten, strukturierten Silizium-Testobjekts, die im energiefilternden Modus des PEEM aufgenommen wurden. Die dafür gewählten PEEM-Einstellungen stellen einen Kompromiß zwischen Energieauflösung und geringen Abbildungsfehlern dar. Das PEEM-Bild in Abbildung 3.3 (a) wurde mit einer breiten Filterblende, d.h. mit hoher Transmission und geringer Energieauflösung erstellt, um die laterale Auflösung des PEEM im filternden Modus zu bestimmen. Aus dem Profil der PEEM-Intensität in Abbildung 3.3 (c) entlang der in (a) eingezeichneten Strecke ergibt sich mit einem 84:16-Kriterium eine laterale Auflösung von 290 nm. Im Vergleich mit dem energieintegrierenden Modus (Abbildung 3.2) ist das laterale Auflösungsvermögen deutlich verringert, da das PEEM im energiefilternden Modus nicht nach dem ursprünglich angedachten Abbildungsprinzip betrieben werden kann.

Zur Erstellung von Elektronenspektren wird eine schmalere Filterblende (9 µm) verwendet, die bei geringerer Transmission eine höhere Energieauflösung bietet. Abbildung 3.3 (b) zeigt ein mit dieser Blende erstelltes PEEM-Bild derselben Probenstelle bei gleicher Belichtungsdauer (10 s) der CCD-Kamera wie in (a). In Abbildung 3.3 (d) ist das über den in (b) markierten Bereich erstellte Photoelektronenspektrum abgebil-

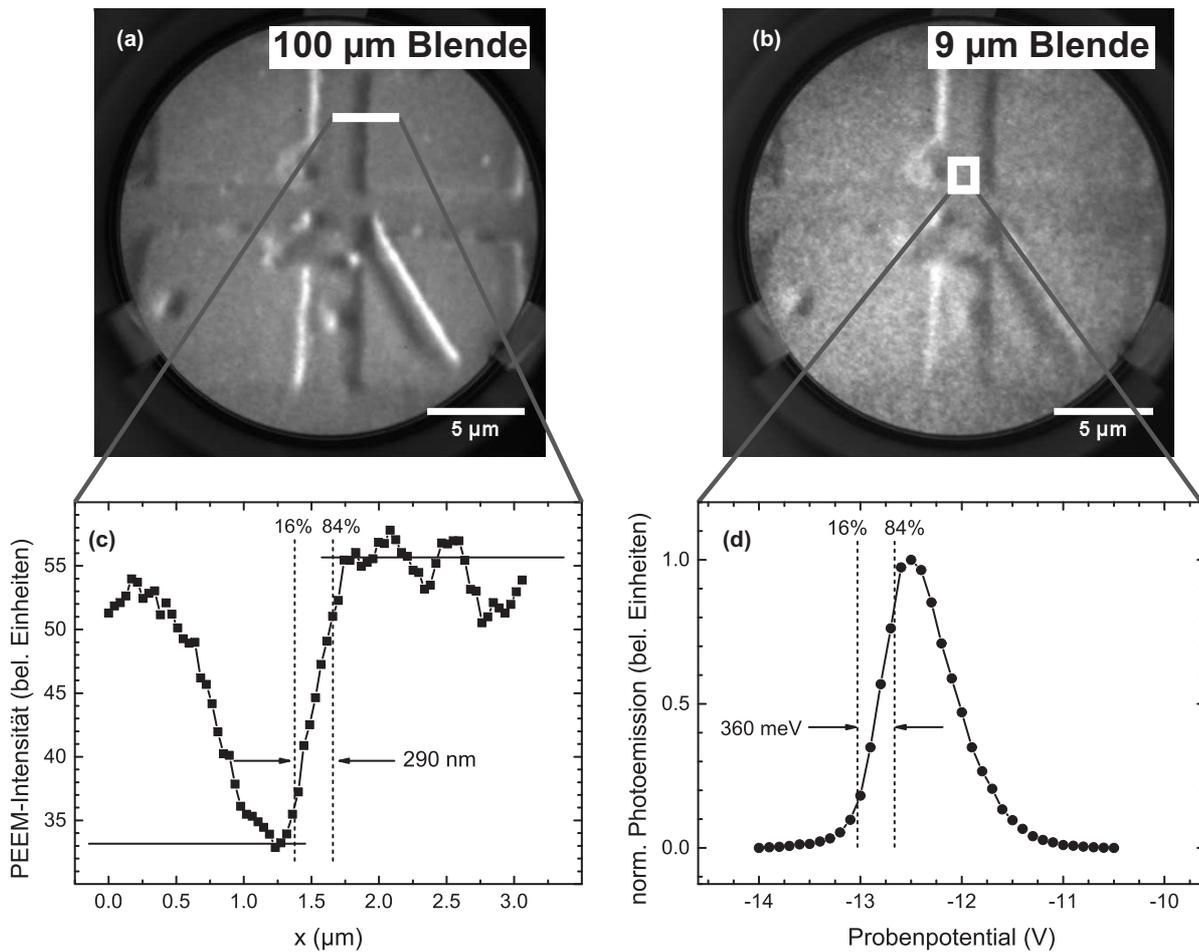


Abbildung 3.3: Oben: PEEM-Bilder eines silberbeschichteten Siliziumtestobjekts im energiefilternden Modus, (a) mit $100\ \mu\text{m}$ breiter Filterblende, (b) mit $9\ \mu\text{m}$ breiter Blende. Unten: (c) Profil der PEEM-Intensität entlang der in (a) eingezeichneten Linie, (d) Photoelektronenspektrum. Anregung mit UV-Licht aus der Quecksilberdampfampe.

det. Die niederenergetische Flanke des Spektrums stellt den durch die begrenzte Energieauflösung des PEEM verbreiterten Sekundärelektronenabrieb dar, aus dessen Breite die Energieauflösung des PEEM bei den gewählten Betriebsparametern auf $360\ \text{meV}$ abgeschätzt werden kann.

3.2 Das Femtosekunden-Lasersystem

Zur Erzeugung der für die Zwei- und Mehr-Photonen-Photoemissionsexperimente benötigten kurzen Laserpulse dient ein durchstimmbarer „Tsunami“ Ti:Saphir-Femtosekunden-Oszillator der Firma Spectra Physics (1.6 W Ausgangsleistung, 14 nm Bandbreite, 95 fs Pulsdauer und 80 MHz Wiederholrate bei 800 nm Emission). Die vom „Tsunami“ erzeugten Laserpulse werden in einem BBO-Kristall¹ frequenzverdoppelt, so daß für das Experiment durchstimmbare Laserpulse mit einer Wellenlänge von 350 nm bis 455 nm und bis zu 300 mW (bei 400 nm) mittlerer Leistung zur Verfügung stehen. Diese können dann wahlweise über breitbandig reflektierende Spiegel direkt zum PEEM oder mit Hilfe zusätzlicher, klappbarer Spiegel zunächst in einen Prismenkompressor, einen „pump-probe“-Aufbau oder einen weiteren BBO-Kristall zur Frequenzverdreifung geleitet werden. Anschließend wird der Laserstrahl mit einem Konkavspiegel auf einen ungefähr $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ großen Punkt auf der Probe in der PEEM-Kammer fokussiert.

3.2.1 Der „pump-probe“-Aufbau

Zu Beginn dieser Arbeit war das Lasersystem bereits mit einem Aufbau für „pump-probe“-Experimente ausgerüstet. Der schematische Aufbau kann Abbildung 3.4 entnommen werden. Nach der Frequenzverdopplung in einem BBO-Kristall wird die verbliebene Fundamentale mit Hilfe eines für 800 nm hochreflektierenden und für 400 nm hochtransmittierenden dichroitischen Strahlteilers (HR800 HT400) aus dem Strahlengang herausgefiltert. Ein breitbandiger Dünnschichtpolarisator (TFPK 400) dient als Strahlteiler, so daß der vertikal polarisierte Anteil eines Laserpulses den statischen Arm des „pump-probe“-Aufbaus und der horizontal polarisierte Anteil den längenvariablen Arm durchläuft. Mit Hilfe eines zweiten Dünnschichtpolarisators werden die beiden Pulse anschließend wieder kollinear vereinigt. Der Retroreflektor im variablen Arm läßt sich über eine schrittmotorgetriebene Linearverschiebung mit einem Verschiebeweg von bis zu 25 mm positionieren, wodurch die beiden Pulse um bis zu ± 83 ps zeitlich gegeneinander verschoben werden können. Ein Einzelschritt des Schrittmotors verschiebt den Retroreflektor um $0,25 \mu\text{m}$, was einer Verzögerung der Pulse um 1,67 fs gegeneinander

¹ β -Bariumborat

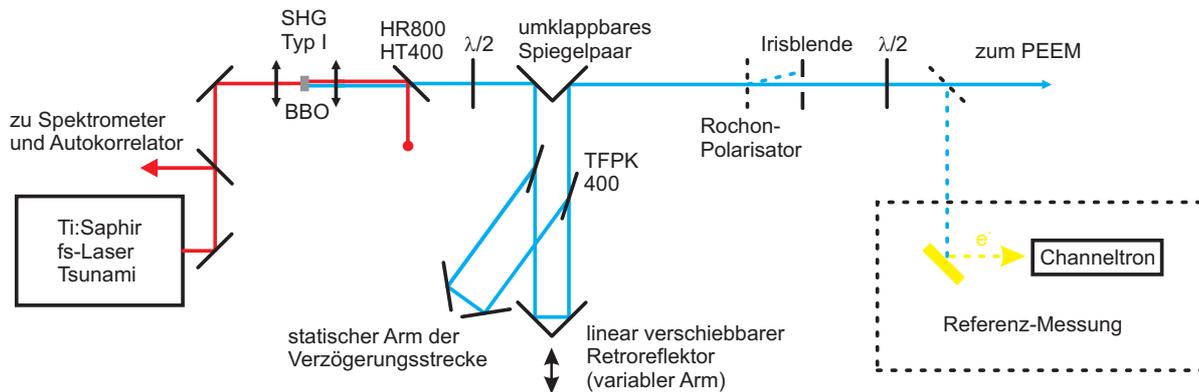


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Laseraufbau für „pump-probe“-Messungen.

entspricht. Über eine $\lambda/2$ -Platte vor dem ersten Dünnschichtpolarisator läßt sich die Lichtintensität mit beliebigen Anteilen auf die beiden Arme des „pump-probe“-Aufbaus verteilen. Verluste im Retroreflektor (drei spiegelnde Flächen mit Reflexionsvermögen $R = 0,86$) und Verluste an den Dünnschichtpolarisatoren ($R \approx 0,75$ für s-polarisiertes Licht) lassen die nutzbare Laserleistung hinter dem „pump-probe“-Aufbau auf etwa 50% der ursprünglichen Leistung absinken. Nach Durchlaufen des Aufbaus sind beide Pulse senkrecht zueinander polarisiert. Soll mit einer einheitlichen Polarisation beider Pulse auf der Probe gearbeitet werden, so muß zusätzlich ein Polarisator in den Strahlengang eingefügt werden (gestrichelt in Abbildung 3.4), dessen Durchlaßrichtung² um 45° gegen die Polarisation beider Pulse geneigt ist. Dies senkt die Transmission des gesamten „pump-probe“-Aufbaus auf etwa 25%. Für Messungen an Proben, die eine starke Mehr-Photonen-Photoemission zeigen, stellt das keine große Einschränkung dar. Für schwach emittierende Proben reicht die Laserintensität dann allerdings nur in der Nähe der leistungsintensivsten Wellenlänge von 400 nm für zeitaufgelöste Messungen aus.

3.2.2 Frequenzverdreifachung

Um neben dem breitbandigen UV-Licht der Quecksilberdampfampe auch intensives, schmalbandiges UV-Licht für Ein-Photonen-Photoemissionsexperimente zur Verfügung

²Die Durchlaßrichtung ist die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes mit maximaler Transmission durch den Polarisator.

zu haben und „pump-probe“-Experimente mit zwei Laserpulsen unterschiedlicher Wellenlänge durchführen zu können, wurde das Lasersystem im Rahmen dieser Arbeit um eine Stufe zur Frequenzverdreifachung (THG³) ergänzt (Abbildung 3.5). Dazu wurde ein weiterer BBO-Kristall hinter dem „pump-probe“ Aufbau in den Strahlengang eingefügt, in dem durch Summenfrequenzerzeugung aus dem frequenzverdoppelten, blauen Licht und der verbliebenen roten Fundamentalen die dritte Harmonische erzeugt wird. Damit die blauen und roten Laserpulse im zweiten BBO-Kristall zeitlich überlappen, müssen beide Pulse auf getrennten Strahlengängen mit gleicher optischer Weglänge zum Kristall geleitet werden. Hinter dem ersten BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung wird daher das verbliebene rote Licht der Fundamentalen über einen klappbaren dichroitischen Strahlteiler vom frequenzverdoppelten, blauen Licht getrennt. Anschließend wird es über Aluminiumspiegel auf einen zweiten Strahlteiler geleitet, auf dem es mit dem blauen Licht wieder kollinear vereinigt wird. Um mit demselben „pump-probe“-Aufbau wie für den einfarbigen Fall auch ein Zwei-Farben-Experiment durchführen zu können, muß zur Frequenzverdreifachung das vertikal polarisierte, blaue Licht aus dem statischen Arm verwendet werden. Über eine manuell einstellbare Linearverschiebung der Spiegel im statischen Arm werden die blauen und roten Laserpulse im BBO-Kristall zeitlich zum Überlapp gebracht. Da die Fundamentale ebenfalls vertikal polarisiert ist (Phasenanpassung Typ I), entsteht im BBO-Kristall die horizontal polarisierte dritte Harmonische.

Nach Herausfiltern der verbliebenen vertikal polarisierten Komponenten⁴ mit einem Rochon-Polarisator werden der frequenzverdreifachte und der frequenzverdoppelte Laserpuls aus dem variablen Arm des „pump-probe“-Aufbaus in die PEEM-Kammer geleitet. Die maximale ausgekoppelte Leistung der dritten Harmonischen, d.h. bei Stellung der $\lambda/2$ -Platte für maximale Leistung im statischen Arm (THG delay), beträgt bei einer Wellenlänge der Fundamentalen von 840 nm typischerweise 5 bis 7 mW.

³*third harmonic generation*

⁴Das sind die Fundamentale sowie der für THG verwendete Anteil der zweiten Harmonischen.

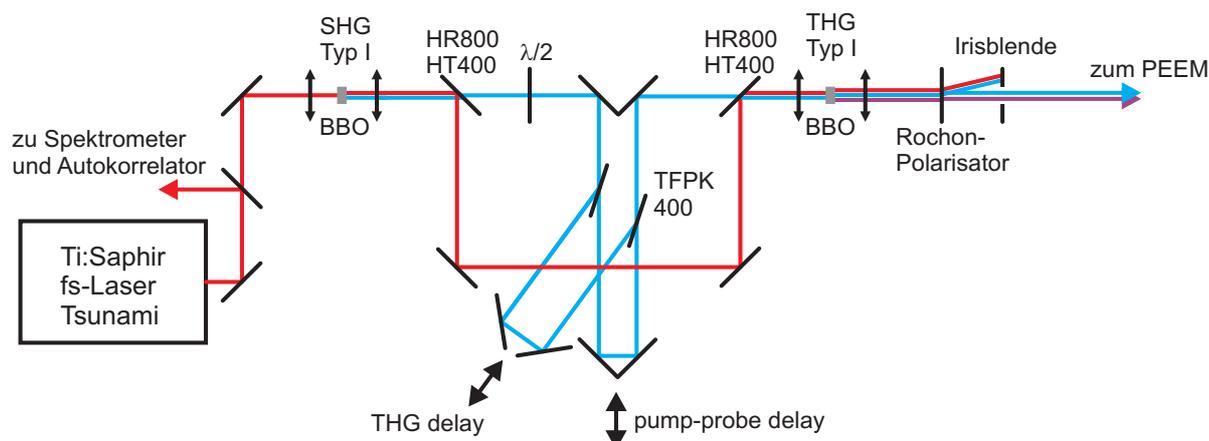


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Laseraufbau für Zwei-Farben „pump-probe“-Messungen.

3.2.3 Korrektur der Gruppengeschwindigkeitsdispersion

Im Laufe der für diese Arbeit durchgeführten Experimente zeigte sich, daß einige optische Komponenten des Laseraufbaus, vor allem die Linsen des THG-Konverters und der Rochon-Polarisator, eine starke zeitliche Verbreiterung der Laserpulse bewirken, durch welche die Zeitaufösung der „pump-probe“-Experimente verringert wird. Daher wurde der Laseraufbau im Rahmen dieser Arbeit um einen Prismenkompressor zur zeitlichen Komprimierung der Laserpulse erweitert.

Einfluß der Dispersion auf kurze Laserpulse

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle in einem Medium hängt im allgemeinen von der Frequenz der sich ausbreitenden Welle ab. Für transparente Medien und für optische Frequenzen läßt sich der Brechungsindex

$$n(\omega) = \frac{c}{v_{\text{ph}}(\omega)} \quad (3.1)$$

als Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit c zur Geschwindigkeit der Wellenfronten im Medium, d.h. zur Phasengeschwindigkeit v_{ph} , definieren. Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Frequenz des sich im Medium ausbreitenden Lichts bezeichnet man in diesem Kontext als Dispersion. Abbildung 3.6 zeigt den Brechungsindex von Flintglas

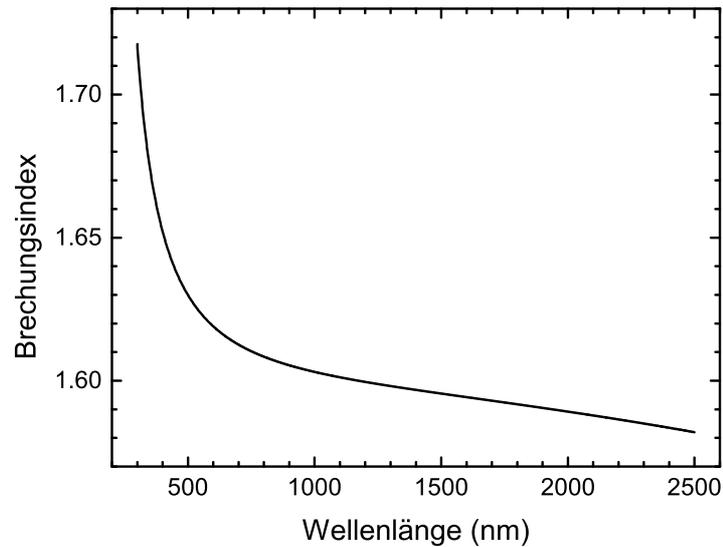


Abbildung 3.6: Brechungsindex von F2-Flintglas, berechnet mit Sellmeyer-Koeffizienten.^[123]

als Funktion der Vakuumwellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$, welche im Gegensatz zur Frequenz die üblicherweise in der Optik verwendete Größe ist.

Da Frequenz und Zeit über eine Fouriertransformation konjugierte Größen sind, für die eine Unschärferelation gilt, besitzt ein kurzer Laserpuls notwendigerweise eine gewisse Bandbreite $\Delta\omega$. Für einen gaußförmigen, bandbreitebegrenzten Laserpuls mit Halbwertsdauer Δt^5 und spektraler Halbwertsbreite $\Delta\omega$ gilt das Zeit-Bandbreite-Produkt

$$\Delta t \cdot \Delta\omega = 4 \ln 2 \quad (3.2)$$

Der Schwerpunkt des Laserpulses mit der Trägerfrequenz $\omega_0 = ck_0$ bewegt sich im Medium mit der Gruppengeschwindigkeit $v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}$. Da sich die verschiedenen Frequenzkomponenten des Laserpulses in einem dispersiven Medium unterschiedlich schnell ausbreiten, kommt es zu einem „Zerfließen“ des Pulses. Ein gaußförmiger, bandbreitebegrenzter Puls mit anfänglicher Pulsdauer Δt , verbreitert sich, nachdem er die Strecke L im Medium zurückgelegt hat, auf die Dauer^[124]

$$\Delta t' = \frac{\sqrt{\Delta t^4 + (4 \ln 2 k'' L)^2}}{\Delta t} \quad (3.3)$$

⁵ Δt ist die Halbwertsdauer der Intensität $I \propto E^2$

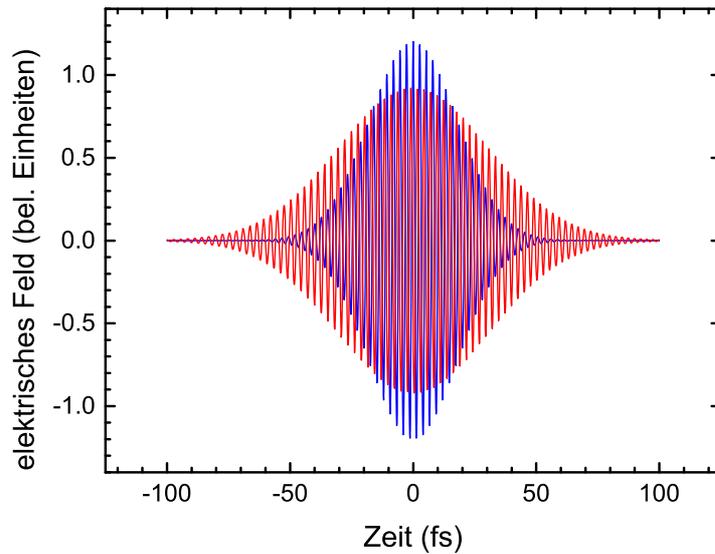


Abbildung 3.7: Elektrisches Feld eines bandbreitebegrenzten Laserpulses mit $\lambda_0 = 800$ nm und $\Delta t = 30$ fs vor (blau) und nach (rot) dem Durchlaufen von 1 cm BK7-Glas.

Die Größe $k'' = \frac{d^2k}{d\omega^2} = \frac{d}{d\omega} \frac{1}{v_g}$ bezeichnet man als Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD⁶). Sie läßt sich auch in Abhängigkeit von der (Vakuum-)Wellenlänge λ als

$$k'' = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \cdot \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (3.4)$$

schreiben.^[124] Betrachtet man den spektralen Verlauf des Brechungsindex in Abbildung 3.6, erkennt man an der Krümmung der Kurve, daß die GVD sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann.⁷ Da die GVD allerdings quadratisch in (3.3) eingeht, verursacht sie unabhängig vom Vorzeichen immer eine Verbreiterung des Pulses. Die Größe $k''L$, welche gemäß (3.3) ein Maß für die Verbreiterung eines Laserpulses nach Durchgang durch ein Medium der Länge L ist, wird Gruppenlaufzeitdispersion (GDD⁸) genannt. Abbildung 3.7 veranschaulicht den Einfluß der GVD auf kurze Laserpulse am Beispiel eines bandbreitebegrenzten 30 fs Pulses mit 800 nm Wellenlänge vor und nach der Durchquerung von 1 cm BK7-Glas.

⁶*group velocity dispersion*

⁷Im Sichtbaren besitzen aber fast alle transparenten Materialien eine positive GVD.

⁸*group delay dispersion*

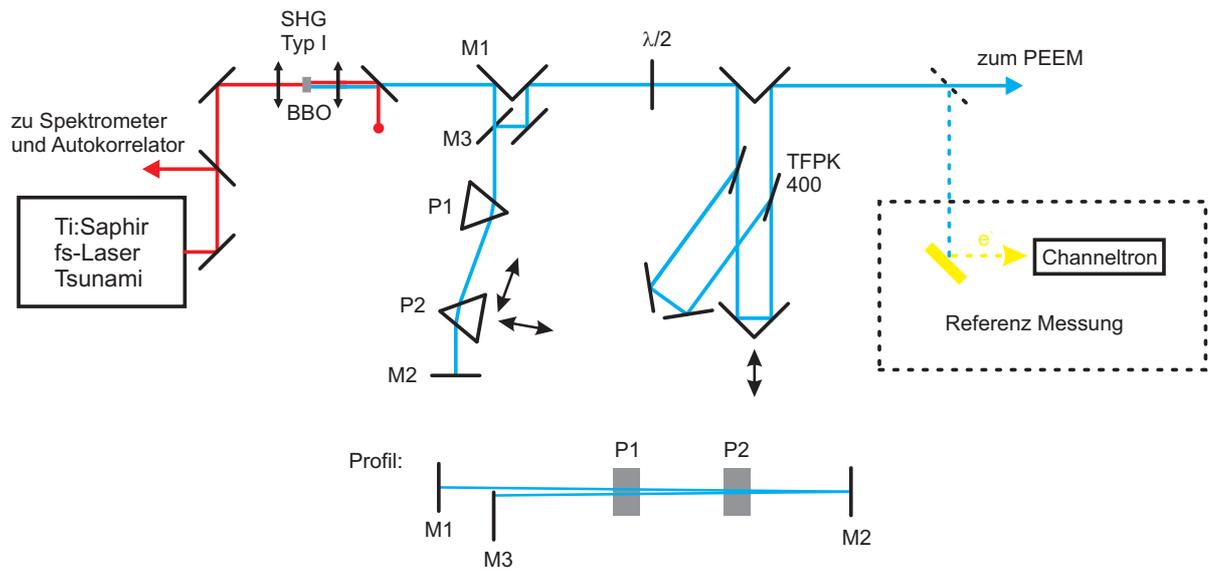


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Laseraufbau für „pump-probe“-Messungen mit GVD-Korrektur durch den Prismenkompressor.

GVD-Korrektur mit einem Prismenkompressor

Um die Zeitauflösung in den „pump-probe“-Experimenten zu verbessern, wurde das Lasersystem im Rahmen dieser Arbeit um einen Prismenkompressor zur GVD-Korrektur erweitert. Zur Ein- und Auskopplung des Lasers in den bzw. aus dem Prismenkompressor wurde hinter der SHG-Stufe ein Paar klappbarer Spiegel in den Strahlengang eingeführt. Der veränderte Strahlengang ist dem Schema in Abbildung 3.8 zu entnehmen. Vom Einkoppelspiegel (M1) wird der Laserstrahl über den Auskoppelspiegel (M3) hinweg (siehe Profilansicht in Abbildung 3.8) durch zwei Prismen (P1 und P2) geleitet. Nach Reflexion an M2 durchläuft der Strahl nahezu denselben Weg durch die Prismen in entgegengesetzter Richtung und wird von M3 und zwei weiteren Spiegeln wieder auf den ursprünglichen Strahlengang in die „pump-probe“-Verzögerungsstrecke geleitet. Das erste Prisma (P1) ist ortsfest auf dem Lasertisch montiert, während das zweite Prisma (P2) über eine Schiene in Richtung des von P1 aus einfallenden Laserstrahls verschoben werden kann. Dadurch kann der Abstand der Prismen zueinander eingestellt werden. Zur Feinjustage des Kompressors kann das Prisma P2 zusätzlich über einen Linearverschiebetisch senkrecht zur Prismenbasis bewegt werden, wodurch der vom Laserstrahl durch das Prisma zurückgelegte Weg variiert werden kann.

Die Funktionsweise eines solchen Prismenkompressors wurde von Fork et al. beschrieben,^[125] eine Übersicht über die Funktionsweise und Hinweise zur experimentellen Umsetzung finden sich in einem Anwendungshinweis der Firma Newport:^[88] In einem idealisierten Strahlengang gemäß Abbildung 3.9 treffe ein Laserstrahl mit vernachlässigbar kleinem Querschnitt direkt auf den Apex des ersten Prismas (P1). Der Winkel α zwischen den brechenden Kanten der Prismen sei so gewählt, daß die kurzwellige Komponente des Laserspektrums unter dem Brewster-Winkel in die Prismenanordnung einfällt und symmetrisch von den Prismen gebrochen wird (Brewster-Prismen). Der kurzwellige Anteil des Lichts trifft dann auch genau den Apex des zweiten Prismas (P2) und legt insgesamt einen vernachlässigbar kleinen Weg durch das Prismenmaterial zurück. Der Apex-Abstand der beiden Prismen sei l . Längerwelliges Licht verläuft hinter P1 in einem Winkel β zum kurzwelligen Referenzstrahl. Die dispergierten Laserstrahlen verlassen P2 parallel, treffen auf den Spiegel M2 und werden auf den gleichen Weg durch die Prismenanordnung zurückreflektiert, so daß sie hinter P1 wieder vereinigt sind. Der Unterschied der optischen Weglängen zwischen den beiden Strahlen beträgt bei diesem Strahlengang^[125]

$$P = 2l \cos \beta \quad (3.5)$$

und hängt über β von der Wellenlänge λ der längerwelligen Lichtkomponente ab. Der Zusammenhang zwischen optischer Weglänge und der vom Licht aufgenommenen GDD ist:^[88]

$$GDD = \left(\frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \right) \frac{d^2 P(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (3.6)$$

Nach Fork et al.^[125] gilt für die betrachtete Prismenanordnung:

$$\frac{d^2 P}{d\lambda^2} = 4l \left\{ \left[\frac{d^2 n}{d\lambda^2} + \left(2n - \frac{1}{n^3} \right) \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \right] \sin \beta - 2 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \cos \beta \right\} \quad (3.7)$$

Für übliche Laserbandbreiten von einigen 10 nm und für übliche Prismenmaterialien ist der Dispersionswinkel β in der Regel klein, so daß $\sin \beta \ll \cos \beta$ gilt. Daraus folgt, falls $\frac{d^2 n}{d\lambda^2}$ nicht übermäßig groß gegenüber $\left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2$ ist, daß die Prismenanordnung eine negative GDD erzeugt, deren Größe sich durch geeignete Wahl des Prismenabstands l einstellen

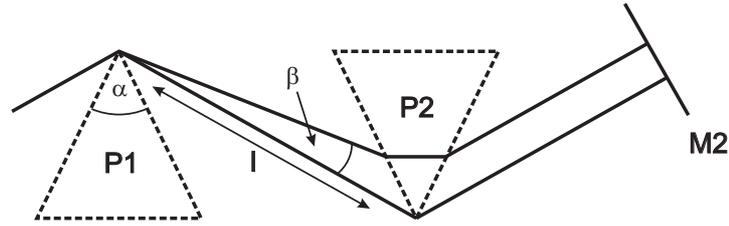


Abbildung 3.9: Idealisierter Strahlengang durch einen Kompressor aus zwei Brewster-Prismen.

läßt. Dadurch ist es möglich, mit einem Prismenpaar die in der Regel positive GDD, welche durch andere Optiken im Laserstrahlengang verursacht wird, zu kompensieren.

Im Gegensatz zum idealisierten Strahlengang kann in der Praxis der Querschnitt des Laserstrahls und damit der Weg des Referenzstrahls durch die Prismen nicht vernachlässigt werden. Dadurch sinkt die realisierbare negative GDD gegenüber (3.7). Der Ausdruck muß daher um einen Korrekturterm ergänzt werden,^[88] so daß sich die vom Prismenpaar erzeugte GDD insgesamt zu

$$GDD = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \left[4l \left\{ \left[\frac{d^2 n}{d\lambda^2} + \left(2n - \frac{1}{n^3} \right) \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \right] \sin \beta - 2 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \cos \beta \right\} + 4 \left(\frac{d^2 n}{d\lambda^2} \right) (2D) \right] \quad (3.8)$$

ergibt, wobei D der Durchmesser des Laserstrahls ist. Die negative GDD wird zusätzlich verringert, wenn das Prisma P2 senkrecht zur Prismenbasis in den Strahlengang hinein geschoben wird, da der verlängerte Weg durch das Prisma eine zusätzliche, vom Prismenmaterial verursachte positive GDD erzeugt. Eine solche Verschiebung von P2 läßt den Strahlengang insgesamt unverändert und stellt daher eine einfache Möglichkeit zur Feinjustage des Prismenkompressors dar.

In der Herleitung des Ausdrucks für die von der Prismenstrecke verursachte GDD wird davon ausgegangen, daß es sich bei den verwendeten Prismen um Brewster-Prismen handelt, wodurch der Ausdruck (3.7) relativ kompakt bleibt. Da der Laserstrahl auf seinem Weg durch die Prismenanordnung acht brechende Flächen durchläuft, ist die Verwendung von Brewster-Prismen auch aus praktischer Sicht sinnvoll, da so bei Verwendung

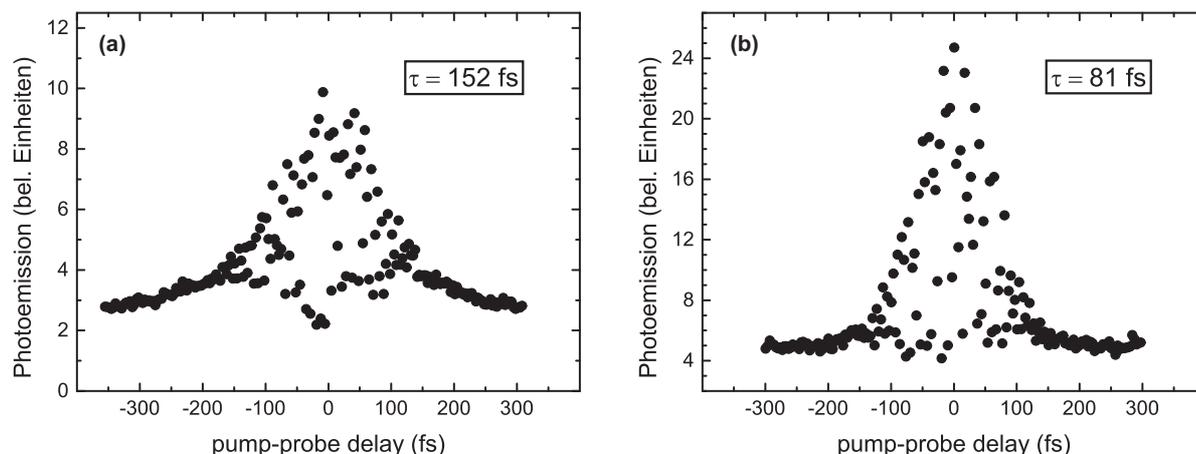


Abbildung 3.10: Autokorrelationskurven eines 400 nm Laserpulses nach Durchlaufen des Rochon-Polarisators. (a) ohne, (b) mit Kompressionsstrecke im Strahlengang.

von p-polarisiertem Licht Reflexionsverluste minimiert werden. Brewster-Prismen sind in der Anschaffung aber vergleichsweise kostspielig, weshalb in dieser Arbeit ein Prismenkompressor mit deutlich kostengünstigeren 60° -Prismen realisiert wurde. Für die Wahl des Prismenmaterials spielen mehrere Faktoren eine Rolle: Zunächst einmal sollte das Material über den benötigten Wellenlängenbereich nicht absorbieren, was aber bei den im Experiment verwendeten Wellenlängen zwischen 350 nm und 455 nm keine große Einschränkung darstellt. Weiterhin sollte das Material ein günstiges Verhältnis von $\frac{d^2n}{d\lambda^2}$ zu $\frac{dn}{d\lambda}$ aufweisen, wodurch gemäß (3.7) das Kompressionsvermögen des Prismenpaares bestimmt wird. Dieses läßt sich zwar prinzipiell über den Abstand l der Prismen zueinander beliebig einstellen, allerdings sind zu große oder zu kleine Abstände nicht praktikabel. Außerdem ist es wünschenswert, daß trotz der verwendeten 60° -Prismen der Laserstrahl möglichst nahe am Brewster-Winkel auf die Prismenflächen trifft, um Reflexionsverluste gering zu halten.

Abbildung 3.10 (a) zeigt die mit dem PEEM gemessene Autokorrelationskurve zweiter Ordnung eines 400 nm Laserpulses mit einer Bandbreite $\Delta\lambda \approx 7$ nm nach Durchlaufen des Rochon-Polarisators. Aus der Breite der Autokorrelationskurve läßt sich die Pulsdauer unter Annahme eines Gauß-Pulses zu 152 fs bestimmen. Eine Messung der Autokorrelation des Laserpulses ohne den Rochon-Polarisator im Strahlengang ergab eine Pulsdauer von 72 fs. Die zeitliche Streckung des Pulses um 80 fs ist nach (3.3) auf eine vom Polarisator verursachte GDD von 3476 fs² zurückzuführen. Aus (3.8) läßt

sich für ein gegebenes Material mit Brechungsindex $n(\lambda)$ der Prismenabstand l berechnen, der zur Kompensation dieser GDD notwendig ist, wobei der Dispersionswinkel β durch

$$\beta \approx -2 \frac{dn}{d\lambda} \Delta\lambda \quad (3.9)$$

abgeschätzt werden kann.^[88] Für Quarzglas ergibt sich z.B. ein Abstand von 50 cm, welcher wegen der begrenzten, auf dem Lasertisch zur Verfügung stehenden Fläche allerdings nicht zu realisieren ist. Für schweres Flintglas (SF10) ergibt sich hingegen ein Abstand von nur 6 cm, was wegen der Ausmaße der Prismen ebenfalls ein Problem darstellt. Als praktikabel erweist sich Flintglas (F2), für das sich zur Kompensation der GDD ein notwendiger Prismenabstand von 10 cm ergibt. Außerdem ist für F2-Glas der Fehlschnitt der 60°-Prismen gegenüber Brewster-Prismen (62,4° bei 400 nm Wellenlänge) gering, wodurch die Reflexionsverluste klein bleiben: Abbildung 3.11 zeigt die mit Hilfe der Fresnelschen Formeln berechnete Gesamttransmission durch die Prismenanordnung bei symmetrischem Strahlengang als Funktion des Prismenwinkels (für den Spiegel M2 wurde dazu ein Reflexionsvermögen von $R = 1$ angenommen). Es ist zu erkennen, daß auch für 60°-Prismen die Gesamttransmission noch immer bei 99% liegt. Im Vergleich zum Strahlengang ohne Verwendung der Kompressionsstrecke (Abbildung 3.4) treten aufgrund der zusätzlichen fünf Spiegel mit $R \approx 0,98$ weitere Reflexionsverluste auf, so daß sich für den gesamten Prismenkompressor eine theoretische Transmission von 89% ergibt. Tatsächlich beträgt die gemessene Transmission des realisierten Kompressors aber lediglich 71%. Grund dafür ist vermutlich eine verhältnismäßig starke Streuung des Lichts innerhalb der Prismen, welche sich auch in einer deutlichen Vergrößerung des Strahldurchmessers bemerkbar macht. Mit einer maximalen Ausgangsleistung von etwa 200 mW bei 400 nm Wellenlänge hinter dem Prismenkompressor ist die Laserleistung aber noch immer genügend hoch, um Mehr-Photonen-Photoemissionsexperimente durchführen zu können, auch weil eine Verkürzung der Pulse bei konstanter mittlerer Leistung zu einer höheren Spitzenleistung und damit zu einer stärkeren Mehr-Photonen-Photoemission führt.

Zur Justage des Prismenkompressors wurde zunächst mit 14 cm ein etwas größerer Abstand zwischen den beiden Prismen als der oben berechnete eingestellt. Dann wurde das Prisma P2 schrittweise in den Strahlengang hinein verschoben und nach jedem Schritt

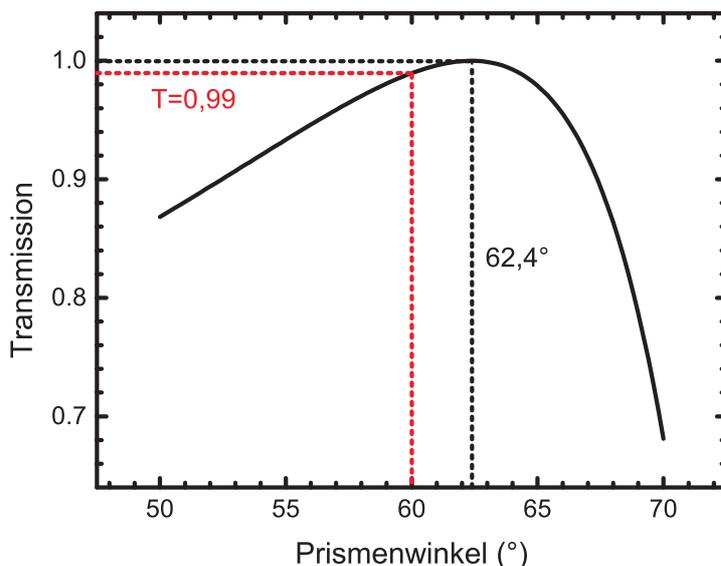


Abbildung 3.11: Transmission von p-polarisiertem 400 nm Licht durch die Prismenanordnung bei symmetrischem Strahlengang als Funktion des Prismenwinkels α .

eine Autokorrelationskurve aufgenommen. Da für die Messung der Autokorrelationskurven kein Autokorrelator für Wellenlängen um 400 nm zur Verfügung stand, mußten diese mit dem PEEM erstellt werden, was wegen der notwendigen Belichtungsdauer der CCD-Kamera von einigen Sekunden pro Meßpunkt insgesamt zu einer Meßdauer von einigen Minuten pro Autokorrelationskurve führte. Ohne die Veränderungen der Pulsdauer beim Verschieben des Prismas direkt beobachten zu können, gestaltete es sich aber schwierig, den Kompressor mit vertretbarem Zeitaufwand auf eine minimale Pulsdauer zu justieren. Für den Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden keine zeitaufgelösten „pump-probe“-Messungen benötigt, so daß für diese auf die Verwendung des Prismenkompressors verzichtet wurde.⁹ Die erfolgreiche GVD-Korrektur der anfangs in Abbildung 3.10 (a) vorgestellten, durch den Rochon-Polarisator verbreiterten Laserpulse wird in Abbildung 3.10 (b) demonstriert, in der zu erkennen ist, daß die Dauer der Laserpulse nach Durchlaufen der Kompressionsstrecke von ursprünglich 152 fs auf 81 fs komprimiert werden konnten.

⁹Für die zeitaufgelösten Messungen in Kapitel 6 wäre eine bessere Zeitauflösung hingegen interessant gewesen, allerdings war der Prismenkompressor zum Zeitpunkt der dort vorgestellten Experimente noch nicht realisiert.

4 Erzeugung und Charakterisierung dünner ZnTPP-Schichten

Dünne ZnTPP-Schichten wurden in dieser Arbeit durch Abscheidung von ZnTPP aus der Gasphase hergestellt. Dazu wurde pulverförmiges ZnTPP aus einem Organikverdampfer, welcher aus einem mit Wolframdraht umwickelten Quarztiegel besteht und resistiv auf Temperaturen von einigen 100°C erhitzt werden kann, in der UHV-Kammer des PEEM sublimiert. Zur Regelung der Verdampfer Temperatur kann diese mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelements gemessen werden, welches sich im Innern des Quarztiegels in direktem Kontakt mit dem zu verdampfenden ZnTPP-Pulver befindet. Der Verdampfer ist unter einem Winkel von 60° zur Probenoberfläche geneigt und befindet sich ungefähr 10 cm von der Probenposition entfernt (Abbildung 4.1), in welcher auch die PEEM-Messungen durchgeführt werden. Dadurch ist es möglich, PEEM-Untersuchungen während der ZnTPP-Beschichtung der Probenoberfläche durchzuführen.

Erste Veränderungen der PEEM-Intensität waren dabei ab einer Verdampfer Temperatur von 220°C feststellbar, bei der offenbar die Sublimation von ZnTPP beginnt. Dies stimmt mit veröffentlichten Arbeiten überein, in denen ZnTPP-Schichten durch Sublimation bei Temperaturen zwischen 220°C und 365°C hergestellt wurden.^[34,126] In der vorliegenden Arbeit wurde für die Herstellung dünner ZnTPP-Schichten eine Verdampfer Temperatur von etwa 260°C gewählt. Aus Platzgründen mußte beim verwendeten Organikverdampfer auf einen mechanischen Shutter verzichtet werden, mit dem eine präzise Regelung der Depositionsdauer bei konstanter Depositionsrate möglich gewesen wäre. Aus diesem Grund findet die ZnTPP-Deposition bereits in der Aufheizphase des Verdampfers bei Temperaturen zwischen 220°C und 260°C statt. Während dieser Aufheizphase von etwa 9 min Dauer, in der die Depositionsrate auf ihren Endwert ansteigt, wird auf der Probe

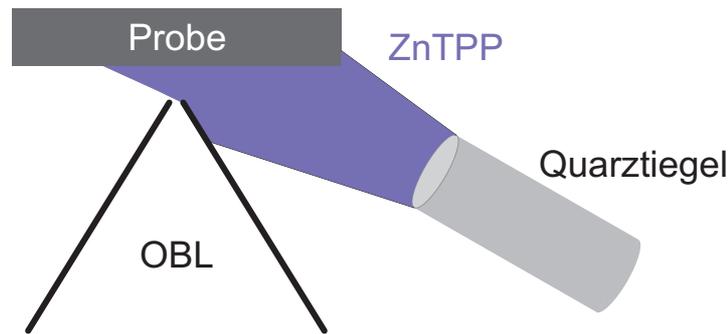


Abbildung 4.1: Skizze der Geometrie bei der ZnTPP-Deposition in der PEEM-Kammer.

etwa eine Monolage an ZnTPP-Molekülen abgeschieden.¹

Wegen des flachen Winkels, unter dem das verdampfte ZnTPP auf die Probe trifft, wird die Probenoberfläche nicht homogen mit ZnTPP beschichtet, sondern es besteht ein Gradient der Depositionsrate, welche vom Rand der Probe, die in Richtung des Verdampfers zeigt, zur Probenmitte hin abnimmt (siehe Abbildung 4.1). Außerdem wird die Depositionsrate auf der dem Verdampfer abgewandten Teil der Probenoberfläche wegen der Abschattung durch die Objektivlinse (OBL) des PEEM zusätzlich verringert. Untersuchungen zur Morphologie und Dicke der ZnTPP-Schichten wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM²) im Bereich der Probenmitte vorgenommen, in welchem auch die späteren PEEM-Messungen durchgeführt wurden. Alle in dieser Arbeit angegebenen Depositionsraten beziehen sich ebenfalls auf die Probenmitte.

Abbildung 4.2 zeigt AFM-Bilder einer ZnTPP-Schicht, die unter den oben genannten Depositionsbedingungen über einen Zeitraum von 62 min auf einem Si(100)-Substrat mit nativem Oberflächenoxid hergestellt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, daß ZnTPP unter diesen Bedingungen keine homogene, geschlossene Schicht bildet. Die ZnTPP-Schicht besteht vielmehr aus ca. 50 nm breiten, relativ runden Clustern, deren Zwischenräume wahrscheinlich bis auf das Substrat hinab reichen. Dies läßt sich anhand der Höhenprofile in den Abbildungen 4.2 (d) und (e) erkennen. Die Profile reichen zumindest für größere Clusterabstände beinahe bis auf das Substratniveau hinunter. Da der Krümmungsradius der verwendeten AFM-Spitze ungefähr 10 nm beträgt, was der Größenordnung der Clusterabstände entspricht, kann die Spitze nicht vollständig in die Zwischenräume ein-

¹Diese Abschätzung basiert auf PEEM-Beobachtungen, die bei der Beschreibung der Probenpräparation in Abschnitt 5.2.1 erläutert werden.

²*atomic force microscopy*

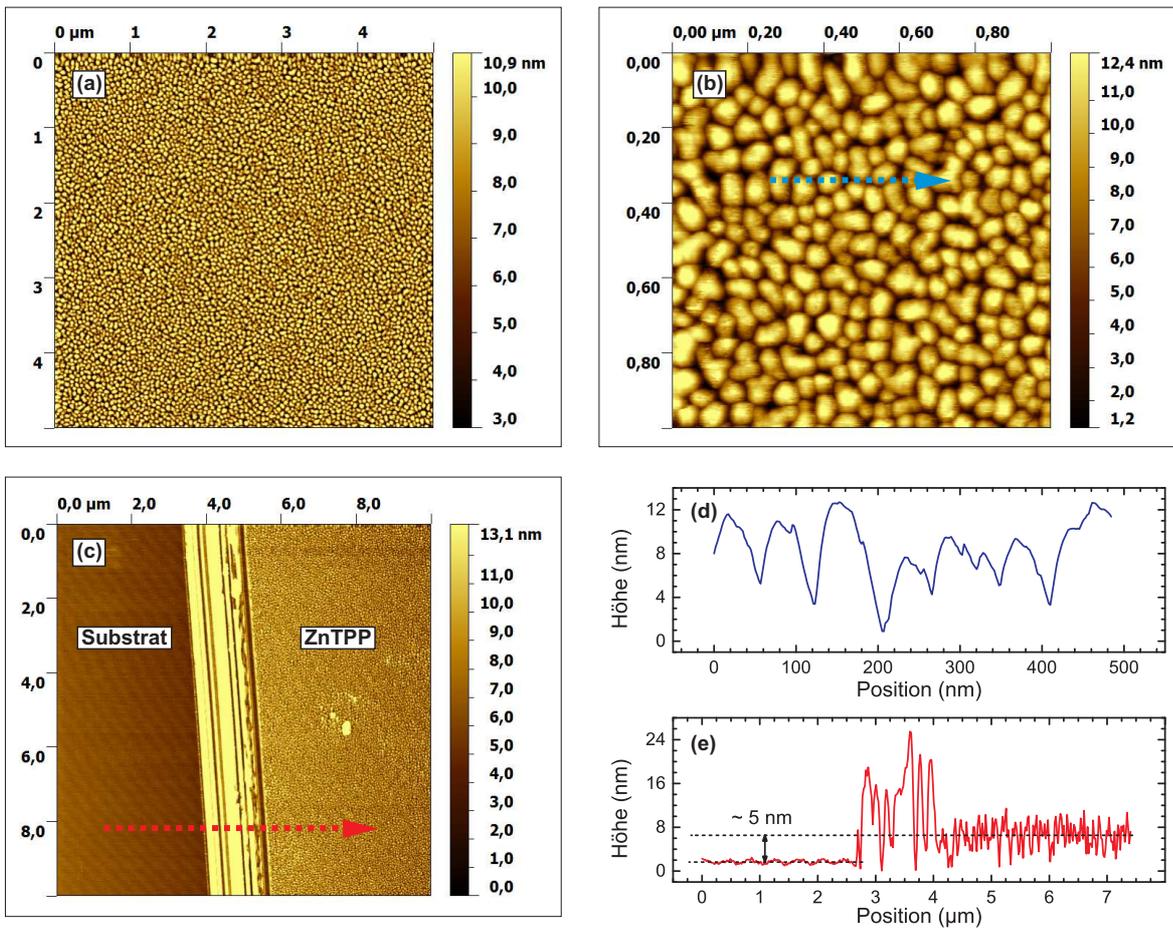


Abbildung 4.2: (a)-(b): AFM-Bilder einer intakten ZnTPP-Schicht auf Si(100) mit nativer Oxidschicht. (c) AFM-Bild an einer Kante der ZnTPP-Schicht. (d)-(e): Höhenprofile entlang der in (b) bzw. (c) eingezeichneten Pfeile.

tauchen, wodurch die gemessene Höhe zwischen den Clustern lediglich eine obere Grenze darstellt.

Zur Bestimmung der Depositionsrate bei den verwendeten Depositionsparametern wurde die mittlere Dicke der ZnTPP-Schicht ermittelt, indem mit dem AFM ein Höhenprofil über eine künstlich erzeugte Kante der Schicht in der Probenmitte erstellt wurde (Abbildungen 4.2 (c) und (e)). Dazu wurde mit einer Rasierklinge ein Teil der ZnTPP-Schicht durch vorsichtiges Kratzen entfernt, so daß in den AFM-Bildern entlang der Kratzerkante der Übergang vom Siliziumsubstrat zur ZnTPP-Schicht beobachtet werden kann. Aus dem Höhenprofil ergibt sich für eine Depositionsdauer von 62 min eine Schichtdicke von ungefähr 5 nm. Bei der Bestimmung der Aufdampfrate muß berücksichtigt werden,

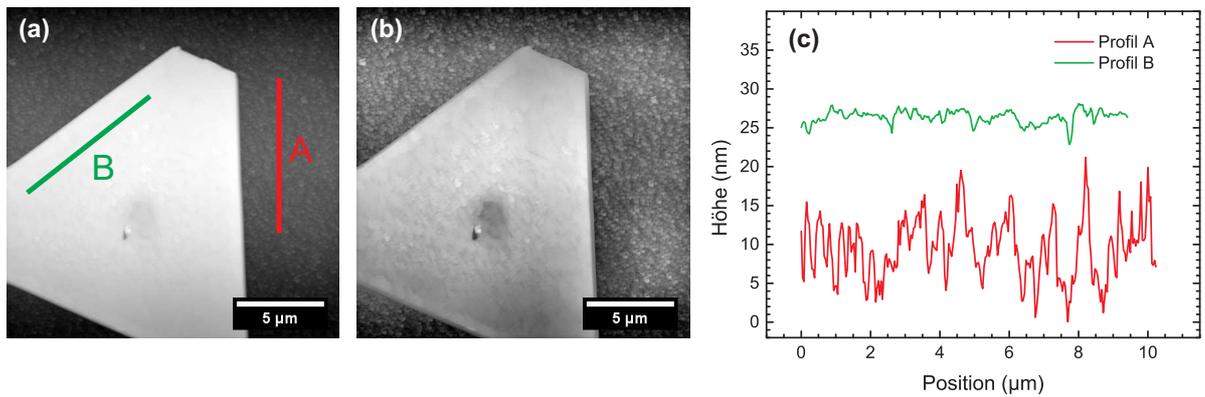


Abbildung 4.3: (a): AFM-Bild einer mit ZnTPP beschichteten Silberinsel auf Si(111). (b): Kontrastverstärktes Bild aus (a). (c): Höhenprofile entlang der in (a) eingezeichneten Linien.

daß, wie bereits oben erwähnt, während der ersten 9 min lediglich eine Monolage ZnTPP abgeschieden wird. Die Dicke dieser Monolage kann über die Gitterkonstante von kristallinem ZnTPP senkrecht zur Molekülebene auf 0,6 nm abgeschätzt werden.^[127] Damit ergibt sich für die verbleibenden 53 min eine konstante nominelle Depositionsrate von $0,8 \text{ \AA min}^{-1}$.

Die späteren Kapitel 8 und 9 dieser Arbeit haben Untersuchungen ZnTPP-bedeckter Silberinseln zum Thema, die epitaktisch auf Si(111) abgeschieden wurden. Daher wurde auch die Morphologie der ZnTPP-Schicht auf einer solchen Probe mit AFM untersucht. Die entsprechende AFM-Messung zeigt, daß die Morphologie der ZnTPP-Schicht eine starke Substratabhängigkeit hat. Dies ist anhand der AFM-Bilder in Abbildung 4.3 zu erkennen, die eine Silberinsel zeigen, nachdem sie für 59 min mit ZnTPP beschichtet worden ist. Auf der die Insel umgebenden $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Ag}$ -Benetzungslage (siehe Abschnitt 9.1) zeigt die ZnTPP-Schicht eine ähnliche Morphologie wie auf der nativ oxidierten Si(100)-Probe in Abbildung 4.2 mit einer Korrugation von ungefähr 10 nm. Im kontrastverstärkten Bild in Abbildung 4.2 (b) ist zu erkennen, daß die Clusterbildung auf der Silberinsel weniger stark ausgeprägt ist. Direkt an den Inselkanten befinden sich mikrometergroße, zusammenhängende Bereiche mit einer geringen Oberflächenrauheit von nur etwa 2 nm (siehe Profil B in Abbildung 4.3 (c)). In Richtung der Inselmitte werden diese Bereiche kleiner und weniger stark vernetzt, bleiben dabei aber immer noch größer als die Cluster außerhalb der Silberinsel. Offenbar sorgt eine geringere Grenzflächenspannung an der Ag/ZnTPP-Grenzfläche für eine bessere Benetzung der

Oberfläche mit ZnTPP-Molekülen und für eine schwächere Clusterbildung als auf der Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag- bzw. auf der natürlich oxidierten Si(100)-Oberfläche. Warum die Clusterbildung vom Inselrand zur Inselmitte zunimmt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Wahrscheinlich ist aber, daß dabei die von den Inselkanten ausgehende Wachstumsrichtung der ZnTPP-Schicht, die in den PEEM-Bildern in Abschnitt 9.3 zu beobachten ist, eine wesentliche Rolle spielt.

5 Mehr-Photonen-Photoemission von ZnTPP-Schichten auf Silbersubstraten

In der vorliegenden Arbeit werden die Wechselwirkungen zwischen plasmonischen Anregungen in Silberstrukturen und exzitonischen Anregungen in Porphyrinschichten mittels Mehr-Photonen-Photoemission untersucht. Über die Mehr-Photonen-Photoemission aus Porphyrinschichten gibt es bisher nur wenige veröffentlichte Arbeiten. Speziell über spektroskopische Zwei-Photonen-Photoemission aus Porphyrinschichten ist dem Autor nur eine einzige Veröffentlichung von Tognolini et al.^[37] bekannt. Dementsprechend sind die der Mehr-Photonen-Photoemission aus Porphyrinschichten zugrundeliegenden Anregungs- und Emissionsprozesse noch weitgehend unbekannt. Die Untersuchung der Mehr-Photonen-Photoemission aus ZnTPP-Schichten ist daher ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Arbeit.

In diesem und den folgenden Kapiteln werden hauptsächlich Porphyrinschichten auf Silbersubstraten bzw. -partikeln untersucht. Für die Interpretation der Ergebnisse aus den Photoemissionsexperimenten ist daher die energetische Struktur an der Silber/Porphyrin-Grenzfläche interessant, d.h. die energetische Anordnung der molekularen Energieniveaus in Bezug auf die Bandstruktur von Silber („level alignment“). Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse aus Ein-Photonen-Photoemissionsexperimenten aus der Literatur vorgestellt, aus denen ein Modell der Energieniveau-Anordnung der besetzten Molekülorbitale an der Silber/ZnTPP-Grenzfläche folgt. Dieses Modell wird im folgenden als traditionelles Modell bezeichnet. Es wird sich zeigen, daß dieses traditionelle Modell die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nur unzureichend erklären kann. Basierend auf den in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Mehr-Photonen-Photoelektronenspek-

tren wird daher in Abschnitt 5.3 ein alternatives Modell der Energieniveau-Anordnung vorgeschlagen, welches im Gegensatz zum traditionellen Modell auch die Abhängigkeit der Photoemission von der Anregungsleistung erklären kann.

5.1 Traditionelles Modell der Energieniveau-Anordnung

Im folgenden soll das Modell der Energieniveau-Anordnung molekularer Orbitale bzw. angeregter elektronischer Zustände von Porphyrinschichten auf Silberoberflächen vorgestellt werden, welches auf Ergebnissen von Ein-Photonen-Photoemissionsexperimenten^[31,34,128,129] (UPS) basiert. Die energetische Lage besetzter molekularer Zustände und insbesondere die Lage des energetisch höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) können mit Hilfe von UPS prinzipiell direkt aus dem Vergleich des Elektronenspektrums des reinen Substrats mit dem der molekülbedeckten Oberfläche gewonnen werden. Da wie in Abschnitt 2.2 beschrieben die gemessene kinetische Energie der Elektronen unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ist, befindet sich die Lage des Fermineaus E_F in beiden Fällen an derselben Position im Elektronenspektrum. In der Regel wird bei UPS die Lage des Fermineaus als Energienullpunkt der Elektronenspektren gewählt und die gemessenen Elektronenenergien dann als Bindungsenergien bezüglich E_F angegeben. Damit läßt sich die Lage eines besetzten molekularen Zustands bezogen auf das Fermineau des Substrats direkt aus der Position der dazugehörigen Emissionbande im Elektronenspektrum ablesen.

Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft ein UP-Spektrum einer 20 ML dicken ZnTPP-Schicht auf Si(111)^[33] (schwarz), ein Spektrum von 30 nm ZnTPP auf polykristallinem Silber^[31] (grün), ein Gasphasenspektrum von H₂TPP (blau) und die errechnete, gaußverbreiterte Zustandsdichte von H₂TPP aus einer Ab-initio-Simulation im Rahmen der GW-Methode^[129] (rot). Die unterschiedlichen Spektren wurden entlang der Energieachse nicht skaliert, sondern lediglich so verschoben, daß die Lagen der dominanten Emissionsbanden in den Spektren möglichst gut übereinstimmen. Nullpunkt der Energieachse ist das in der Arbeit von Castellarin-Cudia et al.^[33] (schwarz) ermittelte Fermineau. In der Zusammenstellung ist zu erkennen, daß die Form des Emissionsspektrums des freien H₂TPP-Moleküls in der Gasphase praktisch mit den Spektren einer kondensierten ZnTPP-Schicht übereinstimmt. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen den

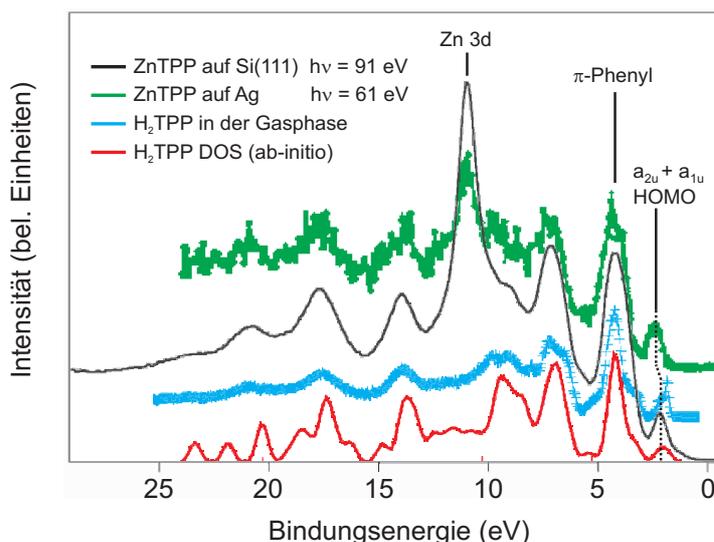


Abbildung 5.1: UP-Spektren von Tetraphenylporphyrinen. Schwarz: 20 ML ZnTPP auf Si(111), Emissionsrichtung 70° zur Oberflächennormalen, senkrechter Lichteinfall, $h\nu = 91$ eV.^[33] Grün: 30 nm ZnTPP auf Ag, Normalemission, Lichteinfall 40° , $h\nu = 61$ eV.^[31] Blau: Gasphasenspektrum von H_2 TPP, $h\nu = 90$ eV.^[129] Rot: Gaußverbreiterte Zustandsdichte von H_2 TPP aus einer Ab-initio-Simulation.^[129]

Spektren besteht in einer zusätzlichen Bande der Zn-3d-Zustände im Spektrum von ZnTPP. Für die folgenden Untersuchungen sind lediglich die ersten beiden Banden bei kleinen Bindungsenergien relevant, da nur diese mit den in dieser Arbeit verwendeten Laserwellenlängen in den Photoemissionsexperimenten zugänglich sind. Die erste Photoemissionsbande bei etwa 2,2 eV in Abbildung 5.1 wird in den meisten Veröffentlichungen der Emission aus dem HOMO¹ zugeschrieben.^[31,34,128,129] Ein Vergleich der UP-Spektren von H_2 TPP mit H_2 OEP (Octaethylporphyrin), welches keine Phenylgruppen besitzt, sowie theoretische Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Bande bei 4,3 eV Bindungsenergie zu einem großen Teil den π -Elektronen der Phenylsubstituenten von ZnTPP zugeordnet werden kann.^[129] Die energetischen Lagen der nächsten, aus dem Porphyrin-Makrozyklus abgeleiteten Orbitale unterhalb des HOMO werden von DFT²-Rechnungen zwischen dem HOMO und den π -Phenyl-Niveaus vorhergesagt.^[130] Dafür sind aber keine deutlichen Anzeichen in den UP-Spektren der ZnTPP-Schichten

¹Da die a_{1u} - und a_{2u} -Orbitale nahezu entartet sind, werden im folgenden beide zusammen als HOMO bezeichnet.

²Dichtefunktionaltheorie

in Abbildung 5.1 zu erkennen. Neuere Ab-initio-Rechnungen ergeben für diese Orbitale höhere Bindungsenergien, so daß sich diese teilweise mit den π -Phenyl-Niveaus überschneiden.^[129] Die sehr gute Übereinstimmung des UP-Spektrums von H₂TPP (blau in Abbildung 5.1) mit der berechneten Zustandsdichte (rot) sowie die große Ähnlichkeit der Spektren von H₂TPP und von ZnTPP (schwarz und grün) lassen vermuten, daß sich die Zuordnung der Emissionsbanden von H₂TPP unterhalb von 5 eV Bindungsenergie zu den Phenyl- und HOMO-Niveaus auch auf eine kondensierte ZnTPP-Schicht übertragen läßt. Demnach befinden sich die nächsten molekularen Zustände mit nennenswerter Zustandsdichte also 2,1 eV unterhalb des HOMO von ZnTPP. Auf Silbersubstraten wird die Position der HOMO-Emissionsbande im UP-Spektrum bei 2,25 eV^{[31]3} bis 2,4 eV^[128] unterhalb von E_F angegeben.

In einigen Veröffentlichungen finden sich jedoch Anzeichen molekularer Photoemission bei kleineren Bindungsenergien: Für eine ZnTPP-Schicht auf Si(111) ordnen Castellarin-Cudia et al. die Photoemission bei $E - E_F = 1,25$ eV dem eigentlichen HOMO zu.^[33] Tognolini et al. beobachten die HOMO-Emission von H₂TPP auf Silber bei $E - E_F = 1,3$ eV.^[37] In einer weiteren Veröffentlichung von Castellarin-Cudia et al. wird für ZnTPP auf Ag(110) eine Emissionsbande bei $E - E_F = 0,5$ eV beobachtet und dem auf Ag(110) besetzten molekularen LUMO unterhalb des Fermi-niveaus zugeordnet. Obgleich die Photoemission aus freien Porphyrinmolekülen gut verstanden scheint und die experimentellen Elektronenspektren von theoretische Modellen gut reproduziert werden können,^[129] herrscht offenbar keine Einigkeit über die Interpretation der UP-Spektren kondensierter Porphyrinschichten in der Nähe der Fermikante.

Neben den energetischen Positionen der elektronischen Niveaus ist die Änderung der Austrittsarbeit der Probe durch Moleküladsorption gegenüber der des reinen Metallsubstrats, $\Delta(e\phi) = e\phi_{\text{ZnTPP}} - e\phi_{\text{M}}$, eine wichtige Größe zur Beschreibung der elektronischen Struktur an der Molekül/Metall-Grenzfläche. Sie ergibt sich bei gleicher Anregungsenergie $h\nu$ als Differenz der jeweiligen Vakuumabreiß-Energien der niederenergetischen Sekundärelektronen aus den Elektronenspektren des reinen Substrats und denen der molekülbedeckten Oberflächen. Für mehrere molekulare Lagen ZnTPP wird eine Änderung der Austrittsarbeit um -0,69 eV^[31] gegenüber der einer polykristallinen Silberoberflä-

³In der Arbeit von Ishii et al.^[31] wird eine Energie von 1,73 eV unter E_F angegeben. Dort wird allerdings nicht das Emissionsmaximum, sondern das Einsetzen der Emission an der hochenergetischen Flanke der Bande als HOMO-Position gewählt.

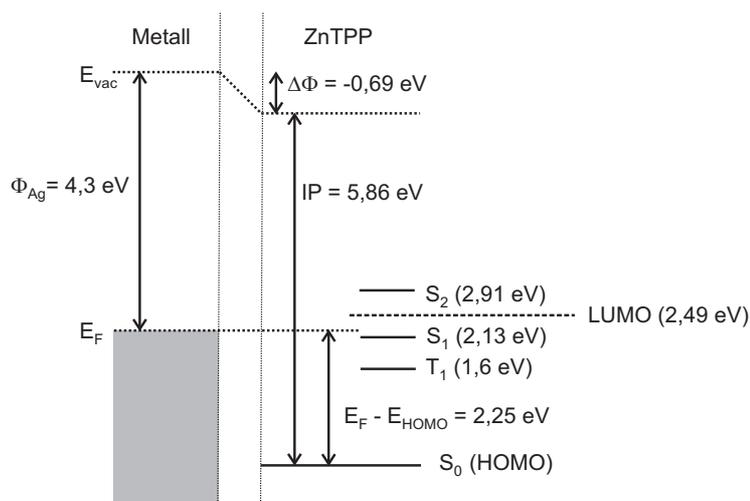


Abbildung 5.2: Schema der elektronischen Struktur an der Ag/ZnTPP-Grenzfläche nach Ishii et al.^[31] Zusätzlich zum HOMO von ZnTPP sind auch das LUMO sowie die ersten angeregten Molekülzustände dargestellt. Die für die molekularen Niveaus angegebenen Energien beziehen sich auf den S_0 -Grundzustand des Moleküls.

che ($e\phi_M = 4,3 \text{ eV}$)^[31] und um $-0,86 \text{ eV}$ ^[128] gegenüber der einer Ag(111)-Oberfläche ($e\phi_M = 4,59 \text{ eV}$)^[128] berichtet.

Insgesamt ergibt sich aus den meisten veröffentlichten UP-Spektren^[31,34,35,128] das in Abbildung 5.2 skizzierte Termschema für ZnTPP-Multilagen auf einer Silberoberfläche.⁴ Dabei wurden für $\Delta(e\phi)$ und die Energie der höchstenergetischen Emissionsbande die Werte aus der Arbeit von Ishii et al.^[31] für ein polykristallines Silbersubstrat gewählt. Die Energien der ebenfalls eingezeichneten angeregten molekularen Zustände S_1 und S_2 stammen aus den in der vorliegenden Arbeit gemessenen UV-vis-Absorptionsspektren von ZnTPP-Schichten auf SiO_2 . Die T_1 -Energie stammt aus einer Phosphoreszenzmesung von Azenha et al. an ZnTPP in einer Toluolmatrix bei 77 K.^[21] Wie in Abschnitt 2.5 erläutert, handelt es sich bei den Zuständen T_1 , S_1 und S_2 nicht um Molekülorbitale, sondern um optisch angeregte, exzitonische Zustände, was bei der Interpretation des Termschemas in Abbildung 5.2 berücksichtigt werden muß. So findet vor allem kein Elektronentransfer aus besetzten Zuständen der Silberbandstruktur unterhalb des Fermi-niveaus in diese molekularen Zustände statt. Ein solcher Elektronentransfer müßte in das LUMO erfolgen, welches sich im betrachteten Modell aber oberhalb des Fermi-niveaus befindet.

⁴In der zitierten Arbeit von Castellarin-Cudia et al. ergibt sich allerdings eine LUMO-Position unterhalb des Fermi-niveaus.^[35]

Die Ionisierungsenergie IP^5 des ZnTPP-Moleküls beträgt in diesem Modell 5,86 eV. Hätte man statt der Werte von Ishii et al. die UPS-Daten von Lukasczyk et al.^[128] zugrunde gelegt, ergäbe sich eine etwas höhere Ionisierungsenergie von 6,03 eV. In einer Arbeit von Smets et al.^[131] wird ebenfalls ein Wert von etwa 5,8 eV für die Ionisierungsenergie von ZnTPP auf Au(111) angegeben.⁶ Photoelektronenspektren von ZnTPP in der Gasphase ergeben allerdings eine deutlich höhere Ionisierungsenergie von 6,4 eV^[132] in besserer Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Ab-initio-Rechnungen (6,0 eV - 6,5 eV)^[129,130] und semi-empirischen Modellen (≥ 7 eV).^[133]

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die meisten bisher veröffentlichte Untersuchungen der elektronischen Struktur von ZnTPP auf Metalloberflächen^[31,34,128,131] zu einem Ergebnis kommen, das dem Schema in Abbildung 5.2 entspricht.⁷ Die gemessenen Werte der Ionisierungsenergie der ZnTPP-Schicht liegen dabei unabhängig von der Wahl des Substrats bei 5,8 eV^[31,131] bis 6 eV^[128] und damit unterhalb des Wertes für die Ionisierungsenergie von ZnTPP in der Gasphase^[132] sowie unterhalb der theoretisch vorhergesagten Werte.^[130,133] Die verringerte Ionisierungsenergie für ZnTPP in der kondensierten Phase gegenüber derjenigen in der Gasphase könnte durch eine Abschirmung der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Photoelektron und dem ionisierten ZnTPP-Molekül innerhalb der Molekülschicht erklärt werden. Im Anschluß an die Vorstellung der experimentellen Ergebnisse im folgenden Abschnitt wird jedoch ein alternatives Modell der Energieniveau-Anordnung präsentiert, welches zu einer deutlich höheren Ionisierungsenergie führt.

⁵*ionization potential*

⁶Auch hier wird in der Originalarbeit die Einsatzenergie der Photoemission als Lage des HOMO gewählt, weshalb dort ein kleinerer Wert von 5,0 eV angegeben wird.

⁷Aus den zitierten UPS-Messungen ergeben sich nur die Größen $\Delta(e\phi)$, IP und die Position des HOMO. Die energetische Lage der angeregten Zustände bezogen auf S_0 ergibt sich aus den durch Absorption und Phosphoreszenz bestimmten optischen Anregungsenergien.

5.2 Mehr-Photonen-Photoemissionsspektroskopie

5.2.1 Probenpräparation

Für die folgenden Untersuchungen wurde eine Si(100)-Probe mit Silberclustern präpariert.¹ Auf diese Probe wurden, wie in Kapitel 4 beschrieben, ZnTPP-Schichten bei einer Verdampfer Temperatur von 260°C zunächst für 9 min (dünne ZnTPP-Schicht) und dann für weitere 41 min (dicke ZnTPP-Schicht) abgeschieden, wobei sich die Probe auf Raumtemperatur befand. Eine Schichtdickenbestimmung mittels AFM ergab in Kapitel 4 für diese Depositionsbedingungen eine mittlere Depositionsrate von 0,8 Å pro Minute, welche allerdings nicht für die ersten 9 min der ZnTPP-Abscheidung gültig ist, da in dieser Zeit der ZnTPP-Verdampfer seine Endtemperatur noch nicht erreicht hat. Die Dicke der dünnen ZnTPP-Schicht läßt sich trotzdem aufgrund der folgenden Beobachtung abschätzen: Die Photoemissionsrate von der reinen Silberoberfläche ist bei 400 nm Laseranregung recht gering. Bei der Abscheidung von ZnTPP nimmt die Emission während der ersten Minuten rapide zu und scheint nach ca. 9 min zunächst zu sättigen. Dieses Emissionsverhalten läßt darauf schließen, daß innerhalb der ersten 9 min die Bildung der ersten ZnTPP-Monolage abgeschlossen wird, wobei die Austrittsarbeit der Probe sinkt, wodurch sich die Photoemissionsrate stark erhöht. Durch weitere Abscheidung von ZnTPP erhöht sich die Photoemissionsrate dann nur noch langsam, da sich durch das Aufbringen weiterer ZnTPP-Lagen zwar die Zahl emittierender Moleküle erhöht, aber tiefer liegende ZnTPP-Schichten weniger zur Photoemission beitragen. Es ist also davon auszugehen, daß die dünne ZnTPP-Schicht aus etwa einer Monolage besteht. Die Dicke der dicken ZnTPP-Schicht beträgt etwa 4 nm.

5.2.2 Mehr-Photonen-Photoelektronenspektren

Für die Messung der Energieverteilung der Photoelektronen wurde das PEEM im energiefilternden Modus betrieben. Photoelektronenspektren wurden erstellt, indem bei konstanter Passenergie des Analysators variiierende beschleunigende Spannungen an der

¹Proben dieser Art wurden auch für die spätere Untersuchung der Plasmonenresonanzen in Kapitel 10 verwendet. Die hier erzeugten Cluster wiesen bei den verwendeten Anregungswellenlängen allerdings keine Plasmonenresonanzen auf.

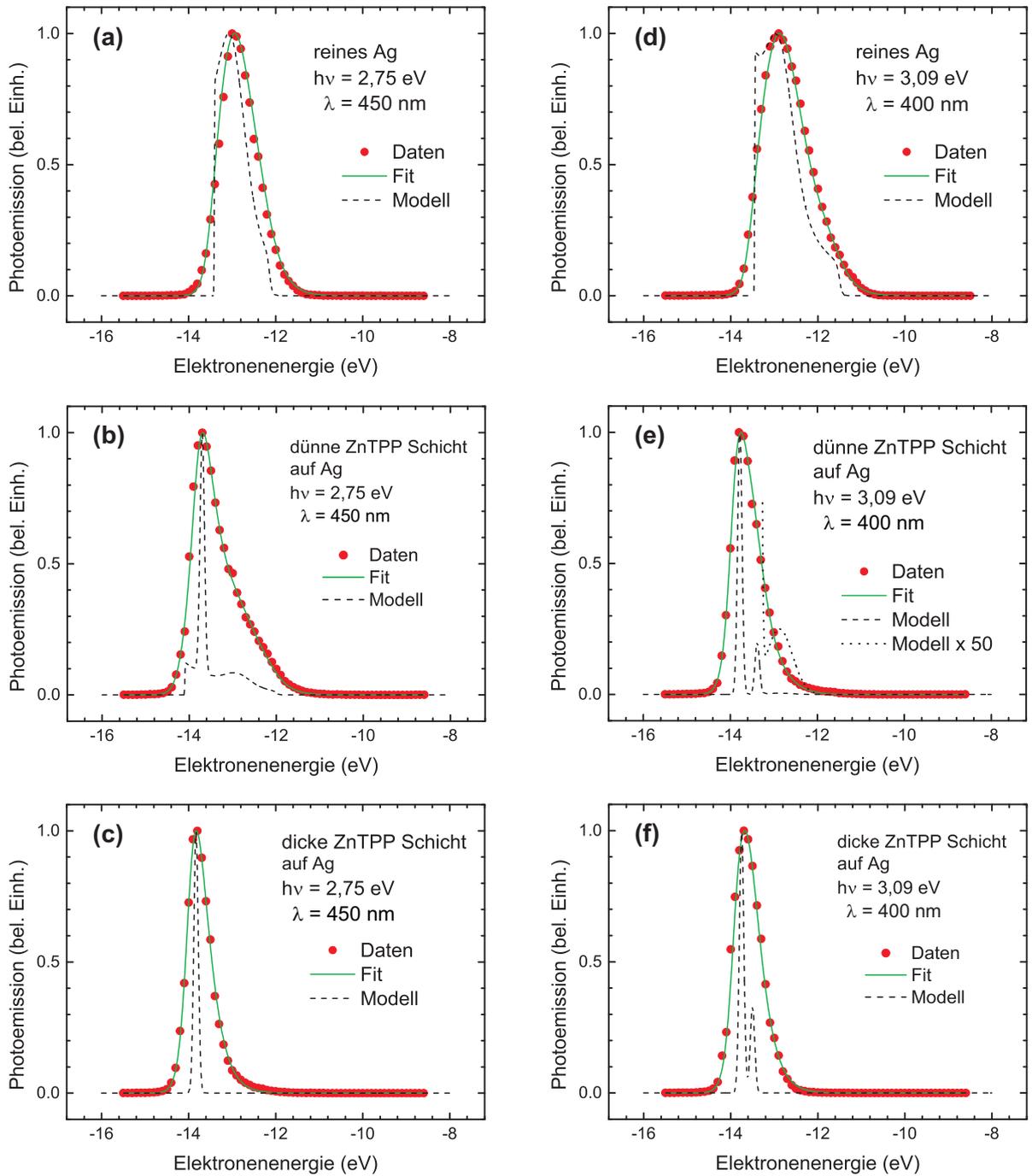


Abbildung 5.3: (a) - (c): Energieverteilung der Photoelektronen bei Laseranregung mit 450 nm (2,75 eV) aus (a) den ZnTPP-freien Silberclustern, (b) einer dünnen ZnTPP-Schicht und (c) einer dicken ZnTPP-Schicht auf den Clustern. (d) - (f): Wie (a) - (c), allerdings bei Laseranregung mit 400 nm (3,09 eV).

Probe angelegt wurden. Für jedes dieser Probenpotentiale wurde ein PEEM-Bild aufgenommen und die Intensität über einen mehrere Mikrometer großen Bereich gemittelt, welcher ca. 100 Silbercluster enthielt. Abbildung 5.3 zeigt die Energieverteilungen der Photoelektronen der ZnTPP-freien Silbercluster sowie die Verteilungen für die beiden unterschiedlichen ZnTPP-Bedeckungen. Der Nullpunkt der Energieachse wurde dabei willkürlich so gewählt, daß der Zahlenwert der Elektronenenergie (in eV) mit dem jeweiligen Potential der Probe (in V) übereinstimmt. Das Spektrum in Abbildung 5.3 (a) wurde mit einer Laserwellenlänge von 450 nm bzw. einer Anregungsenergie von 2,75 eV von der ZnTPP-freien Probe aufgenommen. Da die Austrittsarbeit von polykristallinem Silber 4,26 eV beträgt,^[89] ist für die Erzeugung von Photoelektronen ein Zwei-Photonen-Prozeß (2PPE) notwendig. Das Spektrum hat eine Breite von 1 eV, was in etwa der doppelten Energieauflösung des PEEM im energiefilternden Modus entspricht. Außerdem weist es eine leichte Asymmetrie auf: die hochenergetische rechte Flanke des Spektrums fällt etwas flacher ab als die niederenergetische linke Flanke. Abbildung 5.3 (b) zeigt das Elektronenspektrum nach Aufbringen einer dünnen ZnTPP-Schicht. Das Emissionsmaximum aus Abbildung 5.3 (a) bei etwa -13,0 eV ist in (b) nur noch als Schulter einer neuen, schärferen Emissionsbande bei -13,7 eV zu erkennen, deren Ursprung in den ZnTPP-Molekülen liegen muß. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, beträgt die Ionisierungsenergie von ZnTPP im Modell aus Abbildung 5.2 mindestens 5,8 eV, so daß die neue Emissionsbande mindestens durch einen Drei-Photonen-Prozeß (3PPE) entstehen muß. Nach weiterer Abscheidung von ZnTPP (Abbildung 5.3 (c)) verschwindet die hochenergetische Schulter schließlich aus dem Spektrum, und es bleibt nur die scharfe Emissionsbande bei jetzt -13,8 eV übrig, deren Breite mit 580 meV der Energieauflösung des PEEM entspricht. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß zu dieser Bande ein scharfes, molekulares Energieniveau als Anfangs- oder Zwischenzustand in einem 3PPE-Prozeß gehört. Trotzdem ist auch hier wieder eine leichte Asymmetrie des Spektrums zu erkennen.

Um weitere Informationen über den Ursprung der Photoelektronen zu gewinnen, wurden Elektronenspektren für die unbedeckte Probe und für beide ZnTPP-Bedeckungen bei einer weiteren Laserwellenlänge von 400 nm (3,09 eV) aufgenommen. Trotz der höheren Anregungsenergie ist zur Photoemission aus dem reinen Silbersubstrat (Abbildung 5.3 (d)) noch immer ein 2PPE-Prozeß notwendig. Dementsprechend gibt es keine große Veränderung der Energieverteilung der Elektronen im Vergleich zu Abbil-

dung 5.3 (a). Lediglich die Breite des Spektrums ist aufgrund der höheren Anregungsenergie auf 1,2 eV gestiegen, und das Maximum der Photoemission hat sich leicht zu höheren Energien (-12,9 eV) verschoben. Schon bei geringer ZnTPP-Bedeckung ist in Abbildung 5.3 (e) kaum noch ein Anzeichen von Photoemission aus dem Silbersubstrat zu erkennen. Das Spektrum besteht nur noch aus einer schmalen, etwas asymmetrischen Emissionsbande mit einem Maximum bei -13,76 eV und einer Breite von 750 meV. Das Spektrum bleibt nach weiterer Abscheidung von ZnTPP nahezu unverändert (Abbildung 5.3 (f)). Lediglich seine Breite nimmt auf 710 meV ab, bleibt aber noch deutlich oberhalb des Wertes von 580 meV für das Spektrum in Abbildung 5.3 (c).

5.2.3 Quantitative Analyse der Elektronenspektren

Um mögliche Anfangs- und Zwischenzustände bei der Mehr-Photonen-Photoemission aus ZnTPP-Schichten zu identifizieren und ein Modell für die beteiligten Emissionsmechanismen zu erstellen, wäre es hilfreich, die Beiträge einzelner Emissionsbanden zu den Elektronenspektren in Abbildung 5.3 zu separieren. Die begrenzte Energieauflösung des abbildenden Energieanalysators des PEEM läßt aber alle dicht beieinander liegenden Emissionsbanden zu einer einzigen breiten Bande verschmieren, die eine Faltung des wahren Elektronenspektrums mit der Apparatefunktion des PEEM darstellt. Daher wurden die experimentell ermittelten Spektren durch Faltung eines plausiblen Modells für die wahre Energieverteilung der Elektronen mit einer Apparatefunktion angepaßt. Auf diese Weise wurden Modellspektren ermittelt, die kompatibel mit den experimentellen Spektren sind.

Das in Abbildung 5.3 (c) gezeigte Spektrum ist mit einer Breite von 580 meV das schmalste, welches bisher mit dem in dieser Arbeit verwendeten PEEM gemessen wurde. Die rechnerische Energieauflösung des PEEM beträgt 506 meV, und die Bandbreite der anregenden Laserpulse liegt bei 61 meV. Das Spektrum stellt daher wahrscheinlich eine nur durch die Apparatefunktion des PEEM und die Anregungsbandbreite verbreiterte, schmale Emissionsbande dar. Es liegt somit nahe, den Verlauf dieses Spektrums als Apparatefunktion des PEEM für die Auswertung der übrigen Spektren zu verwenden. Das gemessene Spektrum in Abbildung 5.3 (c) läßt sich sehr gut durch die

Funktion

$$T(E) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E+0,15\text{eV}}{0,1\text{eV}}}} \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{E-0,05\text{eV}}{0,25\text{eV}}}} \quad (5.1)$$

beschreiben. Diese ist in (5.1) so auf der Energieachse verschoben, daß ihr Maximum bei $E = 0$ eV liegt. In dieser Form wird $T(E)$ dann als Apparatfunktion zur Faltung mit den angenommenen Emissionsmodellen verwendet. Prinzipiell ist die Frage angebracht, ob es sinnvoll ist, eine asymmetrische Apparatfunktion gemäß (5.1) anzunehmen, schließlich könnte ja auch die wahre Linienform der molekularen Emissionbande asymmetrisch sein. Allerdings befindet sich die Ausgangsblende hinter dem Energieanalysator des PEEM in einer Beugungsebene der elektronenmikroskopischen Abbildung, in der es neben Energie- auch Winkeldispersion gibt. Inwiefern sich das auf die Transmission des PEEM für die unterschiedlichen Elektronenenergien auswirkt, läßt sich nur schwer abschätzen und hängt wahrscheinlich auch stark von den gewählten Abbildungsparametern ab. Es ist durchaus plausibel, daß dieser Effekt zu einer asymmetrischen Transmission des PEEM bezüglich der Elektronenenergien führt. Ausschlaggebender Grund für die Annahme einer asymmetrischen Apparatfunktion war schließlich die Tatsache, daß kein plausibles Modell für die spektrale Abhängigkeit der Photoemission gefunden werden konnte, dessen Faltung mit einer symmetrischen Apparatfunktion die Spektren (a) und (d) der ZnTPP-freien Silbercluster reproduziert hätte.

Von allen möglichen Oberflächenorientierungen hat die (111)-Oberfläche von Silber die geringste Oberflächenenergie.^[134] Deshalb kann man davon ausgehen, daß die hier untersuchten Silbercluster bevorzugt (111)-Facetten in Richtung der Probenormalen bilden und das über viele Cluster gemittelte, resultierende Elektronenspektrum im wesentlichen dem einer Ag(111)-Oberfläche entspricht. Allerdings wird die Austrittsarbeit wegen des Vorhandenseins anders orientierter Facetten gegenüber der einer einkristallinen Ag(111)-Oberfläche (4,74 eV^[89]) verringert sein. Da aber selbst bei einer Erniedrigung auf den Wert für polykristallines Silber (4,26 eV^[89]) noch immer ein Zwei-Photonen-Prozeß zur Photoemission notwendig ist, sollte das Modellspektrum für die ZnTPP-freie Probe Ähnlichkeit mit veröffentlichten hochaufgelösten 2PPE-Spektren^[95,96,135] von Ag(111) haben, welche insbesondere das Merkmal einer sp-Band-Resonanz aufweisen^[95,96] (siehe Abschnitt 2.4).

Es stellt sich heraus, daß sich die gemessenen 2PPE-Spektren in Abbildung 5.3 (a) und

(d) gut durch ein Modell reproduzieren lassen, das sich aus folgenden Bestandteilen zusammensetzt:

- einer Fermikante der Höhe H_F an der Stelle E_F , von der aus ein Sekundärelektronenuntergrund zu kleineren Energien mit einer Anstiegskonstanten von 1 eV ansteigt:

$$\frac{H_F}{1 + e^{\frac{E - E_F}{0.03 \text{ eV}}}} \cdot e^{-\frac{E - E_F}{1 \text{ eV}}}$$

- einer gaußförmigen sp-Resonanzbande der Höhe H_{sp} und Halbwertsbreite d_{sp} an der Stelle E_{sp} :

$$H_{sp} \cdot e^{-\ln(2) \left(\frac{E - E_{sp}}{d_{sp}} \right)^2}$$

- dem Vakuumabriß an der Stelle E_a , der sich durch eine θ -Funktion beschreiben läßt:

$$\theta(E - E_a)$$

Für die Spektren der ZnTPP-bedeckten Probe kommt bei 450 nm Anregung noch eine weitere gaußförmige, molekulare Emissionsbande an der Position E_1 mit Höhe H_1 und Breite d_1 hinzu, bei 400 nm Anregung zusätzlich noch eine zweite molekulare Bande mit den Parametern E_2 , H_2 und d_2 . Insgesamt ergibt sich die folgende Modellfunktion für die wahren Elektronenspektren:

$$\begin{aligned}
 I(E) = & \theta(E - E_a) && \text{Vakuumabriß} \\
 & \cdot \left(H_1 \cdot e^{-\ln(2) \left(\frac{E - E_1}{d_1} \right)^2} && \text{1. molekulare Bande} \right. \\
 & + H_2 \cdot e^{-\ln(2) \left(\frac{E - E_2}{d_2} \right)^2} && \text{2. molekulare Bande} \\
 & + H_{sp} \cdot e^{-\ln(2) \left(\frac{E - E_{sp}}{d_{sp}} \right)^2} && \text{sp-Resonanz} \\
 & \left. + H_F \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{0.03 \text{ eV}}}} \cdot e^{-\frac{E - E_F}{1 \text{ eV}}} \right) && \text{Fermikante und Untergrund} \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

Die Modellspektren sind in Abbildung 5.3 als gestrichelte, schwarze Linien eingezeichnet, die resultierenden, mit der Apparatefunktion (5.1) gefalteten Spektren als grüne, durchgezogene Linien. Alle Parameter für die sechs Modelle sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

	Anregung (eV)	Vakuumabtrieb		Bande 1		Bande 2		sp-Bande		Fermikante			
		E_a (eV)	E_1 (eV)	d_1 (eV)	H_1	E_2 (eV)	d_2 (eV)	H_2	E_{sp} (eV)	d_{sp} (eV)	H_{sp}	E_F (eV)	H_F
Silbercluster	2,75	-13,41							-13,02	0,30	4	-12,14	1
	3,09	-13,45							-12,87	0,35	4	-11,50	1
dünne ZnTPP Schicht	2,75	-14,10	-13,70	0,06	60				-12,90	0,35	3	-12,00	1
	3,09	-14,10	-13,78	0,06	1	-13,38	0,06	0,2	-12,87	0,35	0,005		
dicke ZnTPP Schicht	2,75		-13,83	0,06	1								
	3,09		-13,75	0,06	1	-13,50	0,06	0,33					

Tabelle 5.1: Parameter der Emissionsmodelle zur Reproduktion der Elektronenspektren in Abbildung 5.3

Die Modellspektren für die ZnTPP-freie Probe in Abbildung 5.3 (a) und (d) ähneln dem von Giesen et al. für eine etwas größere Anregungsenergie von 3,55 eV gemessenen 2PPE-Spektrum^[135] von Ag(111). Lediglich das Intensitätenverhältnis von sp-Resonanz zu Sekundärelektronenuntergrund ist in den Modellspektren deutlich kleiner, obwohl die Stärke der sp-Resonanz für die in der vorliegenden Arbeit kleineren Anregungsenergien eigentlich zunehmen sollte. Da diese Resonanz aber nur für Emission in (111)-Richtung auftreten kann und trotz einer (111)-Vorzugsorientierung der Cluster auch andere Oberflächenorientierungen zu den Spektren beitragen, ist es plausibel, daß die sp-Resonanz in den Spektren der Silbercluster schwächer ausfällt als bei einer einkristallinen Ag(111)-Oberfläche. Aus der Breite der Elektronenspektren, d.h. der Energiedifferenz $E_a - E_F$, und der Zwei-Photonen-Energie von 5,5 eV bei 450 nm Anregung bzw. 6,18 eV bei 400 nm Anregung ergibt sich die Austrittsarbeit der Silbercluster zu $\phi_M = 4,23$ eV, was hervorragend mit dem Wert von 4,26 eV^[89] für polykristallines Silber übereinstimmt. In Abbildung 5.4 ist ein Ausschnitt aus der von Eckardt et al.^[93] berechneten Bandstruktur von Silber in Γ -L-Richtung gezeigt (entnommen aus einer Veröffentlichung von Wern et al.^[94]), in dem der Verlauf der sp-Bänder nahe des L-Punktes dargestellt ist. Die Lage des eingezeichneten Vakuumniveaus E_{vac} entspricht der im Experiment gemessenen Austrittsarbeit von 4,23 eV. Die Doppelpfeile sollen die möglichen Anregungsprozesse eines Photoelektrons illustrieren: zum einen die direkte Zwei-Photonen-Anregung von der Fermikante, zum anderen den resonanten Zwei-Photonen-Übergang vom unteren in das obere sp-Band. Die Pfeillängen entsprechen auf der Energieskala der Bandstruktur den Photonenenergien des im Experiment verwendeten Laserlichts. Rechts neben der Bandstruktur sind, ebenfalls im gleichen Energiemaßstab, die gemessenen Elektronenspektren sowie die Modellspektren abgebildet. Man erkennt, daß die Lagen der Emissionsbanden in den Modellspektren gut mit den aus der Bandstruktur erwarteten Lagen übereinstimmen. Offensichtlich läßt sich die Form der gemessenen Elektronenspektren gut durch das Modell aus sp-Band-Resonanz, Fermikantenemission und Sekundärelektronenuntergrund erklären.

Nach Adsorption einer dünnen ZnTPP-Schicht von etwa einer Monolage Dicke ist für beide Anregungswellenlängen das Emissionsmaximum zu kleineren Elektronenenergien hin verschoben (Abbildung 5.3 (b) und (e)). Dies kann nur durch das Auftreten einer neuen Emissionsbande erklärt werden, da trotz einer Änderung der Austrittsarbeit der Probe durch die ZnTPP-Adsorption die energetische Lage der in den Abbildungen 5.3 (a)

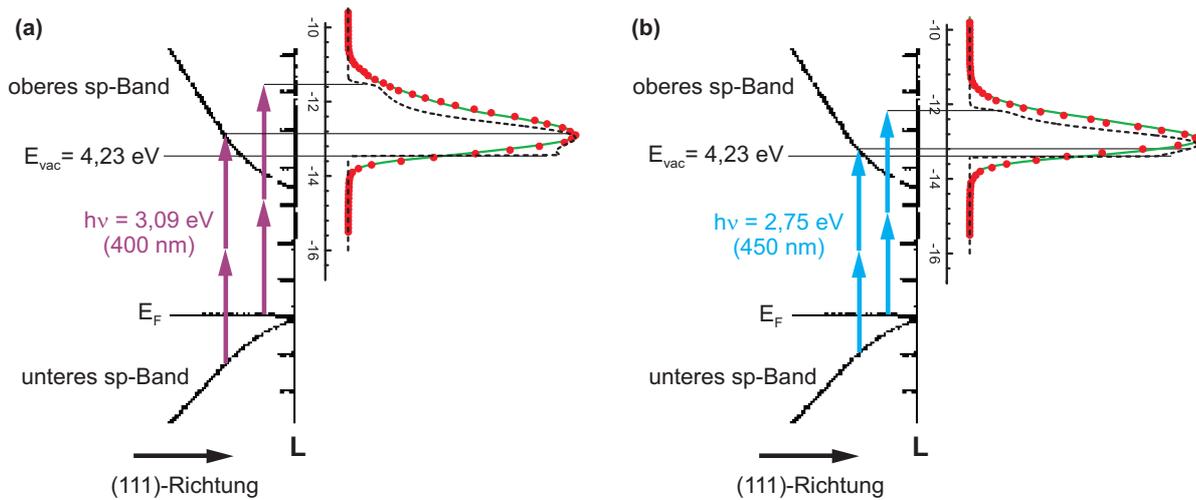


Abbildung 5.4: Veranschaulichung der Photoemissionsprozesse für reines Silber anhand der Silberbandstruktur nach Wern et al.^[94] für Laseranregung mit (a) 400 nm und (b) 450 nm.

und (d) beobachteten Silber-Emissionsbanden gemäß der Betrachtungen in Abschnitt 2.2 unverändert bleiben sollte. Tatsächlich ist bei 450 nm Anregung (Abbildung 5.3 (b)) noch immer die Silberemission aus Spektrum (a) deutlich als hochenergetische Schulter zu erkennen. Interessanterweise ist diese Schulter bei 400 nm Anregung in Spektrum (e) praktisch verschwunden, was zunächst verwundert, da die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen mit Energien von 1 eV bis 2 eV von der Größenordnung einiger Nanometer sein sollte,^[136] während die ZnTPP-Schicht dünner als ein Nanometer ist. Offenbar wird die Photoemission aus dem mit ZnTPP bedeckten Silber von einer sehr viel stärkeren molekularen Emissionsbande überlagert. Die gemessenen Spektren in den Abbildungen 5.3 (b) und (c) lassen sich in der Tat sehr gut mit Modellen reproduzieren, welche im wesentlichen aus dem bereits besprochenen Emissionsmodell für das reine Silber und einer weiteren, scharfen Emissionsbande bestehen. Zusätzlich muß der Vakuumabriß für beide Anregungswellenlängen wegen der verringerten Austrittsarbeit zu kleineren Energien verschoben sein. Für eine gute Reproduktion des 400 nm Spektrums ist es außerdem nötig, eine zweite, schwächere Emissionsbande in das Modell aufzunehmen. In diesen Modellen ist das Verhältnis von molekularer Emission (Bande 1 in Tabelle 5.1) zu sp-Band-Emission aus dem Silbersubstrat 20:1 für Anregung mit 450 nm und 200:1 für Anregung mit 400 nm. Die ZnTPP-Moleküle zeigen, nicht unerwartet, bei optischer Anregung mit Photonenenergien knapp oberhalb der Soret-Resonanz also

eine zehnmal stärkere Mehr-Photonen-Photoemission als bei Anregung unterhalb der Resonanz.

Für die 4 nm dicke ZnTPP-Schicht bestehen die Elektronenspektren für beide Anregungswellenlängen nur noch aus einer recht schmalen Emissionsbande. Da der Verlauf des Spektrums für Anregung mit 450 nm in Abbildung 5.3 (c) verwendet wurde, um die Apparatfunktion des PEEM zu modellieren, reproduziert die Faltung dieser Apparatfunktion mit einer scharfen Modellbande natürlich wieder das gemessene Spektrum. Das bei Anregung mit 400 nm gemessene Spektrum (f) ist dem Spektrum (c) sehr ähnlich, lediglich seine Breite ist mit 710 meV etwas größer als die Breite von Spektrum (c) (580 meV). Eine gute Reproduktion des gemessenen 400 nm Spektrums (f) für die 4 nm Schicht ergibt sich wie schon für die dünne ZnTPP-Lage (Spektrum (e)) mit einem Modell aus zwei nahe beieinander liegenden, scharfen Emissionsbanden. Auffällig ist, daß die dominante Emissionsbande trotz der unterschiedlichen Anregungsenergien in beiden Spektren praktisch dieselbe energetische Position einnimmt. Dieses Ergebnis könnte prinzipiell bedeuten, daß es sich bei der niederenergetischen Emission gar nicht um eine scharfe Emissionsbande handelt, sondern daß die steile niederenergetische Flanke den Vakuumabriß der Photoemission darstellt, dessen Lage im Elektronenspektrum unabhängig von der Anregungsenergie ist. Dann müßte sich das gemessene Elektronenspektrum bei Anregung mit 400 nm im Vergleich zur Anregung mit 450 nm aber mindestens um die Differenz der dazugehörigen Zwei-Photonen-Energien von 680 meV verbreitern. Die in den Spektren in Abbildung 5.3 gemessene Verbreiterung ist mit 130 meV jedoch deutlich kleiner. Es muß also eine andere Erklärung für die beinahe identischen Positionen der molekularen Emissionsbanden geben.

5.3 Vergleich von Modellen der Energieniveau-Anordnung mit dem Experiment

In Abbildung 5.5 wurden die elektronischen Niveaus des ZnTPP-Moleküls gemäß dem traditionellen Modell der Energieniveau-Anordnung aus Abbildung 5.2 an die Silberbandstruktur angepaßt. Die eingezeichneten Doppel- bzw. Dreifachpfeile stellen die optischen Anregungsprozesse dar, wobei jeweils die obersten Pfeilspitzen die energetischen Positionen der Emissionsbanden aus den Modellspektren in Abbildung 5.3 angeben. Da

5.3 Vergleich von Modellen der Energieniveau-Anordnung mit dem Experiment

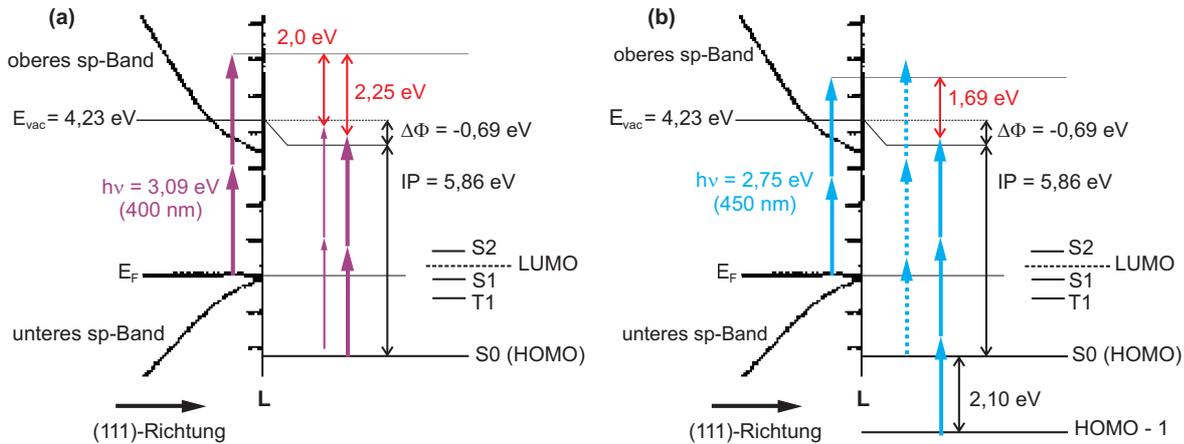


Abbildung 5.5: Veranschaulichung der Photoemissionsprozesse aus einer ZnTPP-Schicht auf Silber im Modell der Energieniveau-Anordnung nach Abbildung 5.2 (Silberbandstruktur aus^[94]). Laseranregung mit (a) 400 nm und (b) 450 nm.

aus dem *n*PPE-Experiment die Existenz und die mögliche Lage der höherenergetischen, schwachen Emissionsbande aus Abbildung 5.3 (f) bei 400 nm Anregung nicht eindeutig hervorgeht, wurden die entsprechenden Pfeile in Abbildung 5.5 (a) dünner eingezeichnet. Die zu den *n*PPE-Emissionsbanden in Abbildung 5.3 (c) und (f) gehörenden, experimentell bestimmten Energien bezogen auf die energetische Lage der Fermikantenemission sind rot hervorgehoben.

Bei Laseranregung mit 400 nm (Abbildungen 5.3 (e) und (f) bzw. Abbildung 5.5 (a)) ist die Lage der starken Photoemissionsbande 2,25 eV unterhalb der Fermikantenemission in den *n*PPE-Spektren in Einklang mit den UPS-Ergebnissen von Ishii et al.^[31] und Lukasczyk et al.,^[128] welche die Photoemission aus dem molekularen Grundzustand 2,3 eV unterhalb des Fermienergielevels beobachtet haben. Da die Ionisierungsenergie des ZnTPP-Moleküls mit 5,86 eV kleiner ist als die Zwei-Photonen-Energie von 6,18 eV, kann die im *n*PPE-Experiment gemessene Emissionsbande somit durch direkte Zwei-Photonen-Photoemission aus dem molekularen Grundzustand 2,25 eV unterhalb des Silber-Fermienergielevels erklärt werden. Für die angenommene zweite Emissionsbande im *n*PPE-Experiment 2,0 eV unterhalb der Fermikantenemission gibt es in diesem Modell jedoch keinen geeigneten Anfangs- oder Zwischenzustand, mit dem sich die Existenz der Bande erklären ließe. Unter Vernachlässigung dieser schwachen Bande, deren Existenz ohnehin nicht durch die vorgestellten *n*PPE-Experimente belegt ist, lassen sich die Elektronenspektren der ZnTPP-bedeckten Oberflächen (Abbildungen 5.3 (e) und

(f) im traditionellen Modell der Energieniveau-Anordnung erklären: Die Photoemission findet demnach quasi-resonant mit der $S_0 \rightarrow S_2$ -Soret-Resonanz über einen Zwei-Photonen-Photoemissionsprozeß aus dem molekularen Grundzustand statt. Die im folgenden Abschnitt diskutierte Intensitätsabhängigkeit der Photoemission wird allerdings zeigen, daß bei Anregung mit 400 nm keine reine Zwei-Photonen-Photoemission vorliegen kann.

Die mit einer Laseranregung bei 450 nm erhaltenen n PPE-Spektren (Abbildung 5.3 (b) und (c) bzw. Abbildung 5.5 (b)) der ZnTPP-Schicht lassen sich im Rahmen des bisher behandelten traditionellen Modells der Energieniveau-Anordnung nur schwer erklären. Wegen der geringen Zwei-Photonen-Energie von nur 5,5 eV ist mindestens ein Drei-Photonen-Prozeß zur Erzeugung eines Photoelektrons notwendig. Direkte Drei-Photonen-Photoemission aus dem molekularen Grundzustand sollte gemäß Abbildung 5.5 (b) zu einer Emissionsbande deutlich oberhalb der Fermi-Emission von reinem Silber führen (gepunktete Pfeile). Eine solche Bande wird im Experiment aber nicht beobachtet. Weiterhin existiert für die im n PPE-Spektrum in Abbildung 5.3 (c) bei 1,69 eV unter der Fermikantenemission beobachtete Bande kein geeigneter molekularer Zwischenzustand, über den ein indirekter 3PPE-Prozeß aus dem Grundzustand S_0 stattfinden könnte. Die einzig mögliche Erklärung im Rahmen des Modells ist direkte 3PPE aus den π -artigen Zuständen der Phenylsubstituenten, welche 2,1 eV unterhalb des Grundzustands liegen (siehe Abbildung 5.1). Dann stellt sich aber die Frage, warum die Emission aus der π -Phenyl-Bande, nicht aber die direkte HOMO-Emission experimentell beobachtet werden kann. Der folgende Abschnitt wird zeigen, daß auch die Leistungsabhängigkeit der Photoemission bei 450 nm Anregung nicht mit einem direkten 3PPE-Prozeß nach Abbildung 5.5 (b) vereinbar ist.

Würde man bei Anregung mit 450 nm, ungeachtet der Ionisierungsenergie von ZnTPP, statt von einem 3PPE-Prozeß wie in Abbildung 5.5 (b) ebenso von einem direkten 2PPE-Prozeß ausgehen wie im Falle der Anregung mit 400 nm in (a), ergäbe sich ein Ausgangsniveau für diesen 2PPE-Prozeß, welches 0,58 eV oberhalb des HOMO von ZnTPP liegen muß. Ein solches ist aber in ZnTPP nicht vorhanden. Die Energiedifferenz von 0,58 eV entspricht aber im Rahmen der experimentellen Energieauflösung dem energetischen Abstand T_1 zu S_1 von 0,48 eV. Es liegt daher nahe, die gemessenen Elektronenspektren mit einem alternativen Modell gemäß Abbildung 5.6 zu interpretieren. In diesem Modell liegt der Grundzustand des ZnTPP-Moleküls 3,87 eV unterhalb des Silber-Ferminiveaus.

5.3 Vergleich von Modellen der Energieniveau-Anordnung mit dem Experiment

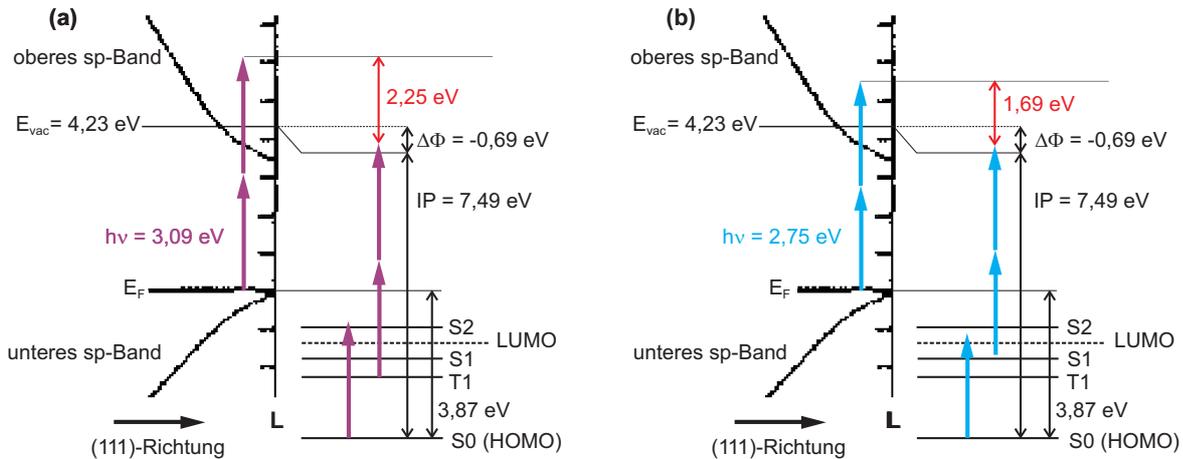


Abbildung 5.6: Alternative Anordnung der molekularen Energieniveaus relativ zur Silberbandstruktur und mögliche Anregungsprozesse bei (a) 400 nm und (b) 450 nm Anregung.

Bei Laseranregung mit 400 nm wird ein Elektron zunächst in den S₂-Zustand angeregt, gelangt durch Interkombination (ISC) in das Triplettssystem und bevölkert schließlich nach vibronischer Abregung den energetisch niedrigsten Triplettzustand T₁. Dieser Vorgang findet auf einer Pikosekundenzeitskala statt,^[137] eine nennenswerte Bevölkering des T₁-Zustands wird also erst deutlich nach dem Eintreffen des anregenden Femtosekunden-Laserpulses erreicht. Wegen seiner langen Lebensdauer von einigen zehn Mikrosekunden (siehe Abschnitt 5.4 und Kapitel 6) bleibt der T₁-Zustand jedoch bis zum Eintreffen des folgenden Laserpulses im Abstand von 12,5 ns bevölkert, so daß dieser dann über einen weiteren Zwei-Photonen-Prozeß Photoelektronen aus dem Triplettzustand erzeugen kann.

Bei Anregung mit 450 nm kann der S₂-Zustand wegen der zu kleinen Anregungsenergie nicht direkt bevölkert werden, jedoch ist eine Anregung des S₁-Zustands und eine anschließende Zwei-Photonen-Photoemission aus diesem Zustand möglich. Dieser Vorgang deckt sich mit der im nPPE-Experiment gemessenen Lage der Emissionsbande von 1,69 eV unterhalb der Fermikantenemission (Abbildungen 5.3 (c) und 5.6 (b)). Photoemission aus dem auch bei Anregung mit 450 nm bevölkerten T₁-Zustand darf nach diesem Modell hingegen nicht beobachtet werden, da die Zwei-Photonen-Energie nicht ausreicht, um ein ZnTPP-Molekül aus dem T₁-Zustand heraus zu ionisieren, was ebenfalls in Einklang mit dem experimentellen Spektrum ist, das keine weitere, niederener-

getischere Bande zeigt.

In Abschnitt 5.1 wurde erwähnt, daß in veröffentlichten UPS-Experimenten an ZnTPP- und H₂TPP-Schichten eine Photoemissionsbande zwischen 1,25 eV^[33] und 1,3 eV^[37] beobachtet wurde. Auch diese läßt sich durch das alternative Modell erklären: Wie in Abbildung 5.6 zu erkennen ist, befindet sich das LUMO von ZnTPP in diesem Modell unterhalb des Silber-Ferminiveaus und könnte somit zumindest in den Molekülen direkt an der Silber/Porphyrin-Grenzfläche besetzt sein. Nach Liao et al. beträgt der energetische Abstand von HOMO und LUMO in ZnTPP 2,49 eV.^[130] Im Modell nach Abbildung 5.6 läge das LUMO somit 1,38 eV unterhalb des Fermiveaus und könnte der Ursprung der oben erwähnten Photoemissionsbanden in den UP-Spektren sein. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß in der Literatur keine Einigkeit über die Größe des HOMO-LUMO-Abstandes herrscht: Aktuellere theoretische Untersuchungen deuten auf deutlich größere HOMO-LUMO-Abstände von über 4 eV für Porphyrinmoleküle in der Gasphase hin.^[36,138] Andererseits wurde für kondensierte, miteinander wechselwirkende Porphyrinmoleküle auf Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen mittels inverser Photoemission (IPES) eine Aufspaltung des LUMO beobachtet, welches zu einer deutlichen Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes führt.^[36]

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, existiert neben der vorliegenden Arbeit eine weitere Veröffentlichung von Tognolini et al. über Mehr-Photonen-Photoemissionsspektroskopie kondensierter Porphyrinschichten.^[37] In dieser werden Elektronenspektren von H₂TPP-Schichten mit Dicken von 2 bis 20 Monolagen auf Ag(100)- und Ag(111)-Oberflächen bei Anregung mit einer Photonenenergie von 3,54 eV vorgestellt.¹ UPS-Untersuchungen der elektronischen Struktur an der Ag/H₂TPP-Grenzfläche zeigen, daß die Energieanordnung von HOMO und HOMO-1 bezogen auf das Silber-Ferminiveau die gleiche ist wie im Fall von ZnTPP.^{[34]2} Aus der optischen Absorption von H₂TPP^[23] folgt weiter, daß auch die Energien der angeregten Zustände von H₂TPP praktisch mit denen von ZnTPP übereinstimmen. Es ist daher möglich, die Ergebnisse von Tognolini et al. mit denen aus der vorliegenden Arbeit zu vergleichen. Dazu sind in Abbildung 5.7 die den veröffentlichten 2PPE-Banden entsprechenden Übergänge als grüne Pfeile und die den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit entsprechenden Übergänge bei Anregung

¹Außerdem werden zeitaufgelöste Zwei-Farben-Experimente mit zusätzlichen Pump-Pulsen von 3,14 eV Photonenenergie vorgestellt, auf die im folgenden aber nicht eingegangen wird.

²Bis auf das Auftreten eines zusätzlichen besetzten Zustands 3,6 eV unterhalb E_F , welcher auch für H₂TPP in der Gasphase beobachtet wird (s. Abbildung 5.1).

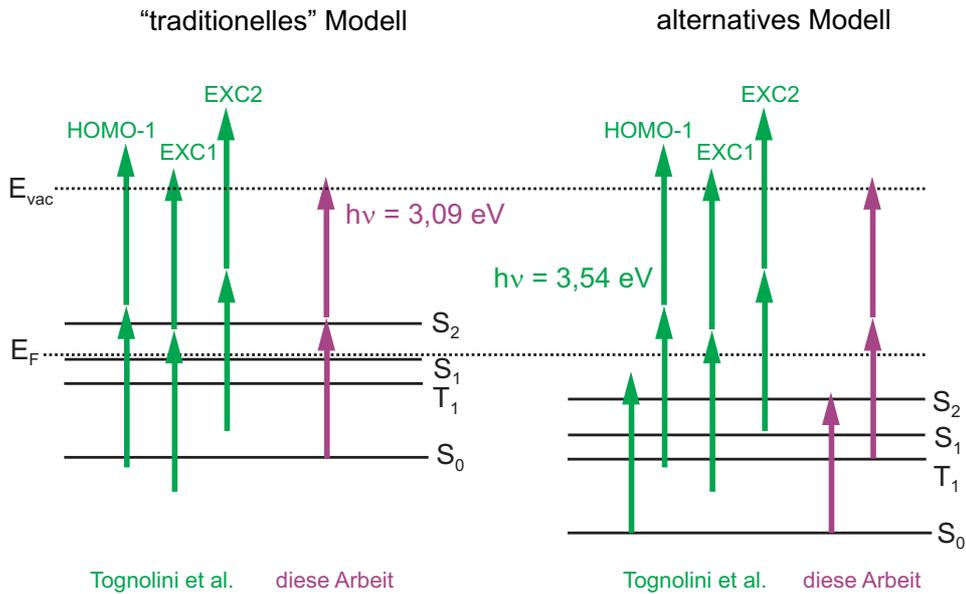


Abbildung 5.7: Vergleich der möglichen Emissionsprozesse für die von Tognolini et al.^[37] gemessenen Emissionsbanden (grün) und den Banden aus der vorliegenden Arbeit (violett) im traditionellen und im alternativen Modell der Energieniveau-Anordnung.

mit 3,09 eV (400 nm) als violette Pfeile in die beiden Termschemata nach dem traditionellen Modell der Energieniveau-Anordnung und dem alternativen Modell eingezeichnet. HOMO-1, EXC1 und EXC2 sind die Bezeichnungen der Emissionsbanden aus der Veröffentlichung von Tognolini et al.^[37] Aus Abbildung 5.7 wird deutlich, daß das traditionelle Modell nicht geeignet ist, die Elektronenspektren von Tognolini et al. zu erklären: Keines der molekularen Niveaus stellt einen geeigneten Start- oder Zwischenzustand in einem 2PPE-Prozeß dar, der kompatibel mit den experimentell ermittelten Emissionsbanden ist. Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich im alternativen Modell: In einer von Tognolini et al. abweichenden Interpretation der Banden könnte es sich bei der als EXC2 bezeichneten Bande um die Zwei-Photonen-Photoemission aus dem S_1 -Zustand handeln, welcher zuvor durch Absorption eines zusätzlichen Photons bevölkert worden ist. Bei der als HOMO-1 bezeichneten Bande könnte es sich um 2PPE aus T_1 handeln. Diese Bande würde durch den gleichen Prozeß wie für Anregung mit 400nm (3,09 eV) in der vorliegenden Arbeit entstehen. Die Bande EXC1 läßt sich allerdings auch mit dem alternativen Modell nicht erklären. Die Spektren von Tognolini et al. zeigen, daß die EXC1-Bande mit steigender H_2 TPP-Bedeckung stark gedämpft wird und für Bedeckun-

gen oberhalb von sechs Monolagen praktisch verschwindet. Das läßt darauf schließen, daß es sich bei ihr wahrscheinlich nicht um eine Photoemissionsbande handelt, die durch rein intramolekulare Anregung entsteht, sondern daß das Silbersubstrat am Emissionsprozeß entscheidend beteiligt ist. Für Cu(111) ist durch STM- und XPS-Untersuchungen bei H₂TPP eine starke Wechselwirkung der nicht mit Wasserstoffatomen abgesättigten iminischen Stickstoffatome mit der Metalloberfläche bekannt.^[26] Wahrscheinlich findet eine solche auch auf Silberoberflächen statt und könnte für die als EXC1 bezeichnete Photoemissionsbande verantwortlich sein.

Im Rahmen des alternativen Modells der Energieniveau-Anordnung lassen sich also die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Mehr-Photonen-Photoemissionsspektren für beide Anregungswellenlängen erklären. Darüber hinaus ist es im Gegensatz zum traditionellen Modell zumindest teilweise mit den Ergebnissen von Tognolini et al.^[37] kompatibel. Der folgende Abschnitt 5.4 wird zeigen, daß das alternative Modell ebenfalls in Einklang mit der gemessenen Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der Anregungsleistung ist.

5.4 Mechanismen der Mehr-Photonen-Photoemission aus ZnTPP

5.4.1 Abhängigkeit der ZnTPP-Photoemission von der Anregungsleistung

Einen weiteren Hinweis auf die Art des Photoemissionsprozesses gibt die Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der Leistung des anregenden Lasers. Für die leistungsabhängigen Untersuchungen wurde eine 10 nm dicke Silberschicht bei relativ hoher Aufdampftrate innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur auf ein Si(100)-Substrat mit natürlichem Oxid aufgebracht. Bei Laseranregung mit 400 nm zeigten die PEEM-Bilder keine stark emittierenden Punkte, welche auf eine Bildung größerer Silbercluster hindeuten würden, abgesehen von einigen hellen Stellen in den PEEM-Bildern, welche schon vor der Deposition der Silberschicht zu beobachten waren und wahrscheinlich auf Kontaminationen der Siliziumoberfläche zurückzuführen sind. Für die Auswertungen wurde die Pho-

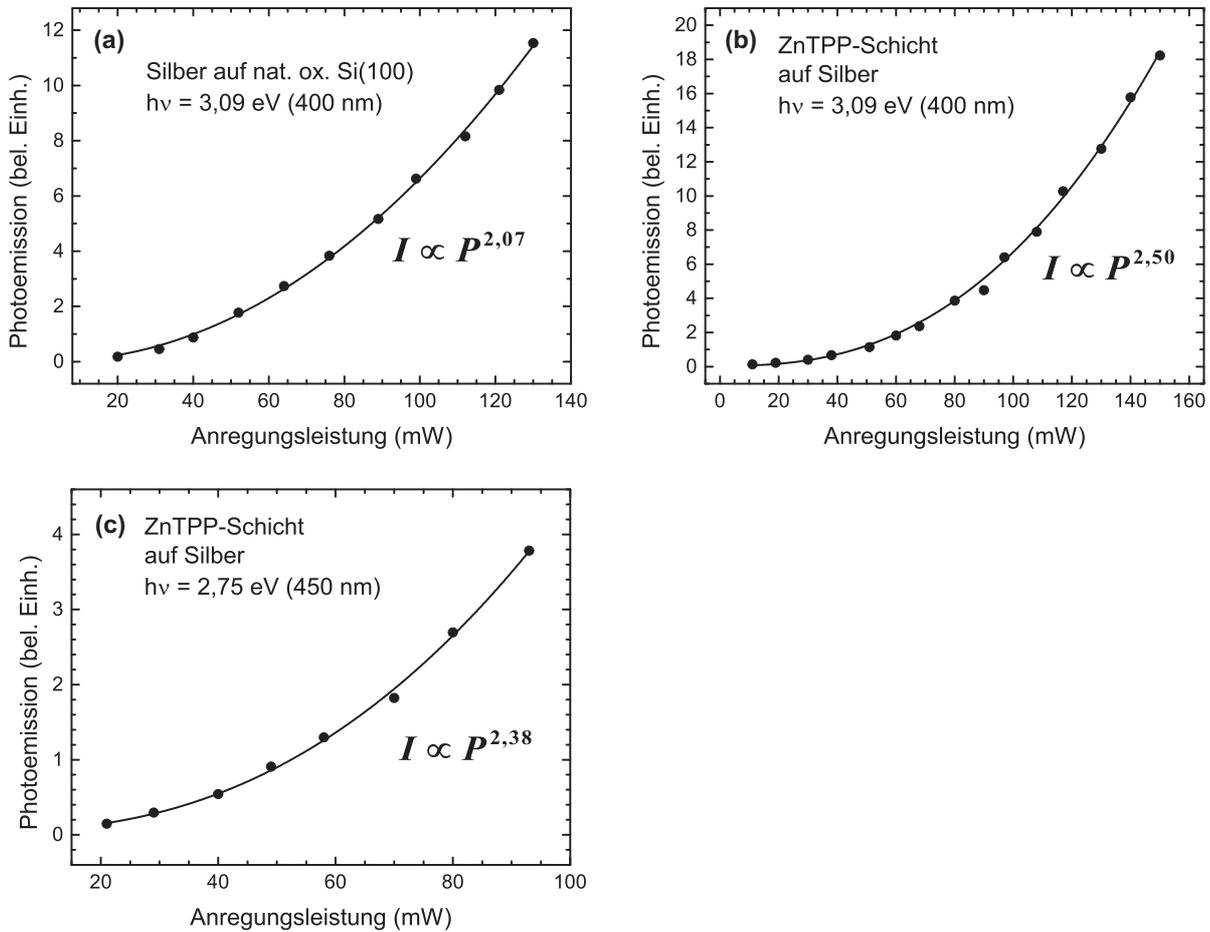


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der mittleren Anregungsleistung für (a) eine ZnTPP-freie Silberschicht und (b) - (c) 5 nm ZnTPP auf der Silberschicht.

toemissionsrate über einen einige Mikrometer großen Bereich gemittelt, der keine solche Kontaminationen enthielt. Eine ungefähr 5 nm dicke ZnTPP-Schicht wurde bei einer Verdampfertemperatur von 270°C innerhalb von 50 min abgeschieden.

Abbildung 5.8 zeigt die Leistungsabhängigkeit der Photoemissionsrate für das reine Silbersubstrat bei 400 nm Anregungswellenlänge (a) und die Leistungsabhängigkeiten für die ZnTPP-Schicht bei Anregungswellenlängen von 400 nm (b) und 450 nm (c). Für die reine Silberoberfläche ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit, wie man es für einen Zwei-Photonen-Prozess erwarten würde. Die leistungsabhängigen Photoemissionsraten der ZnTPP-Schicht lassen sich für beide Anregungswellenlängen weder durch rein kubische noch durch rein quadratische Funktionen anpassen. Es ergibt sich vielmehr

ein Potenzgesetz mit einem nichtganzzahligen Exponenten von 2,50 für Anregung mit 400 nm bzw. 2,38 für Anregung mit 450 nm. Eine zufriedenstellende Anpassung ist auch durch ein Polynom mit einem quadratischen und einem kubischen Glied möglich, was für eine unabhängige Überlagerung von 2PPE und 3PPE sprechen würde. Diese Interpretation ist jedoch fraglich, wie eine genauere Betrachtung unter Berücksichtigung der Elektronenspektren aus Abbildung 5.3 zeigen wird.

5.4.2 3PPE-Modelle mit Beteiligung eines langlebigen Zustands

Im folgenden wird gezeigt, daß die Leistungsabhängigkeit der Photoemissionsrate bei einer Drei-Photonen-Photoemission unter Beteiligung eines langlebigen Zwischenzustands tatsächlich einem nichtganzzahligen Potenzgesetz ähnelt. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, ergeben sich die Populationen der beteiligten Anfangs-, Zwischen- und Endzustände bei Mehr-Photonen-Prozessen als Lösungen der optischen Bloch-Gleichungen. Da die Lebensdauern der möglichen Zwischenzustände groß gegenüber den Kohärenzzeiten von maximal wenige Femtosekunden sind, werden Kohärenzen im folgenden vernachlässigt, und es wird ein einfaches Ratenmodell für die Bevölkerung der beteiligten Zwischenzustände aufgestellt.

Direkte Emission aus einem aktiven langlebigen Zustand

Zunächst wird der Emissionsprozeß gemäß Abbildung 5.6 (a) bei quasi-resonanter Soret-Anregung und anschließender Emission aus dem T_1 Triplettzustand behandelt. Dazu soll das in Abbildung 5.9 (a) dargestellte 4-Niveau-System betrachtet werden. Die Niveaus $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ sollen den S_0 -, T_1 -, S_1 - und S_2 -Zuständen des ZnTPP-Moleküls entsprechen. Im realen Molekül wird zunächst durch Ein-Photonen-Absorption mit dem Ein-Photonen-Absorptionsquerschnitt σ_1 der Zustand $|3\rangle$ bevölkert, von dem aus die angeregten Elektronen über folgende drei Kanäle relaxieren können: fluoreszente Relaxation in den Grundzustand $|0\rangle$, innere Umwandlung (IC¹) in den $|2\rangle$ -Zustand sowie Interkombination (ISC) in den $|1\rangle$ -Zustand, wobei die Lebensdauer τ_3 von $|3\rangle$ durch den zweiten Prozeß der inneren Umwandlung in den Zustand $|2\rangle$ bestimmt wird. Elektronen

¹*internal conversion*

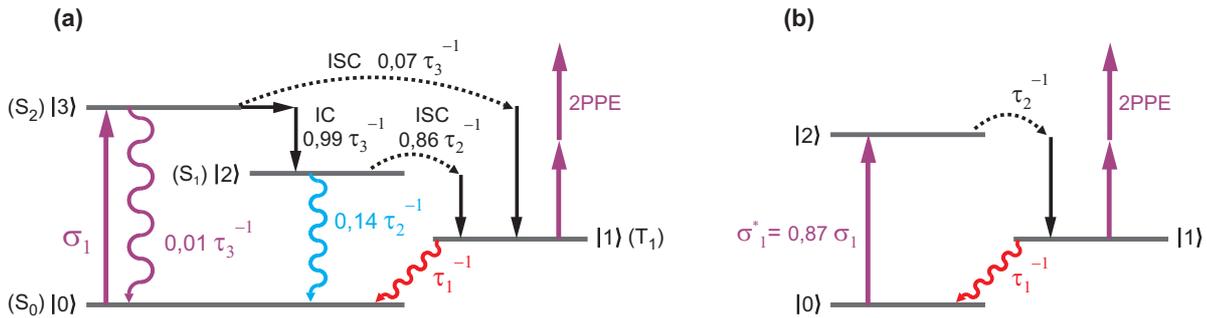


Abbildung 5.9: (a) 4-Niveau-Modell der 3PPE-Anregung in ZnTPP. (b) Vereinfachtes 3-Niveau Modell. Farbige, gerade Pfeile: optische Anregung; farbige, geschlängelte Pfeile: Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz; schwarze Pfeile: nichtstrahlende Relaxationsprozesse.

im Zustand $|2\rangle$ mit der Lebensdauer τ_2 relaxieren dann fluoreszent in den Grundzustand $|0\rangle$ oder gelangen durch ISC nach $|1\rangle$. Obwohl für ISC von $|3\rangle$ nach $|1\rangle$ eine hohe Konversionsrate von bis zu $3,4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ berichtet wird,^[137] gelangen wegen der kurzen Lebensdauer von S_2 (2 ps für das isolierte Molekül) nur etwa 7% der Elektronen aus $|3\rangle$ direkt durch ISC nach $|1\rangle$.^[137] Die übrigen Elektronen werden zu nahezu 100% nach $|2\rangle$ umgewandelt.^[137] ISC von $|2\rangle$ nach $|1\rangle$ geschieht mit einer deutlich geringeren Konversionsrate von $4,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.^[21] Wegen der größeren S_1 -Lebensdauer von 2 ns werden aber 86% der Elektronen in den Triplettzustand überführt.

Da die Lebensdauern aller Zustände, mit Ausnahme von T_1 , deutlich kleiner sind als der zeitliche Abstand zweier aufeinanderfolgender Laserpulse, sind beim Eintreffen eines Laserpulses alle Elektronen, welche nach Absorption von Photonen der vorhergehenden Pulse nicht in den Zustand $|1\rangle$ konvertiert wurden, bereits wieder in den Grundzustand $|0\rangle$ relaxiert. Außerdem gelte die Annahme, daß während der Dauer eines einzelnen Laserpulses die Elektronendichte $n_0(t)$ (in „Elektronen $\cdot \text{cm}^{-2}$ “) der Elektronen in $|0\rangle$ annähernd konstant bleibt, d.h. daß ein einzelner Laserpuls keine Verarmung des Grundzustandes verursacht. Dann läßt sich statt des 4-Niveau-Systems ein 3-Niveau-System gemäß Abbildung 5.9 (b) für die Beschreibung des 3PPE-Prozesses verwenden. Alle Relaxationsprozesse, die nicht zu einer Bevölkung des langlebigen $|1\rangle$ -Niveaus führen, werden dabei phänomenologisch durch einen um einen Faktor $\eta \leq 1$ verminderten Anregungsquerschnitt $\sigma_1^* = \eta \cdot \sigma_1$ von Elektronen aus dem Grundzustand heraus in einen virtuellen Zustand $|2\rangle$ beschrieben (welcher jetzt nicht mehr für den S_1 -Zustand des ZnTPP-Moleküls steht), aus dem dann mit der Rate τ_2^{-1} der Zustand $|1\rangle$ bevölkert

wird.

Für die Populationen n_2 und n_1 der Zustände $|2\rangle$ und $|1\rangle$ ergeben sich somit folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{n}_2(t) &= \underbrace{\dot{n}_{\text{pump}}(t)}_{\text{Pumprate}} - \underbrace{\frac{1}{\tau_2} \cdot n_2(t)}_{\text{Konversion nach } |1\rangle} \\ \dot{n}_1(t) &= \underbrace{\frac{1}{\tau_2} \cdot n_2(t)}_{\text{Konversion aus } |2\rangle} - \underbrace{\frac{1}{\tau_1} \cdot n_1(t)}_{\text{Relaxation nach } |0\rangle} - \underbrace{\dot{n}_{2\text{PPE}}}_{\text{2PPE aus } |1\rangle} \end{aligned}$$

$$\text{mit } \dot{n}_{\text{pump}}(t) = \sigma_1^* \cdot \underbrace{(n_0(0) - n_1(t))}_{=n_0(t)} \cdot j_{\text{ph}}(t)$$

$$\text{und } \dot{n}_{2\text{PPE}} = \sigma_2 \cdot n_1(t) \cdot j_{\text{ph}}(t)^2 \quad (5.3)$$

wobei $j_{\text{ph}}(t)$ die Photonenstromdichte in „Photonen $\cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ “ und σ_2 der Wirkungsquerschnitt für Zwei-Photonen-Photoemission aus $|1\rangle$ sind. Der Einfachheit halber soll der zeitliche Verlauf der Laserintensität rechteckförmig sein, d.h.

$$j_{\text{ph}}(t) = \begin{cases} j_{\text{ph,max}} & \text{für } k \cdot \Delta_{\text{Puls}} \leq t \leq k \cdot \Delta_{\text{Puls}} + \tau_{\text{Puls}} \quad k = 0, 1, 2, \dots \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.4)$$

wobei τ_{Puls} die Pulsdauer und Δ_{Puls} der zeitliche Abstand zweier aufeinanderfolgender Laserpulse ist (siehe Abbildung 5.10).

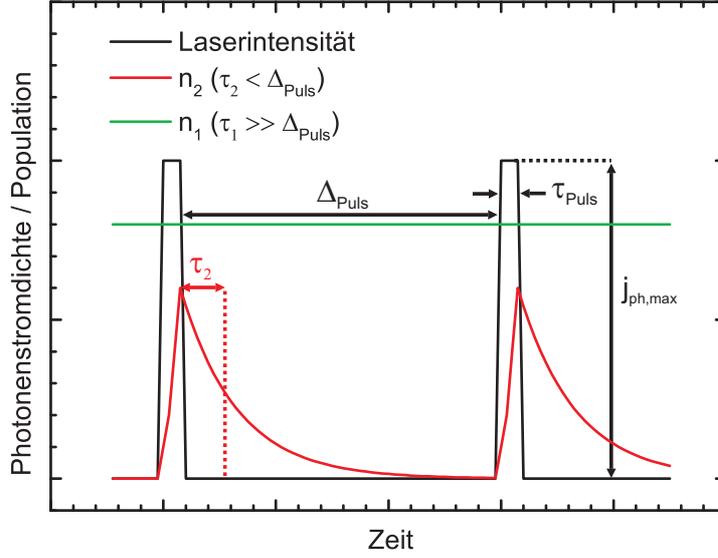


Abbildung 5.10: Skizze der zeitabhängigen Photonendichte $j_{\text{ph}}(t)$ und der Populationen n_1 und n_2 zur Veranschaulichung der Definitionen von Δ_{Puls} , τ_{Puls} und $j_{\text{ph,max}}$ und der relativen Größenordnungen von Δ_{Puls} , τ_1 und τ_2 .

Wegen der langen Lebensdauer τ_1 von $|1\rangle$, der kurzen Pulsdauer τ_{Puls} und der hohen Wiederholrate des Lasers kann das Bevölkern von $|1\rangle$ auch als kontinuierlicher Vorgang beschrieben werden, wobei anstelle der Größen j_{ph} , \dot{n}_{pump} und $\dot{n}_{2\text{PPE}}$ die gemittelten Größen \bar{j}_{ph} , \bar{n}_{pump} , $\bar{n}_{2\text{PPE}}$ treten:

$$\begin{aligned}
 \bar{j}_{\text{ph}} &= \frac{\tau_{\text{Puls}}}{\Delta_{\text{Puls}}} j_{\text{ph,max}} \\
 \bar{n}_{\text{pump}} &= \frac{\tau_{\text{Puls}}}{\Delta_{\text{Puls}}} \dot{n}_{\text{pump,max}} \\
 &= \sigma_1^* \cdot (n_0(0) - n_1(t)) \cdot \bar{j}_{\text{ph}} \\
 \bar{n}_{2\text{PPE}} &= \frac{\tau_{\text{Puls}}}{\Delta_{\text{Puls}}} \dot{n}_{2\text{PPE,max}} \\
 &= \sigma_2 \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} n_1(t) \bar{j}_{\text{ph}}^2
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

wobei die horizontalen Balken über den Symbolen bedeuten, daß der zeitliche Mittelwert über einen Zeitraum Δt genommen wird, welcher groß gegenüber dem Pulsabstand Δ_{Puls} , aber klein gegenüber der Lebensdauer τ_1 ist ($\Delta_{\text{Puls}} \ll \Delta t \ll \tau_1$). Da alle Elektronen, die in den virtuellen Zustand $|2\rangle$ angeregt werden, wenn auch zeitverzögert,

letztendlich in den $|1\rangle$ -Zustand umgewandelt werden, kann das kontinuierliche Bevölkerung von $|1\rangle$ auch als direkte Anregung aus $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ betrachtet werden. In diesem stark vereinfachten Modell reduziert sich (5.3) zu einer einfachen Differentialgleichung für \bar{n}_1 :

$$\begin{aligned} \dot{\bar{n}}_1(t) &= \bar{n}_{\text{pump}}(t) - \frac{1}{\tau_1} \cdot \bar{n}_1(t) - \bar{n}_{2\text{PPE}}(t) \\ \text{mit } \bar{n}_{\text{pump}}(t) &= \sigma_1^* (n_0(0) - \bar{n}_1(t)) \bar{j}_{\text{ph}} \\ \text{und } \bar{n}_{2\text{PPE}} &= \sigma_2 \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} n_1(t) \bar{j}_{\text{ph}}^2 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Diese Differentialgleichung beschreibt ein beschränktes Wachstum und wird für die Anfangsbedingung $\bar{n}_1(t=0) = 0$ gelöst durch

$$\bar{n}_1(t) = \frac{\sigma_1^* n_0(0) \bar{j}_{\text{ph}}}{\sigma_1^* \bar{j}_{\text{ph}} + \sigma_2 \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \bar{j}_{\text{ph}}^2 + \frac{1}{\tau_1}} \left(1 - e^{-\left(\sigma_1^* \bar{j}_{\text{ph}} + \sigma_2 \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \bar{j}_{\text{ph}}^2 + \frac{1}{\tau_1} \right) t} \right) \quad (5.7)$$

Die stationäre, mittlere Bevölkerung von $|1\rangle$ ist dann

$$\bar{n}_1(t \rightarrow \infty) = n_0(0) \frac{\bar{j}_{\text{ph}}}{\bar{j}_{\text{ph}} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1^*} \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \bar{j}_{\text{ph}}^2 + \frac{1}{\sigma_1^* \tau_1}} \quad (5.8)$$

Während der kurzen Pulsdauer τ_{Puls} ist n_1 praktisch konstant, und die mittlere Stromdichte \bar{j}_{pe} (in „Elektronen $\cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ “) der Photoelektronen ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \bar{j}_{\text{pe}} &= \frac{\tau_{\text{Puls}}}{\Delta_{\text{Puls}}} j_{\text{pe,max}} \\ &= \frac{\tau_{\text{Puls}}}{\Delta_{\text{Puls}}} \sigma_2 \cdot \bar{n}_1(t \rightarrow \infty) \cdot j_{\text{ph,max}}^2 \\ &= \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \sigma_2 \cdot \bar{n}_1(t \rightarrow \infty) \cdot \bar{j}_{\text{ph}}^2 \\ &= \sigma_2 n_0(0) \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \cdot \frac{\bar{j}_{\text{ph}}^3}{\bar{j}_{\text{ph}} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1^*} \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \bar{j}_{\text{ph}}^2 + \frac{1}{\sigma_1^* \tau_1}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Das Ergebnis (5.9) wurde unter den Annahmen hergeleitet, daß aufgrund der großen Lebensdauer τ_1 des emittierenden Zustands $|1\rangle$ der „Umweg“ über $|2\rangle$ beim Bevölkern von $|1\rangle$ nicht berücksichtigt werden muß. Weiterhin wurde vorausgesetzt, daß es zulässig

ist, zuerst die zeitliche Mittelung gemäß (5.5) durchzuführen und anschließend die Differentialgleichung (5.6) für die gemittelten Größen zu lösen. Eine aufwändigere Rechnung, welche ohne diese Annahmen auskommt und für beliebige τ_1 gültig ist, findet sich in Anhang A.2 und enthält Gleichung (5.9) als Grenzfall für große τ_1 .

Der Einfachheit halber wurde als Maß für die Anregungsintensität bisher die mittlere Photonenstromdichte \bar{j}_{ph} gewählt. Die experimentell zugängliche Meßgröße ist aber die mittlere Laserleistung P . Der Zusammenhang zwischen mittlerer Laserleistung und mittlerer Photonenstromdichte ist $P = \hbar\omega A \bar{j}_{\text{ph}}$ mit der vom Laser bestrahlten Fläche A , welche im PEEM-Experiment ungefähr $100 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ beträgt. Als Funktion der mittleren Laserleistung ergibt sich die stationäre mittlere Bevölkerung des Zustandes aus $|1\rangle$ mit (5.8) zu

$$\bar{n}_1(t \rightarrow \infty) = n_0(0) \cdot \frac{P}{P + \underbrace{\frac{1}{\hbar\omega A} \frac{\sigma_2}{\sigma_1^*} \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}}}_{\text{2PPE-Term}} P^2 + \frac{\hbar\omega A}{\sigma_1^* \tau_1}} \quad (5.10)$$

und die mittlere Photoelektronenstromdichte mit (5.9) zu

$$\bar{j}_{\text{pe}} = \sigma_2 n_0(0) \cdot \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \frac{1}{(\hbar\omega A)^2} \cdot \frac{P^3}{P + \underbrace{\frac{1}{\hbar\omega A} \frac{\sigma_2}{\sigma_1^*} \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}}}_{\text{2PPE-Term}} P^2 + \frac{\hbar\omega A}{\sigma_1^* \tau_1}} \quad (5.11)$$

Für eine qualitative Diskussion des Ausdrucks (5.11) soll der 2PPE-Term im Nenner von (5.10) und (5.11) zunächst vernachlässigt werden. Da der Wirkungsquerschnitt σ_2 für 2PPE in der Regel klein ist (siehe folgenden Absatz), ist diese Näherung für nicht zu große Anregungsleistungen zulässig. Für eine sehr große Lebensdauer des emittierenden Zustands ($\tau_1 \rightarrow \infty$) ergibt sich dann eine quadratische Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der Anregungsleistung, obwohl insgesamt ein Drei-Photonen-Prozeß vorliegt. Für kürzere Lebensdauern, die trotzdem noch immer deutlich größer als der Pulsabstand Δ_{Puls} sind, nähert sich \bar{j}_{pe} hingegen einer kubischen Funktion von P an, wie man es für einen „normalen“ 3PPE-Prozeß erwarten würde.² Sind P und $\frac{\hbar\omega A}{\sigma_1^* \tau_1}$ von der gleichen Größenordnung, ergibt sich eine Abhängigkeit, die einem Potenzgesetz mit

²Dieser Fall läge im Experiment mit einem Pulsabstand von 12,5 ns für eine T_1 -Lebensdauer von einigen hundert Nanosekunden vor.

nichtganzzahligen Exponenten zwischen 2 und 3 ähnelt.³ Der bisher vernachlässigte 2PPE-Term im Nenner von (5.11) führt für größere Anregungsleistungen zu einer Erschöpfung der $|1\rangle$ -Population, da für steigende Anregungsleistungen das Pumpen von $|1\rangle$ von der stärker werdenden Photoemission aus $|1\rangle$ kompensiert wird. Das führt zu einem Abflachen der Funktion $\bar{j}_{\text{pe}}(P)$, welche dann im Grenzfall sehr großer P linear verläuft.

Um den Photoemissionsprozeß aus $|1\rangle$ gemäß Gleichung (5.11) quantitativ für ZnTPP auszuwerten, müssen zuerst Werte für die Parameter σ_1 , σ_2 , η , τ_1 und $n_0(0)$ gefunden werden. Der Absorptionsquerschnitt σ_1 läßt sich aus den UV-vis-Spektren in Abschnitt 2.5 abschätzen und beträgt bei 400 nm etwa $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Die $S_2 \rightarrow T_1$ ISC-Effizienz wird mit ungefähr 7% angegeben,^[137] die $S_2 \rightarrow S_1$ IC-Effizienz beträgt fast 100% und die ISC-Effizienz für $S_1 \rightarrow T_1$ liegt bei 86%.^[21] Damit ergibt sich insgesamt eine Pumpeffizienz des T_1 von $\eta = 87\%$. Die Lebensdauer des Triplettzustands hat für das freie ZnTPP-Molekül die Größenordnung einiger Millisekunden.^[21] Die Diskussion in diesem Kapitel wird zeigen, daß sich in einer kondensierten ZnTPP-Schicht die Triplett-Lebensdauer τ_1 auf einige zehn Mikrosekunden reduziert. Da T_1 ein einfach angeregter Zustand ist, kann in der ZnTPP-Schicht jedes einzelne Molekül nur ein Elektron zur gesamten T_1 -Population beisteuern. Die Dichte anregbarer Elektronen $n_0(0)$ in der ZnTPP-Schicht ist also gleich der Dichte der ZnTPP-Moleküle in der Schicht, welche grob über das Volumen der Einheitszelle eines triklinen ZnTPP-Kristalls von $0,21 \text{ nm}^{-3}$ und die Länge der kurzen Kristallachse von $0,6 \text{ nm}$ ^[127] zu $n_0(0) = 7,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ abgeschätzt werden kann. Da Photoemission aus dem Porphyrin-Triplettzustand bisher nicht Gegenstand von Veröffentlichungen war, existiert auch kein Literaturwert für den Wirkungsquerschnitt σ_2 für 2PPE aus T_1 . Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit haben jedoch gezeigt, daß die Photoemissionsrate von Porphyrinschichten etwa eine Größenordnung über der einer unstrukturierten Silberschicht liegt. Es ist daher möglich σ_2 für ZnTPP über den entsprechenden Wirkungsquerschnitt für Silber abzuschätzen. Stuckless und Moskovits berichten, daß für 2PPE aus einer bei Raumtemperatur auf polykristallines Kupfer aufgebraute, 120 nm dicke Silberschicht die Photoelektronenstromdichte durch

$$j_{\text{pe}} = 1,1 \cdot 10^{-33} \frac{\text{cm}^2 \text{ s}}{\text{eV}^2} (2\hbar\omega - e\phi_{\text{Ag}})^2 \cdot j_{\text{ph}}^2 \quad (5.12)$$

³Dieser Fall tritt im Experiment für eine T_1 -Lebensdauer im Mikrosekundenbereich auf.

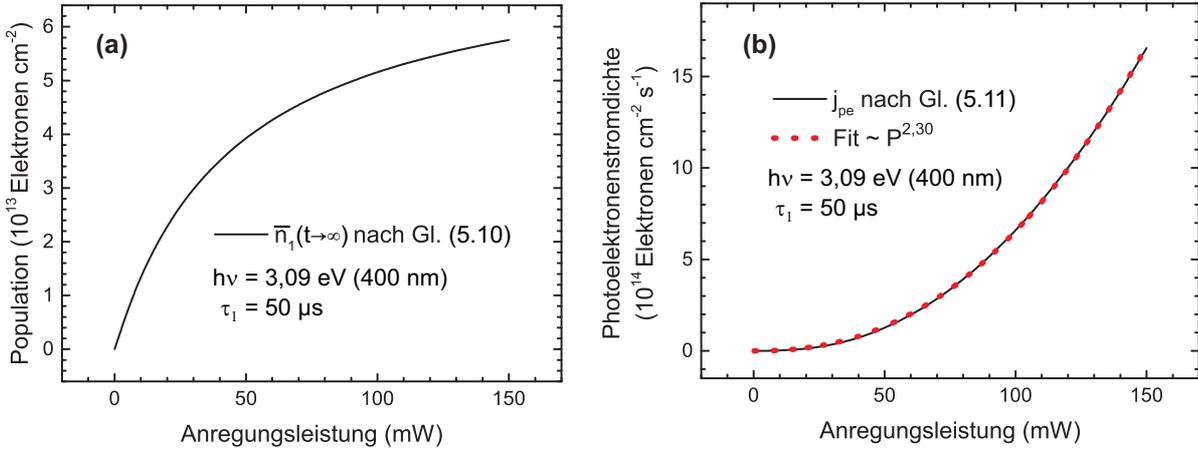


Abbildung 5.11: (a) Stationäre, mittlere Population von $|1\rangle$ und (b) Photoemissionsrate aus $|1\rangle$ als Funktionen der mittleren Anregungsleistung. In (b) ist außerdem eine Anpassung der Photoemissionsrate durch ein Potenzgesetz (rot gestrichelt) eingezeichnet.

gegeben ist.^[139] Der Wirkungsquerschnitt für Zwei-Photonen-Photoemission ist über

$$j_{\text{pe}} = \sigma_2 n \cdot j_{\text{ph}}^2 \quad (5.13)$$

definiert, wobei n die Flächendichte der für die Photoemission zur Verfügung stehenden Elektronen ist. Die Dichte der Leitungselektronen in Silber ist von der Größenordnung 10^{22} cm^{-3} ,^[72] die Austrittstiefe der Photoelektronen von der Größenordnung 10^{-9} m und damit $n \approx 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$. Der 2PPE-Wirkungsquerschnitt von Silber ergibt sich dann zu $\sigma_{2, \text{Ag}} \approx 2 \cdot 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s}$. Da die ZnTPP Schicht bei einer ungefähr zehnmal geringeren Flächendichte der ZnTPP-Moleküle ungefähr zehnmal so stark emittiert wie eine glatte Silberschicht, wird der 2PPE-Wirkungsquerschnitt von ZnTPP um einen Faktor Hundert größer sein als der von Silber, d.h. $\sigma_2 \approx 10^{-46} \text{ cm}^4 \text{ s}$.

Abbildung 5.11 (a) zeigt die Abhängigkeit der stationären Population von $|1\rangle$ von der Anregungsleistung für eine Lebensdauer τ_1 von $50 \mu\text{s}$. Bei den hier betrachteten kleinen Anregungsleistungen ist die 2PPE-Rate so gering, daß sie praktisch keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurven in Abbildung 5.11 hat, so daß der 2PPE-Term in (5.11) tatsächlich in sehr guter Näherung vernachlässigt werden kann. Schon für die hier betrachteten kleinen Laserleistungen wird ein großer Teil der zur Anregung zur Verfügung stehenden Elektronen im Grundzustand ($n_0(0) = 7,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) in den langlebigen Zustand $|1\rangle$

konvertiert, so daß für steigende Anregungsleistungen der Grundzustand immer stärker verarmt. Dies ist letztendlich die Ursache dafür, daß die Photoemissionsrate als Funktion der Anregungsleistung (Abbildung 5.11 (b)) einem Potenzgesetz mit einem Exponenten kleiner 3 ähnelt. Für den hier betrachteten Fall ergibt sich ein Exponent von 2,30 (rote, gepunktete Kurve in Abbildung 5.11 (b)). Man beachte, daß für den Fall vernachlässigbar kleiner $|1\rangle$ -Depopulation durch Photoemission die nur grob abgeschätzten Größen σ_2 und $n_0(0)$ lediglich als konstante Vorfaktoren in den Ausdruck (5.11) eingehen. Die Fläche A des Laserfokus, sowie der Absorptionsquerschnitt σ_1 von ZnTPP in einer nur wenige Lagen dicken ZnTPP-Schicht lassen sich, z.B. ellipsometrisch, recht genau bestimmen. Prinzipiell ist es daher möglich, nach Anpassung des gemessenen Verlaufs von $\bar{j}_{pe}(P)$ durch eine Funktion $\alpha \cdot \frac{P^3}{P+\beta}$ aus dem Fit-Parameter β die Lebensdauer τ_1 des emittierenden Zustands zu bestimmen:

$$\tau_1 = \frac{\hbar\omega A}{\sigma_1^* \beta} \quad (5.14)$$

Obwohl A und σ_1 im Rahmen dieser Arbeit nur abgeschätzt werden konnten, sollte der Ausdruck (5.14) dennoch eine ungefähre Angabe der Lebensdauer des ZnTPP-Triplettzustands zulassen.

In Abbildung 5.12 ist noch einmal die bereits in Abbildung 5.8 (b) vorgestellte, experimentell ermittelte Leistungsabhängigkeit der Photoemission von ZnTPP bei Anregung mit 400 nm sowie Anpassungen der Meßwerte durch ein Potenzgesetz und durch einen Ausdruck gemäß (5.11) abgebildet. Mit dem Fit-Parameter $\beta = 112$ mW ergibt sich die Lebensdauer des T_1 -Triplettzustands von ZnTPP zu $33 \mu\text{s}$. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der Literaturwert von $1,2 \text{ ms}$ ^[17] für das freie ZnTPP-Molekül. Dennoch erscheint er plausibel, da in einer kondensierten ZnTPP-Schicht nichtstrahlende Relaxationskanäle die Triplettlebensdauer gegenüber der eines isolierten Moleküls deutlich verringern werden.

Emission bei passiver Beteiligung eines langlebigen Zustands

Abbildung 5.13 veranschaulicht den Anregungs- und Emissionsprozeß bei Anregung mit einer Photonenenergie unterhalb der Soret-Resonanz. Die Photonenenergie reicht in diesem Fall nicht für die Anregung des S_2 -Zustands im ZnTPP-Molekül aus. Stattdessen

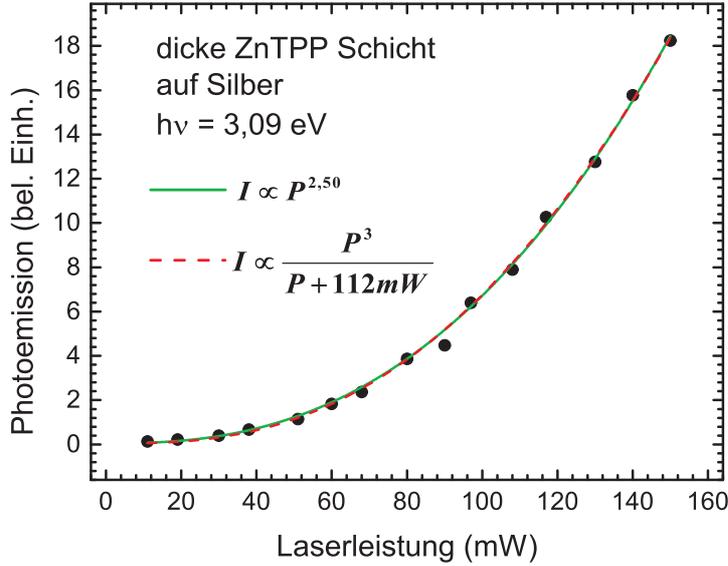


Abbildung 5.12: Photoemissionsrate einer ZnTPP-Schicht als Funktion der mittleren Laserleistung bei Anregung mit 400 nm. Eingezeichnet sind die Meßdaten (Punkte), eine Anpassung durch ein Potenzgesetz (grüne, durchgezogene Linie) und eine Anpassung gemäß Gleichung (5.11) (rote, gestrichelte Linie)

wird ein höheres vibronisches Niveau von S_1 angeregt. Der Anregungsvorgang kann daher als direkte Anregung eines Zustands $|2\rangle$ mit dem Ein-Photonen-Anregungsquerschnitt σ_1 beschrieben werden. Aus diesem Zustand relaxieren dann Elektronen entweder zurück in den Grundzustand $|0\rangle$ mit der Relaxationsrate $\frac{(1-\eta)}{\tau_2}$ oder bevölkern durch ISC mit der Rate $\frac{\eta}{\tau_2}$ den langlebigen Zustand $|1\rangle$, wobei η jetzt für die ISC-Effizienz des Übergangs $S_1 \rightarrow T_1$ steht. Da die Photonenergie zu gering für 2PPE aus $|1\rangle$ ist, kann Photoemission in diesem Fall nur aus $|2\rangle$ stattfinden. Der langlebige Zustand $|1\rangle$ ist also nur passiv am Photoemissionsprozeß beteiligt.

Für die Besetzungen von $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{n}_2(t) &= \sigma_1 \underbrace{(n_0(0) - n_1(t) - n_2(t))}_{=n_0(t)} j_{\text{ph}}(t) - \underbrace{\sigma_2 n_2(t) j_{\text{ph}}^2}_{=\dot{n}_{2\text{PPE}}} - \frac{1}{\tau_2} n_2(t) \\ \dot{n}_1(t) &= \frac{\eta}{\tau_2} n_2(t) - \frac{1}{\tau_1} n_1(t) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Mit den gleichen Argumenten wie im vorherigen Abschnitt lassen sich diese Differenti-

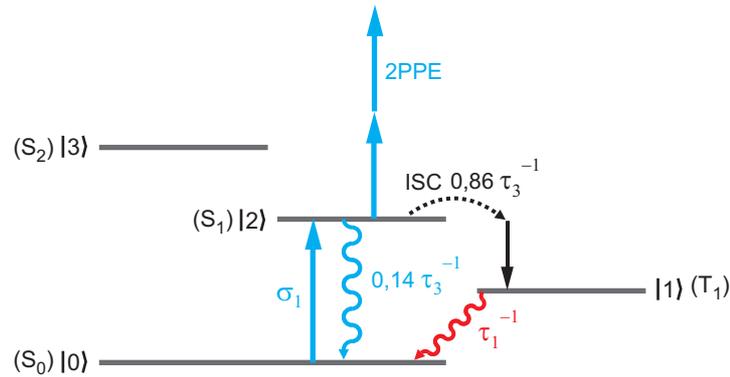


Abbildung 5.13: 3-Niveau-Modell der Photoanregung und -emission in ZnTPP bei Anregung unterhalb der Soret-Resonanz.

gleichungen für genügend großes τ_1 entkoppeln, und für die stationäre, mittlere Besetzung von $|1\rangle$ ergibt sich

$$\bar{n}_1(t \rightarrow \infty) = n_0(0) \frac{\bar{j}_{\text{ph}}}{\bar{j}_{\text{ph}} + \frac{1}{\eta \sigma_1 \tau_1}} \quad (5.16)$$

Dies ist der gleiche Ausdruck wie in (5.8) im vorherigen Abschnitt in Abwesenheit von $|1\rangle$ -Verarmung durch 2PPE. η ist hier die ISC-Effizienz des Übergangs $S_1 \rightarrow T_1$, hat also eine etwas andere Bedeutung als in (5.8). Mit $\eta = 86\%$ ist der Zahlenwert jedoch beinahe derselbe. Zu beachten ist allerdings, daß σ_1 abhängig von der Anregungswellenlänge ist und daher im allgemeinen nicht mit dem Anregungsquerschnitt bei kürzerer Wellenlänge aus dem vorherigen Abschnitt übereinstimmt.

Während der kurzen Pulsdauer τ_{Puls} ist $n_1(t) \approx \bar{n}_1(t \rightarrow \infty)$ praktisch konstant, und zu Beginn eines jeden Laserpulses ist $|2\rangle$ wegen $\tau_2 \ll \Delta_{\text{Puls}}$ unbevölkert,⁴ so daß aus der ersten Gleichung in (5.15) für die Bevölkerung von $|2\rangle$ während der Dauer eines Laserpulses ($0 \leq t \leq \tau_{\text{Puls}}$) folgt:

$$\begin{aligned}
 n_2(t) &= \frac{\sigma_1 (n_0(0) - \bar{n}_1) j_{\text{ph,max}}}{\sigma_1 j_{\text{ph,max}} + \sigma_2 j_{\text{ph,max}}^2 + \frac{1}{\tau_2}} \underbrace{\left(1 - e^{-\left(\sigma_1 j_{\text{ph,max}} + \sigma_2 j_{\text{ph,max}}^2 + \frac{1}{\tau_2} \right) t} \right)}_{\approx \left(\sigma_1 j_{\text{ph,max}} + \sigma_2 j_{\text{ph,max}}^2 + \frac{1}{\tau_2} \right) t} \\
 &= \sigma_1 n_0(0) \left(1 - \frac{\bar{j}_{\text{ph}}}{\bar{j}_{\text{ph}} + \frac{1}{\eta \sigma_1 \tau_1}} \right) j_{\text{ph,max}} t \\
 &= \frac{n_0(0)}{\eta \tau_1} \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \frac{\bar{j}_{\text{ph}}}{\bar{j}_{\text{ph}} + \frac{1}{\eta \sigma_1 \tau_1}} t
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

Die Anzahl der je Laserpuls emittierten Photoelektronen n_{pe} aus $|2\rangle$ ist dann

$$\begin{aligned}
 n_{\text{pe}} &= \int_0^{\tau_{\text{Puls}}} \sigma_2 n_2(t) j_{\text{ph,max}}^2 dt \\
 &= \frac{\sigma_2}{2 \eta \tau_1} \Delta_{\text{Puls}} \tau_{\text{Puls}} n_0(0) \frac{\bar{j}_{\text{ph}}}{\bar{j}_{\text{ph}} + \frac{1}{\eta \sigma_1 \tau_1}} j_{\text{ph,max}}^2
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

und die über viele Laserpulse gemittelte Photoelektronenstromdichte ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
 \bar{j}_{\text{pe}} &= n_{\text{pe}} \Delta_{\text{Puls}}^{-1} \\
 &= \frac{\sigma_2}{2 \eta \tau_1} \frac{\Delta_{\text{Puls}}^2}{\tau_{\text{Puls}}} n_0(0) \frac{\bar{j}_{\text{ph}}^3}{\bar{j}_{\text{ph}} + \frac{1}{\eta \sigma_1 \tau_1}}
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

bzw. mit der mittleren Anregungsleistung P

$$\bar{j}_{\text{pe}} = \frac{\sigma_2}{2 \eta \tau_1} \frac{\Delta_{\text{Puls}}^2}{\tau_{\text{Puls}}} \frac{1}{(\hbar \omega A)^2} n_0(0) \frac{P^3}{P + \frac{\hbar \omega A}{\eta \sigma_1 \tau_1}} \tag{5.20}$$

Dieser Ausdruck für die Photoemission aus dem kurzlebigeren Zustand $|2\rangle$ besitzt die gleiche Form wie (5.11) für den Fall der Photoemission aus dem langlebigen Zustand $|1\rangle$. Obwohl die Lebensdauer τ_2 kürzer ist als der zeitlich Abstand der Laserpulse, ergibt sich also die gleiche Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der anregenden Laserleistung.

⁴Die S_1 -Lebensdauer beträgt in der Porphyrinschicht wahrscheinlich einige 10 ps^[41] (siehe Kapitel 6).

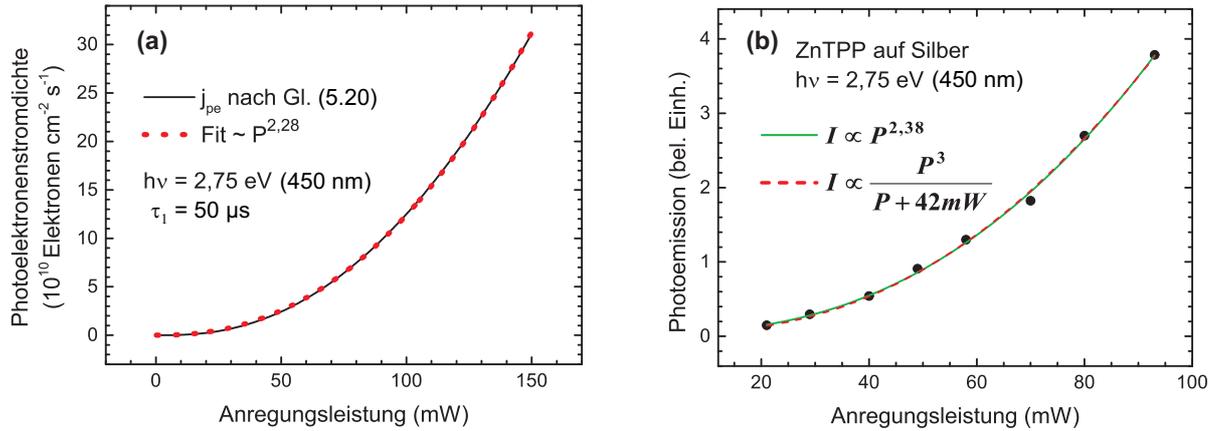


Abbildung 5.14: (a) Photoemissionsrate aus $|2\rangle$ als Funktion der mittleren Anregungsleistung im Modell (5.20) für $\tau_1 = 50 \mu\text{s}$. (b) Experimentell ermittelte Photoemissionsrate einer ZnTPP-Schicht als Funktion der mittleren Laserleistung bei Anregung mit 450 nm. Eingezeichnet sind die Meßdaten (Punkte), eine Anpassung durch ein Potenzgesetz (grüne, durchgezogene Linie) und eine Anpassung gemäß Gleichung (5.20) (rote, gestrichelte Linie)

Das liegt daran, daß auch im Falle der Emission aus $|2\rangle$ die Photoemissionsrate für steigende Anregungsleistungen durch die gleiche, immer stärker werdende Verarmung der Elektronen im Grundzustand begrenzt wird, wie bei der im vorherigen Abschnitt behandelten Emission aus dem Zustand $|1\rangle$.

Abbildung 5.14 (a) zeigt die Funktion $\bar{j}_{\text{pe}}(P)$ für Emission aus $|2\rangle$ für $\tau_1 = 50 \mu\text{s}$, wobei der gleiche Absorptionsquerschnitt $\sigma_1 = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ gewählt wurde wie für die 400 nm Anregung in Abbildung 5.11. Eine Anpassung durch ein Potenzgesetz ergibt einen Exponenten von 2,28, der etwas kleiner ist als der Wert von 2,3 im Falle der Emission aus $|1\rangle$ bei Anregung mit 400 nm. Das liegt daran, daß in die Ausdrücke (5.11) und (5.20) auch die Photonenenergie $\hbar\omega$ eingeht, welche bei Anregung mit 450 nm etwas geringer ist.

Unter der Annahme, daß der 2PPE-Wirkungsquerschnitt σ_2 sowohl für Emission aus T_1 bei Anregung mit 400 nm als auch für Emission aus S_1 bei Anregung mit 450 nm den gleichen Wert hat, folgt mit $\tau_1 = 50 \mu\text{s}$ aus Gleichungen (5.11) und (5.20), daß die Photoemissionsrate bei Anregung mit 450 nm um einen Faktor 1000 kleiner sein sollte als bei Anregung mit 400 nm bei gleicher mittlerer Laserleistung. Dieser Trend wird tatsächlich experimentell bestätigt: Die gemessene Photoemission ist bei 450 nm

Anregung um einen Faktor 10 bis 100 geringer als bei 400 nm Anregung. Die Tatsache, daß der vom Modell vorhergesagte Faktor 1000 im Experiment nicht erreicht wird, ist der groben Näherung im Modell geschuldet, daß die Wirkungsquerschnitte σ_2 für Emission aus unterschiedlichen Zuständen und bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen den gleichen Wert haben.

Auch im Fall der Anregung mit Photonenenergien unterhalb der Soret-Resonanz ist eine Anpassung der experimentell bestimmten Leistungsabhängigkeit der Photoemission durch eine Funktion der Form $\alpha \frac{P^3}{P+\beta}$ und die Bestimmung der T_1 -Lebensdauer gemäß (5.14) möglich, da auch hier die unbekannte Größe σ_2 lediglich als konstanter Vorfaktor in das $\bar{j}_{\text{pe}}(P)$ -Gesetz (5.20) eingeht. In Abbildung 5.14 (b) ist die experimentell ermittelte Leistungsabhängigkeit der Photoemissionsrate bei 450 nm Anregungswellenlänge zusammen mit Anpassungen durch eine Potenzfunktion sowie durch eine Funktion der Form $\alpha \frac{P^3}{P+\beta}$ eingezeichnet. Mit dem Ein-Photonen-Absorptionsquerschnitt $\sigma_1 \approx 10 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und dem Fit-Parameter $\beta = 47 \text{ mW}$ ergibt sich gemäß (5.14) eine Triplettlebensdauer von $\tau_1 = 22 \mu\text{s}$, die sehr gut mit dem im vorherigen Abschnitt ermittelten Wert von $33 \mu\text{s}$ bei Anregung mit 400 nm übereinstimmt.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Überlegungen zeigen, daß mit dem in Abschnitt 5.3 vorgestellten Modell der Energieniveau-Anordnung und indirekter Mehr-Photonen-Photoemission bei aktiver und passiver Beteiligung des langlebigen Tripletzustandes T_1 sowohl die Elektronenspektren aus Abschnitt 5.2.2 als auch die laserleistungsabhängigen Messungen aus Abschnitt 5.4.1 zufriedenstellend erklärt werden können. Darüber hinaus kann mit Hilfe der hier vorgestellten Ratenmodelle aus der Leistungsabhängigkeit der Photoemission die Lebensdauer des T_1 -Zustands von ZnTPP in einer kondensierten Schicht auf einige $10 \mu\text{s}$ abgeschätzt werden.

5.5 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden Mehr-Photonen-Photoemissionsspektren von ZnTPP-Schichten unterschiedlicher Dicke auf Silberclustern für unterschiedliche Anregungswellenlängen aufgenommen sowie die Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der Anregungsleistung untersucht. Für die ZnTPP-freien Silbercluster hängt die Photoemissionsrate quadratisch von der mittleren Laserleistung ab, wie man es für einen 2PPE-Prozeß erwartet. Die gemessenen

Elektronenspektren der reinen Silbercluster lassen sich gut in einem Modell erklären, in dem die Photoemission hauptsächlich aus (111)-Facetten der polykristallinen Cluster beobachtet wird und sich aus Fermikantenemission, sp-Band-Resonanz und einem Sekundärelektronenuntergrund, der exponentiell zu kleinen Elektronenenergien ansteigt, zusammensetzt.

Weder die Elektronenenergieverteilungen noch die Anregungsleistungsabhängigkeit der Mehr-Photonen-Photoemission von ZnTPP-Schichten lassen sich im Rahmen des auf UPS-Messungen beruhenden, traditionellen Modells der Energieniveau-Anordnung an der ZnTPP/Ag-Grenzfläche zufriedenstellend erklären. Es wird ein alternatives Modell entwickelt, in welchem das HOMO von ZnTPP nicht, wie im traditionellen Modell angenommen, 2,30 eV unterhalb des Silber-Ferminiveaus liegt, sondern 3,87 eV. In diesem Modell ist die Ionisierungsenergie von ZnTPP mit ungefähr 7,5 eV deutlich größer als bisher angenommen, wodurch bei Anregungswellenlängen ≥ 350 nm ein Drei-Photonen-Prozeß zur Photoemission aus dem Molekül notwendig ist. Dies deckt sich mit der später in Kapitel 8 beschriebenen Beobachtung, daß in Anregungsspektren, in denen die Photoemissionsrate als Funktion der Anregungsenergie gemessen wird, keine Zunahme der Photoemissionsrate bei Überschreiten der kritischen Anregungsenergie von etwa 3 eV auftritt, bei welcher für die bisher angenommene Ionisierungsenergie von $\lesssim 6$ eV ein Übergang von 3PPE zum effizienteren 2PPE-Prozeß zu erwarten wäre.

Im vorgeschlagenen Modell findet bei optischer Anregung oberhalb der Soret-Resonanz eine effiziente Interkombination (ISC) statt, über welche der energetisch niedrigste Triplettzustand T_1 mit einer Lebensdauer von einigen zehn Mikrosekunden bevölkert wird. Aus diesem Zustand werden dann über einen weiteren Zwei-Photonen-Prozeß Photoelektronen erzeugt. Es wurde gezeigt, daß für die Photoemission über einen solchen langlebigen Zustand, obwohl insgesamt ein Drei-Photonen-Prozeß vorliegt, eine Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der Anregungsleistung erwartet wird, die einem Potenzgesetz mit nichtganzzahligem Exponenten ähnelt. Dies ist in Einklang mit dem experimentellen Ergebnis. Bei niederenergetischer Anregung unterhalb der Soret-Resonanz, bei der die Zwei-Photonen-Energie nicht mehr für 2PPE aus T_1 ausreicht, findet Photoemission aus dem S_1 -Zustand statt, über den auch in diesem Fall der Triplettzustand T_1 effizient bevölkert wird. Da sich ein Teil der Elektronen in den ZnTPP-Molekülen damit in einem passiven Zustand befindet, der nicht zur Photoemission beitragen kann, sagt das Modell auch für 3PPE über S_1 als Zwischenzustand eine Leistungsabhängigkeit der Photoemis-

sionsrate voraus, welche von dem üblichen kubischen Potenzgesetz abweicht. Auch dies stimmt mit dem experimentellen Ergebnis überein.

Das entwickelte alternative Modell ist sowohl mit den n PPE-Elektronenspektren aus der vorliegenden Arbeit als auch mit denjenigen von Tognolini et al.^[37] kompatibel. Darüber hinaus erklärt es die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Photoemissionsrate von der Anregungsleistung. Allerdings läßt es sich nicht in Einklang mit den Ergebnissen aus UPS-Messungen bringen, in denen eine geringere Ionisierungsenergie der ZnTPP-Moleküle gemessen wird, als vom Modell vorhergesagt. Diese Diskrepanz kann im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgelöst werden. Sicher scheint jedoch, daß die Mehr-Photonen-Photoemission von Porphyrin-Schichten nicht durch einfache, direkte Zwei- bzw. Drei-Photonen-Photoemission aus dem molekularen Grundzustand erfolgt. Weiterhin ist die Beteiligung des langlebigen Triplettzustands am Emissionsprozeß sehr wahrscheinlich, entweder aktiv als Ausgangsniveau für einen effektiven 2PPE-Prozeß oder aber als passiver Zustand, über welchen eine Erschöpfung der zur Emission zur Verfügung stehenden Elektronen im S_1 -Zustand verursacht wird.

6 Zeitaufgelöste Mehr-Photonen-Photoemission von Porphyrin-Schichten

6.1 Ein-Farben-nPPE aus einer MgTPP-Schicht

In diesem Kapitel werden zeitaufgelöste Messungen vorgestellt, die an einer MgTPP-Schicht durchgeführt wurden. MgTPP besitzt die gleiche Molekularstruktur wie ZnTPP, jedoch ist das Zink-Zentralatom in MgTPP durch ein Magnesiumatom ersetzt. Im Fall von Magnesium und Zink haben die unterschiedlichen Metallatome kaum Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der TPP-Moleküle. In Abbildung 6.1 werden die Absorptionsspektren von ZnTPP und MgTPP miteinander verglichen. Der wesentliche Unterschied der Spektren besteht in einer leichten Blauverschiebung der Q-Banden von MgTPP gegenüber denjenigen von ZnTPP. Auch die Lebensdauern der angeregten Zustände sind für MgTPP und ZnTPP in Lösung von gleicher Größenordnung (Tabelle 6.1). Es kann daher davon ausgegangen werden, daß sich die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse für die MgTPP-Schicht zumindest qualitativ auch auf ZnTPP-Schichten übertragen lassen.

	S_2 (ps) ^[137]	S_1 (ns) ^[24]	T_1 (ms) ^[21]
MgTPP	3,28	8,11	115
ZnTPP	2,35	2,07	30

Tabelle 6.1: Lebensdauern der angeregten Zustände in MgTPP und ZnTPP. S_2 - und S_1 -Messungen in Ethanol, T_1 -Messung in Toluol bei 77 K.

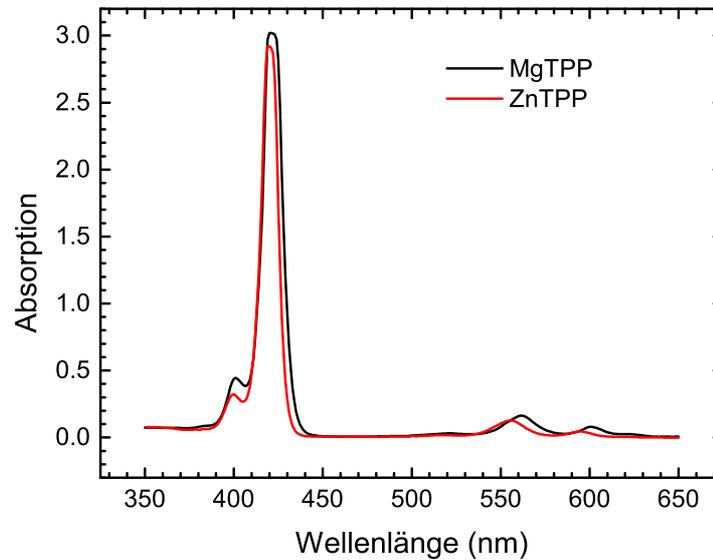


Abbildung 6.1: Vergleich der Absorptionsspektren von MgTPP und ZnTPP in Methanol.

6.1.1 Präparation und Charakterisierung einer MgTPP-Schicht auf Molybdän

Um die Photoemissionseigenschaften einer kondensierten MgTPP-Schicht ohne feldverstärkende Effekte durch plasmonische oder andere feldverstärkende Partikel zu untersuchen, wurde MgTPP auf eine polykristalline Molybdänprobe aufgebracht. Diese wurde aus einem Molybdänblech geschnitten, in Aceton gereinigt und anschließend in der PEEM-Kammer für einige Stunden orange glühend geheizt. Abbildung 6.2 zeigt PEEM-Aufnahmen der Probe vor der Deposition von MgTPP. In Abbildung 6.2 (a) erkennt man deutlich die Kornstruktur der Molybdänprobe im PEEM-Bild, das unter UV-Beleuchtung mit der Quecksilberdampfampe ($h\nu \leq 5,1$ eV) entstanden ist. Es fällt auf, daß scheinbar zwei Arten von Körnern existieren: Die eine Art besitzt eine rauhe Oberflächenstruktur und zeigt eine verhältnismäßig starke Photoemission. Die andere Art erscheint deutlich flacher und zeigt nur wenig Photoemission. Für die (110)-Oberfläche von Molybdän beträgt die Austrittsarbeit 4,95 eV, während sie für andere Oberflächenorientierungen $\leq 4,55$ eV ist.^[89] Es liegt daher nahe, die im PEEM-Bild dunkel erscheinenden Körner einer (110)-Orientierung zuzuordnen. Da die später aufgebraute MgTPP-Schicht ohne den Einfluß von feldverstärkenden Strukturen untersucht werden sollte, wurde für die weiteren Messungen ein großes Korn mit „glatter“ (110)-

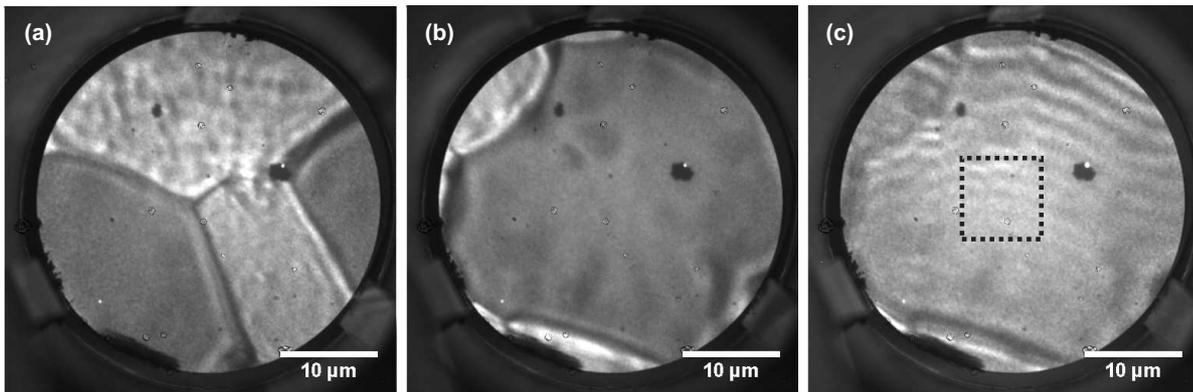


Abbildung 6.2: PEEM-Aufnahmen der polykristallinen Molybdänprobe vor der Deposition von MgTPP. (a) und (b) unterschiedliche Stellen auf der Probe bei Beleuchtung mit der Quecksilberdampfampe. (c) Dieselbe Stelle wie in (b) bei Beleuchtung mit 400 nm Laserpulsen. Das gepunktete Rechteck markiert die Stelle, an der die Messungen in Abbildung 6.3 durchgeführt wurden.

Orientierung gewählt (siehe Abbildung 6.2 (b)). Tatsächlich zeigt das 2P-PEEM-Bild in Abbildung 6.2 (c) bei Anregung mit 400 nm Laserpulsen keine Orte übermäßig starker Mehr-Photonen-Photoemission. Der helle Punkt am oberen Rand eines größeren, dunklen Flecks, der in allen drei PEEM-Aufnahmen zu erkennen ist, stammt von einem Defekt auf den Mikrokanalplatten im Bildwandler des PEEM für den energieintegrierenden PEEM-Modus.¹ Das wellenartige Muster im 2P-PEEM-Bild stammt von der Anregung propagierender Oberflächenplasmonen an der oberen Korngrenze, was noch detailliert bei der Beschreibung der Experimente an Silberinseln in Kapitel 9 diskutiert wird.

An der in Abbildung 6.2 (c) markierten Stelle wurde eine „pump-probe“-Messung durchgeführt (Abbildung 6.3), um sicherzustellen, daß auf der untersuchten Probe keine langlebigen angeregten Zustände existieren. Zum Zeitpunkt dieses Experiments existierte der Prismenkompressor im Lasersystem noch nicht. Die gemessene Halbwertsbreite von 139 fs der Photoemissions-Kreuzkorrelationsmessung in Abbildung 6.3 (a) entspricht daher der Breite einer reinen Autokorrelation zweiter Ordnung der unkompenzierten Laserpulse mit einer Pulsdauer von etwa 100 fs. Abbildung 6.3 (b) zeigt, daß auch auf einer Pikosekunderskala keine langlebigen Zustände existieren, welche die Kreuzkorre-

¹Im Laufe der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde das Mikrokanalplatten-Paar ausgetauscht, so daß dieser Defekt in später entstandenen PEEM-Bilder nicht mehr auftritt.

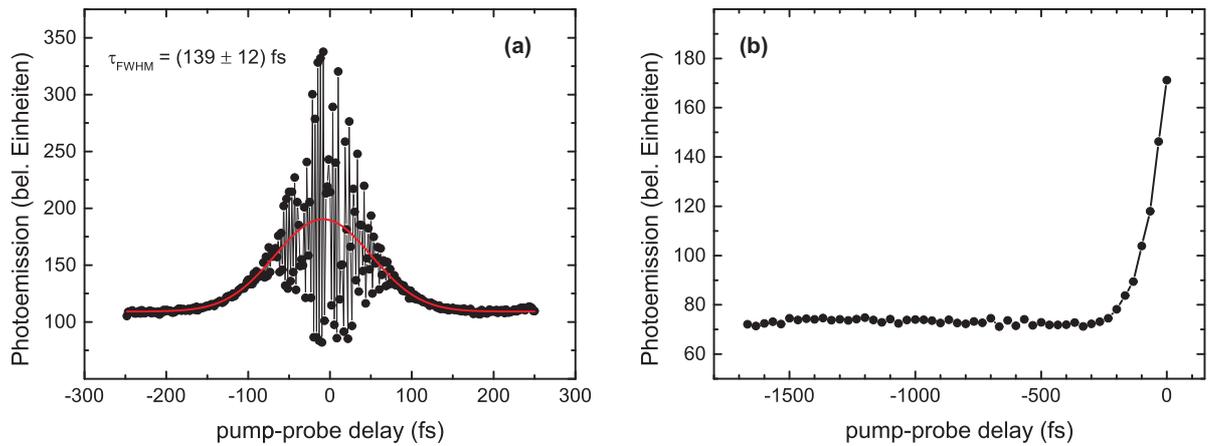


Abbildung 6.3: „pump-probe“-Kreuzkorrelationen der 400 nm Laserpulse, gemessen an der in Abbildung 6.2 (c) markierten Stelle. Die rote Kurve in (a) ist ein Gauß-Fit an die Meßwerte mit einer Halbwertsbreite von 139 fs.

lationskurven verbreitern würden.

Eine Schicht aus MgTPP-Molekülen wurde in der PEEM-Kammer hergestellt, indem MgTPP-Moleküle aus einem Quarztiegel (siehe Kapitel 4) bei etwa 320°C für ca. 15 min unter flachem Winkel auf die Probe aufgebracht wurden. Die Probe befand sich dabei in Meßposition direkt vor der Objektivlinse des PEEM. Die Verdampfer-temperatur war im Vergleich zu späteren Experimenten sehr hoch gewählt, um eine hohe Aufdampf- rate zu erhalten und somit in kurzer Zeit eine dicke MgTPP-Schicht zu erzeugen. Eine genaue Bestimmung der Schichtdicke mittels AFM war auf dieser Probe allerdings nicht möglich, weil Molybdän als Substrat zu weich ist, um einen Teil der MgTPP-Schicht durch Kratzen entfernen zu können, ohne dabei das Substrat zu beschädigen (vgl. Kapitel 4). Daher wurde die Probe nach Abschluß der PEEM-Experimente mit einem NanoSAM-Augerelektronenmikroskop der Firma Omicron untersucht. Dabei handelt es sich um ein Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einem Elektronen-Energieanalysator, mit dem ortsauflösende Messungen von Augerelektronenspektren möglich sind. In der REM-Aufnahme in Abbildung 6.4 läßt sich die schon in den PEEM-Bildern (Abbildung 6.2) beobachtete Kornstruktur erkennen. Der Bildausschnitt zeigt eine Stelle auf der Probe, an der diese zum Teil vom Molybdän-Hütchen der PEEM-Kartusche abgedeckt war und nicht mit MgTPP beschichtet worden ist. Der unbeschichtete Teil erscheint im REM-Bild deutlich heller. In Abbildung 6.5 sind die Augerelektronenspektren abgebildet, die an einem unbeschichteten ((a) - (b)) und einem mit MgTPP beschichteten Ort der Probe

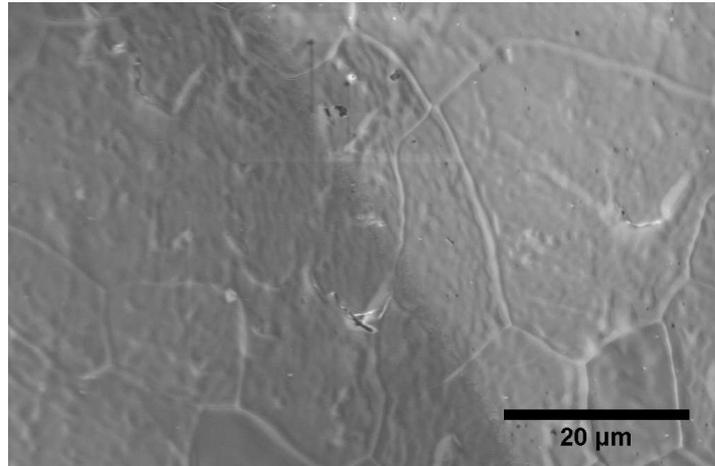


Abbildung 6.4: REM-Bild der mit MgTPP beschichteten Molybdänprobe. Der rechte, helle Bereich war während der Beschichtung vom Hütchen der PEEM-Kartusche verdeckt.

((c) - (d)) gemessen wurden. Die im unbeschichteten Bereich aufgenommenen Spektren zeigen die Augerübergänge von Molybdän im niederenergetischen Bereich zwischen 100 eV und 230 eV und im hochenergetischen Bereich zwischen 1600 eV und 2200 eV. Da die Molybdän-Oberfläche während des Transfers zwischen PEEM und NanoSAM an der Atmosphäre oxidiert ist, ist auch ein starkes Sauerstoffsignal vorhanden. Außerdem befindet sich viel Kohlenstoff und etwas Stickstoff auf der Probe, was darauf hindeutet, daß MgTPP-Moleküle auch in den von der PEEM-Kartusche abgedeckten Bereich diffundiert sind. In den Augerelektronenspektren des beschichteten Bereichs der Probe ist neben dem dominanten Kohlenstoffsignal auch schwach der Augerübergang von Stickstoff zu erkennen, während die Augerübergänge von Molybdän fehlen. Die MgTPP-Schicht ist also offensichtlich so dick, daß keine Augerelektronen vom darunter liegenden Molybdänsubstrat mehr detektiert werden können. Aufgrund der mittleren freien Weglänge von einigen Nanometern für Elektronen mit einer Energie von 2000 eV kann daher abgeschätzt werden, daß die Dicke der MgTPP-Schicht mindestens von dieser Größenordnung ist. Es ist daher davon auszugehen, daß die im PEEM detektierten Photoelektronen der MgTPP-bedeckten Probe ebenfalls nur aus den MgTPP-Molekülen und nicht aus dem darunter liegenden Molybdänsubstrat stammen.

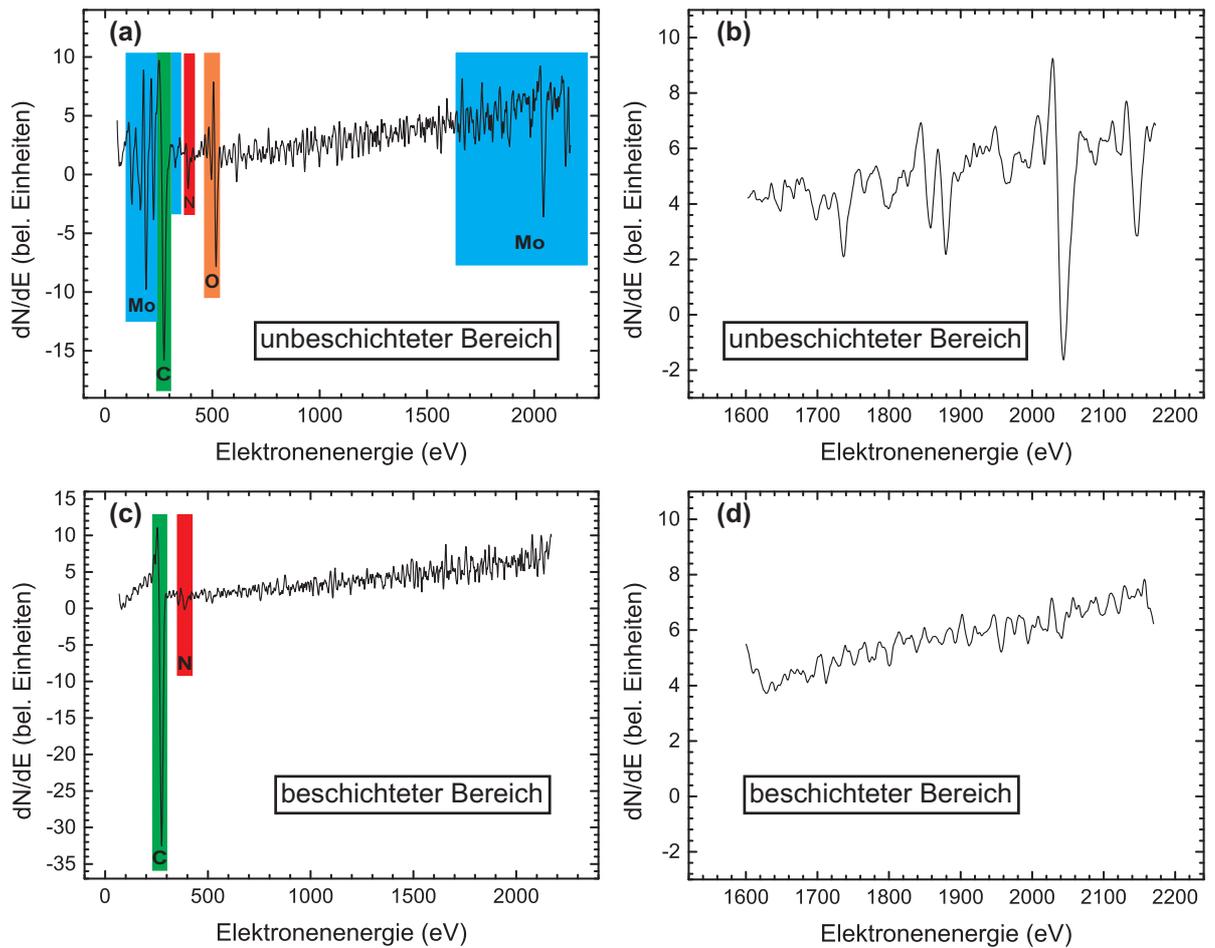


Abbildung 6.5: Augerelektronenspektren des nicht mit MgTPP beschichteten ((a) - (b)) und des beschichteten Bereichs ((c) - (d)) aus Abbildung 6.4. Es sind jeweils ein Übersichtsspektrum (links) und ein Spektrum im höherenergetischen Bereich mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis (rechts) abgebildet.

6.1.2 Energie- und zeitaufgelöste nPPE-Messungen

Zur Bestimmung der Lebensdauer eines bestimmten angeregten Zustands in der MgTPP-Schicht in einem Photoemissionsexperiment muß der Beitrag des dazugehörigen Emissionsprozesses zum Photoemissionssignal vom Beitrag der anderen Prozesse getrennt werden. Da die Emission aus unterschiedlichen Zwischenniveaus zu unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen führt, bietet sich eine Trennung der unterschiedlichen Photoemissionsprozesse voneinander durch Filterung der Elektronenenergien an. Abbildung 6.6 (a) zeigt ein Elektronenspektrum der MgTPP-Schicht bei Anregung durch Laserpulse mit 420 nm Wellenlänge, das im energiefilternden Modus des PEEM erstellt wurde. Als Energienullpunkt wurde dabei willkürlich die Energie gewählt, für welche die Intensität der Photoemission an der niederenergetischen Flanke des Spektrums auf die Hälfte der maximalen Intensität abgesunken ist. Nach den Überlegungen aus Kapitel 5 stammen die dazugehörigen niederenergetischen Elektronen vermutlich aus dem langlebigen Triplettzustand T_1 der MgTPP-Moleküle. Die für eine genügend dicke MgTPP-Schicht möglichen Emissionsprozesse (1) bis (3) – das Substrat trägt nicht zur Photoemission bei – sind in Abbildung 6.6 (d) skizziert. In Prozeß (1) wird durch die resonante Absorption eines Photons der vibronische S_2 -Grundzustand als Zwischen-niveau bevölkert und dann durch weitere Zwei-Photonen-Anregung ein Photoelektron erzeugt. In Prozeß (2) findet nach S_2 -Anregung eines Elektrons strahlungslose, innere Umwandlung in das Kontinuum vibronischer Zustände von S_1 statt mit anschließender Relaxation in den S_1 -Grundzustand unter Abgabe eines oder mehrerer Schwingungsquanten an die Umgebung des Moleküls.^[22] Aus diesem wird dann nach Absorption zweier weiterer Photonen ein Photoelektron emittiert. Prozeß (3) beinhaltet die Konversion eines Elektrons aus dem angeregten S_2 -Zustand in einen energetisch passenden Zustand T_n des Triplettsystems. Von dort aus findet eine rasche Relaxation in den langlebigen, niederenergetischsten Triplettzustand T_1 statt, aus welchem dann durch Zwei-Photonen-Anregung ein Photoelektron erzeugt wird. Zusätzlich zu den nichtstrahlenden Relaxationspfaden (gepunktete Pfeile in Abbildung 6.6 (d)) findet eine Depopulation der Zwischenzustände durch Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz in den Grundzustand S_0 statt (geschlängelte Pfeile). Gemäß Abbildung 6.6 (d) besteht der hochenergetische Teil des Elektronenspektrums in (a) also aus den in Prozeß (1) durch resonante 3PPE über S_2 erzeugten Photoelektronen.

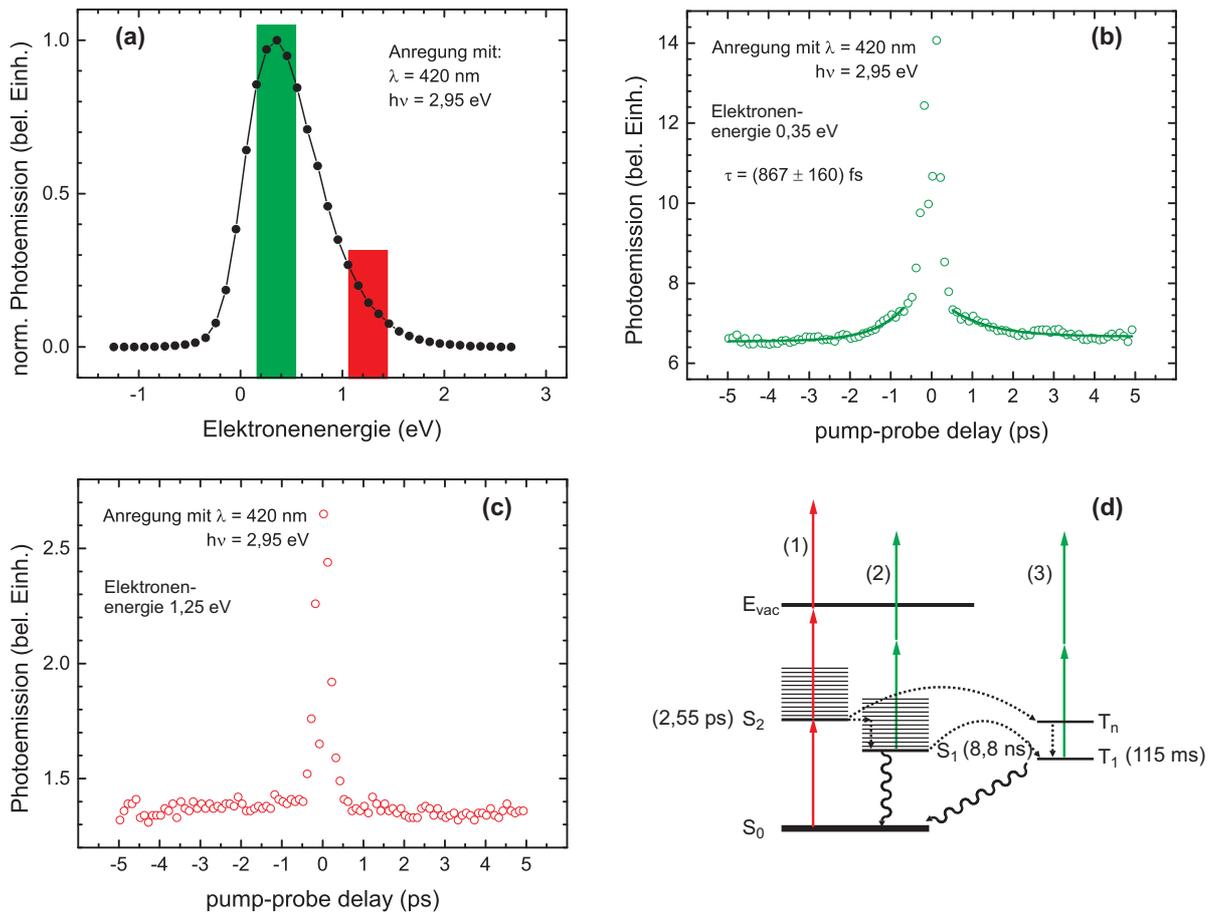


Abbildung 6.6: (a) Photoelektronenspektrum von MgTPP bei 420 nm Anregung. Zeitaufgelöste Messungen der niederenergetischen (b) und der hochenergetischen (c) Photoemission. (d) Schema der relevanten Photoemissionsprozesse. Die Werte in Klammern geben die Lebensdauer der angeregten Zustände von MgTPP in Lösung an.

Die Lebensdauern der angeregten molekularen Zustände von Porphyrinen wurden bisher fast ausschließlich für Porphyrinmoleküle in Lösung bestimmt.² Sie sollen an dieser Stelle kurz zusammengefaßt und diskutiert werden, um sie dann mit den Ergebnissen für die MgTPP-Schicht vergleichen zu können. Die Lebensdauer des S_2 -Zustandes von in Ethanol gelöstem MgTPP beträgt 3,28 ps,^[137] die Lebensdauer des S_1 -Zustandes 8,11 ns^[24] und die des T_1 -Zustandes 115 ms^[21] (siehe Tabelle 6.1). Für das dem MgTPP sehr ähnlichen ZnTPP geschieht die Relaxation innerhalb der vibronischen S_1 -Zustände auf einer Zeitskala von 5 ps bis 40 ps und hängt stark davon ab, ob ein guter energetischer Überlapp mit den Schwingungsbanden des verwendeten Lösungsmittel besteht.^[22] Wegen der ähnlichen Molekularstruktur sollte die Größenordnung dieser Relaxationszeiten auch für MgTPP gelten. Da vom Lösungsmittel auch der energetische Abstand $\Delta E(S_2 \rightarrow S_1)$ zwischen S_2 und S_1 abhängt, welcher wiederum die Übergangsrate für innere Umwandlung zwischen diesen Zuständen bestimmt,^[137] hängt auch die S_2 -Lebensdauer vom verwendeten Lösungsmittel ab. Zwar findet eine Depopulation des S_2 -Zustands auch durch den fluoreszierenden $S_2 \rightarrow S_0$ -Übergang statt sowie durch Konversion in das Triplettssystem, allerdings auf einer deutlich längeren Zeitskala als die innere $S_2 \rightarrow S_1$ -Umwandlung. Anders verhält sich die Depopulation des S_1 -Zustands: Mit einer Übergangsrate von $k_{isc}(S_1 \rightarrow T_1) = 6,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ^[21] läßt sich die Lebensdauer von 8,8 ns nicht allein durch den strahlungslosen $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang erklären, sondern muß zu einem etwa gleich großen Anteil von der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz verursacht werden.

Analoge Überlegungen sollten auch für die angeregten Zustände der MgTPP-Moleküle in einer kondensierten Schicht gelten. Da die Schwingungsanregungen benachbarter Moleküle energetisch perfekt koppeln können, stellt dieser intermolekulare Energietransfer einen effizienten Relaxationsmechanismus für die angeregten S_1 -Schwingungsniveaus dar. Es ist also mit einer deutlichen Verringerung der Relaxationszeit der vibronischen Anregungen von S_1 zu rechnen. Weiter sollte durch die Rotverschiebung der Soret-Bande (siehe Abschnitt 2.5) und die damit verbundene Verringerung von $\Delta E(S_2 \rightarrow S_1)$ auch die $S_2 \rightarrow S_1$ -Konversion deutlich schneller erfolgen bzw. sich die Lebensdauer von S_2 im Vergleich zu MgTPP in Lösung verringern.

Für die Messung der Kreuzkorrelationskurven in Abbildung 6.6 wurden im energiefiltern-

²In einer PEEM-Arbeit von Hartmann et al. wurden Lebensdauern angeregter Zustände in agglomerierten CuTUP-Molekülen untersucht.^[140] Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen an ZnCAPEBPP-Schichten wurden von Luo et al. veröffentlicht.^[41] Diese werden am Ende dieses Kapitels mit den hier vorgestellten PEEM-Ergebnissen verglichen.

den Modus des PEEM Elektronenenergien von 0,35 eV (b) bzw. von 1,25 eV (c) gewählt. Zum Photoemissionssignal in (b) und (c) tragen somit die in (a) farblich hinterlegten Bereiche des Elektronenspektrums bei. Das bedeutet, daß zur Kreuzkorrelationskurve für die hochenergetischen Elektronen (c) nur der Anregungsprozeß (1) beiträgt (rote Pfeile in Abbildung 6.6 (d)), während zur Kreuzkorrelation für die niederenergetischen Elektronen (b) sowohl Prozeß (2) als auch Prozeß (3) beitragen. Im Vergleich mit der Kreuzkorrelationskurve in Abbildung 6.3 (a) ist in Abbildung 6.6 (b) und (c) der Bereich um 0 ps, in welchem die „pump“- und „probe“-Laserpulse interferieren, auf etwa 250 fs verbreitert. Diese Verbreiterung kommt dadurch zustande, daß sich bei der Messung die optischen Komponenten des THG-Konverters im Laserstrahlengang befanden, welche, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, eine starke Pulsverlängerung verursachen.³ Abgesehen von diesem Bereich, in dem die Laserpulse zeitlich überlappen, verläuft die Kreuzkorrelationskurve der hochenergetischen Elektronen in Abbildung 6.6 (c) vollkommen flach, was bedeutet, daß die S_2 -Lebensdauer kleiner sein muß als die Dauer der 200 fs Laserpulse. Insbesondere läßt sich keine Lebensdauer auf einer Zeitskala von Pikosekunden feststellen, wie sie für den S_2 -Zustand von MgTPP in Lösung berichtet wird. Das bedeutet, daß für die kondensierte MgTPP-Schicht offenbar eine effiziente Konversion in die schwingungsangeregten S_1 - und Triplettzustände auf einer Zeitskala erfolgt, deren obere Grenze durch die 200 fs Dauer der Laserpulse gegeben ist. Für die niederenergetischen Elektronen ist in Abbildung 6.6 (b) an beiden Seiten des Interferenzbereichs deutlich eine exponentiell ansteigende bzw. abfallende Flanke zu erkennen. Die durch Mittelung über beide Flanken bestimmte Zeitkonstante von 1,45 ps ist aufgrund von Intensitätsschwankungen des Lasers während der Aufzeichnung mit einem relativ großen Fehler von 266 fs behaftet. Wie für den S_2 -Zustand sind auch für die S_1 - und T_1 -Zustände im Vergleich zum freien Molekül deutlich höhere Relaxationsraten zu erwarten. Daß sich die T_1 -Lebensdauer durch intermolekulare Wechselwirkung in der MgTPP-Schicht von Millisekunden auf Pikosekunden verringert, erscheint aber eher unwahrscheinlich, weshalb die in Abbildung 6.6 (b) gemessene Lebensdauer von ungefähr einer Pikosekunde dem S_1 -Zustand zugeordnet wird.

³Der Einfluß dieser optischen Komponenten auf die Laserpulsdauer war zum Zeitpunkt der hier vorgestellten Experimente noch nicht bekannt.

6.2 Zwei-Farben-nPPE aus einer MgTPP-Schicht

Um weitere Informationen über die Lebensdauern angeregter Zustände in der MgTPP-Schicht zu erhalten, wurde die Mehr-Photonen-Photoemission aus dieser Schicht in einem Zwei-Farben-Experiment untersucht. Dazu wurde der in Abschnitt 3.2 beschriebene „pump-probe“-Aufbau des Lasersystems verwendet, in dem neben der zweiten Harmonischen des Ti:Saphir-Lasers auch die dritte Harmonische erzeugt wird. Für zwei Laserpulse mit Photonenenergien von 2,95 eV (420 nm) und 4,42 eV (280 nm) wurde im energiefilternden Modus des PEEM für neun verschiedene kinetische Elektronenenergien zwischen 1,2 eV und 2,8 eV die Photoemissionsrate als Funktion des zeitlichen Pulsabstandes (pump-probe-delay) aufgezeichnet. Bei diesen hohen Elektronenenergien tragen Elektronen, welche durch die im vorigen Abschnitt betrachteten Drei-Photonen-Prozesse durch den blauen Puls alleine emittiert werden, nur wenig zum gemessenen Photoemissionssignal bei. Lediglich die durch kohärente 3PPE aus dem S_0 -Grundzustand emittierten Elektronen (Prozeß (1) in Abbildung 6.6 (d)) machen an der unteren Grenze des gewählten Analysator-Durchstimmbereiches bei 1,2 eV einen Teil der detektierten Photoelektronen aus (vgl. Abbildung 6.8). Abbildung 6.7 (a) zeigt exemplarisch die Kreuzkorrelationskurve für eine Elektronenenergie von 2,6 eV. Negative Zeiten bedeuten, daß zuerst der blaue 2,95 eV Laserpuls resonant über den $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang angeregte Molekülniveaus bevölkert, aus welchen dann vom später eintreffenden ultravioletten 4,42 eV Laserpuls Photoelektronen emittiert werden. Bei positiven Zeitabständen ist die Rolle der beiden „pump-probe“-Pulse entsprechend vertauscht. Die Kreuzkorrelationskurve zeigt eine starke Asymmetrie: Wird zuerst mit dem blauen Puls angeregt (negative Pulsabstände), ergibt sich eine stärkere Photoemission als bei Pumpen mit dem UV-Puls (positive Abstände), eine Beobachtung, die für alle neun gewählten Elektronenenergien gemacht wurde. Außerdem fällt die Photoemission vom mittleren Bereich der Kurve, in dem die beiden Laserpulse zeitlich überlappen, in beide Richtungen unterschiedlich steil ab. Anpassungen von Exponentialfunktionen an die jeweiligen Flanken ergeben für alle Elektronenenergien eine Zeitkonstante von ungefähr 200 fs für den Abfall in Richtung positiver Pulsverzögerungen. In Richtung negativer Verzögerungen findet ein biexponentieller Abfall statt mit einer Zeitkonstanten von ebenfalls 200 fs und einer weiteren, größeren Zeitkonstanten, die wegen Instabilitäten des Lasersystems während der Messungen nur ungenau zu bestimmen war und zwischen 270 fs und 1,3 ps liegt.

Die genaue Dauer der blauen und der ultravioletten Laserpulse ist im Zwei-Farben-Experiment unbekannt, da mit dem „pump-probe“-Aufbau des Lasersystems für Zwei-Farben-Anregung keine Photoemissions-Autokorrelation der Laserpulse einer einzigen Farbe mit dem PEEM durchgeführt werden kann. Die im Zwei-Farben-Experiment ermittelte kleinere Zeitkonstante von 200 fs hat aber die gleiche Größenordnung wie die Pulsdauer im Falle des im vorigen Abschnitt vorgestellten Ein-Farben-Experiments und stellt daher wahrscheinlich die Dauer des längeren der beiden „pump-probe“-Pulse bei der Zwei-Farben-Anregung dar. Beim Pumpen mit dem UV-Puls und Photoemission durch den blauen Puls (positive Verzögerungen) zeigt sich also keine Beteiligung eines langlebigen Zwischenzustands bei der Emission der hochenergetischen Photoelektronen. Werden hingegen nach resonanter Soret-Anregung mit dem blauen Puls die Photoelektronen durch den UV-Puls emittiert (negative Verzögerungen), so lassen sich zwei unterschiedliche Lebensdauern beobachten: Zum einen eine Lebensdauer, die der bereits erwähnten Zeitkonstanten in einem Bereich zwischen 270 fs bis 1,3 ps entspricht. Zum anderen muß für die unterschiedlich hohen Photoemissionsraten links und rechts des Überlappbereichs in der Kreuzkorrelationskurve ein Zustand mit einer Lebensdauer verantwortlich sein, die deutlich größer ist als die maximale realisierte Verzögerung von 5 ps, aber kleiner als der durch die Wiederholrate des Lasersystems gegebene Pulsabstand von 12,5 ns.

Eine genaue Analyse der Photoemissionsrate im Maximum der Kreuzkorrelationskurven, d.h. bei Koinzidenz der beiden Laserpulse, zeigt außerdem, daß diese Rate abhängig von der detektierten Elektronenenergie ist. In Abbildung 6.7 (b) ist das Verhältnis der maximalen Photoemission (mittlerer Bereich der Kreuzkorrelationskurven) zur minimalen Emission (rechter Bereich) als Funktion der Elektronenenergie aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Photoemissionsrate etwa in der Mitte des Durchstimmbereichs der Elektronenenergien ein Maximum aufweist.

Die Beobachtungen aus dem Zwei-Farben-Experiment lassen sich anhand des Schemas der Emissionsmechanismen in Abbildung 6.8 erklären. Bei positiver Verzögerung der beiden Laserpulse zueinander werden nur solche Elektronen vom Energieanalysator transmittiert, die durch kohärente 2PPE vom UV-Puls, kohärente 3PPE vom blauen Puls oder 2PPE vom blauen Puls aus dem zuvor vom UV-Puls bevölkerten S_2 -Zustand emittiert werden. Der letztgenannte Prozeß findet wegen der kurzen S_2 -Lebensdauer auf einer Zeitskala statt, die der Dauer der Laserpulse entspricht, und verursacht daher keine meß-

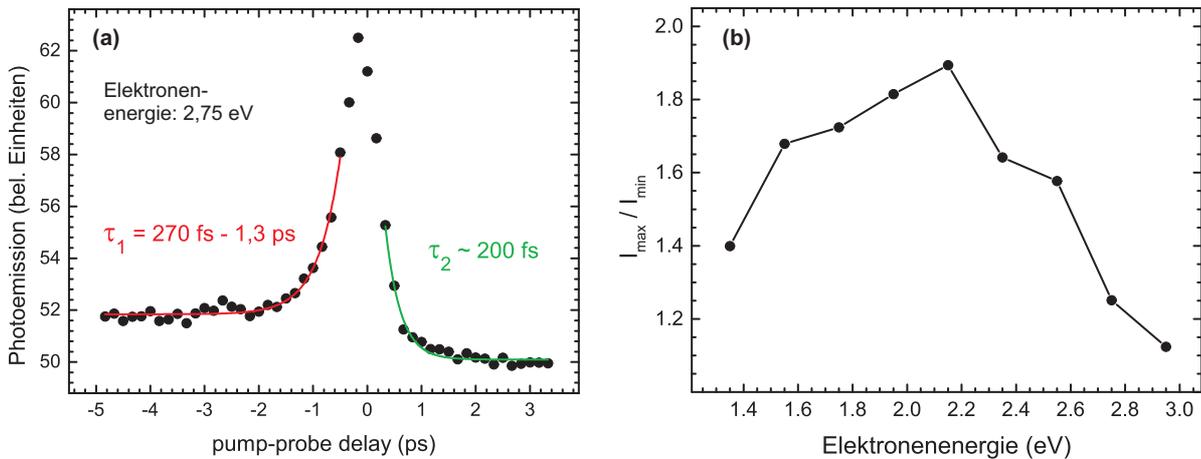


Abbildung 6.7: (a) Zeitaufgelöste Messungen der hochenergetischen Photoemission bei Zwei-Farben-Anregung mit Photonenenergien von 2,95 eV und 4,42 eV. (b) Verhältnis von maximaler zu minimaler Photoemissionsintensität als Funktion der Elektronenenergie.

bare Lebensdauer in der Kreuzkorrelation. Da an den beiden ersten Mechanismen nur jeweils einer der beiden Pulse beteiligt ist, ergibt sich auch hier keine Abhängigkeit der Photoemission von der Verzögerung der Pulse zueinander. Beim simultanen Eintreffen beider Pulse auf der Probe ist die kohärente Absorption eines UV-Photons und zweier blauer Photonen möglich, was für das in Abbildung 6.7 (b) beobachtete Maximum in der Energieabhängigkeit der Photoemissionsrate bei der Koinzidenz beider Pulse verantwortlich ist. Umgekehrt ist auch die Absorption eines blauen Photons und zweier UV-Photonen möglich, die dazugehörige Energie des emittierten Elektrons liegt aber außerhalb des im Experiment gewählten Energiefensters. Bei negativen Verzögerungen werden durch die resonante S_2 -Anregung durch den blauen Laserpuls sowohl der S_1 - als auch der T_1 -Zustand effizient bevölkert. Wie im Fall der Ein-Farben-Anregung ist der langlebige Triplettzustand wegen der hohen Wiederholrate des Lasersystems praktisch durchgehend bevölkert, so daß die Photoemission aus diesem Zustand keine Abhängigkeit von der „pump-probe“-Verzögerung aufweisen sollte. Darüber hinaus liegt außer den auch hier möglichen kohärenten 2PPE- und 3PPE-Prozessen, welche nur von jeweils einem der beiden Pulse verursacht werden, nur der 2PPE-Prozeß aus dem S_1 -Zustand im Energiefenster der detektierten Elektronen. Die beiden in Abbildung 6.7 (a) beobachteten Lebensdauern, von denen eine im Bereich zwischen 270 fs und 1,3 ps liegt und die andere zwischen ca. 10 ps und 5 ns liegen muß, sind daher beide dem S_1 -Zustand

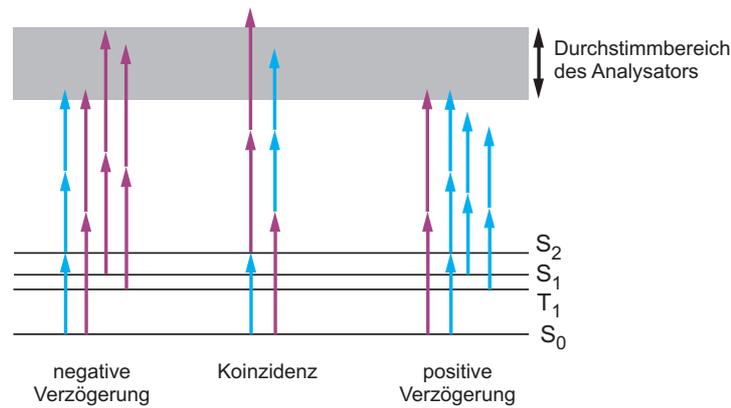


Abbildung 6.8: Schema der Emissionsmechanismen im Zwei-Farben-Experiment aus Abbildung 6.7.

zuzuordnen. Eine genaue Bestimmung der längeren dieser Lebensdauern ist wegen des beschränkten Verschiebeweges der Verzögerungsstrecke im „pump-probe“-Aufbau des Lasersystems nicht möglich. Über die kürzere Lebensdauer kann wegen der Intensitätsschwankungen des Lasers in den Experimenten keine genaue Aussage getroffen werden, es ist aber wahrscheinlich, daß es sich bei ihr um dieselbe Lebensdauer handelt wie im Fall der Ein-Farben-Anregung in Abbildung 6.6.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Mehr-Photonen-Photoemission einer MgTPP-Schicht wurde in zeit- und energieaufgelösten Experimenten mit Ein- und Zwei-Farben-Anregung untersucht. Dabei wurde in beiden Fällen für die Lebensdauer des S_1 -Zustandes eine Zeitkonstante von unter 1,5 ps beobachtet. Aus dem Zwei-Farben-Experiment ergab sich, daß für die S_1 -Relaxation zusätzlich eine weitere, größere Zeitkonstante im Piko- bis Nanosekundenbereich existiert. Die Relaxation des S_2 -Zustands findet hingegen in einem Zeitraum unterhalb der Laserpulsdauer von 200 fs statt. Beide Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen aus zeitaufgelösten Fluoreszenz-Messungen von Luo et al.,^[41] die für die Lebensdauer des S_1 -Zustands in einer Porphyrinschicht ebenfalls zwei Zeitkonstanten von ungefähr 2 ps und 23 ps beobachten,¹ sowie eine S_2 -Lebensdauer von unter 100 fs. In der zitier-

¹Die Zahlenwerte sind die Mittelwerte der von Luo et al. für verschiedenen Fluoreszenzwellenlängen angegebenen Lebensdauern.^[41]

ten Arbeit wurde allerdings ein etwas anderes meso-substituiertes Porphyrin mit einem Zink-Zentralatom (ZnCAPEBPP) verwendet (vgl. Abschnitt 2.5.2), weshalb die genauen Werte der Lebensdauern wahrscheinlich nicht mit denen von MgTPP übereinstimmen werden. Die qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse aus der Mehr-Photonen-Photoemission von MgTPP mit denen von Luo et al. läßt aber darauf schließen, daß die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse auch für das in den übrigen Teilen dieser Arbeit verwendete ZnTPP übertragbar sind.

Die Existenz zweier Zeitkonstanten für die S_1 -Relaxation wird von Luo et al. wie folgt interpretiert: Nach Soret-Anregung findet die Population schwingungsangeregter S_1 -Zustände durch innere Umwandlung aus dem S_2 -Zustand in maximal 100 fs statt. Innerhalb weniger Pikosekunden relaxieren diese „heißen“ S_1 -Anregungen in den vibronischen S_1 -Grundzustand. Diese Schwingungsrelaxation verursacht nach Luo et al. den kurzen Anteil der gesamten fluoreszenten S_1 -Lebensdauer. Der längere Anteil ist laut Luo et al. auf nichtstrahlende intermolekulare Relaxationsprozesse aus dem S_1 -Schwingungsgrundzustand zurückzuführen.

Da mit Fluoreszenz und mit Mehr-Photonen-Photoemission dieselben angeregten molekularen Zustände untersucht werden, kann die Argumentation von Luo et al. auch auf die in diesem Kapitel vorgestellten zeitaufgelösten Experimente mit Mehr-Photonen-Photoemission übertragen werden. Die kurze Relaxationszeit zwischen 270 fs und 1,3 ps ist somit auf eine vibronische Relaxation innerhalb der S_1 -Zustände zurückzuführen, und die längere Relaxationszeit zwischen ca. 10 ps und 5 ns entspricht der Lebensdauer des vibronischen S_1 -Grundzustands.

7 Ortsaufgelöste Laseranregungsspektroskopie mit PEEM

7.1 Quantitative nPPE-Anregungsspektroskopie

Prinzipiell ist es mit Hilfe des in dieser Arbeit verwendeten durchstimmbaren Lasersystems möglich, die Mehr-Photonen-Photoemissionsrate von einer zu untersuchenden Probe in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zu messen, um so den Einfluß einer optischen Resonanz auf das Emissionsverhalten zu untersuchen. Allerdings ändern sich mit der Wellenlänge der vom Lasersystem erzeugten Laserpulse auch weitere Pulseigenschaften wie Leistung, Pulsdauer und Bandbreite sowie eventuell auch Durchmesser und Divergenz des Laserstrahls. Diese Eigenschaften haben aber einen starken Einfluß auf die vom Laserpuls erzeugte elektrische Feldstärke an der Probenoberfläche, von welcher wiederum die Stärke nichtlinear-optischer Prozesse, insbesondere die Stärke der Mehr-Photonen-Photoemission abhängt. Möchte man in einem nichtlinear-optischen Experiment ein Anregungsspektrum erzeugen, ist es daher notwendig, das gemessene Signal hinsichtlich des Einflusses der Laserpulseigenschaften zu korrigieren. Wären alle Laserpulseigenschaften an der Probenoberfläche bekannt, ließe sich ihr Einfluß auf das gemessene Spektrum rechnerisch erfassen. Die dazu notwendige Charakterisierung der Laserpulse ist zwar prinzipiell möglich, aber experimentell sehr aufwändig, weshalb häufig ein anderes Verfahren angewandt wird: Gleichzeitig zur Messung des Probensignals wird das nichtlinear-optische Signal von einer zweiten, geeigneten Referenzprobe gemessen, welches im verwendeten Anregungswellenlängenbereich idealerweise keine starke spektrale Abhängigkeit aufweist. Das von der Probe erzeugte Meßsignal wird dann durch

das Signal von der Referenzprobe dividiert und so ein normiertes Anregungsspektrum erzeugt, in welchem sich idealerweise die Pulseigenschaften nicht mehr auswirken. Dies soll am Beispiel eines Zwei-Photonen-Spektroskopie-Experimentes verdeutlicht werden. Das Meßsignal $I_{\text{Probe}} = f(\lambda) |E(\lambda)|^4$ von der Probe ist dabei proportional zur vierten Potenz des elektrischen Feldes, welches abhängig von der Pulscharakteristik und somit von der Anregungswellenlänge ist, und wird außerdem von einer probenspezifischen, spektralen Funktion $f(\lambda)$ moduliert. Das Signal $I_{\text{Referenz}} = \alpha |E(\lambda)|^4$ von der Referenzprobe weist idealerweise keine probenspezifische, spektrale Abhängigkeit auf. Die Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge stammt dann allein von den mit der Anregungswellenlänge variierenden Laserpulseigenschaften. Division der beiden Signale ergibt das normierte Spektrum

$$I_{\text{normiert}}(\lambda) = \frac{I_{\text{Probe}}(\lambda)}{I_{\text{Referenz}}(\lambda)} = \frac{f(\lambda)}{\alpha} \quad (7.1)$$

welches nur noch über die probenspezifische Funktion $f(\lambda)$ von der Anregungswellenlänge abhängt.

Zur Erzeugung eines ortsaufgelösten Anregungsspektrums der Mehr-Photonen-Photoemission mit dem PEEM kann unter Umständen auf eine Referenzprobe verzichtet werden, wenn nämlich im Gesichtsfeld des PEEM eine geeignete Probenstelle vorhanden ist, welche als Referenzstelle genutzt werden kann. In diesem Fall kann ein normiertes Spektrum erzeugt werden, indem das Photoemissionssignal einer zu untersuchenden Probenstelle durch das Signal von der sich innerhalb desselben Gesichtsfeldes befindenden Referenzstelle dividiert wird. Auf diese Weise wurden von Munzinger et al. Anregungsspektren einzelner Silbercluster auf einem HOPG¹-Substrat aufgenommen, wobei als Referenzsignal die Photoemission des HOPG-Substrats zwischen den Silberclustern verwendet wurde.^[62] Prinzipiell ist diese Methode, bei der das Referenzsignal von einer Stelle nahe der zu untersuchenden Probenstelle auf derselben Probe stammt, einer Referenzmessung auf einer zweiten Probe vorzuziehen, weil dadurch die Laserpulseigenschaften direkt auf der Probe berücksichtigt werden. Da nämlich zwangsweise unterschiedliche Laserstrahlengänge verwendet werden müssen, um die eigentliche Probe im PEEM bzw. die separate Referenzprobe zu beleuchten, und diese Strahlengänge unter Umständen unterschiedlich viele und unterschiedliche Arten von Optiken (Spiegel, Linsen, Polaris-

¹*highly oriented pyrolytic graphite*

toren, Fenster der Vakuumkammer etc.) enthalten, müssen die Laserpulseigenschaften an beiden Probenoberflächen nicht unbedingt übereinstimmen. Geeignete Referenzstellen sind jedoch nur in wenigen Fällen auf der zu untersuchenden Probe vorhanden, z.B. bei den in dieser Arbeit durch Nanokugellithographie erzeugten Silberproben, deren Präparation im Anhang A.1 erläutert wird. Diese weisen sowohl nanostrukturierte Bereiche als auch glatte Silberschichten auf, wobei letztere zur Aufnahme eines Referenzsignals geeignet sind. Allerdings sollte in der vorliegenden Arbeit nicht nur die Photoemission des reinen Silbersubstrats untersucht werden, sondern auch die einer auf der Probe abgeschiedenen Porphyrinschicht. Da nach der Abscheidung von Porphyrinen auch die Photoemission von den glatten Silberbereichen eine starke spektrale Abhängigkeit aufweist, sind diese dann für eine Referenzmessung nicht mehr geeignet. Weiterhin stellte sich heraus, daß eine In-situ-Referenzmessung auch bei prinzipiell geeigneten Referenzstellen problematisch ist, wie in Abschnitt 7.3 erläutert wird. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Meßaufbau zur Erzeugung eines Referenzsignals mit Hilfe einer externen Referenzprobe realisiert, welcher im folgenden vorgestellt wird.

7.2 Aufbau und Charakterisierung einer Ex-situ-Referenzmessung

7.2.1 Experimenteller Aufbau

Um Anregungsspektren der Photoemission von beliebigen Proben aufnehmen zu können, wurde ein Meßaufbau für eine Ex-situ-Referenzmessung realisiert (Abbildung 7.1). Dieser besteht aus einem Manipulator mit einer Aufnahme für die auch im PEEM verwendeten Probenkartuschen, welcher sich zusammen mit einem Channeltron zur Detektion der Photoelektronen in einer separaten, kleinen UHV-Kammer befindet. Die Kammer ist an dem Lasertisch befestigt, auf welchem auch die PEEM-Kammer steht. Die in eine Probenkartusche eingebaute Referenzprobe wird in die Aufnahme des Manipulators eingebaut und dann so plaziert, daß der durch ein Quarzglasfenster eintretende Laserstrahl in flachem Winkel auf die Probe trifft. Der flache Einfallswinkel sorgt zum einen dafür, daß der Laserstrahl von der Probe nicht direkt in das unter einem Winkel von 90° zum

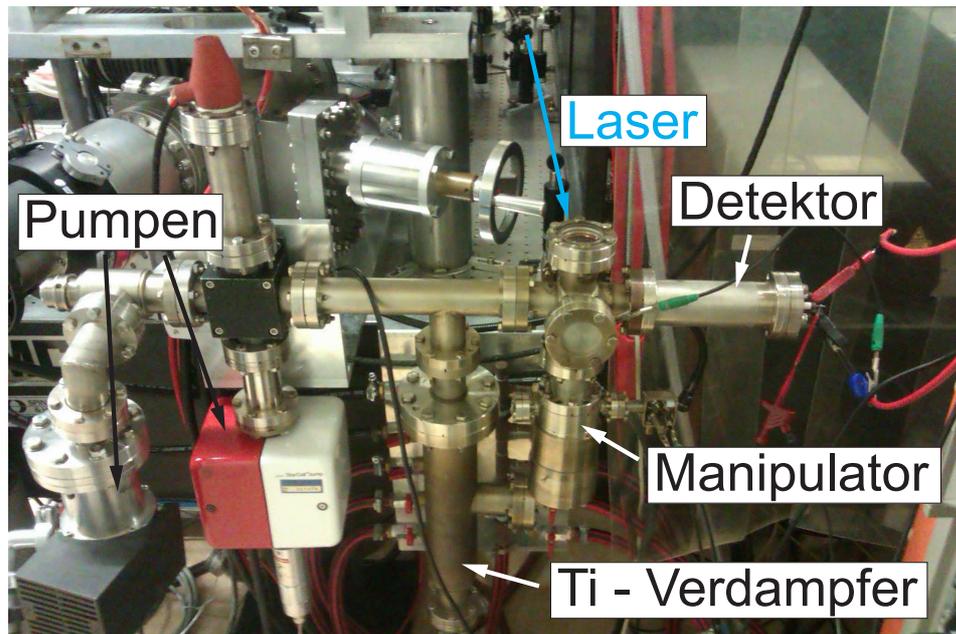


Abbildung 7.1: Foto des Aufbaus zur Referenzmessung. Der Laserstrahl tritt durch ein Quarzfenster auf der Rückseite der Vakuumkammer ein und trifft auf die Probe, die sich mittig im Doppelkreuzsegment der Kammer befindet. Durch ein weiteres Fenster kann die Probe von oben zu Justagezwecken beobachtet werden.

Einfallsstrahl stehenden Channeltron reflektiert wird, wo er Photoelektronen am Channeltroneingang erzeugen und dadurch das Referenzsignal verfälschen würde. Außerdem könnte das Channeltron durch den direkten Einfall intensiver Laserstrahlung geschädigt werden. Zum anderen besitzt das Laserlicht bei streifendem Einfall eine möglichst große p-polarisierte Komponente, wodurch ein starkes Referenzsignal gewährleistet wird. Da die Referenzkammer keine Schleuse besitzt, muß sie nach jedem Wechsel der Referenzprobe neu ausgeheizt werden. Bei Verwendung einer zuvor gut präparierten, sauberen Referenzprobe ist ein regelmäßiger Probenwechsel jedoch nicht notwendig. Nach Evakuierung der Kammer mit einer Turbomolekularpumpe und Ausheizen wird ein Druck von $< 10^{-10}$ mbar allein durch eine kleine 20 l Ionenpumpe und einen Titanverdampfer aufrecht erhalten und mit Hilfe einer Bayard-Alpert-Ionisationsmeßröhre kontrolliert. Restgasmoleküle, die trotz der UHV-Bedingungen auf der Probe adsorbieren, können durch Elektronenstoßheizen von der Probenrückseite vor jeder Messung desorbiert werden. Die Detektion der Photoelektronen erfolgt schließlich über das Channeltron, an dessen Eingang eine Saugspannung von 35 V gegenüber der geerdeten Probe angelegt

wird. Ein Vorverstärker trennt das Signal am Channeltronausgang von der Channeltron-Hochspannung, welches dann durch einen Hochfrequenzverstärker ungefähr 200-fach verstärkt wird. Ein Diskriminator filtert größtenteils das Verstärkerrauschen heraus und liefert ein Signal an ein Ratemeter, an welchem die Zählrate in Form eines analogen 0 V - 10 V Ausgangssignals ausgegeben wird. Dieses wird von einem Computer erfaßt und die entsprechende Zählrate mit Hilfe eines dafür geschriebenen LabView-Programms angezeigt. Die Dunkelzählrate beträgt unter typischen Betriebsbedingungen etwa 30 Ereignisse pro Sekunde und wird größtenteils vom Verstärkerrauschen verursacht. Durch Verringerung der Verstärkung am Hochfrequenzverstärker wären Dunkelzählraten von unter 10 Ereignissen pro Sekunde möglich, allerdings auf Kosten der Signalstärke, was bei schwachen Signalen insgesamt zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führen würde.

7.2.2 Präparation einer Gold-Referenzprobe

Als Material für die Referenzprobe wurde polykristallines Gold gewählt. Mit einer Austrittsarbeit von 5,1 eV ermöglicht polykristallines Gold Zwei-Photonen-Photoemission über den gesamten Durchstimmbereich des Lasersystems von 350 nm bis 455 nm (2,72 eV bis 3,54 eV), während Ein-Photonen-Photoemission nicht möglich ist. Darüber hinaus weist Gold in diesem Wellenlängenbereich keine starke Abhängigkeit der Photoemission von der Anregungswellenlänge auf und läßt sich verhältnismäßig einfach präparieren. Eine Goldprobe wurde präpariert, indem zunächst ein Goldkügelchen zu einer etwa 0,5 mm dicken Scheibe gepreßt wurde. Anschließend wurde die Probe auf einer P4000-Schleifscheibe einseitig auf etwa 5 μm glatt geschliffen. Da Gold ein sehr weiches Material ist, führt eine mechanische Politur normalerweise nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Glatte Goldoberflächen werden in der Regel durch Elektropolitur hergestellt, was allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Es wurde daher trotzdem versucht, durch eine mechanische Politur eine glatte Goldoberfläche zu erhalten. Eine Politur mit Diamant-Polierpaste führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen, da sich im weichen Gold zu viele Poliermittelrückstände tief ins Material einarbeiteten und sich auch durch lange Reinigungsbehandlungen im Ultraschallbad nicht entfernen ließen. Es stellte sich jedoch heraus, daß auf eine grobe Politur mit Diamantpaste verzichtet werden konnte, wenn die Goldprobe stattdessen für kurze Zeit in warmes Königswasser ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ im

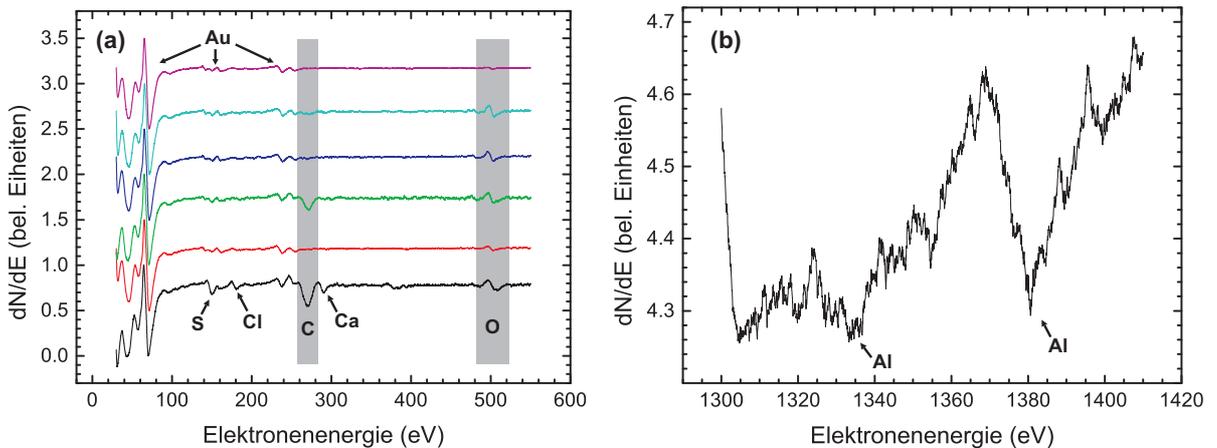


Abbildung 7.2: Augerelektronenspektren der Gold-Referenzprobe während der Präparation durch Sputtern und Heizen im Vakuum. (a) Unten (schwarz): unbehandelte Probe, darüber (rot bis hellblau): Spektren nach abwechselnd je einem Sputter- bzw. Heiz-Schritt, oberstes Spektrum (violett): Nach Beendigung der Präparation im Vakuum. (b) Spektrum im höherenergetischen Bereich.

Verhältnis 3:1) getaucht wurde, wodurch die Schleifriefen weggeätzt wurden, aber auch Ätznarben auf der Goldoberfläche entstanden. Als sinnvoll erwies sich eine Ätzdauer von etwa einer Minute, nach welcher die Schleifriefen beinahe verschwunden, die Ätznarben hingegen noch nicht zu tief waren. Die Feinpolitur konnte dann wieder mechanisch mit einer Tonerdesuspension erfolgen. Auch nach diesem mechanischen Polierschritt konnten unter dem Lichtmikroskop Poliermitteleinschlüsse entdeckt werden, allerdings mit einer deutlich geringeren Konzentration, als es nach einer Politur mit Diamantpaste der Fall war.

Um die durch die Politur entstandene amorphe Goldschicht, welche noch starke Kontaminationen durch die verwendeten Poliermittel aufwies, von der Probenoberfläche zu entfernen, und um Volumenkontaminationen, die beim Heizen der Probe an die Oberfläche diffundieren, aus der Probe zu entfernen, wurde die Goldprobe in der Präparationskammer der PEEM-Apparatur durch mehrere Zyklen aus Argon-Ionen-Sputtern und Heizen der Probe gereinigt. Zwischen den Zyklen wurde die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche mittels AES kontrolliert. In Abbildung 7.2 sind einige Augerelektronen-Spektren der Goldoberfläche abgebildet, welche während dieser Prozedur entstanden sind. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Spektren untereinander zu ermöglichen, wurden diese vertikal gegeneinander verschoben und so skaliert, daß der

dominante Auger-Übergang von Gold bei 70 eV in allen Spektren gleich stark erscheint. Das untere, schwarze Spektrum in Abbildung 7.2 (a) stammt von der unbehandelten Probe, direkt nach Einschleusen in die Vakuumkammer. Während die Auger-Banden unterhalb von 100 eV dem Gold zugeordnet werden können, finden sich Anzeichen weiterer Elemente wie Schwefel, Chlor, Kalzium und vor allem Kohlenstoff und Sauerstoff. Nach dem ersten Sputter-Schritt von 30 min Dauer mit einer Ionenenergie von 3 keV und einer Ionenstromdichte von ungefähr $27 \mu\text{A cm}^{-2}$ sind diese Oberflächenkontaminationen praktisch von der Oberfläche entfernt, abgesehen von einem nicht vollständig verschwundenen, aber doch deutlich verringerten Sauerstoffanteil. Zwischen den Sputter-Schritten wurde die Probe jeweils für mehrere Stunden bei $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ geheizt. Aus den Spektren, die jeweils nach einem solchen Heizschritt aufgenommen wurden (grün, hellblau), ist zu erkennen, daß während des Heizens zunächst neue, vor allem kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Kontaminationen an die Probenoberfläche diffundieren, welche dann im darauf folgenden Sputter-Schritt wieder entfernt werden. Das obere Augerelektronen-Spektrum (violett in Abbildung 7.2 (a)) wurde nach Ende des dritten Sputter-Heiz-Zyklus aufgezeichnet und zeigt, daß während des letzten Heizschrittes offenbar keine neuen Kontaminationen der Goldoberfläche mehr entstanden sind. Bis auf ein schwaches Sauerstoffsignal entspricht es dem Spektrum einer elementaren Goldoberfläche. Der Ursprung dieses Sauerstoffanteils an der Oberfläche wird klar, wenn man den höherenergetischen Bereich des Augerelektronen-Spektrums in Abbildung 7.2 (b) betrachtet. Dort ist deutlich der KLL-Augerübergang von Aluminium zu erkennen, dessen niederenergetischer LMM-Übergang unterhalb von 70 eV in den Spektren aus Abbildung 7.2 (a) von den starken Goldübergängen in diesem Energiebereich überdeckt wird. Es handelt sich bei der auf der Goldoberfläche verbleibenden Fremdspezies um die bereits erwähnten Einschlüsse von Al_2O_3 -Partikeln aus der Tonerde-Poliersuspension. Das Vorhandensein dieses Al_2O_3 -Anteils an der Oberfläche ist für die Verwendung der Probe als Referenz für die Erstellung von Anregungs-Photoemissionsspektren jedoch unproblematisch, da für Photoemission aus Aluminiumoxid eine Photonenenergie von 8 eV^[141] benötigt wird, welche weit oberhalb der maximalen im Experiment vorkommenden Zwei-Photonen-Energie von 7,07 eV bei 350 nm Anregung liegt.

7.2.3 Charakterisierung des Referenzsignals

Die fertig präparierte Probe wurde schließlich in die Referenzkammer eingebaut, welche anschließend evakuiert und ausgeheizt wurde. Mit Hilfe eines zurückklappbaren Spiegels kann nun der Laserstrahl entweder auf die Gold-Referenzprobe oder in die PEEM-Kammer gelenkt werden. Das vom unfokussierten Laserstrahl auf der Goldprobe erzeugte Referenzsignal ist bei einer mittleren Laserleistung von 200 mW von der Größenordnung 100 Ereignisse pro Sekunde (100 cps¹). Da die vom Verstärkerrauschen verursachte Dunkelzählrate von im Mittel 30 cps fast ein Drittel des Meßsignals ausmacht und darüber hinaus nicht konstant ist, sondern statistisch schwankt, wäre das Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Messung mit einem unfokussierten Laserstrahl zu klein, um eine sinnvolle Normierung der PEEM-Meßwerte zu ermöglichen. Daher wird der Laserstrahl vor Eintritt in die Referenzkammer mit einer Quarzlinse auf die Goldprobe fokussiert, wodurch sich das Referenzsignal um einen Faktor 10^4 vergrößert. Dadurch sind auch Messungen bei geringen Laserleistungen von unter 10 mW möglich, wie sie am unteren Rand des Durchstimmbereichs des Lasersystems bei 350 nm Wellenlänge auftreten, oder auch bei stark emittierenden Proben im PEEM, bei denen nur mit geringer Laserleistung gearbeitet werden kann, um die Mikrokanalplatten des PEEM-Detektors nicht zu überlasten. Die Fokussierung mit einer Linse ist jedoch nicht unproblematisch, da durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) die Laserpulse beim Durchgang durch das Linsenmaterial zeitlich verbreitert werden, wodurch sich die Laserpulscharakteristik an der Referenzprobe gegenüber derjenigen an der zu untersuchenden Probe im PEEM verändert. Bei Quarzglas ist dieser Effekt zwar klein, es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß in den in dieser Arbeit entstandenen Anregungsspektren Einflüsse der Linse auf das Referenzsignal enthalten sind. Da die bei Quarzglas ohnehin schwache GVD über den verwendeten Wellenlängenbereich auch keine starke spektrale Abhängigkeit hat, sollten diese Einflüsse auf das normierte Anregungsspektrum allerdings sehr gering sein.

Um sicherzustellen, daß das Referenzsignal tatsächlich über einen Zwei-Photonen-Prozeß entsteht, wurden Messungen des Referenzsignals in Abhängigkeit von der Anregungsleistung durchgeführt. In Abbildung 7.3 ist zu erkennen, daß das Referenzsignal größtenteils einem quadratischen Potenzgesetz folgt, allerdings ist auch ein kleiner linearer Anteil

¹ *counts per second*

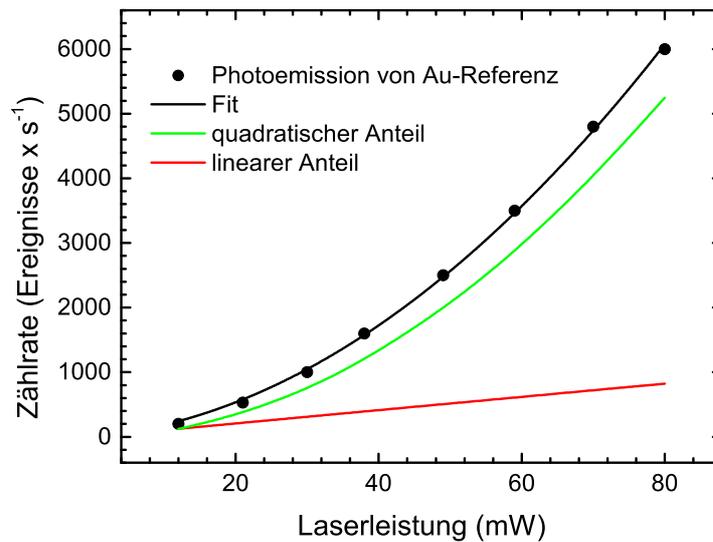


Abbildung 7.3: Leistungsabhängigkeit der Photoelektronenzählrate von der Gold-Referenzprobe. Die schwarze Linie ist eine Anpassung der Meßwerte durch ein Polynom zweiten Grades. Die grüne und die rote Linie zeigen den rein quadratischen bzw. den rein linearen Anteil des Polynoms.

enthalten. Während der Justage der Referenzprobe zeigte sich, daß dieser lineare Anteil steigt, wenn die Probennormale in Richtung des einfallenden Laserstrahls gedreht wird, und umso kleiner wird, je flacher der Einfallswinkel des Laserstrahls ist. Wahrscheinlich wird er von einem Teil des Laserlichts hervorgerufen, das von der Probe und den Kammerwänden auf den Channeltroneingang gestreut wird und dort Photoelektronen in einem Ein-Photonen-Prozeß (1PPE) erzeugt. Es konnte keine Probenstellung gefunden werden, bei der dieser 1PPE-Anteil vollständig aus der gemessenen Zählrate verschwindet und der verbleibende 2PPE-Anteil genügend stark für eine Verwendung als Referenzsignal ist. Daher wurde eine Probenstellung gewählt, bei welcher der Laserstrahl unter einem Winkel von etwa 20° zur Oberfläche einfällt, was einem Kompromiß aus genügend starkem 2PPE- und möglichst geringem 1PPE-Signal entspricht. Für genügend große Anregungsleistungen hat die Ein-Photonen-Photoemission dann nur einen geringen Anteil am Gesamtsignal, bei kleinen Leistungen findet durch den erhöhten 1PPE-Anteil bei der Erstellung von Anregungsspektren im PEEM jedoch eine leichte Übernormierung statt. Abgesehen von der kleinsten erreichbaren Wellenlänge von 350 nm, bei der das Lasersystem nur eine geringe Leistung liefern kann, mußte die Laserleistung zur Erzeugung von Anregungsspektren nur dann stark reduziert werden, wenn beim Durchstimmen

der Anregungswellenlänge eine Resonanz der Photoemission durchschritten wurde. Das bedeutet, daß sich die Übernormierung bei kleinen Laserleistungen nur darin auswirkt, daß starke Resonanzen in den Anregungsspektren schwächer ausfallen, als sie tatsächlich sind. Für zukünftige Experimente ist es aber sicherlich sinnvoll, in der Referenzkammer Maßnahmen zur Reduzierung des Streulichtes zum Channeltron zu ergreifen, etwa durch das Anbringen einer optischen Abschirmung am Channeltron oder eines Strahlsumpfes für den von der Probe reflektierten Laserstrahl.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die Stromdichte j_{pe} der Photoelektronen von einer Metalloberfläche nicht, wie in Gleichung (7.1) benutzt, unabhängig von der Photonenenergie und damit von der Anregungswellenlänge ist, sondern einem Fowler-Gesetz genügt, sofern eine nicht-resonante Zwei-Photonen-Anregung von Leitungselektronen nahe der Fermikante vorliegt:^[139,142,143]

$$j_{\text{pe}} \propto \left(\frac{2\hbar\omega - e\phi}{\hbar\omega} \right)^2 \cdot I^2 \quad (7.2)$$

wobei $e\phi$ die Austrittsarbeit des Metalls und I die Anregungsintensität ist (vgl. auch Gleichung (5.12)). Da die Photoelektronenstromdichte in Gleichung (7.2) eine „glatte“ Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ ist, wird dadurch ebenfalls ein „glatter“ Untergrund im normierten Anregungsspektrum erzeugt. Insbesondere bei der Anregungsspektroskopie metallischer Proben sollten sich dieser Untergrund und die Fowler-Abhängigkeit der Emission von der zu untersuchenden Probe gegenseitig aufheben. Dieser Effekt wird sich tatsächlich am Beispiel der in Abschnitt 7.3 vorgestellten Zwei-Photonen-Photoemission von einer Platinoberfläche beobachten lassen (Abbildung 7.6 (c)).

7.2.4 Erzeugung von Anregungsspektren

Um nun mit dem Referenz-Meßsystem Anregungs-Photoemissionsspektren im PEEM zu erzeugen, wird die Wellenlänge des Lasersystems durchgestimmt und für jede verwendete Wellenlänge zuerst die Referenzprobe beleuchtet und die Zählrate am Channeltron bestimmt. Anschließend wird der Laserstrahl auf die Probe in der PEEM-Kammer gelenkt und ein PEEM-Bild aufgenommen. Die Intensität jedes Pixels in den PEEM-Bildern wird dann durch den entsprechenden Wert des Referenzsignals bei der gleichen verwendeten Wellenlänge geteilt, wobei sowohl die Intensitäten des PEEM-Bildes als

auch das Referenzsignal bei schwacher Photoemission ggf. um die Dunkelzählrate korrigiert werden müssen. Da der BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung des Lasers für unterschiedliche Wellenlängen auch unterschiedliche Phasenanzwinkeln hat, verläßt das frequenzverdoppelte Licht den BBO-Kristall bei unterschiedlichen Wellenlängen unter geringfügig verschiedenen Winkeln. Wegen des langen Weges des Laserstrahls vom BBO-Kristall bis zur Probe in der PEEM-Kammer bzw. zur Referenzprobe wandert der Laserfokus auf der jeweiligen Probe über den gesamten Durchstimmbereich des Lasers um ein bis zwei Millimeter. Das ist im PEEM wegen des kleinen Gesichtsfeldes von unter $100\ \mu\text{m}$ natürlich nicht hinnehmbar, aber auch für eine konsistente Referenzmessung sollte die Emission der Referenzprobe immer von der gleichen Probenstelle stammen. Beim Durchstimmen der Anregungswellenlänge muß der Laserfokus daher sowohl auf der PEEM- als auch auf der Referenzprobe nachgeführt werden. Im PEEM ist das einfach möglich, indem für jede Anregungswellenlänge die Lage des Fokus über den fokussierenden Einkoppelspiegel vor der PEEM-Kammer auf maximale Intensität des PEEM-Bildes justiert wird. Im Strahlengang zur Referenzprobe ist die Justage über den Einkoppelspiegel mit Hilfe einer Irisblende vor der Quarzlinse möglich.

7.3 Vergleich von In-situ- und Ex-situ-Normierung

Wie zu Beginn dieses Kapitels angesprochen, bieten sich bei den per Nanokugel-Lithographie hergestellten, teilweise strukturierten Silberschichten die flachen, zusammenhängenden Bereiche als geeignete Referenz für eine In-situ-Normierung des Photoemissionssignals zur Erstellung eines Anregungsspektrums an. Obwohl eine solche Normierung grundsätzlich der Normierung über ein externes Referenzsignal überlegen sein sollte, ist sie zumindest für den in dieser Arbeit benutzten Aufbau des PEEM nicht unproblematisch. Bei dem im PEEM verwendeten Detektorsystem aus Mikrokanalplatten und einem Leuchtschirm vor einem Glasfenster der Vakuumkammer kommt es nämlich im Innern des Fensters zu Mehrfachreflexionen des vom Leuchtschirm emittierten Lichts, was dazu führen kann, daß bei Proben mit stark unterschiedlich emittierenden Probenstellen die schwach emittierenden Bereiche von den stark emittierenden Bereichen im von der Kamera erfaßten Bild „überstrahlt“ werden. Dies ist in Abbildung 7.4 illustriert. Das PEEM-Bild (b) zeigt einen Bereich einer per Nanokugel-Lithographie präparierten Silberschicht, der sowohl einen flachen (rechts), als auch einen strukturierten Bereich (links)

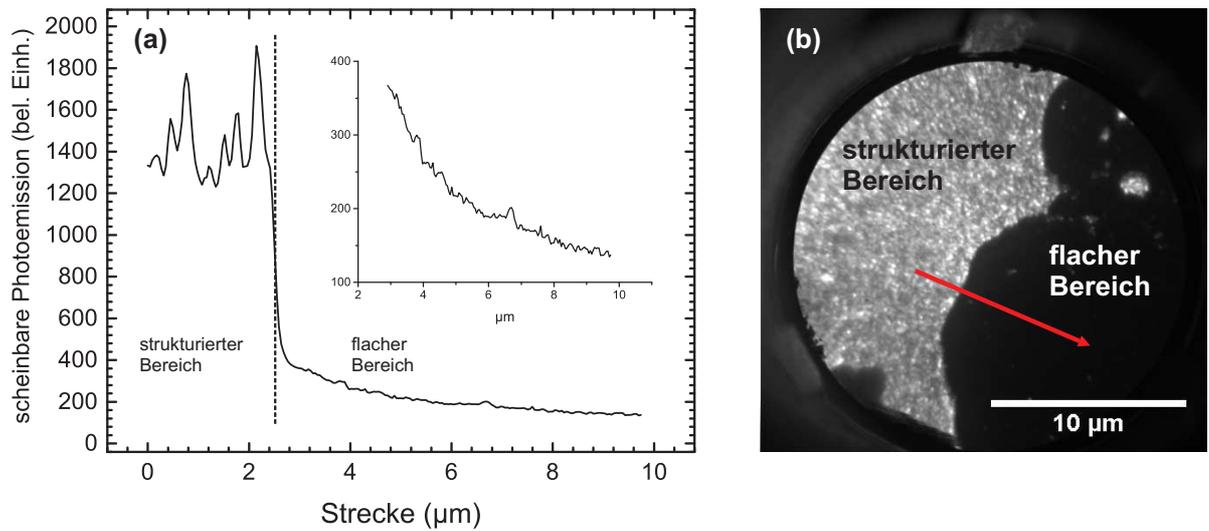


Abbildung 7.4: (a) Profil der Photoemission entlang des Pfeiles im PEEM-Bild (b). (b) PEEM-Bild einer strukturierten Silberschicht auf natürlich oxidiertem Si(100) bei Anregung mit 395 nm.

aufweist. Wegen des durch Plasmonenanregung verstärkten elektrischen Feldes im strukturierten Bereich zeigt dieser eine deutlich stärkere Zwei-Photonen-Photoemission als die unstrukturierte, flache Silberschicht. Verfolgt man den Verlauf der gemessenen, „scheinbaren“ Photoemissionsintensität entlang einer Linie über die Kante zwischen strukturiertem und flachem Bereich (roter Pfeil), ergibt sich das in Abbildung 7.4 (a) dargestellte Intensitätsprofil. Es ist deutlich zu erkennen, daß auch im flachen Bereich noch Intensität gemessen wird, die eigentlich vom strukturierten Bereich her stammt und mit dem Abstand zu diesem exponentiell abnimmt. Zur Verdeutlichung ist die gemessene Intensität im flachen Bereich im Inset von Abbildung 7.4 noch einmal vergrößert dargestellt. Selbst am rechten unteren Bildrand in Abbildung 7.4 (b) enthält das gemessene Signal noch immer einen merklichen Beitrag, der durch diesen Überstrahlungseffekt entsteht.

Benutzt man nun bei der Aufnahme eines Anregungsspektrums des strukturierten Bereichs (ROI1 in Abbildung 7.5 (b)) das im flachen Bereich (ROI2) gemessene Signal zur Normierung, findet eine starke Übernormierung statt, die umso stärker wird, je stärker das Signal vom strukturierten Bereich wird. Abbildung 7.5 (a) zeigt vergleichend die mit der In-situ- (offene Quadrate) und der Ex-situ-Normierung (volle Quadrate) erstellten Anregungs-Photoemissionsspektren des strukturierten Bereichs gemittelt über die

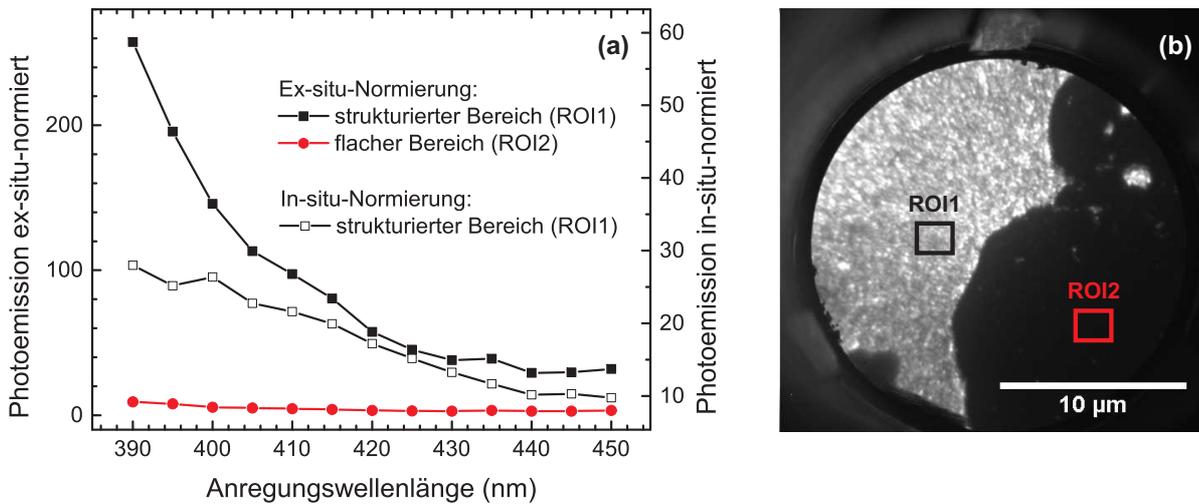


Abbildung 7.5: (a) Anregungs-Photoemissionsspektren von ROI1 und ROI2 aus dem PEEM-Bild in (b). Volle Symbole: Ex-situ-Normierung, offene Symbole: In-situ-Normierung.

Region ROI1 in (b). Wie in Kapitel 10 diskutiert stellt das „wahre“ Spektrum die niederenergetische Flanke der LSP-Resonanz der Silbercluster dar, welche ein Maximum unterhalb von 390 nm Anregungswellenlänge hat. Zum Zeitpunkt des hier vorgestellten Experiments lag die untere Grenze des Laserdurchstimmbereichs noch bei 385 nm, weshalb nicht der vollständige LSP-Resonanzverlauf erfaßt werden konnte. Erst nach einer späteren Optimierung des Lasersystems konnten Wellenlängen bis 350 nm erreicht werden. Während das mit der Ex-situ-Methode gewonnene Spektrum in Abbildung 7.5 (a) tatsächlich einen resonanzartigen Anstieg der Photoemission in Richtung kleiner Wellenlängen zeigt, verläuft dieser Anstieg im in-situ-normierten Spektrum eher linear, da das Signal zu kürzeren Wellenlängen hin immer stärker übernormiert wird. Dieses Beispiel zeigt, daß eine In-situ-Normierung nur dann sinnvoll ist, wenn das Signal von einer möglichen Referenzstelle so stark ist, daß Überstrahlungseffekte vernachlässigbar klein sind. Gerade beim Vorhandensein von Resonanzen der Photoemission an der zu untersuchenden Stelle wird dies aber in der Regel nicht der Fall sein.

Bereits am gerade besprochenen Beispiel ist zu erkennen, daß die Ex-situ-Normierung mit dem neuen Referenz-Meßaufbau sinnvolle Ergebnisse liefert. Als Demonstration der Leistungsfähigkeit der neuen Ex-situ-Methode zur Erstellung von Anregungsspektren soll nun die Photoemission einer mit nur wenigen ZnTPP-Molekülen bedeckten Platinoberfläche vorgestellt werden. Eine saubere, polykristalline Platinoberfläche wurde

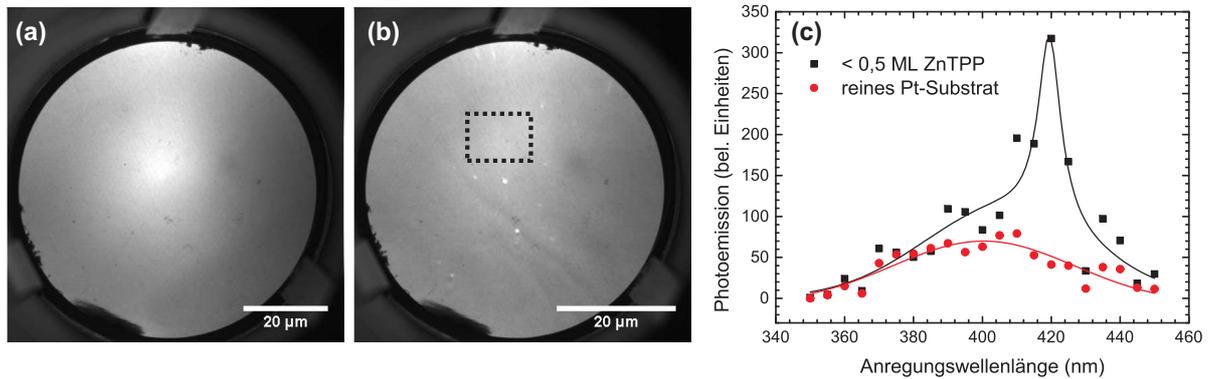


Abbildung 7.6: PEEM-Bilder einer polykristallinen Platinoberfläche vor (a) und nach (b) Aufdampfen von $< 0,5 \text{ ML ZnTPP}$ bei 420 nm Anregung. (c) Anregungsspektren der ZnTPP-freien bzw. ZnTPP-bedeckten Probe.

durch Flammentempnen und anschließendes Glühen im Vakuum präpariert. Anschließend wurde, wie in Kapitel 4 beschrieben, eine geringe Menge an ZnTPP-Molekülen auf die Probenoberfläche aufgebracht. Aus den gewählten Depositionsparametern (gleiche Heizleistung des Verdampfers wie in Abschnitt 5.2.1, aber Aufdampfdauer nur 4 min) lässt sich als obere Grenze für die nominelle Dicke der abgeschiedenen ZnTPP-Schicht ein Wert von 0,5 Monolagen abschätzen. Die Abbildungen 7.6 (a) und (b) zeigen PEEM-Aufnahmen der Probe vor und nach der Deposition von ZnTPP. Beide PEEM-Bilder weisen eine vergleichbare Intensität auf, wobei das Bild der ZnTPP-freien Probe (a) bei einer etwa 2,5 mal so großen Laserleistung aufgenommen wurde wie das Bild der ZnTPP-bedeckten Probe (b). Während die ZnTPP-freie Platinoberfläche im PEEM-Bild vollkommen strukturlos erscheint, lassen sich nach ZnTPP-Adsorption linienartige, diagonal verlaufende Strukturen mit relativ schwachem Kontrast erkennen sowie einige stark emittierende, fast punktförmige Bereiche, bei denen es sich vermutlich um zu Partikeln agglomerierte ZnTPP-Moleküle handelt. Abbildung 7.6 (c) zeigt die mittels Ex-situ-Normierung erstellten Anregungsspektren, welche hier mit dem bereits optimierten Lasersystem erzeugt wurden und somit auch den höherenergetischen Bereich bis 350 nm Anregungswellenlänge einschließen. Die Spektren wurden in beiden Fällen durch Mittelung der normierten Intensität über den in Abbildung 7.6 (b) eingezeichneten Bereich erstellt, welcher keinen der nach ZnTPP-Adsorption stark emittierenden Punkte enthält. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, ist im Anregungsspektrum der reinen Platinoberfläche nicht die Fowler-Abhängigkeit der Photoemission zu beobachten, die man für eine Metalloberfläche erwarten würde, da sich die Fowler-Verläufe des Proben-

und des Referenzsignals bei der Normierung gegenseitig kompensieren. Die Frage, ob die Form des Spektrums der Photoemission vom reinen Platinsubstrat mit einem schwachen, breiten Maximum bei ungefähr 400 nm tatsächlich auf eine spektrale Abhängigkeit der Zwei-Photonen-Photoemission von Platin zurückzuführen ist oder ob es sich dabei um ein Artefakt durch die Normierung handelt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Ein Vergleich der beiden Spektren in Abbildung 7.6 (c) zeigt, daß die aus rein optischen Experimenten bekannte und für Porphyrine typische, starke Soret-Resonanz bei etwa 420 nm (vgl. Abschnitt 2.5) auch im Anregungsspektrum bei Mehr-Photonen-Photoemission zu beobachten ist. Dies stellt ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit dar und wird in den folgenden Kapiteln noch detailliert diskutiert. Es kann aber bereits festgehalten werden, daß die Soret-Resonanz von ZnTPP sogar bei einer Bedeckung von weit unter einer Monolage im Anregungsspektrum der Mehr-Photonen-Photoemission deutlich zu erkennen ist.

Auffällig sind die Meßpunkte der Spektren bei Anregung mit 365 nm und 430 nm, für welche in beiden Spektren ein Einbruch des Photoemissionssignals festzustellen ist. Diese Einbrüche wurden regelmäßig in verschiedenen Spektren von verschiedenen Proben festgestellt. Daß die Einbrüche durch eine fehlerhafte Normierung verursacht werden, ist eher unwahrscheinlich, da für diese Anregungswellenlängen die Referenzsignale in den Messungen keine sprunghaften Anstiege aufwiesen. Vielmehr konnte schon während der Durchführung der Experimente im PEEM-Bild beobachtet werden, daß die Intensität der Photoemission von der Probe für diese Wellenlängen tatsächlich vermindert war. Irgendwann im Laufe dieser Arbeit war dieser Effekt plötzlich verschwunden. Vorstellbar ist, daß der Laserstrahl immer genau bei diesen beiden Wellenlängen auf seinem Strahlengang zum PEEM auf einen Defekt oder eine Verunreinigung einer der Optiken getroffen ist, wodurch die Anregungsintensität auf der Probe gegenüber derjenigen auf der Referenzprobe vermindert wurde. Ein leichtes Umjustieren des Strahlengangs könnte in diesem Fall dann das Verschwinden des Effekts bewirkt haben. Trotz dieser leichten Unzulänglichkeiten zeigt das Beispiel in Abbildung 7.6, daß die Normierung der PEEM-Intensitäten über die realisierte Ex-situ-Referenzmessung nicht nur quantitativ sinnvolle Ergebnisse liefert, sondern auch eine hohe Empfindlichkeit für die Detektion resonant emittierender Spezies auf der Probenoberfläche ermöglicht.

8 Soret-resonante Photoemission einer dünnen ZnTPP-Schicht: Einfluß des Substrats

Um die Mehr-Photonen-Photoemission einer dünnen ZnTPP-Schicht und ihre Abhängigkeit vom Substrat zu untersuchen, wurde eine Si(111)-Oberfläche mit solchen Silberinseln präpariert, die auch in Kapitel 9 zur Untersuchung propagierender Oberflächenplasmonen genutzt werden. Für eine detaillierte Beschreibung der Präparation sei auf Abschnitt 9.1 verwiesen. Die Probe wurde anschließend für 12 min bei einer Verdampfer Temperatur von 260°C mit ZnTPP beschichtet, was einer nominellen Bedeckung von etwas über einer Monolage entspricht. Abbildung 8.1 (a) zeigt ein PEEM-Bild der ZnTPP-beschichteten Probe, in dem eine Silberinsel zu sehen ist, die wie in Abschnitt 9.1 beschrieben von einer Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Benetzungslage umgeben ist. Während der Beschichtung der Probe mit ZnTPP läßt sich beobachten, daß die PEEM-Intensität insgesamt zunimmt und sich der PEEM-Kontrast zwischen Insel und Benetzungslage umkehrt: Auf der ohne ZnTPP-Bedeckung nur sehr schwach emittierenden Silberinsel nimmt die Intensität der Photoemission durch die ZnTPP-Beschichtung deutlich stärker zu als auf der sie umgebenden Benetzungslage.

Die ZnTPP-Adsorption verursacht zum einen eine Verringerung $\Delta(e\phi)$ der Austrittsarbeit, welche für die Ag(111)-Oberfläche -0,69 eV^[31] (siehe Kapitel 5) und für die Si(111)(7 × 7)-Oberfläche -0,95 eV^[33] beträgt. Wahrscheinlich wird $\Delta(e\phi)$ auch für die Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Oberfläche von dieser Größenordnung sein. Dieser Effekt sorgt bei geringen ZnTPP-Schichtdicken für eine Zunahme der Mehr-Photonen-Photoemission aus dem Substrat. Da die Verringerung der Austrittsarbeit sowohl auf der Silberinsel als auch auf der Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Oberfläche stattfindet, läßt sich die Kontrastumkehr da-

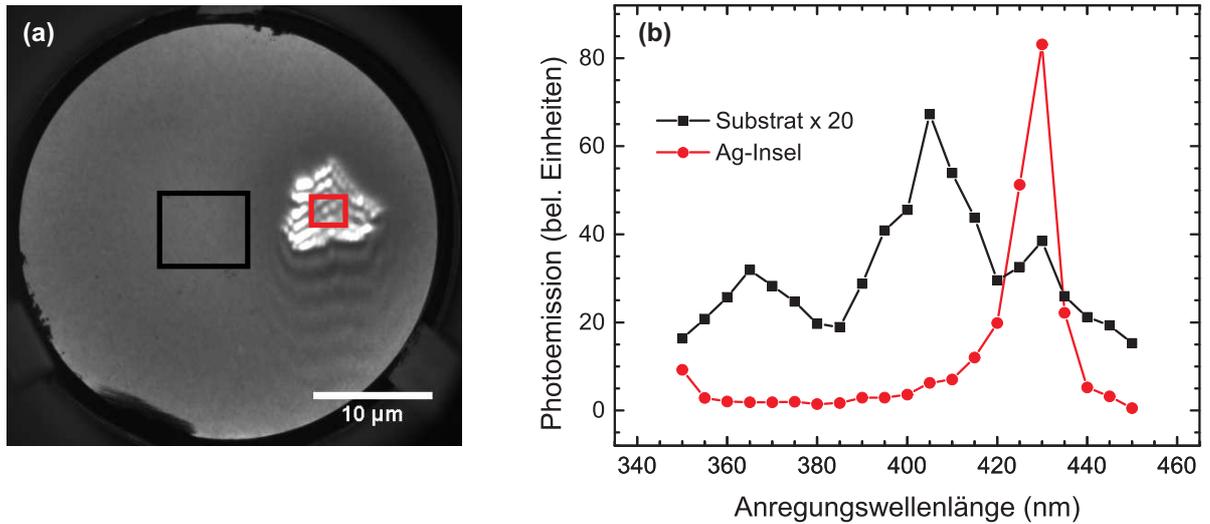


Abbildung 8.1: (a) PEEM-Bild einer Silberinsel auf Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag bei Anregung mit 395 nm nach ZnTPP-Beschichtung. Das schwarze und das rote Kästchen markieren die Stellen an denen die Spektren aus (b) gemessen wurden. (b) Ortsaufgelöste n PPE-Anregungsspektren der in (a) markierten Bereiche.

durch allerdings nicht erklären. Prinzipiell wäre es vorstellbar, daß die mit der Anregung von Oberflächenplasmonen auf der Silberinsel verbundene Feldverstärkung dafür verantwortlich ist, daß auf den Inseln eine stärkere n PPE aus den Porphyrinmolekülen stattfindet. Die ZnTPP-beschichtete Silberinsel zeigt jedoch auch bei sehr großen (450 nm) und sehr kleinen (350 nm) Wellenlängen, bei denen die Oberflächenplasmonen stark durch die ZnTPP-Absorptionsbande bzw. durch die Silber-Interbandübergänge gedämpft sind, eine stärkere Photoemission als das Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Substrat (siehe Abbildung 9.16). Es muß daher eine andere Erklärung für die stärkere Mehr-Photonen-Photoemission der Porphyrinschicht auf der Silberinsel geben.

Um weitere Informationen über die Photoemissionseigenschaften der ZnTPP-Schicht auf und neben der Silberinsel zu erhalten, wurden im PEEM-Gesichtsfeld aus Abbildung 8.1 (a) wie in Kapitel 7 beschriebene Anregungsspektren der Mehr-Photonen-Photoemission direkt auf der Silberinsel (rote Markierung) sowie auf dem Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Substrat (schwarze Markierung) aufgenommen. Die entsprechenden Anregungsspektren sind in Abbildung 8.1 (a) abgebildet. Die Photoemission von der Silberinsel (rot) zeigt eine scharfe Resonanz bei 430 nm, die der Soret-Resonanz der ZnTPP-Schicht zugeordnet werden kann. Auf dem Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Substrat (schwarz) läßt sich keine

deutliche Soret-Resonanz erkennen. Das Anregungsspektrum besteht aus zwei deutlich schwächeren Emissionsresonanzen bei 365 nm und 405 nm und einem zusätzlichen Photoemissionsmaximum im Bereich um 430 nm, welches wahrscheinlich aber ein Artefakt ist, das durch die in Kapitel 7 beschriebenen Überstrahlungseffekte im PEEM-Detektor verursacht wird. Die Lage der schwachen Emissionsbande bei 365 nm (3,4 eV) deckt sich mit der Energie des E_1 -Interbandübergangs von Silizium.^[144] Es erscheint daher plausibel, die schwache Emissionsbande bei 365 nm der Emission aus dem Si-Valenzband bei resonanter Anregung des E_1 -Interbandübergangs zuzuordnen. Eine optische Resonanz bei 405 nm ist für Silizium hingegen nicht bekannt, so daß die entsprechende Emissionsbande in Abbildung 8.1 (a) aus der ZnTPP-Schicht stammen sollte.

Die dünne ZnTPP-Schicht zeigt also abhängig vom Substrat sehr unterschiedliche Resonanzeigenschaften in der Mehr-Photonen-Photoemission. Auf der Silberinsel ist eine scharfe Soret-Resonanz zu beobachten, welche eine deutliche Rotverschiebung gegenüber der Soret-Bande des freien Moleküls (421 nm) aufweist. Eine rotverschobene Soret-Bande tritt auch in den Absorptionsspektren von dickeren ZnTPP-Schichten auf (siehe Abschnitt 2.5) und ist dort auf die intermolekulare, exzitonische Wechselwirkung der ZnTPP-Moleküle zurückzuführen. In Photoemissionsspektren der anderen in dieser Arbeit untersuchten ZnTPP-Schichten und auch in den Spektren von MgTPP-Schichten,^[145] die in dieser Dissertation nicht weiter behandelt werden, war eine solche Rotverschiebung allerdings nicht feststellbar.^[145] Der Grund dafür ist vermutlich, daß im Gegensatz zur optischen Absorption, welche im gesamten Volumen der Porphyrin-Schicht stattfindet, der größte Beitrag zu den Photoemissionsspektren von den äußersten Porphyrin-Molekülen der Schicht stammt, welche im Vergleich zu den Molekülen im Volumen weniger koordiniert sind und daher eine geringere exzitonische Wechselwirkung zeigen. Insofern ist es zunächst erstaunlich, im Photoelektronenspektrum der hier betrachteten ZnTPP-Schicht auf der Silberinsel eine rotverschobene Soret-Resonanz zu beobachten, zumal es sich um eine unter zwei Monolagen dünne Schicht handelt, in der die intermolekularen Wechselwirkungen im Vergleich zu Multilagen dicken Schichten schwächer ausgeprägt sein sollten. Andererseits ist zu erwarten, daß die adsorbierten Moleküle mit dem Substrat wechselwirken, was ebenfalls zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften der Moleküle führen kann.

Auf der $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Ag}$ -Oberfläche ist die Soret-Resonanz stark blauverschoben und breiter als auf der Silberinsel. Auch hier ist wegen der Schichtdicke von unter

zwei Monolagen einer intermolekulare Wechselwirkung als Ursache der Blauverschiebung unwahrscheinlich. Hinzu kommt, daß in der Literatur bisher von keiner Blauverschiebung der Soret-Bande in ZnTPP-Schichten berichtet wurde. Daher ist auch auf der Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Oberfläche die Verschiebung der Soret-Bande einer ZnTPP-Schicht gegenüber der des freien ZnTPP-Moleküls vermutlich auf die ZnTPP-Substrat-Wechselwirkung zurückzuführen. Interessanterweise verschieben diese Wechselwirkungen die Soret-Bande auf den beiden betrachteten Oberflächen in unterschiedliche Richtungen auf der Energieskala. Aus Experimenten mit XPS und Röntgenabsorption (NEXAFS¹) geht hervor, daß die Bindung von ZnTPP-Molekülen mit einer reinen Si(111)(7×7)-Oberfläche hauptsächlich über die Pyrrolringe des Porphyrinmakrozyklus stattfindet, während auf einer Ag(110)-Oberfläche die Wechselwirkung vor allem über die Phenylringe an den meso-Positionen erfolgt.^[35] Vermutlich werden vergleichbare Wechselwirkungen auch mit den Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag- bzw. Ag(111)-Oberflächen stattfinden. Die unterschiedlichen Verschiebungen der Soret-Bande auf den unterschiedlichen Substraten ließe sich in diesem Fall durch die Art der Bindung der ZnTPP-Moleküle an das jeweilige Substrat erklären. Auch der Kontrast in der Mehr-Photonen-Photoemission zwischen der ZnTPP-Schicht auf der Silberinsel und der Schicht auf der Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Benetzungslage ließe sich auf diese Weise erklären.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, daß Anregungsspektroskopie mit Mehr-Photonen-PEEM die orts aufgelöste Untersuchung optischer Eigenschaften sehr dünner Schichten in Mono- bis Bilagen adsorbierter Moleküle erlaubt. Es stellt sich heraus, daß für dünne Porphyrinschichten das Substrat einen starken Einfluß auf die energetische Lage der Soret-Bande hat. Speziell auf einer Ag(111)-Insel wird eine rotverschobene Soret-Resonanz bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm beobachtet. Dies stimmt qualitativ mit dem in Kapitel 9 aufgestellten Modell für die dielektrische Funktion einer ZnTPP-Schicht überein, mit dem sich die Dispersion des Oberflächenplasmons an der Ag(111)/ZnTPP-Grenzfläche beschreiben läßt.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß in den Anregungsspektren in Abbildung 8.1 (b) keine Anzeichen auf einen Übergang von einem 3PPE- zu einem 2PPE-Prozeß in Richtung kleinerer Wellenlängen hindeuten. Ein solcher Übergang sollte mit einer deutlichen Steigerung der Photoemissionsrate einhergehen. Das ist in Einklang mit den in Kapitel 5 entwickelten Modellen für die Mehr-Photonen-Photoemission aus ZnTPP, in denen der

¹*near-edge X-ray absorption fine structure*

langlebige Triplettzustand von ZnTPP dazu führt, daß über den gesamten betrachteten Anregungswellenlängenbereich ein effektiver 2PPE-Prozeß stattfindet.

9 Oberflächenplasmonen an der Ag(111)/ZnTPP-Grenzfläche

Neben optischen Nahfeldmikroskopie-Methoden^[146–149] hat sich Zwei-Photonen-PEEM (2P-PEEM) als abbildende Methode zur Untersuchung der von Oberflächenplasmonen (SPP) hervorgerufenen Nahfelder etabliert.^[63,66,67,69,150,151] Grund dafür sind die hohe laterale Auflösung, die 2P-PEEM als Elektronenmikroskopie besitzt, sowie die hohe Empfindlichkeit der 2PPE-Prozesse auf Variationen des lokalen elektrischen Feldes an der Probenoberfläche. Als direkt abbildende, d.h. nicht-rasternde Methode, bietet 2P-PEEM bei Anregung mit Femtosekunden-Laserpulsen zum einen die Möglichkeit, in „pump-probe“-Experimenten die Entwicklung von Oberflächenplasmonen mit hoher Zeitauflösung zu untersuchen.^[63] Zum anderen ist es möglich, mit 2P-PEEM nicht-reversible Prozesse mit einer Zeitauflösung von wenigen Sekunden zu beobachten, was in der vorliegenden Arbeit genutzt wird, um die Veränderung der Oberflächenplasmonendispersion auf Silber während der Deposition von Porphyrinmolekülen auf der Oberfläche zu verfolgen.

Silber ist ein in plasmonischen Anwendungen häufig genutztes Material, da es mit einer Energie des Oberflächenplasmons von $E_{\text{SPP,Ag}} = 3,7$ eV die optische Anregung von Oberflächenplasmonen nahe des kurzwelligen Grenzfalles $k \rightarrow \infty$ erlaubt, für den die Lokalisierung des elektrischen (und des magnetischen) Feldes und damit die Energiedichte an der Oberfläche maximal ist.^[74] Weiterhin ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Silber in diesem Frequenzbereich verhältnismäßig klein ($\kappa \approx 0,6$ bei 3,5 eV), wodurch große Propagationslängen des Oberflächenplasmons von der Größenordnung einiger Mikrometer möglich sind.^[74] Insbesondere auf Si(111) epitaktisch abgeschiedene Silberinseln erwiesen sich in den Arbeiten von Meyer zu Heringdorf et al. als nützliche Metallstrukturen für die Untersuchung von Oberflächenplasmonen mit PEEM.^[66,67,69]

Die Präparation solcher Silberinseln auf Si(111) wird im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben.

Durch Interferenz des einfallenden Laserlichts mit dem von Oberflächenplasmonen erzeugten elektrischen Nahfeld entsteht bei Laseranregung in den PEEM-Bildern ein Moiré-Muster auf den Silberinseln. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden zeigen, daß es durch Auswertung dieses Moiré-Musters bei verschiedenen Anregungswellenlängen möglich ist, mit Hilfe von 2P-PEEM die Dispersion von Oberflächenplasmonen zu bestimmen. Diese Methode wurde bereits von Lemke et al. genutzt, um die Dispersion des Oberflächenplasmons an einer Gold/Para-Hexaphenyl-Grenzfläche zu bestimmen.^[70] In diesem Kapitel wird gezeigt, daß es möglich ist, aus der SPP-Dispersion auf die effektive komplexe dielektrische Funktion einer dünnen Schicht von Porphyrinmolekülen auf der Oberfläche zu schließen. Dies stellt eine Erweiterung des Ansatzes von Kirschbaum et al.^[66] dar, die durch Auswertung des Moiré-Musters auf einer C₆₀-bedeckten Silberinsel bei einer einzigen Anregungswellenlänge die dazugehörige (reelle) Dielektrizitätszahl der C₆₀-Schicht bestimmt haben. Die Entstehung des Moiré-Musters im PEEM-Bild einer Silberinsel und dessen Auswertung werden in Abschnitt 9.2 erläutert. Der Einfluß von Porphyrinadsorption auf die Dispersion des Oberflächenplasmons wird in Abschnitt 9.3 untersucht.

9.1 Wachstum von Ag(111)-Inseln auf Si(111)

Das Wachstum von Silberinseln auf Si(111) wurde von Wall et al. detailliert untersucht:^[152,153] Als Substrat für die Inseln dient eine Si(111)(7 × 7)-Oberfläche. Auf dieser entsteht durch Abscheidung von Silber im UHV bei einer Probertemperatur von etwa 700°C zunächst eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag-Monolage, auf welcher zusätzliche Silberad- atome eine hohe Mobilität besitzen. Bei weiterer Silberdeposition wachsen auf dieser Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag-Benetzungslage Silberinseln, welche meist (111)-orientiert sind und eine dreieckige Geometrie aufweisen. Die Probertemperatur von 700°C liegt bereits oberhalb der Desorptionstemperatur von Silber auf Si(111) (abgesehen von der ersten Monolage, welche erst bei Temperaturen über 800°C desorbiert). Das Wachstum der Ag(111)-Inseln erfolgt daher in einem dynamischen Gleichgewicht aus Silberadsorption

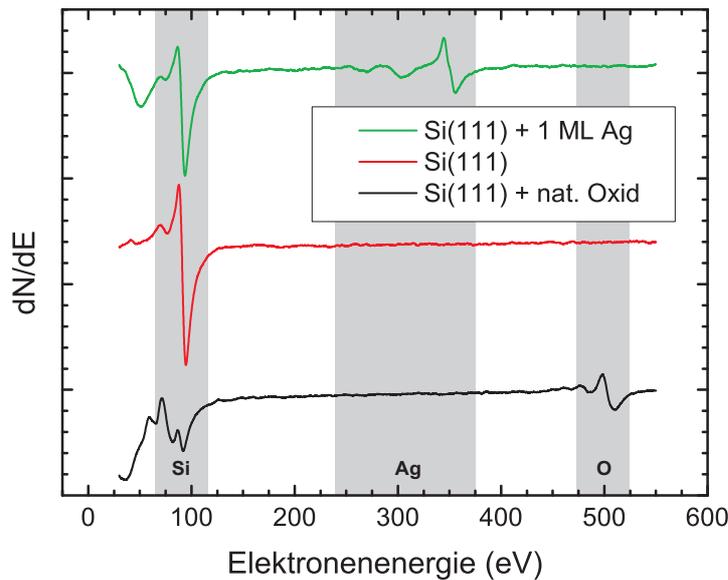


Abbildung 9.1: Augerelektronenspektren einer Si(111)-Probe vor (schwarz) und nach (rot) der Entfernung des Oberflächenoxids sowie nach Deposition einer Monolage Silber (grün).

und -desorption, wobei die Größe der Silberinseln durch die gewählte Probertemperatur und die Depositionsrate bestimmt wird.

Zur Herstellung von Silberinseln wurde in dieser Arbeit zunächst eine (111)-orientierte Siliziumprobe wie folgt präpariert: Die Probe wurde zuerst für einige Minuten im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Nach Abspülen mit Reinstwasser wurde sie für 20 min in ein ca. 70°C heißes Gemisch aus je einem Teil H_2SO_4 (96%) und H_2O_2 (30%) gelegt. Nach erneutem, gründlichen Abspülen erfolgte ein letzter Reinigungsschritt in heißem Reinstwasser. Dieses Reinigungsverfahren führt zu einer saubereren, kohlenstofffreien Siliziumoberfläche, die noch mit einem dünnen Oberflächenoxid bedeckt ist. Dies ist im unteren Augerelektronenspektrum in Abbildung 9.1 zu erkennen, in dem lediglich der LMM-Augerübergang von Silizium unterhalb von 100 eV sowie der KLL-Übergang von Sauerstoff bei 510 eV zu beobachten sind. Das hier beschriebene Reinigungsverfahren für Siliziumoberflächen wurde auch für die anderen in dieser Arbeit verwendeten Siliziumsubstrate angewandt.

Die gereinigte Siliziumprobe wurde in die UHV-Kammer des PEEM eingeschleust und für ca. 15 h bei 500°C bis 600°C ausgegast. Eine oxidfreie, (7×7) -rekonstruierte Si(111)-Oberfläche wurde dann erzeugt, indem die Probe wiederholt für wenige Sekunden auf

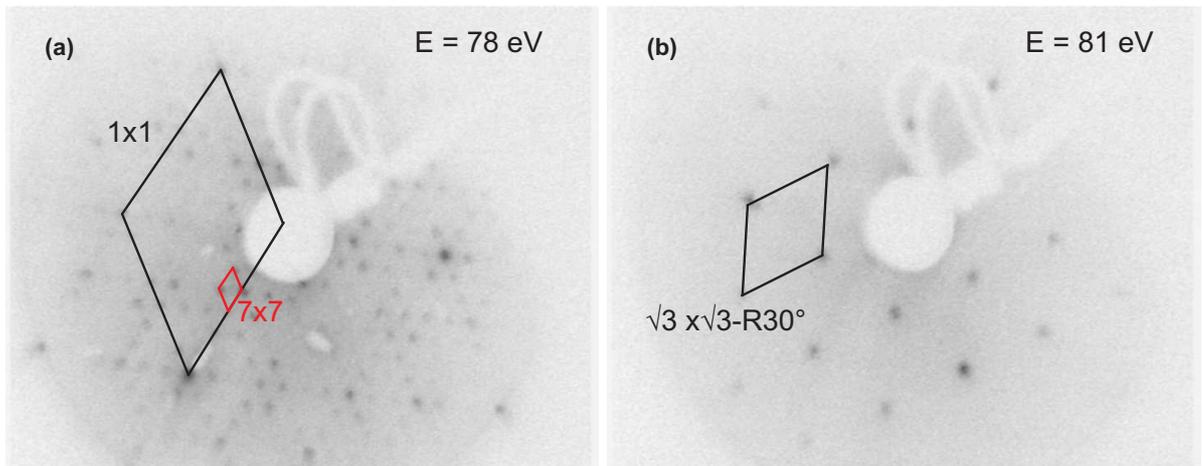


Abbildung 9.2: LEED-Bilder der Si(111)-Oberfläche nach Heizen (a) und nach Deposition einer Monolage Silber (b).

eine Temperatur von über 1000°C erhitzt wurde. Abbildung 9.1 zeigt das dazugehörige Augerelektronenspektrum der reinen Siliziumoberfläche (Mitte), in dem nur noch der LMM-Augerübergang von Silizium bei 96 eV zu beobachten ist. Abbildung 9.2 (a) zeigt das LEED-Bild einer auf diese Weise erzeugten Si(111)(7×7)-Oberfläche. Eingezeichnet sind die primitive Einheitszelle des reziproken Oberflächengitters der (7×7)-Rekonstruktion (rot) sowie die des darunterliegenden nichtrekonstruierten (1×1)-Gitters (schwarz). Die leichte Abweichung von einer hexagonalen Form ist durch eine von der LEED-Optik verursachte Verzeichnung des Bildes bedingt. Auf die Si(111)(7×7)-Oberfläche wurde nun bei einer Temperatur von ungefähr 700°C Silber abgeschieden. Abbildung 9.2 (b) zeigt das dazugehörige LEED-Bild, in dem deutlich das um 30° gegen das (7×7)-Gitter rotierte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Gitter zu erkennen ist (Die primitive ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $\text{R}30^{\circ}$ -Einheitszelle ist schwarz eingezeichnet). Im Augerelektronenspektrum (Abbildung 9.1 (grün)) ist nun deutlich der MNN-Übergang von Silber bei 359 eV zu sehen.

Die Entstehung der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $\text{R}30^{\circ}$ -Ag-Überstruktur läßt sich während der Silberdeposition in situ mit dem PEEM beobachten. Abbildung 9.3 zeigt eine Folge von PEEM-Bildern, die mit UV-Anregung aus der Quecksilberdampfampe erstellt wurden. Oben links ist jeweils der Zeitpunkt der Aufnahme des Bildes nach Beginn der Silberabscheidung angegeben. Das erste, strukturlose Bild (0 s) zeigt die noch unveränderte Si(111)(7×7)-Oberfläche. Zu Beginn der Abscheidung erscheinen im PEEM-Bild zunächst Stellen mit leicht verringerter Intensität. Kurze Zeit später entstehen wenige

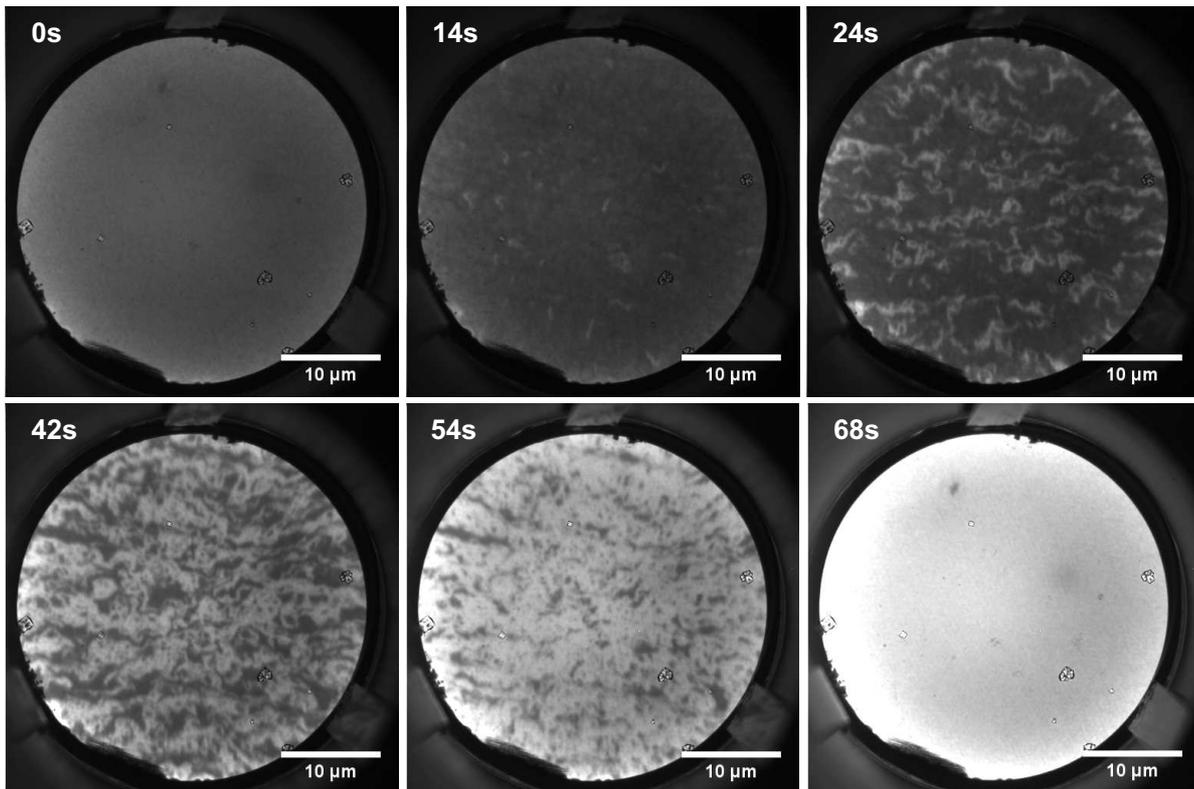


Abbildung 9.3: Folge von PEEM-Bildern der Si(111)(7 × 7)-Oberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten während der Silberbeschichtung bei ca. 700°C. Anregung mit UV-Licht aus der Quecksilberdampfampe.

Mikrometer lange, linienartige, helle Bereiche im PEEM-Bild. Das zweite Bild aus Abbildung 9.3 (14 s) zeigt die Oberfläche kurz nach dem Auftreten dieser hellen Linien (die etwas dunkleren Bereiche sind noch zu erkennen). Es ist bekannt, daß durch die Bildung der silberinduzierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion mit einer Silberbedeckung von $\theta = 1$ ^[154] die Ionisierungsenergie der Siliziumoberfläche sinkt.^[155] Dies und die Tatsache, daß die hellen Bereiche in den PEEM-Bildern im weiteren Verlauf der Silberdeposition die gesamte Probenoberfläche bedecken, erlauben es, diese hellen Bereiche mit großer Sicherheit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion zuzuordnen. Wall et al. zeigten, daß die Si(111)(3 × 1)Ag-Rekonstruktion ($\theta = \frac{1}{3}$ ^[156]), die nur für Temperaturen oberhalb von 200°C existiert,^[154,156] nur eine sehr schwache Photoemissionsintensität aufweist.^[152] Es liegt daher nahe, die dunklen Bereiche im PEEM-Bild in Abbildung 9.3 (14s) während der anfänglichen Silberdeposition einer (3 × 1)-Rekonstruktion zuzuordnen. Im weiteren Verlauf der Silberbeschichtung beginnen die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierten Bereiche, sich

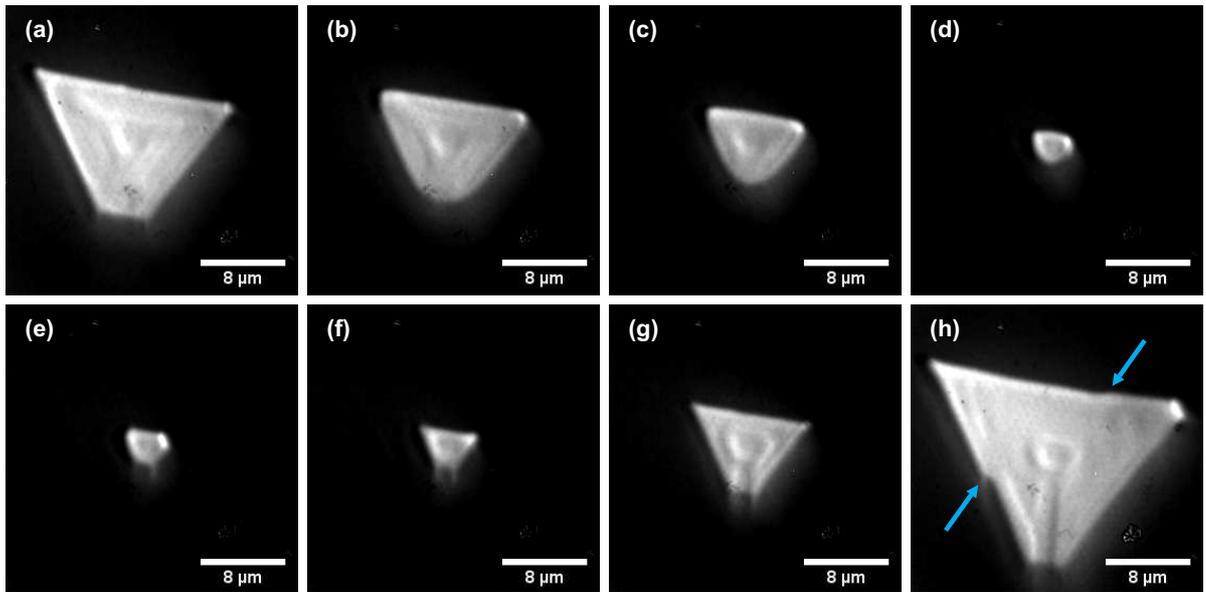


Abbildung 9.4: Folge von PEEM-Bildern bei konstanter Silberdepositionsrate. Proben-temperatur $> 700^{\circ}\text{C}$ (obere Zeile) bzw. $< 500^{\circ}\text{C}$ (untere Zeile). Anregung mit UV-Licht aus der Quecksilberdampf-lampe. Die blauen Pfeile markieren jeweils einen Ver-satz der Inselkante.

linienförmig auf der Probenoberfläche auszubreiten, bis nach ungefähr einer Minute die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion die gesamte Oberfläche bedeckt. Die linienförmige Ausbreitung spricht dafür, daß zusätzliche Silberatome, die auf bereits $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -strukturierten Bereichen mobil sind, sich entlang der Si(111)-Terrassen bewegen und das Wachstum der Rekonstruktion in Terrassenrichtung vorantreiben.

Nach Abschluß der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Bildung wurde zur Erzeugung großer Silberinseln die Proben-temperatur auf etwa 500°C gesenkt und die Silber-Depositionsrate leicht erhöht. Da zwischen benachbarten Silberinseln meist eine Distanz von einigen $10 \mu\text{m}$ liegt, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das Wachstum einer Insel innerhalb eines zuvor gewählten Ge-sichtsfeldes im PEEM (z.B. dem aus Abbildung 9.3) beobachten zu können, sehr gering. Um das Wachstum einer einzelnen Insel dennoch zu dokumentieren, wurden die Silberin-seln daher zuerst für einige Minuten „blind“, d.h. ohne eine Insel im PEEM-Gesichtsfeld, erzeugt. Dann wurde durch Verschieben der Probe vor der Objektivlinse im PEEM ei-ne geeignete Insel gesucht, mit einer möglichst geraden Kante senkrecht zur späteren Einfallsrichtung des Laserstrahls. Nachdem eine solche Insel gefunden war, wurde die Proben-temperatur bei konstanter Depositionsrate auf über 700°C erhöht, wodurch sich

die Inselgröße verringerte. Kurz vor dem vollständigen Verschwinden der Insel wurde die Proben­temperatur erneut gesenkt und die Insel wieder vergrößert. Diese Variation der Inselgröße kann in Abbildung 9.4 verfolgt werden. Die Silberinsel zeigt eine sehr viel stärkere Photoemission als die sie umgebende Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Ag-Oberfläche, da im metallischen Silber die Zustandsdichte unterhalb des Fermi­niveaus deutlich höher ist als bei der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Oberfläche. Bei erhöhter Proben­temperatur (obere Zeile) beginnen Silberatome, sich von der Insel zu lösen, vermutlich bevorzugt von den Ecken der Insel. Die Kanten und insbesondere die Ecken der Insel erscheinen während des Schrumpfens immer stärker abgerundet. Je kleiner die Silberinsel wird, desto schneller schreitet das Auflösen der Insel voran (zwischen den Einzelbildern in Abbildung 9.4 liegen unterschiedliche Zeitspannen). Der gesamte im oberen Teil von Abbildung 9.4 dargestellte Vorgang dauerte 92 s. Zuvor durchgeführte Desorptionsexperimente haben gezeigt, daß es ab dem Zeitpunkt, zu dem das PEEM-Bild in Abbildung 9.4 (d) entstanden ist, nur noch wenige Sekunden dauert, bis sich die Insel vollständig aufgelöst hat.

Nach Verringerung der Proben­temperatur bilden sich beinahe sofort wieder gerade Kanten als Begrenzung der Insel aus (Abbildung 9.4 (e)). Anschließend wächst die Insel senkrecht zu diesen Kanten. Gelegentlich ist zu beobachten, daß das Wachstum an einem Teilstück einer Inselkante blockiert ist, was zu einem Versatz in der Kante führt. Meist heilen diese Versätze im weiteren Wachstumsverlauf wieder aus. Bei der in Abbildung 9.4 untersuchten Insel bleibt jedoch jeweils ein solcher Versatz nach Beendigung des Inselwachstums an zwei Kanten bestehen (blaue Pfeile in Abbildung 9.4 (h)). An der oberen Kante tritt dabei zusätzlich noch eine leichte Änderung der Kantenorientierung auf, was sich für die folgenden Experimente als nützlich erweist, da der rechte Teil der oberen Inselkante genau senkrecht zur späteren Einfallsrichtung des Lasers orientiert ist. Auffällig ist, daß nach Beendigung des erneuten Inselwachstums (Abbildung 9.4 (h)) die Form des „Keimes“, aus dem die Insel entstanden ist (Abbildung 9.4 (e)), noch immer im Zentrum der Insel zu erkennen ist.

Das Ausmessen des Gesichtsfeldes im PEEM geschieht normalerweise durch Verschieben der Probe und Messen des Verschiebewegs am Manipulator mit einer Mikrometerschraube. Da die Mikrometerschraube nur auf einen Mikrometer genau abgelesen werden kann und das PEEM-Bild an den Rändern des Gesichtsfeldes in der Regel Verzerrungen aufweist, beträgt der Fehler bei dieser Methode schätzungsweise 5 - 10%. Für die im folgenden vorgestellte, quantitative Auswertung der Plasmonenwellenlängen

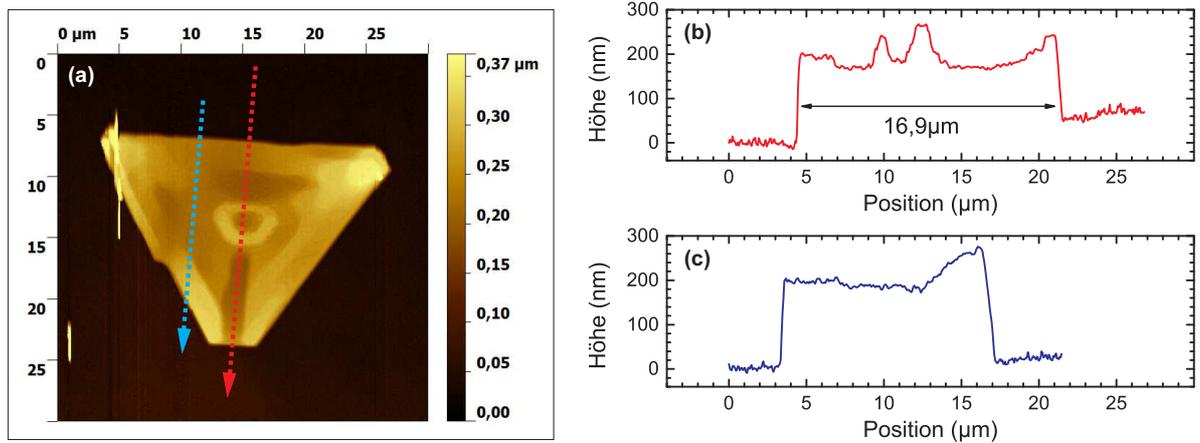


Abbildung 9.5: (a) AFM-Bild der Silberinsel aus Abbildung 9.4. Höhenprofile entlang des roten (b) bzw. blauen (c) Pfeiles in (a).

auf der Silberinsel ist allerdings eine möglichst genaue Bestimmung der lateralen Dimensionen des PEEM-Bildes notwendig. Die Silberinsel aus Abbildung 9.4 wurde daher auch mit dem AFM untersucht, mit welchem eine laterale und auch vertikale Auflösung von der Größenordnung eines Nanometers möglich ist (Abbildung 9.5). Da diese AFM-Untersuchung an Luft erfolgen mußte, wurde das AFM-Bild erst nach Abschluß der PEEM-Experimente erstellt, als die Probe bereits mit einer ZnTPP-Schicht bedeckt war. Diese Schicht ist wegen ihrer geringen Dicke von nur wenigen Nanometern in Abbildung 9.5 jedoch praktisch nicht zu erkennen. Die Insel hat entlang des in Abbildung 9.5 (a) eingezeichneten roten Pfeiles eine Länge von $16,9 \mu\text{m}$, wie aus dem Höhenprofil in Abbildung 9.5 (b) deutlich wird. Dieser Längenmaßstab wird den Längenmessungen in den folgenden PEEM-Untersuchungen zugrunde gelegt. Die AFM-Profile zeigen weiter, daß die hier betrachtete Silberinsel eine Höhe von ungefähr 200 nm besitzt. In der Mitte der Insel tritt die zuvor angesprochene Struktur durch den ursprünglichen Wachstumskeim auf. Für die Auswertung der PEEM-Untersuchungen der Oberflächenplasmonen auf dieser Insel wurde nur der Bereich links vom Zentrum der Insel verwendet. In diesem Bereich hat die Struktur in der Inselmitte keinen störenden Einfluß auf die Plasmonenausbreitung. Außerdem ist dieser Bereich über die ersten $8 \mu\text{m}$ der Insel weitestgehend eben, wie am Profil in Abbildung 9.5 (c) zu erkennen ist.

Die Präparation von Ag(111)-Inseln auf Si(111) wurde in diesem Abschnitt sehr ausführlich erläutert, nicht nur weil die Silberinseln als Träger der im folgenden unter-

suchten Oberflächenplasmonen dienen, sondern auch weil auf diese Art der Präparation prinzipiell die Erzeugung von Silbernanopartikeln mit einer einstellbaren LSP-Resonanz möglich ist: Dazu erzeugt man zunächst wie gerade beschrieben eine mikroskopische Silberinsel und läßt diese dann wie in Abbildung 9.4 (a) - (d) zu einem nanoskaligen Partikel schrumpfen. Beobachtet man diesen Vorgang im PEEM bei Anregung mit Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge, so zeigt das Partikel eine resonanzartig erhöhte Photoemission, wenn es im Laufe des Schrumpfvorgangs gerade eine zur anregenden Wellenlänge passende Geometrie für eine Plasmonenresonanz aufweist. Wie bereits zuvor erwähnt, schrumpfen die Inseln jedoch umso schneller, je kleiner sie bereits sind. Der Heizvorgang muß daher exakt in dem Augenblick abgebrochen werden können, in dem das beobachtete Partikel gerade resonant emittiert. Da die Probe nach Ausschalten der Probenheizung aber noch einige Sekunden benötigt, um auf eine Temperatur abzukühlen, bei der keine weitere Änderung der Partikelgeometrie mehr auftritt, ist es in dieser Arbeit nicht gelungen, auf diese Weise ein für einen längeren Zeitraum resonant emittierendes Partikel herzustellen. Es ist jedoch vorstellbar, daß eine Erweiterung der PEEM-Apparatur um eine Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff, welche das Abkühlen der Probe nach Ausschalten der Probenheizung beschleunigt, eine solche Partikelpräparation ermöglicht. Dieser Ansatz konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt werden.

9.2 Oberflächenplasmonen auf Ag(111)-Inseln

Dieselbe Silberinsel wie in den Abbildungen 9.4 und 9.5 wurde nun mit p-polarisiertem, 405 nm Laserlicht beleuchtet und mit dem PEEM abgebildet. Abbildung 9.6 zeigt das dazugehörige PEEM-Bild. In Abbildung 9.6 (a) ist zu erkennen, daß sich der PEEM-Kontrast bei Laseranregung im Vergleich zur Anregung mit UV-Licht umkehrt: während die Silberinsel eine nur schwache Photoemission zeigt, erscheint die stark emittierende $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Lage trotz höherer Ionisierungsenergie im PEEM-Bild sehr hell. Dies gilt nicht nur für Anregung mit 405 nm, sondern für den gesamten Durchstimmbereich des Lasers von 350 nm bis 450 nm. Eine mögliche Erklärung für die starke Zwei-Photonen-Photoemission von der Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Ag-Oberfläche wäre, daß 2PPE bei Anregungsenergien um 3 eV resonant über einen unbesetzten Zwischenzustand möglich ist. Tatsächlich verlaufen in Silizium in Γ -L-Richtung ($\cong \langle 111 \rangle$ -Richtungen) Valenz- und

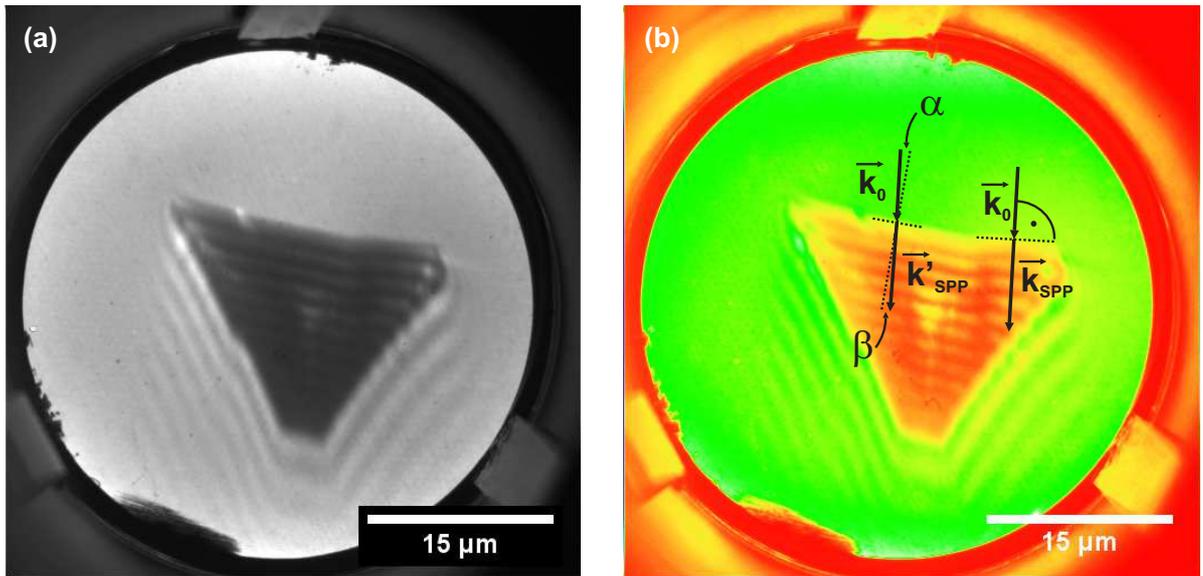


Abbildung 9.6: (a) PEEM-Bild derselben Silberinsel wie in Abbildungen 9.4 und 9.5 bei Anregung mit 405 nm Laserlicht. (b) Gleiches Bild wie (a), aber kontrastverstärkt und mit Farb- statt Grauskala. Eingezeichnet sind der Wellenvektor \vec{k}_0 des einfallenden Laserlichts, sowie die Wellenvektoren \vec{k}'_{SPP} und \vec{k}_{SPP} des Oberflächenplasmons an zwei verschiedenen Stellen der Silberinsel.

Leitungsband in einem Abstand von ungefähr 3 eV bis 3,5 eV.^[144,157] Weiterhin besitzt die Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag-Oberfläche einen besetzten Oberflächenzustand bei $E - E_F \approx -1$ eV und einen unbesetzten Oberflächenzustand bei $E - E_F \approx 2,1$ eV.^[158,159] Daher sind neben den Si-Interbandübergängen^[144,160] eventuell auch optische Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-rekonstruierten Oberfläche möglich sowie Übergänge zwischen besetzten Si-Volumenzuständen und dem unbesetzten Oberflächenzustand. Eine genauere Zuordnung der 2PPE von Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag zu Übergängen in der Bandstruktur könnte vielleicht mit Hilfe anregungsenergieaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie mit hoher Auflösung der Elektronenenergie durchgeführt werden. Dies war mit dem in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen PEEM wegen seiner zu geringen Energieauflösung jedoch nicht möglich.

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 9.6 (a) fällt eine wellenförmige Modulation der Intensität im PEEM-Bild sowohl auf der Insel als auch um die Insel herum auf. Um diese Modulation deutlicher hervorzuheben, wurde das Bild in Abbildung 9.6 (b) kontrastver-

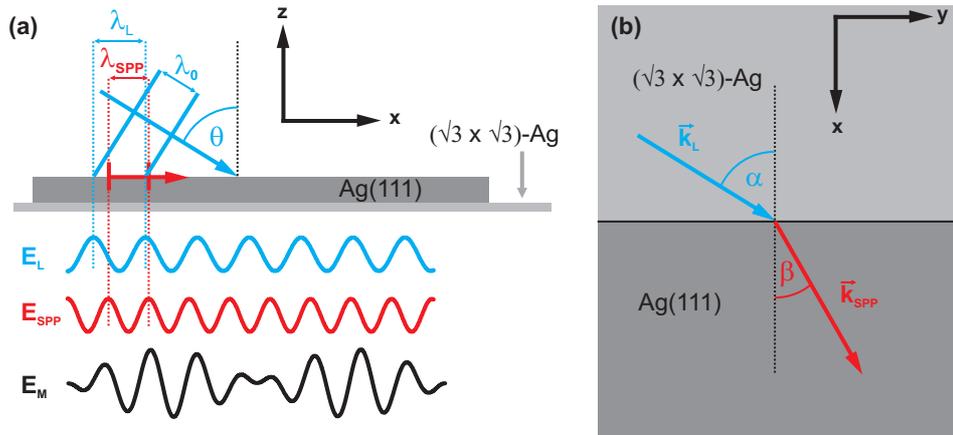


Abbildung 9.7: Veranschaulichung der Entstehung des Moiré-Musters auf der Silberinsel im 2P-PEEM-Experiment. Ansicht der experimentellen Geometrie (a) im Profil, (b) in Aufsicht.

stärkt und die gemessenen Intensitäten auf einer Farbskala statt auf der üblichen Grauskala dargestellt. Die Einfallsrichtung des Laserlichts ist durch den Wellenvektor \vec{k}_0 gegeben. Ein Wellenmuster ist außerhalb der Insel nur auf der dem Lichteinfall abgewandten Seite zu erkennen und stammt daher, daß das einfallende Licht an den Kanten der Insel gebeugt wird, so daß hinter der Insel Interferenzmaxima und -minima entstehen. Da die Photoemission von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Ag-Oberfläche über einen Zwei-Photonen-Prozeß stattfindet, ist die Photoemissionsrate proportional zum Quadrat der Laserintensität an der Probenoberfläche und reagiert somit sehr empfindlich auf die durch Beugung entstandene laterale Variation der Anregungsintensität. Die Entstehung dieser Interferenzmuster ist ausführlich von Chelaru et al. untersucht worden.^[161]

Die Modulation der Photoemissionsintensität auf der Silberinsel hat hingegen eine andere Ursache: Das einfallende Laserlicht interferiert dort mit dem von Oberflächenplasmonen erzeugten elektrischen Feld.^[63,66,67] Da die Wellenlänge des Lichts parallel zur Silberoberfläche sich leicht von der Wellenlänge des Oberflächenplasmons unterscheidet, entsteht auf der Silberinsel im PEEM-Bild ein Schwebungs- oder Moiré-Muster, dessen Zustandekommen von Buckanie et al. erklärt wird.^[67] Weil das Verständnis dieses Moiré-Musters für die folgenden Betrachtungen wichtig ist, soll seine Entstehung hier noch einmal erläutert werden.

In Abbildung 9.7 (a) ist die experimentelle Situation skizziert, in der Licht der Wellenlän-

ge λ_0 unter einem Winkel θ auf eine Ag(111)-Insel trifft. Die Einfallsrichtung des Lichts ist durch einen blauen Pfeil dargestellt. Die blauen Balken senkrecht zur Einfallsrichtung symbolisieren zwei Wellenfronten, d.h. Flächen gleicher Phase. Die Wellenlänge parallel zur Oberfläche ist durch $\lambda_L = \frac{\lambda_0}{\sin\theta}$ gegeben. Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert, ist die Kante der Insel Ausgangspunkt eines Oberflächenplasmons, welches sich in Richtung des roten Pfeils mit den rot eingezeichneten Wellenfronten ausbreitet. Unter der Skizze ist jeweils schematisch die Variation der vom Licht (blau) und vom Oberflächenplasmon (rot) verursachten elektrischen Felder E_L und E_{SPP} dargestellt. Das resultierende Feld auf der Oberfläche ergibt sich als Summe beider Felder. Da diese leicht unterschiedliche Wellenlängen bzw. Wellenzahlen besitzen, wird das resultierende Feld E_M schwebungsartig moduliert. Die Schwebungswellenlänge ergibt sich aus der Bedingung

$$k_M = k_{\text{SPP}} - k_L \quad (9.1)$$

zu

$$\lambda_M = \frac{\lambda_L \cdot \lambda_{\text{SPP}}}{\lambda_L - \lambda_{\text{SPP}}} = \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_{\text{SPP}}}{\lambda_0 - \lambda_{\text{SPP}} \cdot \sin\theta} \quad (9.2)$$

Maxima der Photoemission treten im Experiment immer dort auf, wo die Einhüllende von E_M maximale Amplitude hat. Bisher wurde vorausgesetzt, daß sich das einfallende Licht und das Oberflächeplasmon parallel zur Oberfläche in dieselbe Richtung ausbreiten. Im allgemeinen trifft das Licht aber unter einem Winkel $\alpha > 0^\circ$ innerhalb der Inselebene auf die Kante der Silberinsel (Abbildung 9.7 (b)). Da im allgemeinen $|\vec{k}_L| \neq |\vec{k}_{\text{SPP}}|$ ist, ergibt sich analog zum Snelliusschen Brechungsgesetz der Optik der Winkel β , unter dem sich das Oberflächenplasmon von der Kante her ausbreitet, aus

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{|\vec{k}_{\text{SPP}}|}{|\vec{k}_L|} \quad (9.3)$$

(9.1) läßt sich dann in vektorieller Form schreiben:

$$\vec{k}_M = \vec{k}_{\text{SPP}} - \vec{k}_L \quad (9.4)$$

wobei \vec{k}_L die Wellenvektorkomponente des einfallenden Lichts parallel zur Oberfläche ist und der Wellenvektor \vec{k}_M des Moiré-Musters senkrecht zur Inselkante orientiert ist. Für

die Schwebungswellenlänge gilt in diesem allgemeinen Fall

$$\lambda_M = \frac{\lambda_L \cdot \lambda_{\text{SPP}}}{\sqrt{\lambda_L^2 + \lambda_{\text{SPP}}^2 - 2 \lambda_L \lambda_{\text{SPP}} \cos \alpha}} \quad (9.5)$$

woraus sich (9.2) als Spezialfall für senkrechten Lichteinfall ergibt ($\alpha = 0^\circ$). In Abbildung 9.6 (b) sind die Wellenvektoren \vec{k}_{SPP} und \vec{k}'_{SPP} des Oberflächenplasmons an zwei verschiedenen Stellen der oberen Inselkante eingezeichnet. Während das Licht oben rechts senkrecht auf die Kante trifft und \vec{k}_L und \vec{k}_{SPP} in dieselbe Richtung zeigen, trifft das Licht oben links unter einem kleinen Winkel α auf die Inselkante. Vergleicht man den Wellenvektor \vec{k}'_{SPP} an dieser Stelle mit dem Wellenvektor \vec{k}_{SPP} bei senkrechtem Lichteinfall, erkennt man, daß für den kleinen Winkel α bei den betrachteten Anregungswellenlängen beide Wellenvektoren praktisch identisch sind. Der Lichteinfall kann daher über die gesamte obere Inselkante in sehr guter Näherung als senkrecht betrachtet werden.

Für die Auswertung der PEEM-Ergebnisse in diesem Kapitel ist nicht nur die Periode bzw. Wellenlänge des Moiré-Musters wichtig, sondern auch dessen Dämpfung durch Absorption der Oberflächenplasmonen in der Silber- und der ZnTPP-Schicht. Daher wird nun anhand von Abbildung 9.8 kurz beschrieben, wie aus den PEEM-Bildern die Propagationslänge des Oberflächenplasmons gewonnen werden kann. Auf der linken Seite der Abbildung ist die idealisierte Situation an der Metalloberfläche dargestellt. Wie zu Beginn erläutert, ist das resultierende Feld an der Silberoberfläche die Summe aus dem externen elektrischen Feld des einfallenden Lichts und dem elektrischen Feld des Oberflächenplasmons. Während das externe elektrische Feld (im zeitlichen Mittel) über die Insel konstant ist, nimmt das Feld des Oberflächenplasmons exponentiell mit der Ausbreitungsdistanz ab. Im folgenden soll davon ausgegangen werden, daß die elektrische Feldstärke des Oberflächenplasmons nur einen Bruchteil $a \ll 1$ der Stärke des externen Feldes beträgt. Das resultierende elektrische Feld auf der Oberfläche ist schematisch in Abbildung 9.8 (a) dargestellt. Da das vom Plasmon verursachte elektrische Feld klein gegenüber dem externen Feld ist, ist das resultierende Feld nur schwach moduliert. Die Zwei-Photonen-Photoemission, proportional zur vierten Potenz der Feldstärke, welche in Abbildung 9.8 (b) dargestellt ist, zeigt hingegen eine deutliche Schwebungsmodulation. Hier zeigt sich besonders deutlich die Empfindlichkeit der 2PPE auf leichte Variationen des lokalen elektrischen Feldes an der Oberfläche. Der Einfachheit halber sei

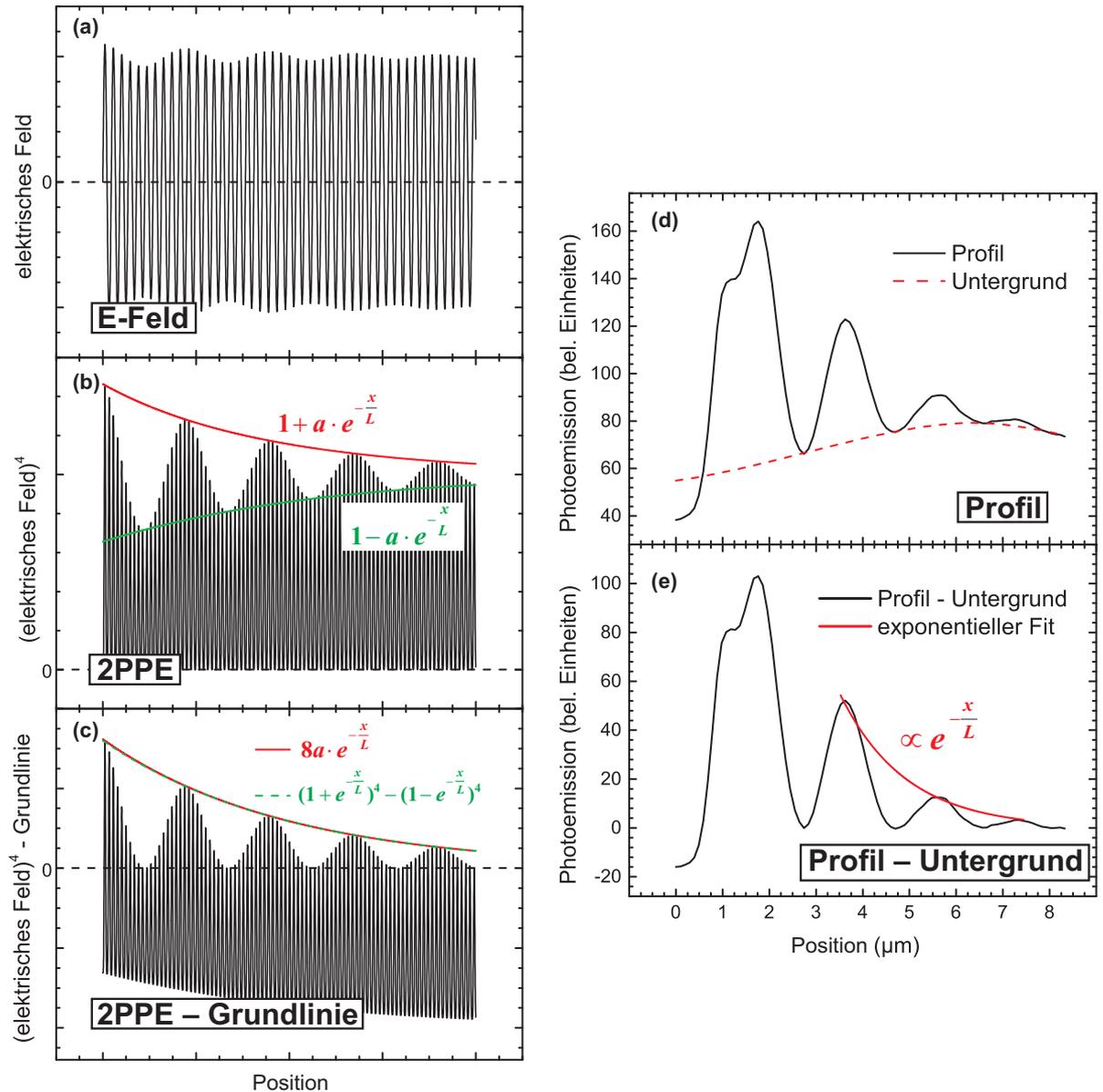


Abbildung 9.8: (a) - (c) Modell zur Bestimmung der Propagationslängen des Oberflächenplasmons aus den PEEM-Profilen. (d) - (e) Praktische Durchführung der Propagationslängenbestimmung am Beispiel eines 2PPE-Profiles auf einer ZnTPP-bedeckten Silberinsel bei Anregung mit 415 nm Laserlicht.

im folgenden die Amplitude E_0 des externen elektrischen Feldes als dimensionslos betrachtet mit $E_0 = 1$. Mit der Propagationslänge L des Oberflächenplasmons ist die obere Einhüllende des Moiré-Musters dann $(1 + a \cdot e^{-\frac{x}{L}})^4$ und die untere Einhüllende $(1 - a \cdot e^{-\frac{x}{L}})^4$ (Abbildung 9.8 (b)). Ein typisches experimentell erhaltenes PEEM-Profil ist in Abbildung 9.8 (d) zu sehen. Im experimentellen Profil ist das Moiré-Muster von einem Untergrund überlagert, der zum einen von der starken Emission direkt an der Inselkante verursacht wird. Zum anderen tragen auch die Topographie der Silberoberfläche und eventuelle Inhomogenitäten der ZnTPP-Schicht zur Variation der PEEM-Intensität bei. Falls diese Variationen nicht zu abrupt sind, können sie durch eine Untergrundkorrektur entfernt werden, indem eine Grundlinie durch die Minima des PEEM-Profiles (gestrichelte Linie in Abbildung 9.8 (d)) vom gemessenen Profil abgezogen wird (Abbildung 9.8 (e)). Wie der Vergleich der Abbildungen 9.8 (b) und (c) zeigt, wird durch diese Untergrundkorrektur auch die untere Einhüllende des Moiré-Musters entfernt. Die obere Einhüllende hat anschließend die Form $(1 + a \cdot e^{-\frac{x}{L}})^4 - (1 - a \cdot e^{-\frac{x}{L}})^4$ (Abbildung 9.8 (c)). Wegen

$$\begin{aligned} (1 + a \cdot e^{-\frac{x}{L}})^4 - (1 - a \cdot e^{-\frac{x}{L}})^4 &= 8a^3 e^{-\frac{3x}{L}} + 8a e^{-\frac{x}{L}} \\ &\approx 8a e^{-\frac{x}{L}} \end{aligned} \quad (9.6)$$

läßt sich diese für nicht zu großes a sehr gut durch eine einfache Exponentialfunktion annähern (siehe Abbildungen 9.8 (c) und (e)). Die Propagationslänge des Oberflächenplasmons läßt sich daher bestimmen, indem zuerst eine Grundlinie vom experimentell ermittelten PEEM-Profil abgezogen wird und dann eine Exponentialfunktion durch die Moiré-Maxima gelegt wird, deren Abklingkonstante in sehr guter Näherung der Propagationlänge L entspricht.

Von Lemke et al. wurde darauf hingewiesen, daß bei Anregung mit kurzen Laserpulsen die Änderung der PEEM-Intensität entlang der SPP-Ausbreitungsrichtung auch durch die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von Laserpuls und Oberflächenplasmon beeinflusst wird.^[70] In der zitierten Arbeit wurden Oberflächenplasmonen auf ausgedehnten Goldschichten über Distanzen von bis zu 100 μm untersucht, was eine Berücksichtigung dieses Effekts notwendig macht. Wegen der vergleichsweise großen Laserpulsdauern ($\gtrsim 100$ fs) und der kurzen untersuchten Propagationsdistanzen von bis zu 7 μm kann der Effekt in der vorliegenden Arbeit jedoch vernachlässigt werden.

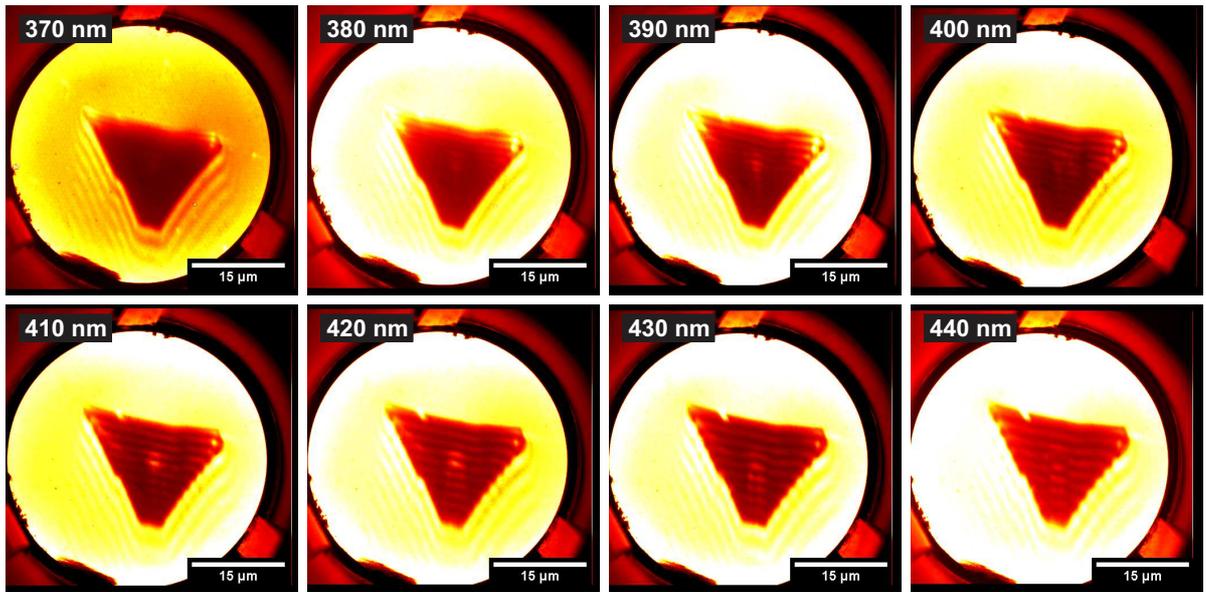


Abbildung 9.9: Auszug aus einer Serie von PEEM-Bildern der Silberinsel bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Die jeweilige Anregungswellenlänge ist in den Bildern oben links angegeben.

Mit Hilfe des im PEEM-Experiment verwendeten durchstimmbaren Lasersystems ist es möglich, die Entwicklung des Moiré-Musters auf der Silberinsel für unterschiedliche Anregungswellenlängen zu beobachten. Abbildung 9.9 zeigt einen Auszug aus einer Serie von PEEM-Bildern der Insel, in der die Anregungswellenlänge des p-polarisierten Laserlichts in 5 nm Schritten von 360 nm auf 450 nm vergrößert wurde. Um die Sichtbarkeit des Moiré-Musters auf der Insel zu erhöhen, wurde die Intensität der Photoemission auf einer Farbskala statt auf der üblichen Grauskala dargestellt. Für kurze Anregungswellenlängen ist das Moiré-Muster nur schwach zu erkennen und nahe der oberen Inselkante lokalisiert. Mit steigender Anregungswellenlänge wird das Moiré-Muster deutlicher und erstreckt sich über zunehmend längere Distanzen auf der Silberinsel. Seine Wellenlänge nimmt ebenfalls mit steigender Anregungswellenlänge zu. Für eine quantitative Analyse der Schwebungswellenlänge wurde für jede Anregungswellenlänge ein Profil der PEEM-Intensität senkrecht zur oberen Inselkante erstellt. Dies ist beispielhaft in Abbildung 9.10 (a) für eine Anregungswellenlänge von 420 nm dargestellt. Das Profil wurde dabei innerhalb des im Inset eingezeichneten, schwarzen Rahmens in Pfeilrichtung gemessen, wobei zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses über die Intensitäten senkrecht zur Pfeilrichtung innerhalb des schwarzen Rahmens gemittelt

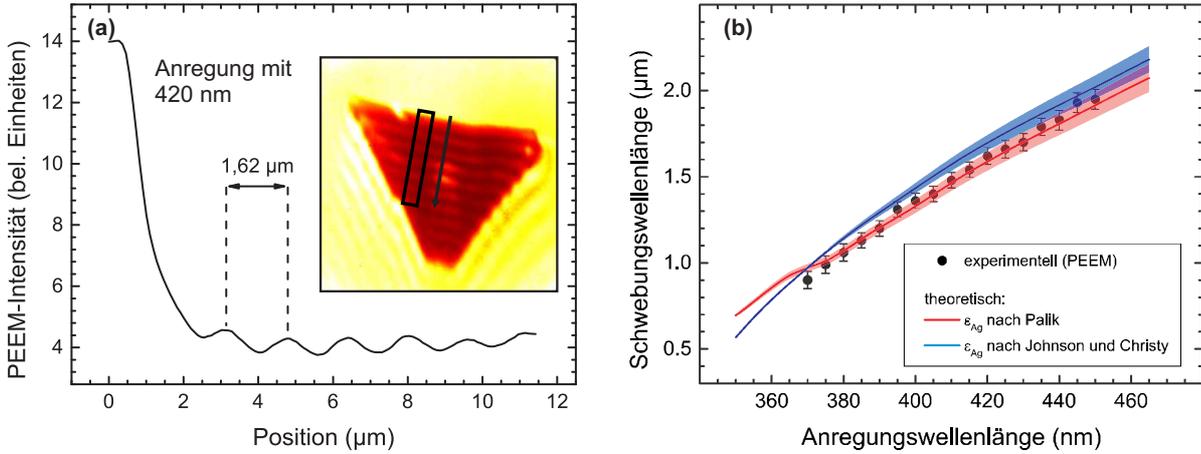


Abbildung 9.10: (a) Profil der PEEM-Intensität innerhalb des im Inset schwarz markierten Rahmens in Pfeilrichtung. Anregung mit 420 nm Laserlicht. (b) Schwebungswellenlänge als Funktion der Anregungswellenlänge. Punkte: experimentell aus PEEM-Experiment ermittelt, Linien: nach (9.7) und (9.2) errechnete theoretische Schwebungswellenlänge mit ϵ_{Ag} nach Palik^[91] (rot) und nach Johnson und Christy^[162] (blau) für einen Einfallswinkel $\theta = 59^\circ$.

wurde. Die starke Photoemissionsintensität auf der linken Seite des Profils stammt von der Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Schicht. Wegen der in Abschnitt 7.2.4 beschriebenen Reflexionen im Detektor des PEEM wird ein Teil der Emission von dieser Schicht auch noch im Bereich auf der Silberinsel gemessen, wodurch das Moiré-Muster auf der Insel von einem exponentiell von der Inselkante abfallenden Untergrund überlagert wird. Für Anregungswellenlängen unterhalb von 370 nm ist in den PEEM-Bildern zwar ein schwaches Moiré-Muster zu erkennen, eine quantitative Auswertung der Schwebungswellenlänge ist wegen des starken Untergrunds allerdings nicht möglich. Oberhalb von 370 nm wurde der mittlere Abstand zwischen den Intensitätsmaxima für jede Anregungswellenlänge bis 450 nm bestimmt und ist in Abbildung 9.10 (b) aufgetragen. Theoretisch hängt die Schwebungswellenlänge nach (9.2) von der Anregungswellenlänge ab, wobei mit (2.6) λ_{SPP} durch

$$\lambda_{\text{SPP}} = \lambda_0 \cdot \text{Re} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_{\text{Ag}} + 1}{\epsilon_{\text{Ag}}}} \right] \quad (9.7)$$

gegeben ist. Die theoretisch erwarteten Schwebungswellenlängen sind in Abbildung 9.10 (b) als durchgezogene Linien eingezeichnet, wobei für die dielektrische Funktion ϵ_{Ag} von Silber die tabellierten Daten von Palik^[91] (rot) bzw. Johnson und Christy^[162] (blau)

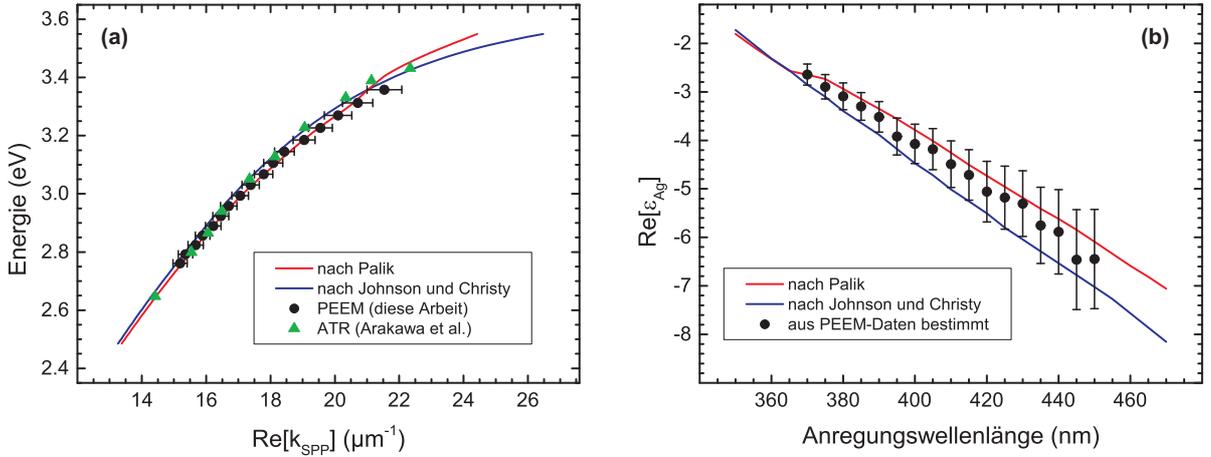


Abbildung 9.11: (a) Dispersion des Oberflächenplasmons auf der Silberinsel. Durchgezogene Linien: errechnet mit ϵ_{Ag} nach Palik^[91] (rot) bzw. Johnson und Christy^[162] (blau), Punkte: aus PEEM-Experiment ermittelt, Dreiecke: experimentelle Daten von Arakawa et al.^[163] (b) Realteil der dielektrischen Funktion von Silber aus tabellierten Daten^[91,162] und im PEEM-Experiment bestimmt.

interpoliert wurden. Der Einfallswinkel des Laserstrahls von $\theta \approx 60^\circ$ konnte im Experiment nicht exakt bestimmt werden. Beste Übereinstimmung der Meßwerte mit den Theoriekurven in Abbildung 9.10 (b) ergibt sich für $\theta = 59^\circ$. Eine Unsicherheit von $\Delta\theta = \pm 1^\circ$ ergibt die in Abbildung 9.10 (b) schattiert dargestellten Unsicherheitsbereiche der Theoriekurven. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit stimmen die beobachteten Schwebungswellenlängen offensichtlich sehr gut mit den im Rahmen der dielektrischen Theorie (Abschnitt 2.1.2) vorhergesagten Wellenlängen überein, wobei sich eine etwas bessere Übereinstimmung ergibt, wenn die Werte der dielektrischen Funktion ϵ_{Ag} nach Palik verwendet werden.

Aus der im PEEM-Experiment beobachteten Schwebungswellenlänge λ_M ist es nun möglich, mit (9.2) die Plasmonenwellenlänge λ_{SPP} bzw. die Wellenzahl $\text{Re}[k_{\text{SPP}}] = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{SPP}}}$ als Funktion der Anregungswellenlänge λ_0 zu bestimmen. Es ist üblich, diesen Zusammenhang in Form von Dispersionskurven darzustellen, in denen die Plasmonenenergie $\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda_0}$ über der Wellenzahl aufgetragen wird. Abbildung 9.11 (a) zeigt die entsprechend aus den PEEM-Bildern gewonnene Dispersionskurve des Oberflächenplasmons auf der Silberinsel im Vergleich mit den theoretisch vorhergesagten Dispersionskurven für tabellierte Daten der dielektrischen Funktion von Silber^[91,162] und im Vergleich mit experimentellen Daten von Arakawa et al.,^[163] die aus rein optischen Messungen mittels

abgeschwächter Totalreflexion (ATR) gewonnen wurden. Der Vergleich zeigt, daß die durch Auswertung des Moiré-Musters aus den PEEM-Bildern bestimmte Plasmonendispersion sowohl mit der mittels ATR experimentell bestimmten als auch mit der im Rahmen einer dielektrischen Theorie vorhergesagten Dispersion übereinstimmt. Prinzipiell ist es auch möglich, aus den PEEM-Daten mit Hilfe von (9.2) und (9.7) die dielektrische Funktion ϵ_{Ag} von Silber zu bestimmen. Die Plasmonenwellenlänge λ_{SPP} ist jedoch sowohl mit dem Realteil als auch dem Imaginärteil von ϵ_{Ag} gemäß (9.7) verknüpft. Eine Bestimmung der Plasmonenwellenlänge allein reicht daher nicht aus, um die komplexe dielektrische Funktion oder auch nur ihren Realteil zu bestimmen. Könnte man aber aus den PEEM-Profilen die Propagationslänge L des Plasmons ermitteln, welche über $\text{Im}[k_{\text{SPP}}] = \frac{1}{L}$ mit dem Imaginärteil der komplexen Wellenzahl des Plasmons verbunden ist, wäre eine Bestimmung der vollständigen dielektrischen Funktion möglich. Eine quantitative Auswertung der Propagationslänge ist aus den PEEM-Bildern jedoch praktisch unmöglich, da für größere Anregungswellenlängen, bei denen das Moiré-Muster deutlich zu erkennen ist, die Dämpfung des Plasmons an der Silber/Vakuum-Grenzfläche für eine quantitative Auswertung zu schwach ist. Dies wird aus dem Profil in Abbildung 9.10 (a) deutlich, in welchem zu erkennen ist, daß die Intensität der Schwebungsmaxima über die gesamte Silberinsel nahezu konstant bleibt. Für kurze Anregungswellenlängen hingegen, bei denen die Dämpfung verhältnismäßig stark ist, wird das schwache Moiré-Muster vom oben erwähnten Untergrund durch die Photoemission von der die Insel umgebenden Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Schicht überdeckt. Trotzdem ist es möglich, zumindest den Realteil von ϵ_{Ag} aus den PEEM-Profilen zu ermitteln. Für die Anregungswellenlängen oberhalb von 370 nm, bei der das Moiré-Muster stark genug für eine quantitative Auswertung ist, ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Silber ($\epsilon''_{\text{Ag}} < 0,23$ ^[162]) nämlich klein genug, um ihn in (9.7) in guter Näherung vernachlässigen zu können. Statt (9.7) gilt dann der Zusammenhang

$$\lambda_{\text{SPP}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{Ag}} + 1}{\epsilon'_{\text{Ag}}}} \quad (9.8)$$

mit $\epsilon'_{\text{Ag}} = \text{Re}[\epsilon_{\text{Ag}}]$, aus dem mit (9.2) der Realteil der dielektrischen Funktion von Silber aus den experimentell ermittelten Schwebungswellenlängen bestimmt werden kann. Dieser ist in Abbildung 9.11 (b) zusammen mit den interpolierten Literaturdaten^[91,162] abgebildet. Die experimentell ermittelten Werte stimmen auch hier wieder gut mit den

Literaturwerten überein, was zeigt, daß die Vernachlässigung des Imaginärteils von ϵ_{Ag} in (9.8) gerechtfertigt ist.

9.3 Einfluß von ZnTPP auf die Dispersion des Oberflächenplasmons

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß es durch Auswertung der von Oberflächenplasmonen verursachten Moiré-Muster im PEEM-Bild möglich ist, die Dispersion der Oberflächenplasmonen auf Metalloberflächen zu ermitteln und darüber hinaus die dielektrische Funktion des Mediums zu bestimmen, auf dessen Oberfläche sich die Oberflächenplasmonen ausbreiten. Im folgenden soll nun der Einfluß einer dünnen Schicht von Porphyrinmolekülen auf der Oberfläche auf die Plasmonendispersion untersucht werden. Dazu wurde ZnTPP unter den gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 5.2.1 für 60 min auf die Probe aufgebracht, was basierend auf der in Kapitel 4 ermittelten Depositionsrate einer ZnTPP-Schichtdicke von ungefähr 5 nm entspricht. Das Wachstum der ZnTPP-Schicht wurde dabei in situ mit dem PEEM beobachtet. Abbildung 9.12 zeigt die mit 410 nm Anregungswellenlänge aufgenommenen PEEM-Bilder während der ZnTPP-Beschichtung. Der ZnTPP-Verdampfer befindet sich an einem Flansch der Vakuumkammer, welcher in einem Winkel von 60° zur Probe orientiert ist. ZnTPP wird daher unter flachem Winkel auf die Oberfläche aufgedampft, die roten Pfeile im erstem Bild in Abbildung 9.12 geben die resultierende Aufdampfrichtung an. Die auffälligste Veränderung des PEEM-Bildes während der Beschichtung, eine starke Zunahme der gemessenen Photoemissionsintensität im gesamten Gesichtsfeld, kann in Abbildung 9.12 nicht erkannt werden, da die Signalverstärkung durch die Mikrokanalplatten im PEEM-Detektor während der Meßreihe verringert werden mußte, um eine Sättigung der CCD-Pixel und eine Beschädigung der Mikrokanalplatten zu vermeiden. Die stärkste Zunahme der Photoemissionsintensität ist während der ersten 6 min an der oberen Inselkante zu beobachten. Dies läßt sich durch den flachen Aufdampfwinkel erklären, der dazu führt, daß ZnTPP bevorzugt an der Inselkante abgeschieden wird. Bei genauerer Untersuchung der Intensitätsverteilung an der oberen Inselkante ist zu erkennen, daß dort die Zunahme der Photoemission vom hell erscheinenden Defekt oben links und vom „Knick“ in der Kante oben rechts ausgeht (blaue Pfeile im Bild zum

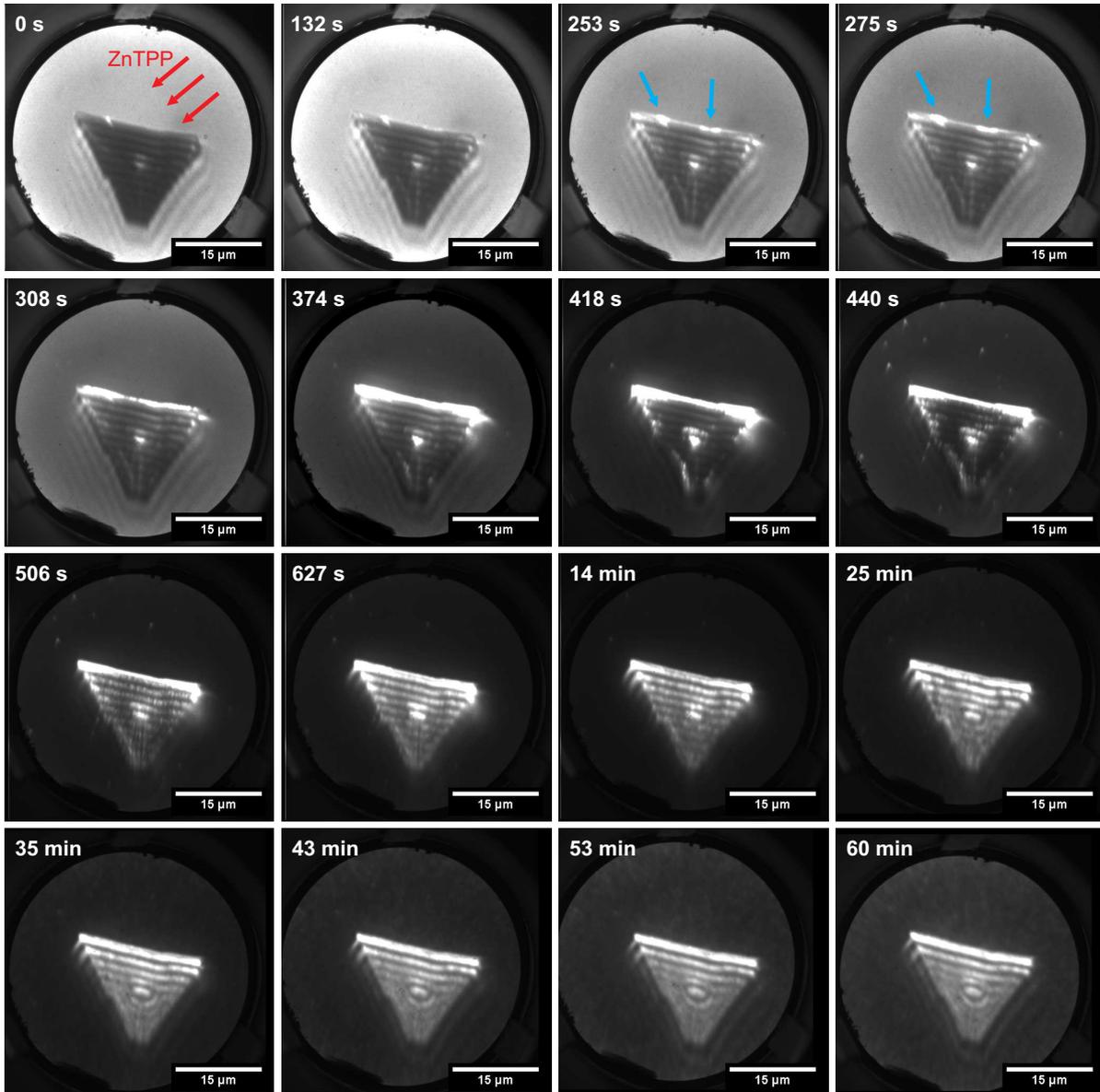


Abbildung 9.12: Auszug aus einer Serie von PEEM-Bildern während des Wachstums der ZnTPP-Schicht. Die Bilder haben unterschiedliche Grauskalen. Anregung mit p-polarisiertem 410 nm Laserlicht. Die roten Pfeile im ersten Bild geben die Aufdampfrichtung an.

Zeitpunkt 253 s). Das deutet darauf hin, daß die ZnTPP-Moleküle direkt nach der Adsorption an der Inselkante mobil sind und sich an diesen Defekten der Kante anreichern. Bis zu einer Depositionsdauer von 374 s nimmt dann hauptsächlich die Intensität an der oberen Inselkante weiter zu, die Maxima der Photoemission verlagern sich dabei von den Defekten zu den oberen Ecken der Insel, an denen die größte Feldverstärkung des elektrischen Feldes stattfindet. Von 374 s bis zu 627 s breitet sich dann eine verstärkte Photoemission durch adsorbierende ZnTPP-Moleküle von den übrigen Inselkanten über die gesamte Silberinsel aus, wobei eine besonders starke Photoemission immer dort zu beobachten ist, wo das vom Oberflächenplasmon verursachte Moiré-Muster im PEEM-Bild Maxima aufweist. Entlang dieser Moiré-Maxima ist die Photoemission nicht homogen, sondern unregelmäßig moduliert, was dafür spricht, daß die Oberfläche nicht gleichmäßig mit ZnTPP-Molekülen bedeckt ist. Innerhalb der nächsten Minuten während der ZnTPP-Deposition fluktuiert die Intensität entlang der Moiré-Maxima, bis sie nach ungefähr 35 min gleichmäßig verteilt ist. Dies spricht für eine gewisse Mobilität der ZnTPP-Moleküle auf der Silberoberfläche während der Deposition. Danach bleibt das PEEM-Bild im wesentlichen unverändert, lediglich die gesamte Photoemissionsintensität nimmt weiter zu. Bei Betrachtung der PEEM-Bilder in Abbildung 9.12 fällt weiter auf, daß mit steigender Bedeckung der Probenoberfläche mit Porphyrinmolekülen die Photoemission von der Silberinsel stärker ansteigt als die Emission von der umgebenden Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Schicht, so daß sich der PEEM-Kontrast im Vergleich zur unbedeckten Oberfläche umkehrt und die Silberinsel im PEEM-Bild heller erscheint als die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Oberfläche. Dieser Effekt wurde in Kapitel 8 bereits genauer untersucht. Die Kontrastumkehr ist nach 8 min bis 10 min abgeschlossen, was sich mit der Beobachtung aus Kapitel 5 deckt, daß die Bildung der ersten ZnTPP-Monolage innerhalb dieses Zeitraumes abgeschlossen wird.

Es soll nun der Einfluß der ZnTPP-Schicht auf das Oberflächenplasmon der Silberinsel untersucht werden. Aus den PEEM-Bildern in Abbildung 9.12 ist eine deutliche Veränderung des Moiré-Musters auf der Silberinsel bei steigender Bedeckungen mit ZnTPP zu erkennen: Ab einer Depositionsdauer von 627 s nimmt die Propagationslänge des Oberflächenplasmons ab. Nach 25 min erstreckt sich das Moiré-Muster nur noch über etwa die Hälfte der Insel. Bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 410 nm, welche nahe der Soret-Bande liegt, bei der die ZnTPP-Moleküle stark absorbieren, ist eine solche Dämpfung des Oberflächenplasmons auch zu erwarten. Neben dieser

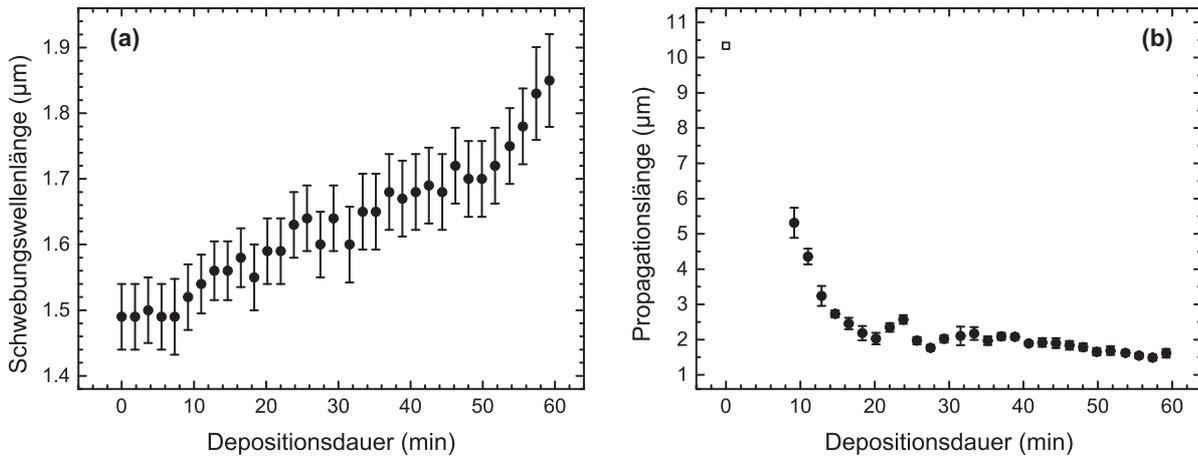


Abbildung 9.13: Schwebungswellenlänge (a) und Propagationslänge des Oberflächenplasmons (b) als Funktion der ZnTPP-Depositionsdauer. Offenes Symbol in (b) bei 0 min: theoretischer Wert für die Ag/Vakuum-Grenzfläche. Anregung mit 410 nm Laserlicht.

Dämpfung ist außerdem eine Verlängerung der Schwebungswellenlänge zu beobachten, welche auf eine Veränderung der Plasmonenwellenlänge zurückzuführen ist. Für eine quantitative Auswertung wurden wie schon auf der ZnTPP-freien Silberinsel Profile der Photoemissionsintensität entlang der Insel erstellt und die Schwebungswellenlängen aus den Profilen bestimmt. Diese sind in Abbildung 9.13 (a) als Funktion der Depositionsdauer aufgetragen. Wegen der schwächeren Photoemission von der ZnTPP-bedeckten Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag-Oberfläche und der stärkeren Dämpfung des Oberflächenplasmons durch die ZnTPP-Schicht ist ab einer Aufdampfzeit von 9 min, also ab einer Monolagen-Bedeckung, nun auch eine quantitative Auswertung der Propagationslänge des Oberflächenplasmons möglich. Dazu wurden, wie Abschnitt 9.2 beschrieben, die PEEM-Profilen untergrundkorrigiert und die Moiré-Maxima durch eine abfallende Exponentialfunktion angepaßt. Die Propagationslängen sind in Abbildung 9.13 (b) als Funktion der ZnTPP-Depositionsdauer aufgetragen. Zusätzlich zu den experimentell bestimmten Propagationslängen ist der theoretische Wert für die Ag/Vakuum-Grenzfläche zu Beginn der Deposition eingezeichnet. Es ist zu erkennen, daß die Propagationslänge während der ersten 20 min stark abnimmt. Die Schwebungswellenlänge und somit die Wellenlänge des Oberflächenplasmons bleibt hingegen während der ersten 10 min im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert. Der Wert von knapp $1,5 \mu\text{m}$ deckt sich mit dem Ergebnis aus der Untersuchung der reinen Silberoberfläche in Abbildung 9.10. Der Einfluß der er-

sten ZnTPP-Lage auf der Silberoberfläche besteht also im wesentlichen aus einer reinen Dämpfung der Plasmonenausbreitung. Die in Abbildung 9.10 (b) zu erkennende Modulation der Propagationslänge zwischen 20 min und 26 min ist deutlich größer als der bei Untergrundkorrektur und Anpassung der Maxima entstandene Fehler und resultiert somit wahrscheinlich nicht aus einer Meßungenauigkeit. Vermutlich wird der Anstieg durch die in diesem Zeitraum stattfindenden Fluktuationen der Photoemissionsintensität entlang der Moiré-Maxima durch die auf der Insel diffundierenden ZnTPP-Moleküle verursacht. Während der weiteren ZnTPP-Deposition nimmt die Schwebungswellenlänge auf über $1,8 \mu\text{m}$ zu. Die Propagationslänge nimmt während dieser Zeit, verglichen mit dem anfänglich sehr schnellen Abfall, nur noch langsam ab.

Da dem Experiment sowohl die Plasmonenwellenlänge als auch die Dämpfung des Oberflächenplasmons entnommen werden kann, ist die vollständige komplexe Wellenzahl des Oberflächenplasmons bekannt. Nach (2.6) hängt die Plasmonenwellenlänge dann über

$$\lambda_{\text{SPP}} = \lambda_0 \cdot \text{Re} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_{\text{Ag}} + \epsilon_{\text{ZnTPP}}}{\epsilon_{\text{Ag}} \cdot \epsilon_{\text{ZnTPP}}}} \right] \quad (9.9)$$

von der dielektrischen Funktion der ZnTPP-Schicht ab. Die Propagationslänge ist über

$$L = \lambda_0 \cdot \text{Im} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_{\text{Ag}} + \epsilon_{\text{ZnTPP}}}{\epsilon_{\text{Ag}} \cdot \epsilon_{\text{ZnTPP}}}} \right] \quad (9.10)$$

mit ϵ_{ZnTPP} verknüpft. Zusammen mit den tabellierten Werten der dielektrischen Funktion von Silber und (9.2) kann daher die komplexe dielektrische Funktion der dünnen ZnTPP-Schicht bestimmt werden. Prinzipiell müßte dazu eigentlich noch beachtet werden, daß das einfallende Laserlicht an der Vakuum/ZnTPP-Grenzfläche gebrochen wird, wodurch sich ein anderer Einfallswinkel θ' an der ZnTPP/Ag-Grenzfläche ergibt, als der ursprüngliche Einfallswinkel θ an der ZnTPP-freien Vakuum/Ag-Grenzfläche (Abbildung 9.14). Nach dem Brechungsgesetz ergibt sich der neue Einfallswinkel aus

$$\sin \theta' = \frac{\sin \theta}{n_{\text{ZnTPP}}} \quad (9.11)$$

Auch die Wellenlänge λ'_0 ist in der ZnTPP-Schicht von der ursprünglichen Wellenlänge

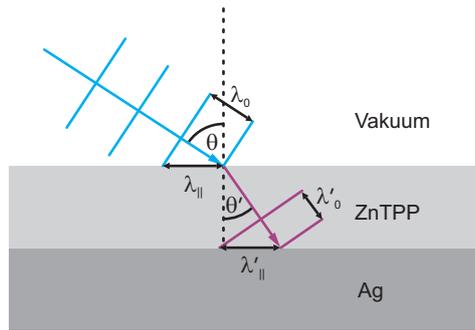


Abbildung 9.14: Skizze zur Brechung von Licht im Vakuum/ZnTPP/Ag-Schichtsystem.

λ_0 verschieden:

$$\lambda'_0 = \frac{\lambda_0}{n_{\text{ZnTPP}}} \quad (9.12)$$

Die resultierende Schwebungswellenlänge hängt nach (9.2) von der Parallelkomponente des elektrischen Feldes an der ZnTPP/Ag-Grenzfläche ab. Aus (9.11) und (9.12) ergibt sich diese dann zu

$$\lambda'_{||} = \frac{\lambda'_0}{\sin \theta'} = \frac{\lambda_0}{\sin \theta} = \lambda_{||} \quad (9.13)$$

Die Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Probenoberfläche bleibt also beim Durchgang durch die Porphyrinschicht erhalten, so daß die Brechung an der Vakuum/ZnTPP-Grenzfläche in (9.2) nicht explizit berücksichtigt werden muß.

Die aus Schwebungswellenlänge und Propagationslänge berechnete dielektrische Funktion der ZnTPP-Schicht ist in Abbildung 9.15 für die verwendete Anregungswellenlänge von 410 nm als Funktion der ZnTPP-Depositionsdauer dargestellt. Wie wegen der abnehmenden Propagationslänge (Abbildung 9.13 (b)) zu erwarten, steigt mit zunehmender ZnTPP-Bedeckung der Oberfläche der Imaginärteil der effektiven dielektrischen Funktion in der Silber/ZnTPP/Vakuum-Grenzschicht (Abbildung 9.15 (b)) anfangs schnell und nach 20 min nur noch langsam an. Die Modulation zwischen 20 min und 26 min ist Folge der entsprechenden Modulation der Propagationslänge in Abbildung 9.13 (b). Der Realteil nimmt im wesentlichen linear mit der Depositionsdauer ab (Abbildung 9.15 (a)). Obwohl ihr qualitativer Zeitverlauf während der Deposition physikalisch sinnvoll erscheint, führen die Rechnungen mit beiden Literaturdaten für ϵ_{Ag} zu unphysikalischen

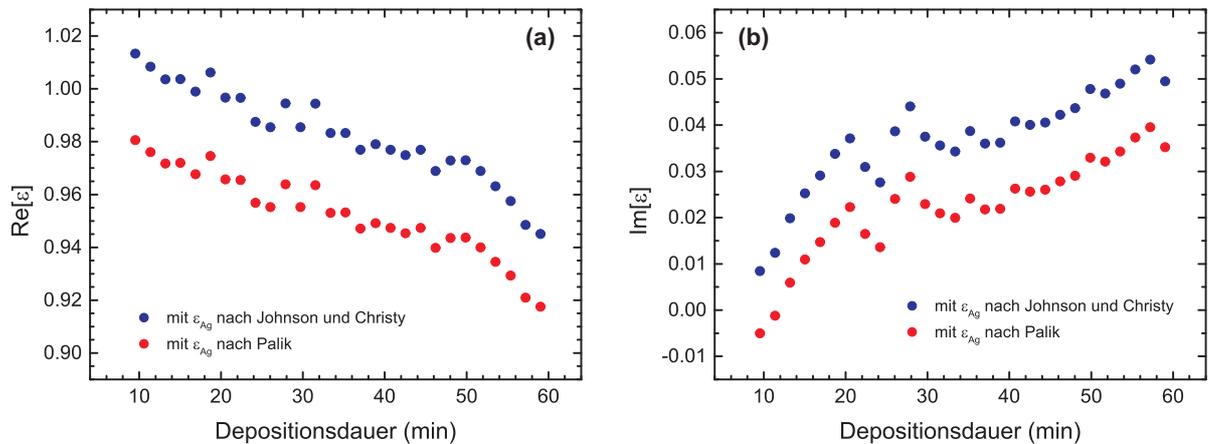


Abbildung 9.15: Realteil (a) und Imaginärteil (b) der dielektrischen Funktion der ZnTPP-Schicht als Funktion der Depositionsdauer für eine Anregungswellenlänge von 410 nm. Zur Berechnung wurden die tabellierten Werte für ϵ_{Ag} von Johnson und Christy^[162] (blau) und von Palik^[91] (rot) verwendet.

absoluten Werten der dielektrischen Funktion der ZnTPP-Schicht: Werden die Werte von Johnson und Christy^[162] zugrunde gelegt, ergibt sich für kurze Depositionsdauern $\text{Re}[\epsilon] > 1$. Sinnvoller erscheint jedoch, daß $\text{Re}[\epsilon]$, ausgehend vom Wert 1 für die reine Ag/Vakuum-Grenzfläche ($t = 0$ min), mit steigender ZnTPP-Bedeckung sinkt. Dieses Verhalten wird besser durch die Rechnung mit den Werten von Palik^[91] für ϵ_{Ag} wiedergegeben. Mit diesen Werten wird allerdings der Imaginärteil der dielektrischen Funktion für kurze Aufdampfzeiten negativ, was unphysikalisch ist.

Wie schon für die ZnTPP-freie Insel wurden auch für die ZnTPP-bedeckte Oberfläche PEEM-Bilder bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen. Ein Auszug aus der dazugehörigen Serie von PEEM-Bildern ist in Abbildung 9.16 abgebildet. Um das Moiré-Muster auf der Insel hervorzuheben, ist die PEEM-Intensität auf einer logarithmischen Farbskala dargestellt. Wie bei der ZnTPP-freien Oberfläche ist ab einer Anregungswellenlänge von 370 nm ein an der oberen Inselkante lokalisiertes Moiré-Muster zu erkennen. Mit steigender Anregungswellenlänge nimmt die Schwebungswellenlänge und bis etwa 380 nm auch die Propagationslänge zu. Ab einer Wellenlänge von 410 nm wird das Moiré-Muster entlang der Insel dann schwächer bis es für Wellenlängen größer als 430 nm schließlich nicht mehr zu erkennen ist. Obwohl die Stärke des Moiré-Musters für große Anregungswellenlängen stark abnimmt, verändert sich die Propagationslänge, über die das Muster auf der Insel noch zu erkennen ist, nur verhältnismäßig wenig. Dies spricht

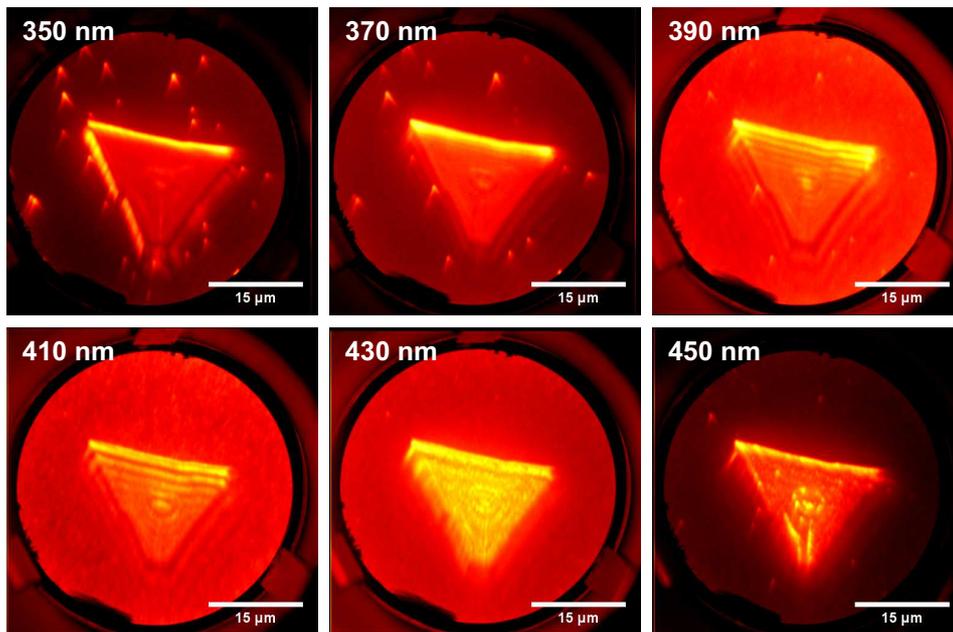


Abbildung 9.16: Auszug aus einer Serie von PEEM-Bildern nach der Silberinsel nach ZnTPP-Beschichtung. Logarithmische Farbskala. Die Anregungswellenlänge ist in jedem Bild oben links angegeben.

dafür, daß für große Anregungswellenlängen nicht etwa die Dämpfung des propagierenden Oberflächenplasmons durch die ZnTPP-Schicht für das vollständige Verschwinden des Moiré-Musters verantwortlich ist, sondern daß die durch das Oberflächenplasmon modulierte Photoemission von der Silberoberfläche durch eine Photoemission anderen Ursprungs überlagert wird. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß die Photoemission von der Silberinsel bei großen Wellenlängen weniger homogen erscheint als bei kurzen Wellenlängen. Aus den in dieser Arbeit durchgeführten AFM-Messungen (Kapitel 4) ist bekannt, daß die durch Gasphasenabscheidung hergestellten Porphyrinschichten nicht homogen sind, sondern aus kleinen Porphyrin-Clustern bestehen. Es ist daher wahrscheinlich, daß es sich bei den feinen Strukturen in den bei Anregungswellenlängen oberhalb von 430 nm aufgenommenen PEEM-Bildern auch bei der hier betrachteten ZnTPP-Schicht um einzelne ZnTPP-Cluster handelt. Offenbar wird die Photoemission bei kurzen Anregungswellenlängen durch die plasmoneninduzierte Feldverstärkung bestimmt, während für größere Wellenlängen in der Nähe des Absorptionsmaximums von ZnTPP (vgl. Abschnitt 2.5) die Photoemission durch die resonante Soret-Anregung der ZnTPP-Moleküle verstärkt wird.

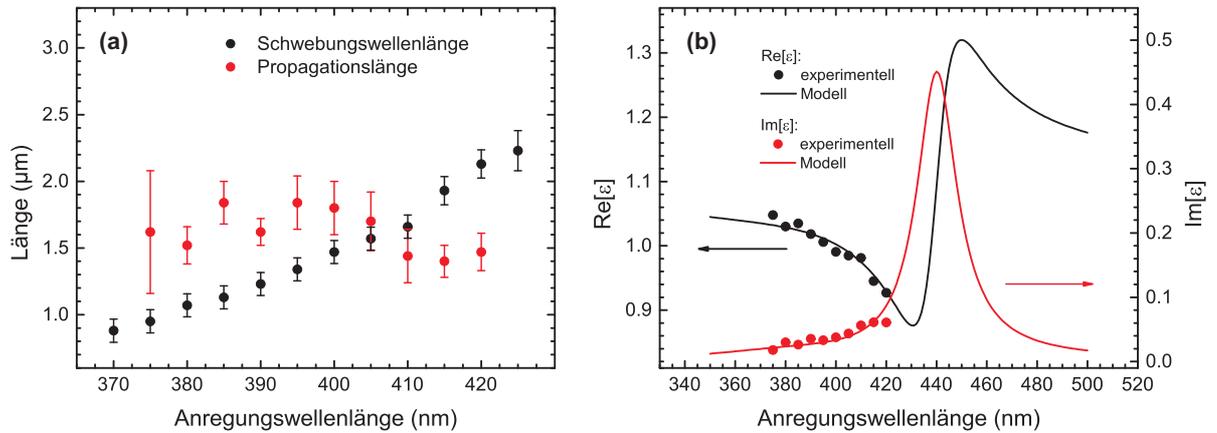


Abbildung 9.17: (a) Schwebungswellenlänge (schwarz) und Propagationslänge (rot) des Moiré-Musters auf der ZnTPP-bedeckten Silberinsel als Funktionen der Anregungswellenlänge. (b) Aus den Meßwerten aus (a) errechnete dielektrische Funktion der dünnen ZnTPP-Schicht.

Aus der Serie von PEEM-Bildern für unterschiedliche Anregungswellenlängen wurden auch für die ZnTPP-bedeckte Silberinsel die Schwebungswellenlänge des Moiré-Musters sowie die Propagationslänge als Funktionen der Anregungswellenlänge bestimmt (Abbildung 9.17 (a)). Eine sinnvolle, quantitative Auswertung war dabei nur für Wellenlängen zwischen 370 nm und 425 nm für die Schwebungswellenlänge bzw. zwischen 375 nm und 420 nm für die Propagationslänge möglich, bei denen das Moiré-Muster noch ausreichend stark war, um es vom Untergrund trennen zu können. Wie schon aus den PEEM-Bildern in Abbildung 9.16 zu erahnen, nimmt die Schwebungswellenlänge mit der Anregungswellenlänge deutlich zu, während die Propagationslänge etwas abnimmt. Aus Schwebungswellenlänge und Propagationslänge können mit (9.9) und (9.10) der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion der dünnen ZnTPP-Schicht berechnet werden (Abbildung 9.17 (b)), wobei für ϵ_{Ag} die Daten von Johnson und Christy^[162] verwendet wurden, um das Auftreten eines negativen Imaginärteils der dielektrischen Funktion zu vermeiden. Die Soret-Bande einer kondensierten ZnTPP-Schicht hat wie in Abschnitt 2.5 gezeigt eine relativ große spektrale Breite mit Anteilen unterschiedlicher Resonanzwellenlängen. Als einfaches Modell für die dielektrische Funktion der ZnTPP-Schicht in der Nähe der Soret-Bande wird hier die Überlagerung zweier Lorentz-Oszillatoren ange-

	$\lambda_{\text{res},j}$ (nm)	A_j (μm^{-2})	B_j (μm^{-2})	ϵ_∞
$j = 1$	440	0,101	0,1	1,084
$j = 2$	380	0,024	0,6	

Tabelle 9.1: Parameter für das Modell (9.14) der dielektrischen Funktion einer dünnen ZnTPP-Schicht.

setz:

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1,2} \frac{A_j}{\left(\frac{1}{\lambda_{\text{res},j}}\right)^2 - \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 - i \frac{B_j}{\lambda}} \quad (9.14)$$

wobei $\lambda_{\text{res},j}$ die jeweilige Resonanzwellenlänge ist und ϵ_∞ der hochfrequente Anteil der dielektrischen Funktion. Die Stärke der Resonanzen wird durch die Parameter A_j bestimmt, welche implizit die jeweilige Oszillatorstärke enthalten, die Dämpfung ist durch die Parameter B_j gegeben. Um festzustellen, ob die experimentell erhaltenen Werte für die dielektrische Funktion kompatibel mit einem solchen Lorentz-Oszillator-Modell sind, wurde versucht, die experimentellen Werte durch ein Modell gemäß (9.14) anzupassen. Da Meßwerte nur im weniger dispersiven Bereich von ϵ_{ZnTPP} für Wellenlängen unterhalb der Soret-Resonanz existieren, lassen sich die Parameter für die beste Übereinstimmung des Modells mit dem Experiment, insbesondere die Resonanzwellenlänge, nicht eindeutig bestimmen. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich z.B. für eine starke Resonanz mit $\lambda_{\text{res},1} = 440$ nm mit den in Tabelle 9.1 zusammengefaßten Modellparameter. Aber auch größere Werte von $\lambda_{\text{res},1}$ bis hin zu über 450 nm führen zu einer guten Übereinstimmung der Modellkurven mit den experimentell ermittelten Werten. Der zweite Anteil der Soret-Bande im Modell bei $\lambda_{\text{res},2} = 380$ nm hat eine mehr als viermal kleinere Oszillatorstärke als der dominante Anteil und besitzt aufgrund der großen Dämpfungskonstanten eine große spektrale Breite. Bei vollständiger Vernachlässigung dieses schwachen Anteils im Modell (9.14) läßt sich die experimentell ermittelte dielektrische Funktion, insbesondere ihr Imaginärteil, jedoch nicht zufriedenstellend vom Modell reproduzieren. Auch wenn ihre genaue Resonanzlage aus diesem Experiment nicht ermittelt werden kann, weisen die Meßwerte auf eine deutliche Rotverschiebung der ZnTPP-Soret-Bande für wenige molekulare Lagen an der Ag/ZnTPP-Grenzfläche hin, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus Kapitel 8.

Abschließend soll nun die Dispersion des Oberflächenplasmons auf der reinen Silbero-

berfläche mit derjenigen nach der ZnTPP-Adsorption verglichen werden. Dazu sind die entsprechenden Dispersionskurven in Abbildung 9.18 abgebildet. Die Punkte geben jeweils die experimentell bestimmten Werte an, die schwarze Linie ist die theoretische Kurve aus Abbildung 9.11 für die reine Silberoberfläche mit den Werten für ϵ_{Ag} von Johnson and Christy.^[162] Die rote, durchgezogene Kurve für die ZnTPP-bedeckte Oberfläche wurde mit denselben Werten für ϵ_{Ag} und dem Modell (9.14) für ϵ_{ZnTPP} mit den Parametern aus Tabelle 9.1 errechnet. Das Zurückbiegen der roten Modellkurve in der Umgebung der molekularen Soret-Resonanz ist Ausdruck der Kopplung zwischen den von Plasmon und exzitonischer, molekularer Anregung verursachten Dipolmomenten an der Probenoberfläche.^[53,54] Die resultierende Oberflächenwelle hat hier sowohl plasmonischen als auch exzitonischen Charakter. Wegen der mit der Soret-Anregung einhergehenden starken Photoemission der ZnTPP-Moleküle konnte die Plasmonenanregung in diesem stark dispersiven Bereich mit dem PEEM nicht beobachtet werden, so daß die Meßpunkte erst oberhalb von 2,9 eV Anregungsenergie beginnen. Der Einfluß der Kopplung zwischen plasmonischer und exzitonischer Anregung ist im Vergleich zur Dispersion des Oberflächenplasmons auf der reinen Silberoberfläche (schwarze Linie bzw. Punkte in Abbildung 9.18) trotzdem deutlich am flacheren Verlauf der Dispersionskurve (durchgezogene rote Linie bzw. rote Punkte) zu erkennen. Für Anregungsenergien weit entfernt von der molekularen Resonanz bekommt die Dispersionskurve immer stärkeren plasmonischen Charakter, wie der Vergleich mit der gepunkteten Dispersionkurve zeigt, die sich in Abwesenheit einer exzitonischen Anregung ergeben würde, wenn die dielektrische Funktion der ZnTPP-Schicht nur durch den konstanten Wert $\epsilon_{\infty} = 1,084$ dargestellt würde.

Es wäre sehr interessant, den Verlauf der Plasmonendispersion gerade im Bereich des plasmonisch-exzitonischen Hybridcharakters der Oberflächenanregung in der Nähe der Soret-Resonanz zu untersuchen. Eine Unterdrückung des störenden Signals durch die resonant angeregte Mehr-Photonen-Photoemission aus den Porphyrin-Molekülen wäre vielleicht durch PEEM-Messungen im enenergiefilternden Modus möglich. Leider weisen die Bilder, die mit dem in dieser Arbeit verwendeten PEEM erstellt wurden, eine sehr starke Verzeichnung auf, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte. Das macht eine quantitative Auswertung von Schwebungswellenlängen und Propagationslängen aus diesen PEEM-Bildern unmöglich. Weiterhin müßte wegen der kurzen Propagationslänge der Oberflächenplasmonen nahe der Soret-Resonanz die laterale Auflösung des PEEM

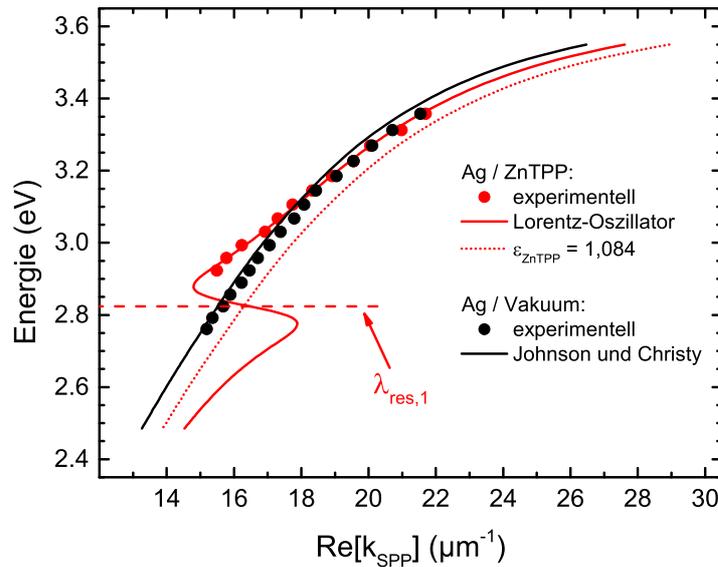


Abbildung 9.18: Experimentell ermittelte (Punkte) und theoretische Dispersion (Linien) des Oberflächenplasmons an der Ag/ZnTPP- (rot) und an der Ag/Vakuum-Grenzfläche (schwarz). Die gepunktete Kurve entspricht einem konstanten $\epsilon_{\text{ZnTPP}} = \epsilon_{\infty}$. Die Lage der Soret-Resonanz ist gestrichelt eingezeichnet.

durch Verhinderung von Überstrahlungseffekten im Detektor verbessert werden. Um auch den unteren Zweig der Plasmon-Exziton-Dispersion zu untersuchen, wäre zudem ein Lasersystem mit einem breiteren spektralen Dichtebereich notwendig, mit dem dann auf Silber voraussichtlich Moiré-Muster bis zu einer Anregungsenergie von etwa 2,4 eV (518 nm) beobachtet werden könnten. Für noch kleinere Anregungsenergien wäre dann allerdings die Austrittsarbeit von Ag(111) (4,74 eV^[89]) zu hoch für Zwei-Photonen-Photoemission. Die angesprochenen Verbesserungen des experimentellen Aufbaus waren im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar, sind aber prinzipiell möglich, so daß in weiterführenden Experimenten das in diesem Abschnitt vorgestellte Modell der ZnTPP-Plasmon-Wechselwirkung genauer überprüft werden könnte.

9.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß über die Auswertung von Moiré-Mustern in Mehr-Photonen-PEEM-Bildern die Dispersion von Oberflächenplasmonen auf Metalloberflächen bei optischer Anregung bestimmt werden kann. Im Falle einer Ag/Vakuum-Grenz-

fläche läßt sich die Methode über einen Anregungswellenlängenbereich anwenden, der nach unten durch die starke Dämpfung der Oberflächenplasmonen unterhalb von 370 nm begrenzt wird. Die obere Grenze ist in der vorliegenden Arbeit durch die maximale Wellenlänge von 455 nm gegeben, die vom Lasersystem bereitgestellt werden kann. Aus der experimentell ermittelten Dispersion des Oberflächenplasmons konnte ferner der Realteil der dielektrischen Funktion von Silber rekonstruiert werden, welcher in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Palik^[91] und Johnson und Christy^[162] ist.

Die vorgestellte Methode wurde darüber hinaus genutzt, um den Einfluß adsorbierter ZnTPP-Moleküle auf die Plasmonendispersion zu untersuchen. Während der Deposition von ZnTPP auf der Silberoberfläche wurde mit steigender Bedeckung bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm eine Zunahme der Plasmonenwellenlänge sowie eine Abnahme der Propagationslänge beobachtet. Aus diesen Daten war es möglich, die Veränderung der komplexen dielektrischen Funktion der dünnen ZnTPP-Schicht während des Wachstums zu verfolgen: Bei 410 nm Anregung findet eine lineare Abnahme des Realteils der dielektrischen Funktion mit der ZnTPP-Bedeckung statt, während der Imaginärteil bei geringen Bedeckungen sehr schnell, bei höheren Bedeckungen langsamer ansteigt. Aus der Dispersion des Oberflächenplasmons an der Ag/ZnTPP-Grenzfläche wurde die dielektrische Funktion einer dünnen ZnTPP-Schicht in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ermittelt. Es wurde gezeigt, daß die dielektrische Funktion der ZnTPP-Schicht durch ein Lorentz-Oszillator-Modell beschrieben werden kann, allerdings mit der Einschränkung, daß aufgrund der starken Mehr-Photonen-Photoemission aus den ZnTPP-Molekülen bei resonanter Soret-Anregung die Plasmonendispersion nicht über die Soret-Resonanz oberhalb von 430 nm verfolgt werden konnte. Die ermittelte Resonanzwellenlänge des Modells von mindestens 440 nm legt nahe, daß die Soret-Bande der dünnen ZnTPP-Schicht auf der Ag(111)-Oberfläche deutlich rotverschoben ist, was qualitativ in Einklang mit den in Kapitel 8 vorgestellten Ergebnissen ist.

Neben dieser ersten Untersuchung der optischen Konstanten einer Porphyrinschicht mit einer Dicke von nur wenigen Nanometern ist eine Methode vorgestellt worden, die es erlaubt, die Dispersion von Oberflächenplasmonen auf Metallschichten in situ während einer Modifikation der Oberfläche zu untersuchen. Mit dieser Methode wurde die Änderung der Dispersion des Oberflächenplasmons auf einer Silberoberfläche durch Ad-

sorption einer dünnen ZnTPP-Schicht beobachtet. Das Abflachen der Dispersionskurve für Anregungsenergien oberhalb der Soret-Resonanz legt nahe, daß eine Kopplung zwischen plasmonischer und exzitonischer Anregung stattfindet, wie sie in einem Lorentz-Oszillator-Modell für die dielektrische Funktion der ZnTPP-Schicht vorausgesagt wird. Es sei betont, daß die vorgestellte Methode nicht allein auf die hier diskutierten Silberinseln beschränkt ist, sondern sich prinzipiell auf beliebige Metalloberflächen anwenden läßt, sofern nur eine scharfe Kante als Ausgangspunkt von Oberflächenplasmonen zur Verfügung steht. Letzteres stellt keine große Einschränkung dar, da eine solche Kante durch geeignete Strukturierung des verwendeten Substrats z.B. lithographisch problemlos hergestellt werden kann.

Neben der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchung des Einflusses von ZnTPP auf die Oberflächenplasmonen einer Silberoberfläche wurde im präparativ orientierten Abschnitt 9.1 eine Methode zur In-situ-Erzeugung von Silberpartikeln mit einstellbarer LSP-Resonanz vorgeschlagen. Mit dieser Methode erzeugte Partikel würden auf einfache Art und Weise systematische Untersuchungen der Wechselwirkung von molekularen und LSP-Resonanzen mit PEEM ermöglichen.

10 Lokalisierte Oberflächenplasmonen reiner und ZnTPP-modifizierter Silberpartikel

Neben den in Kapitel 9 vorgestellten Untersuchungen propagierender Oberflächenplasmonen auf einer flachen Silberoberfläche wurde in dieser Arbeit laserbasiertes PEEM genutzt, um lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSP) an kleinen Silberpartikeln zu untersuchen. Wegen der großen Feldverstärkung bei der Anregung von LSP-Resonanzen in metallischen Partikeln (siehe Abschnitt 2.1.3) ist die optische Anregung von LSP im PEEM mit einer resonant erhöhten Rate der Mehr-Photonen-Photoemission verbunden. Diese verstärkte Photoemission kann im PEEM mit hoher lateraler Auflösung beobachtet werden, so daß durch Durchstimmen der Anregungswellenlänge orts aufgelöste Anregungsspektroskopie, insbesondere Spektroskopie einzelner Metallpartikel, möglich ist. Dies wurde bereits von Munzinger et al. an nanoskaligen Silberclustern auf einer Graphitoberfläche demonstriert.^[62] Wegen der Notwendigkeit einer Normierung des gemessenen n PPE-Signals gibt es jedoch recht starke Einschränkungen bezüglich geeigneter Proben (s. Kapitel 7). Die in dieser Arbeit vorgenommene Erweiterung des n P-PEEM-Experiments um eine Referenzmessung bietet eine Möglichkeit, diese Einschränkungen zu umgehen, was insbesondere die Untersuchung des Einflusses einer optisch absorbierenden, organischen Schicht auf die LSP-Resonanzen von Silberpartikeln erlaubt.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die LSP-Resonanzen kleiner Silberpartikel auf Siliziumsubstraten mittels 2P-PEEM untersucht und die experimentellen Ergebnisse mit Simulationen im Rahmen der Methode der Grenzflächenladungen (BCM, siehe Abschnitt 2.1.3) verglichen. Dabei wird besonders auf den Einfluß des Substrats

auf die LSP-Resonanzen eingegangen. Im darauf folgenden Abschnitt wird dann der Einfluß einer dünnen ZnTPP-Schicht auf die lokalisierten Plasmonen untersucht, wobei die experimentellen Beobachtungen ebenfalls mit BCM-Rechnungen verglichen werden.

10.1 LSP-Resonanzen von Silberpartikeln auf Silizium

10.1.1 2P-PEEM-Anregungsspektroskopie

Kleine Silberpartikel können während der Beobachtung mit dem PEEM erzeugt werden, indem Silber durch Verdampfen auf eine Siliziumoberfläche aufgebracht wird, die sich in Meßposition vor der Objektivlinse des PEEM befindet. Im Unterschied zu der in Abschnitt 9.1 beschriebenen Präparation ausgedehnter Silberinseln, welche bei erhöhten Proben Temperaturen stattfindet, befindet sich die Siliziumprobe zur Erzeugung kleiner Silberpartikel auf Raumtemperatur. Darüber hinaus wurden (100)- anstelle von (111)-orientierten Siliziumproben verwendet, da sich in den Experimenten zeigte, daß diese Orientierung zu etwas höheren Partikeldichten auf der Probenoberfläche führt. Im folgenden werden die Ergebnisse von 2P-PEEM-Messungen vorgestellt, welche an drei verschiedenen Proben vorgenommen wurden, die leicht unterschiedlich präpariert worden waren und dadurch unterschiedliche Partikelformen und -dichten aufwiesen.

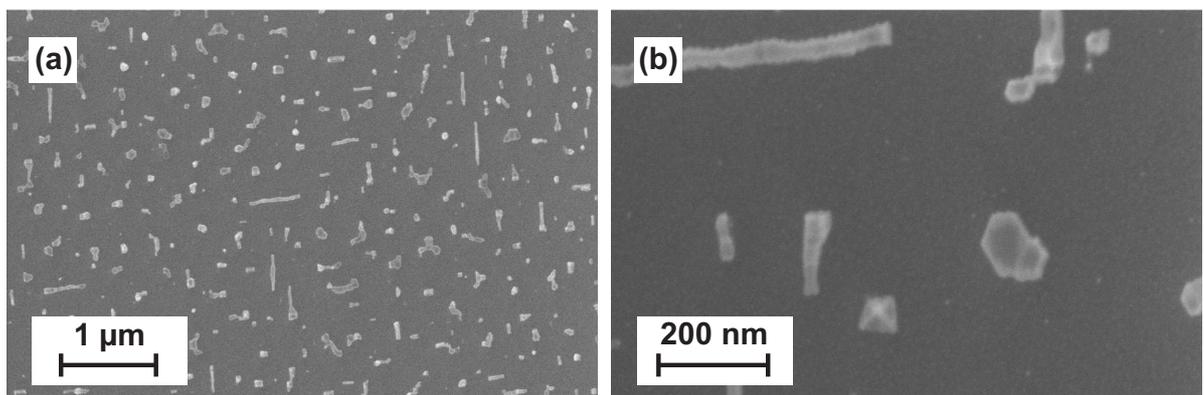


Abbildung 10.1: REM-Bilder einer bei Raumtemperatur mit Silber beschichteten Si(100)-Oberfläche (Probe 1).

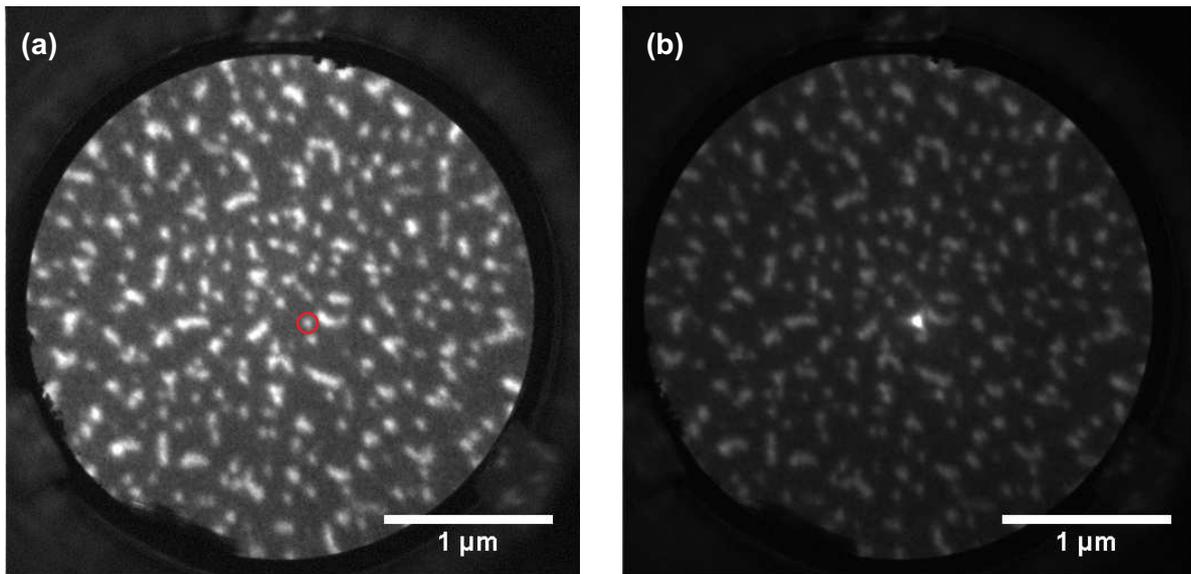


Abbildung 10.2: PEEM-Bilder von Probe 1: (a) Beleuchtung mit UV-Licht aus der Quecksilberdampflampe. (b) Zusätzliche Anregung mit 380 nm p-polarisiertem Laserlicht. Das in (b) stark emittierende Partikel ist in (a) rot markiert.

Abbildung 10.1 zeigt REM-Bilder einer Si(100)-Oberfläche, auf welche nach Entfernung des Oberflächenoxids durch wiederholtes, kurzzeitiges Heizen (vgl. Abschnitt 9.1) für eine Dauer von etwa 10 min Silber bei vergleichbarer Depositionsrate wie bei der Präparation der Silberinseln im vorigen Kapitel abgeschieden wurde. Diese Probe wird im folgenden als Probe 1 bezeichnet. Die Abscheidung von Silber auf Si(100)¹ bei Raumtemperatur führt zur Bildung kleiner, unregelmäßig geformter Silbercluster, deren Größe von einigen 10 nm bis zu einigen 100 nm variiert. Die REM-Bilder wurden nach Abschluß der Messungen im PEEM aufgenommen, nachdem die Probe bereits mit ZnTPP beschichtet worden war.

Wie im REM-Bild in Abbildung 10.1 zu erkennen ist, haben benachbarte Silbercluster auf Probe 1 in der Regel einen Abstand von wenigen 100 nm. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch eine Überarbeitung des PEEM, insbesondere durch den Einbau eines neuen Stigmators in der Objektivlinse das Auflösungsvermögen des PEEM auf unter 50 nm verbessert werden. Daher ist es möglich, die einzelnen Cluster in den PEEM-Bildern in Abbildung 10.2 voneinander trennen zu können. Abbildung 10.2 (a) zeigt die Probe bei Anregung mit UV-Licht aus der Quecksilberdampflampe, welche ausschließlich zu Ein-

¹Nach Entfernung des Oberflächenoxids durch Heizen ist die Si(100)-Oberfläche (2×1)-rekonstruiert.

Photonen-Photoemission führt. Es sind nicht nur einzelne Silbercluster voneinander getrennt wahrzunehmen, sondern darüber hinaus sogar die Formen der Cluster zu erahnen. Eine zusätzliche, schwache Laseranregung führt nun dazu, daß die LSP-induzierte Feldverstärkung an resonant angeregten Partikeln eine starke Zwei-Photonen-Photoemission ermöglicht, was an diesen Partikeln zu einer deutlich erhöhten Intensität im PEEM-Bild führt (Abbildung 10.2 (b)). Im Vergleich mit Abbildung 10.2 (a) kann daher sofort erkannt werden, für welches Partikel genau eine LSP-Resonanz vorliegt. Diese Art von Proben mit großen Partikelabständen könnte sich mithin als Möglichkeit erweisen, korrelierte REM- und PEEM-Experimente durchzuführen, in denen das Zusammenspiel von Partikelgeometrie, Feldverstärkung und LSP-Resonanzen detailliert untersucht werden kann. In der vorliegenden Arbeit waren solche Untersuchungen jedoch nicht möglich, da keine geeigneten Methode zur Erstellung von Markierungen auf der Probe zur Verfügung stand, die ein Wiederauffinden der zuvor im PEEM untersuchten Probenstelle im REM ermöglicht hätten. Der verhältnismäßig große Abstand der Silbercluster auf Probe 1 zu einander erwies sich für die vorliegende Arbeit dennoch als nützlich, da durch diesen die in Abschnitt 7.3 erläuterten Überstrahlungseffekte minimal bleiben und somit die Photoemissionssignale einzelner Partikel gut voneinander getrennt werden können. Dies vereinfacht die Aufnahme von Anregungsspektren eines einzelnen Partikels, besonders wenn dessen Photoemission verhältnismäßig gering ist.

Für die weitere Untersuchung der Photoemissionseigenschaften von Silberclustern wurde das PEEM mit geringerer Vergrößerung als in den Bildern in Abbildung 10.2 betrieben, um eine größere Anzahl an Clustern im PEEM-Gesichtsfeld abzubilden und so eine breitere spektrale Verteilung der LSP-Resonanzen einzelner Partikel innerhalb des Gesichtsfeldes zu erhalten. Abbildung 10.3 zeigt Auszüge aus einer Serie von PEEM-Bildern mit p-polarisierter Laseranregung bei Wellenlängen von 350 nm bis 455 nm. Die Silberpartikel zeigen abhängig von der Anregungswellenlänge stark variierende Photoemissionsraten. Die Intensitäten der PEEM-Bilder in Abbildung 10.3 mußten daher auf unterschiedlichen Grauskalen dargestellt werden und können somit nicht direkt miteinander verglichen werden. Für kurze Anregungswellenlängen sind in den PEEM-Bildern viele Silberpartikel mit einer starken Zwei-Photonen-Photoemission zu erkennen, welche für die meisten Partikel eine vergleichbare Intensität hat. Mit Vergrößerung der Anregungswellenlänge nimmt die Photoemissionsintensität für einige Partikel deutlich zu, während sie für andere Partikel abnimmt. Vor allem für Wellenlängen zwischen 355 nm und 390 nm

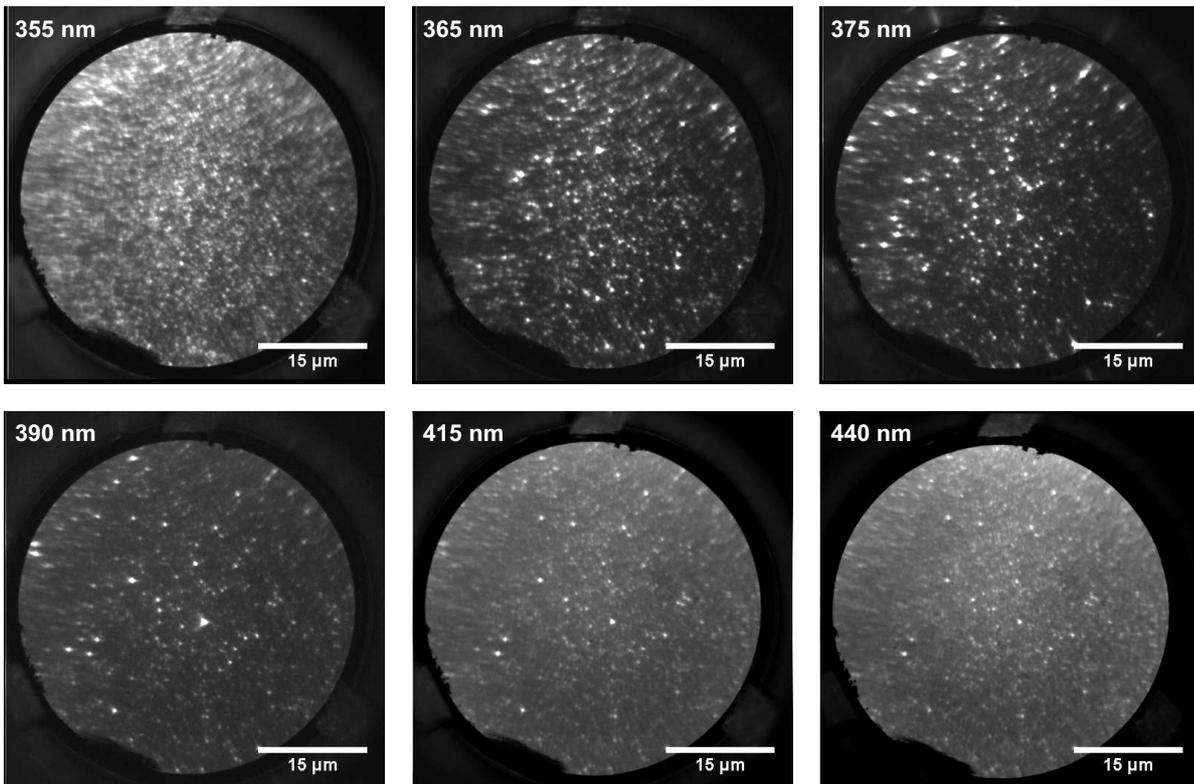


Abbildung 10.3: PEEM-Bilder von Probe 1 bei geringerer Vergrößerung. Es handelt sich um dieselbe Probenstelle bei unterschiedlichen Laseranregungswellenlängen (jeweils oben links angegeben). Die Bilder haben unterschiedliche Grauskalen.

zeigen viele Partikel eine ausgeprägte Resonanz in der Zwei-Photonen-Photoemission. Oberhalb von 400 nm Anregung sind keine Resonanzen mehr in den PEEM-Bildern feststellbar. Bei weiterer Vergrößerung der Anregungswellenlänge nimmt die Emissionsintensität aller Partikel im wesentlichen gleichmäßig ab.

Für eine detailliertere Untersuchung der Photoemissionsresonanzen wurden aus der zu Abbildung 10.3 gehörenden Serie von PEEM-Bildern orts aufgelöste Anregungsspektren erstellt. Abbildung 10.4 (a) zeigt die mittlere Photoemissionsintensität als Funktion der Anregungswellenlänge für den in Abbildung 10.4 (b) weiß markierten Bereich. In diesem befinden sich keine außergewöhnlich stark emittierenden Partikel,² so daß davon auszugehen ist, daß das dazugehörige Spektrum repräsentativ für den Großteil der Pro-

²Die Emission der wenigen Partikel, die innerhalb des weißen Kästchens in Abbildung 10.4 (b) sichtbar sind, ist verglichen mit der resonanten Emission der später untersuchten Partikel 1 - 3 deutlich geringer.

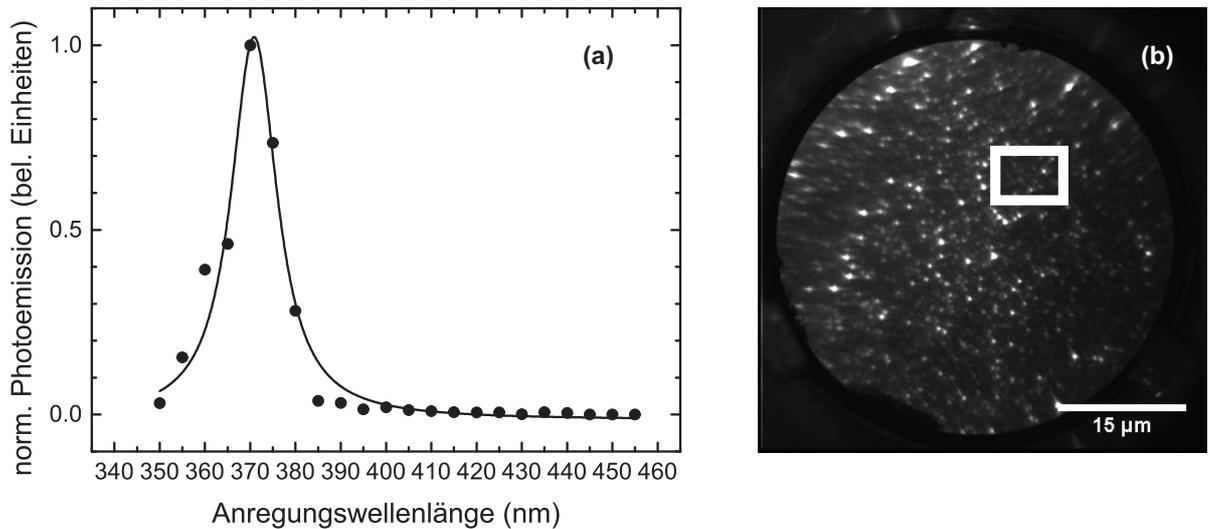


Abbildung 10.4: (a) Ortsaufgelöstes Anregungsspektrum der Photoemission von Probe 1 aus dem in (b) markierten Bereich.

benoberfläche ist. Man erkennt eine deutliche Resonanz bei 370 nm. Das bedeutet aber nicht zwangsläufig, daß die meisten auf der Probe vorhandenen Partikel eine Photoemissionsresonanz bei eben dieser Wellenlänge haben: Obwohl die Intensität der über den betrachteten Bereich gemittelten Photoemission bis 370 nm mit der Anregungswellenlänge steigt, nimmt dabei die Anzahl der im PEEM-Bild hell erscheinenden Partikel ab. Resonante Emission liegt für die meisten Partikel bei Wellenlängen um 355 nm vor, wie aus der Anzahl der im ersten PEEM-Bild in Abbildung 10.3 sichtbaren Partikel zu erkennen ist. Die Anzahl resonant emittierender Partikel wird für größere Wellenlängen aber kleiner, was im gemittelten Spektrum durch die starke Photoemission dieser wenigen, resonant emittierenden Partikel verschleiert wird. Dieses Ergebnis unterstreicht die Notwendigkeit ortsaufgelöster Methoden zur Untersuchung lokalisierter Oberflächenplasmonen.

In Abbildung 10.5 sind die Anregungsspektren einzelner, ausgewählter Partikel zu sehen, welche eine besonders starke Photoemission aufweisen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren auf ihre maximale Intensität normiert. Die Resonanzlagen finden sich bei diesen Partikeln zwischen 370 nm und 380 nm. Innerhalb des PEEM-Gesichtsfeldes konnte auf Probe 1 kein Partikel gefunden werden, das eine deutliche Resonanz oberhalb von 380 nm aufweist. Im Inset zu Abbildung 10.5 (a) sind zusätzlich

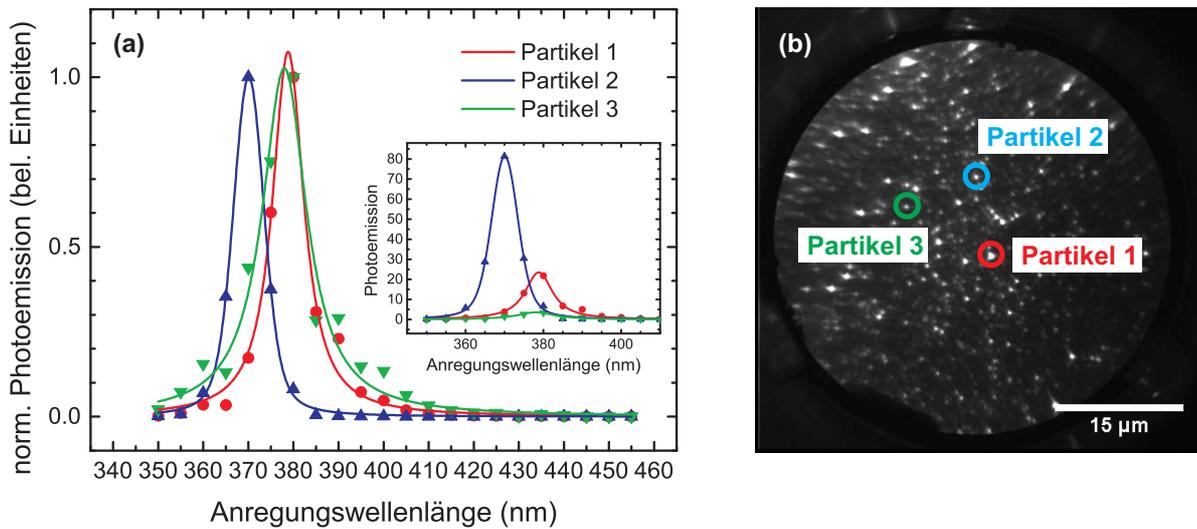


Abbildung 10.5: (a) 2P-PEEM-Anregungsspektren der in (b) markierten Silberpartikel auf Probe 1.

die nicht normierten³ Partikelspektren abgebildet, damit auch die relative Stärke der jeweiligen Resonanz zu erkennen ist. Es wird deutlich, daß es unter den stark emittierenden Partikeln große Unterschiede in der Stärke der Photoemission gibt.

Alle auf Probe 1 festgestellten Plasmonenresonanzen haben eine Resonanzwellenlänge unterhalb von 380 nm, also mit einem gewissen spektralen Abstand zur molekularen ZnTPP-Resonanz bei 425 nm. Zur späteren Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen plasmonischen und molekularen Anregungen ist es aber wünschenswert, Silberpartikel zu untersuchen, deren Plasmonenresonanzen einen möglichst großen spektralen Überlapp mit der ZnTPP-Resonanz haben, d.h. mit einer Resonanzwellenlänge, die möglichst nahe an 425 nm liegt. Solche Partikel mit niederenergetischeren Plasmonenresonanzen als denen von Probe 1 wurden auf einer zweiten, etwas unterschiedlich präparierten Probe (im folgenden Probe 2) gefunden. Auch bei der Präparation dieser Probe wurde Silber bei Raumtemperatur auf Si(100) abgeschieden. Allerdings wurde die Probe zuvor, nach Entfernung des natürlichen Oberflächenoxids, für ungefähr 10 min in einer Atmosphäre aus molekularem Sauerstoff von $1,3 \times 10^{-7}$ mbar (≈ 60 L) bei einer Temperatur von etwa 700°C geheizt. Es ist bekannt, daß eine solche Behandlung der

³Gemeint ist, daß die Spektren nicht zusätzlich auf ihre maximale Intensität normiert wurden. Eine Normierung mit Hilfe des Referenzsignals gemäß Abschnitt 7.2.4 ist sowohl für diese Spektren als auch für alle anderen in diesem Kapitel vorgestellten Anregungsspektren erfolgt.

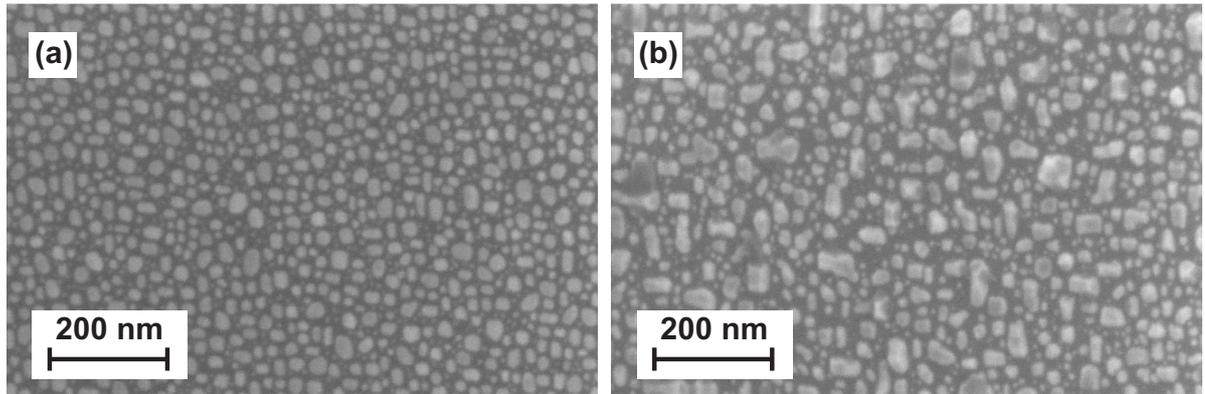


Abbildung 10.6: REM-Bilder einer bei Raumtemperatur mit Silber beschichteten, zuvor mit O_2 behandelten Si(100)-Oberfläche (Probe 2).

ursprünglichen Si(100)(2×1)-Oberfläche zu einem Aufrauen führt, verursacht durch Si-Oxidation und sukzessive SiO-Desorption.^[164,165] Das O_2 -Ätzen geht in den simultan aufgenommenen PEEM-Bildern mit einer deutlichen Verringerung der Photoemission bei UV-Beleuchtung mit der Quecksilberdampfampe einher. Nach dieser Vorbehandlung des Siliziumsubstrats wurde Silber bei Raumtemperatur auf der Oberfläche abgeschieden. Wie auch auf der reinen Si(100)(2×1)-Oberfläche (Probe 1) bilden sich auf der aufgerauten, oxidierten Oberfläche von Probe 2 kleine Silbercluster. Diese Cluster sind allerdings deutlich kleiner als diejenigen auf Probe 1 und liegen darüber hinaus sehr viel dichter auf der Oberfläche, wie aus den REM-Bildern in Abbildung 10.6 zu erkennen ist. Die REM-Bilder wurden nach Abschluß der PEEM-Experimente (also auch nach ZnTPP-Deposition) an zwei verschiedenen Stellen der Probenoberfläche aufgenommen: Abbildung 10.6 (a) stammt von einer Stelle in der Probenmitte, Abbildung 10.6 (b) wurde an demjenigen Rand der Probe aufgenommen, welcher in der PEEM-Kammer in Richtung des Silberverdampfers zeigte und aufgrund des flachen Aufdampfwinkels eine höhere Silberbedeckung hat. Es ist davon auszugehen, daß die für die PEEM-Experimente verwendete Probenstelle eher der Stelle aus Abbildung 10.6 (a) ähnelt.

Da der Abstand benachbarter Cluster auf Probe 2 deutlich geringer ist als die Auflösung des PEEM ($\lesssim 50$ nm), ist die Abbildung einzelner Cluster mit dem PEEM bei Verwendung der Quecksilberdampfampe als UV-Quelle nicht möglich; die so erzeugten PEEM-Bilder erscheinen vollkommen kontrastlos. Anders verhält es sich bei Laseran-

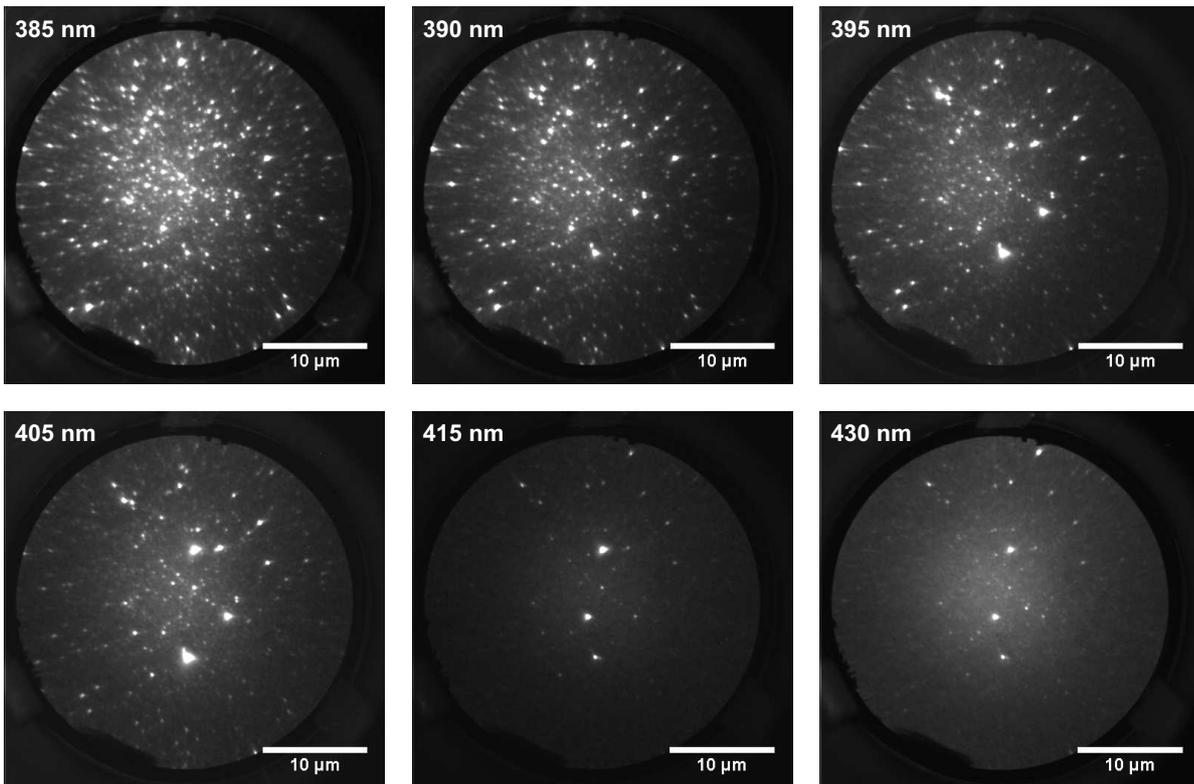


Abbildung 10.7: PEEM-Bilder von Probe 2. Alle Bilder zeigen dieselbe Probenstelle, allerdings bei unterschiedlichen Laseranregungswellenlängen (jeweils oben links angegeben). Die Bilder haben unterschiedliche Grauskalen.

regung, wie in den PEEM-Bildern aus Abbildung 10.7 zu erkennen ist. Offenbar zeigt nur ein kleiner Bruchteil der auf der Probenoberfläche vorhandenen Silbercluster bei den verwendeten Anregungswellenlängen eine durch Plasmonenresonanzen verstärkte Zwei-Photonen-Photoemission. Die wenigen genügend nahe ihrer Plasmonenresonanz angeregten Cluster erscheinen jedoch mit hohem Kontrast vor dem dunklen Hintergrund, so daß die PEEM-Bilder von Probe 2 starke Ähnlichkeit mit denen von Probe 1 aus Abbildung 10.3 aufweisen. Zum Zeitpunkt der vorgestellten Experimente an Probe 2 lag die untere Grenze des Durchstimmbereichs des Lasersystems bei 385 nm. Da die Anzahl der stark emittierenden Cluster zu kleinen Wellenlängen deutlich zunimmt, ist es wahrscheinlich, daß der Großteil der relativ kleinen Cluster auf Probe 2 eine Plasmonenresonanz bei kürzeren Wellenlängen besitzt, die mit dem experimentellen Aufbau nicht erreicht werden konnten.

Schon in den bei 395 nm bis 415 nm aufgenommenen PEEM-Bildern ist die anfangs

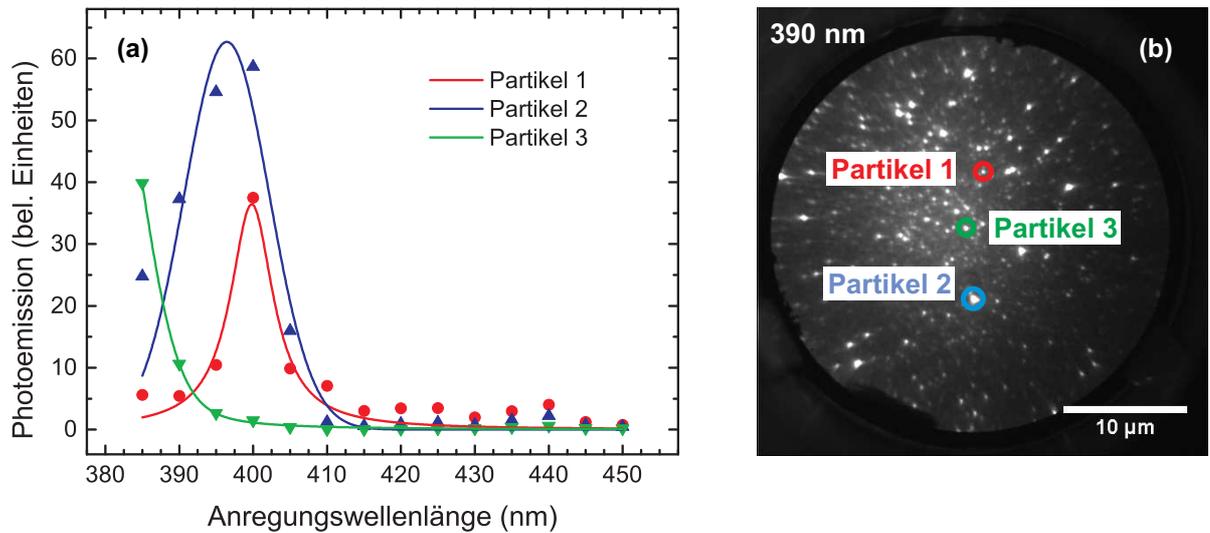


Abbildung 10.8: (a) Anregungsspektren der Photoemission von einzelnen Silberpartikeln auf Probe 2. Die jeweiligen Partikel sind im PEEM-Bild (b) markiert.

angesprochene Beobachtung zu erkennen, daß vereinzelte Cluster auf Probe 2 eine starke Photoemission oberhalb von 380 nm zeigen. Insbesondere die zwischen 390 nm und 410 nm stark emittierenden Cluster zeigen eine Photoemissionsintensität, die wesentlich größer ist als die der Cluster auf Probe 1. Für eine quantitativere Untersuchung wurden aus der Serie von PEEM-Bildern Anregungsspektren einzelner Silbercluster erstellt. Abbildung 10.8 (a) zeigt die Spektren, die von den in Abbildung 10.8 (b) markierten Partikeln aufgenommen wurden. Der Großteil der auf Probe 2 sichtbaren Partikel zeigt ein Emissionsverhalten wie das von Partikel 3 (grün in Abbildung 10.8). Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei dem dazugehörigen Spektrum um die niederenergetische Flanke einer LSP-Resonanz mit einer Resonanzwellenlänge unterhalb von 385 nm. Vereinzelte Cluster weisen dagegen eine resonant erhöhte Photoemission bei längeren Wellenlängen auf. Exemplarisch dafür sind in Abbildung 10.8 die Spektren zweier solcher Cluster (Partikel 1 (rot) und Partikel 2 (blau)) mit LSP-Resonanzen bei 400 nm (Partikel 1) und 396 nm (Partikel 2) abgebildet.

Während bei Probe 1 alle beobachteten LSP-Resonanzen bei Wellenlängen unterhalb von 380 nm lagen (Abbildung 10.5) und bei Probe 2 nur für einzelne Partikel zwischen 380 nm und 400 nm zu finden waren (Abbildung 10.8), konnten auf einer dritten Probe (Probe 3) Silberpartikel mit einer breiten spektralen Verteilung von LSP-Resonanzen erzeugt werden. Probe 3 wurde prinzipiell genauso präpariert wie Probe 1 (Deposition

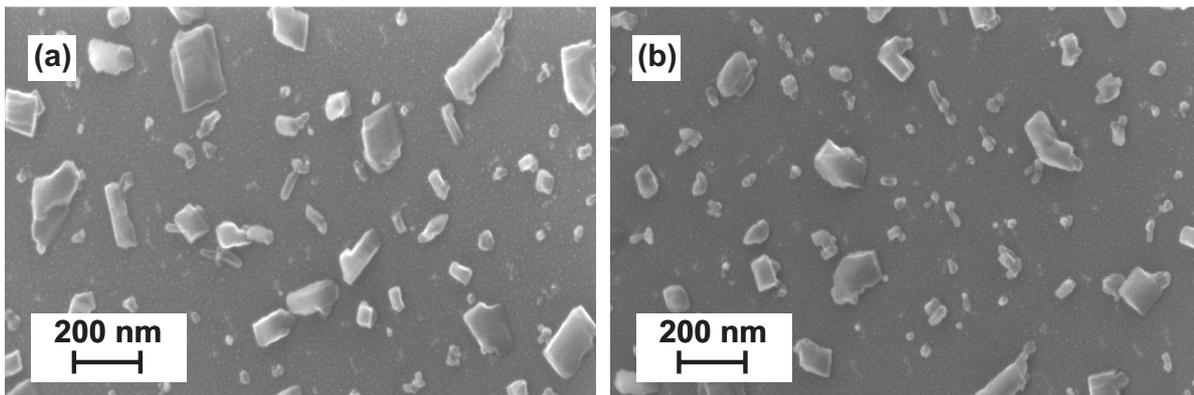


Abbildung 10.9: REM-Bilder zweier unterschiedlicher Stellen auf Probe 3.

von Silber auf einem desoxidiertem Si(100)-Substrat bei Raumtemperatur), allerdings wurde bei gleicher Depositionsrate das Silber über einen etwas längeren Zeitraum auf die Probe aufgebracht. Trotz der sehr ähnlichen Präparation zeigen die REM-Bilder in Abbildung 10.9, daß die so erzeugten Silbercluster eine vollkommen andere Form besitzen als die Cluster auf Probe 1. Während die Cluster auf Probe 1 in den REM-Bildern eher als flache Inseln erscheinen, zeigen die Partikel auf Probe 3 ein deutliches 3D-Wachstum mit der Bildung von scharfen Ecken und Kanten.⁴ Daß allein die etwas längere Depositionsdauer für dieses 3D-Wachstum verantwortlich ist, ist eher unwahrscheinlich. In anderen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten mit Si(100)-Substraten wurde festgestellt, daß die Desoxidation der Siliziumprobe in der PEEM-Kammer gelegentlich nicht vollständig erfolgt war, sondern durch das Heizen der Probe im UHV lediglich „Löcher“ im Oberflächenoxid entstanden waren. Es ist daher vorstellbar, daß auch bei der Präparation von Probe 3 das Oberflächenoxid vor der Silberdeposition noch nicht vollständig entfernt war. Die „Löcher“ in der Oxidschicht könnten dann als Ausgangspunkte für die Entstehung der 3D-Cluster gedient haben.

Wie bei den zuvor betrachteten Proben wurde auch von Probe 3 eine Serie von PEEM-Bildern bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen, aus der ein Auszug in Abbildung 10.10 abgebildet ist. Die PEEM-Bilder der Partikel sind denen auf Probe 1 sehr ähnlich: viele sichtbare Partikel bei kleinen Wellenlängen, einige stark emittierende Partikel zwischen 380 nm und 400 nm und wenige kontrastreiche Partikel für größere

⁴Auch wenn die REM-Bilder keine quantitative Auswertung der Partikelhöhen erlauben, deuten die starken Kontraste der einzelnen Partikel darauf hin, daß diese deutlich höher sind als die Cluster auf Probe 1.

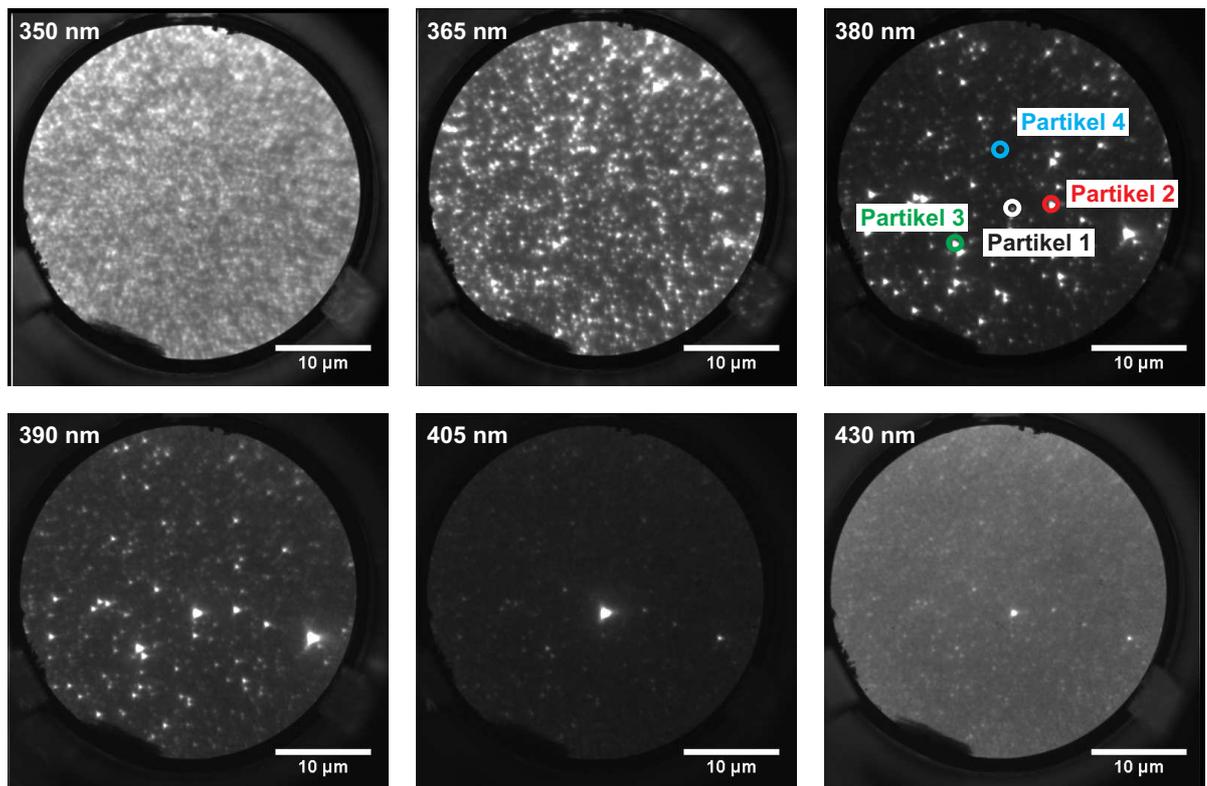


Abbildung 10.10: Auszug aus einer Serie von PEEM-Bildern von Probe 3 mit p-polarisierter Anregung. Es handelt sich um dieselbe Probenstelle bei unterschiedlichen Laseranregungswellenlängen (jeweils oben links angegeben). Im oberen rechten Bild sind die Partikel markiert, für welche die Anregungsspektren aus Abbildung 10.11 erstellt worden sind. Die Bilder haben unterschiedliche Grauskalen.

Wellenlängen. Die Anzahl stark emittierender Partikel bei Wellenlängen zwischen 380 nm und 400 nm ist hier allerdings deutlich höher als auf Probe 1. Die farbigen Kreise im oberen rechten Bild in Abbildung 10.10 markieren die Partikel, für welche im folgenden Einzelpartikelspektren vorgestellt werden.

Anhand der Einzelpartikelspektren in Abbildung 10.11 (a) erkennt man die anfangs angesprochene breite spektrale Verteilung der LSP-Resonanzen unterschiedlicher Silbercluster mit Resonanzwellenlängen zwischen 360 nm und 400 nm. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Spektren von Probe 1 und Probe 2 ist in den meisten Einzelpartikelspektren von Probe 3 neben dieser dominanten LSP-Bande noch eine weitere, schwächere, höherenergetische Bande zu finden, welche zwischen 355 nm und 360 nm

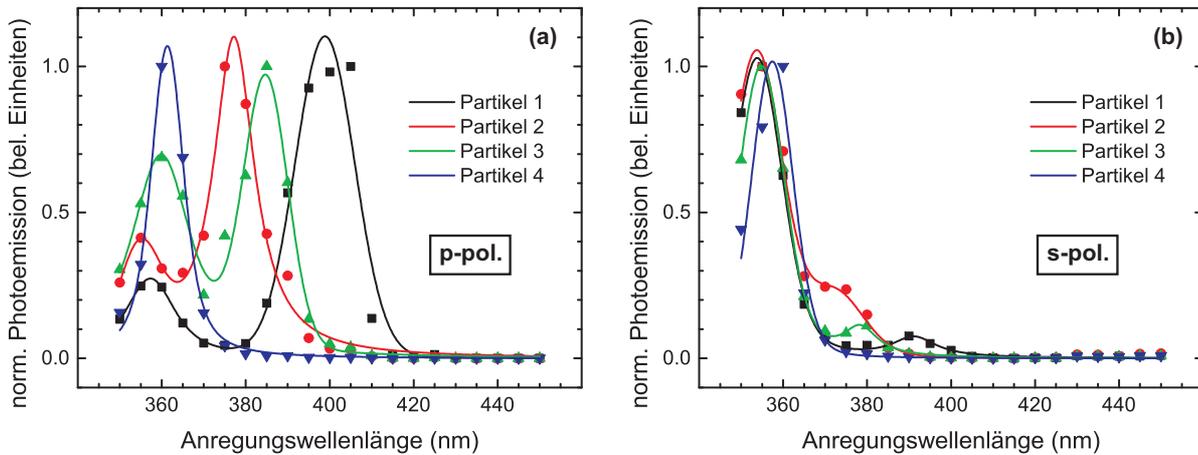


Abbildung 10.11: (a) Anregungsspektren der Photoemission von einzelnen Silberpartikeln auf Probe 3 mit p-polarisierter Anregung. (b) Anregungsspektren derselben Partikel mit s-polarisierter Anregung. Die jeweiligen Partikel sind Abbildung 10.10 markiert.

liegt. Lediglich Silbercluster mit einer LSP-Resonanz an der unteren Grenze des Laserdurchstimmbereichs (Partikel 4, blau in Abbildung 10.11) weisen nur eine einzige Emissionbande im Spektrum auf, wahrscheinlich weil die schwache LSP-Bande dort von der starken Bande überlagert wird.

Bei der Untersuchung von Probe 3 wurde mit Hilfe einer zusätzlichen $\frac{\lambda}{2}$ -Platte im Laserstrahlengang die Möglichkeit geschaffen, von p-polarisierter auf s-polarisierte Anregung zu wechseln, d.h. auf eine Polarisation des einfallenden Lichts parallel zur Probenoberfläche. Die resultierenden Anregungsspektren derselben Silbercluster wie in Abbildung 10.11 (a) sind in Abbildung 10.11 (b) dargestellt. Die bei p-Polarisation starken LSP-Resonanzen sind in den mit s-polarisiertem Licht erzeugten Spektren nur noch schwach zu erkennen, während die hochenergetischen Banden zwischen 355 nm und 360 nm die Spektren dominieren. Offensichtlich ist es mit s-polarisierter Anregung nicht möglich, die bei p-Polarisation dominanten LSP-Resonanzen effektiv anzuregen. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei den langwelligen LSP-Resonanzen in Abbildung 10.11 (a) um LSP-Moden mit Dipolmomenten handelt, welche im wesentlichen senkrecht zur Probenoberfläche orientiert sind.

Das in den PEEM-Experimenten verwendete, unter einem Winkel von 60° streifend einfallende, p-polarisierte Laserlicht besitzt sowohl eine Komponente des elektrischen

Feldes senkrecht zur Probenoberfläche (75%) als auch parallel zur Oberfläche (25%).⁵ Es liegt daher nahe, die kurzwelligen Banden, welche sowohl für p- als auch für s-Polarisation des anregenden Lichts in den Spektren vorhanden sind, LSP-Moden mit Dipolmomenten parallel zur Substratoberfläche zuzuordnen.

10.1.2 Vergleich mit simulierten Spektren

Es werden nun die Ergebnisse des vorigen Abschnittes mit Modellrechnungen verglichen, die mit Hilfe der Methode der Grenzflächenladungen (BCM, siehe Abschnitt 2.1.3) durchgeführt wurden. Aus diesen Rechnungen wird zusammen mit den experimentell ermittelten Anregungsspektren der Einfluß eines Siliziumsubstrats auf die Plasmonenresonanzen von Silberpartikeln deutlich werden. Da experimentelle Untersuchungen plasmonischer Nanopartikel häufig mit rein optischen Methoden durchgeführt werden, ist es auch in theoretischen Untersuchungen üblich, optische Größen wie Streu- und Absorptionsquerschnitte oder den Imaginärteil der Partikelsuszeptibilität als Maß für die Absorption zu berechnen. Die Größe, welche die Photoemissionsrate im PEEM-Experiment bestimmt, ist allerdings die elektrische Feldstärke an der Partikeloberfläche. Daher müßte für einen quantitativen Vergleich der simulierten Spektren mit den Photoemissionsdaten eigentlich die Feldverstärkung an der Partikeloberfläche und nicht χ'' bestimmt werden. Für Partikel, bei denen keine starke Lokalisierung der plasmonisch induzierten Oberflächenladungen an Ecken oder Kanten auftritt, folgt die Feldverstärkung jedoch weitestgehend dem Absorptionsverlauf⁶ (vgl. Abbildungen 2.3 und 2.4). Da die genaue Form der im folgenden untersuchten Partikel nicht bekannt ist und somit ohnehin keine quantitativ aussagekräftige Simulation der Photoemission dieser Partikel möglich ist, werden im folgenden simulierte Absorptionsspektren bzw. der spektrale Verlauf von χ'' vorgestellt, was einen direkten Vergleich mit Spektren aus anderen Arbeiten (z.B. [166,167]) ermöglicht. Wo erforderlich, wird die berechnete Feldverstärkung dann zusätzlich angegeben.

Aus der Fröhlich-Bedingung $\text{Re}[\epsilon_{\text{Ag}}(\lambda_{\text{LSP}})] = -2$ für eine kleine Silberkugel im Vakuum ergibt sich für die resonante Anregungswellenlänge des lokalisierten Oberflächen-

⁵Die prozentualen Anteile beziehen sich auf den Beitrag der jeweiligen Komponente zur Gesamtintensität.

⁶Die maximale Feldverstärkung liegt bei einer geringfügig größeren Wellenlänge als die maximale Absorption.

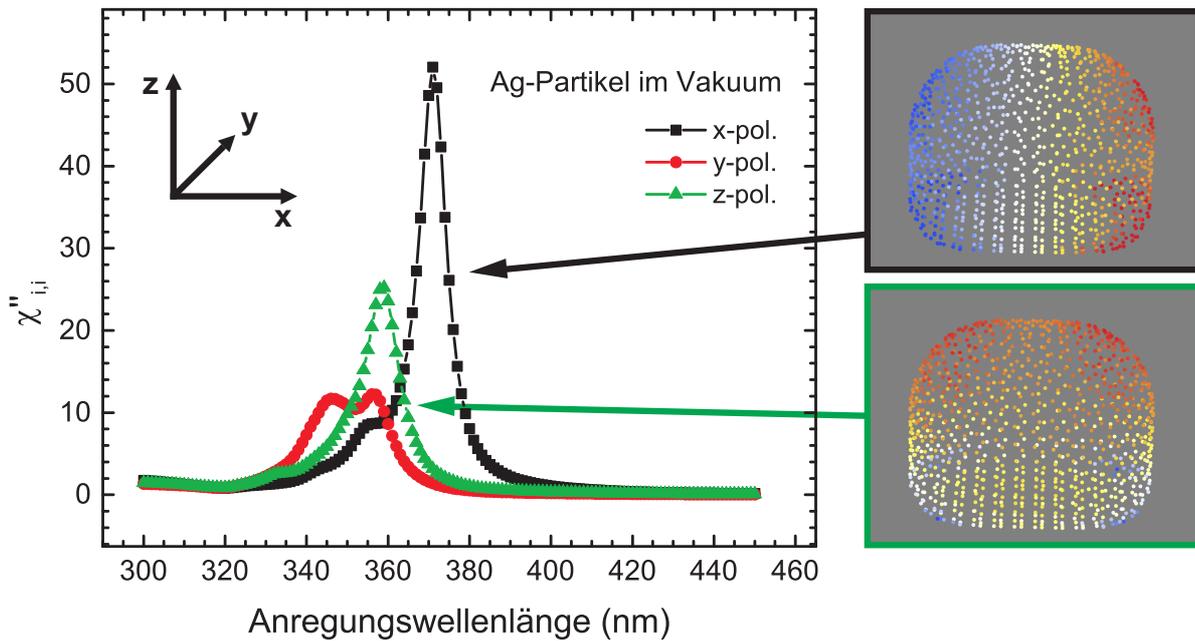


Abbildung 10.12: Links: berechnete Imaginärteile der Partikelsuszeptibilitäten des Modellpartikels im Vakuum für unterschiedliche Polarisation des anregenden elektrischen Feldes. Rechts: 3D-Visualisierungen der induzierten Oberflächenladungen; negative Überschussladungen sind blau, positive rot dargestellt.

plasmons $\lambda_{\text{LSP}} \approx 354 \text{ nm}$ (s. Abschnitt 2.1.3). Die im vorigen Abschnitt untersuchten Silbercluster sind jedoch bei weitem nicht kugelförmig und befinden sich außerdem auf einem Substrat, welches selbst ein Dielektrikum darstellt und Einfluß auf die Plasmonenresonanzen der Cluster hat. Insofern ist es nicht verwunderlich, daß die im vorigen Abschnitt gefundenen Resonanzen bei Wellenlängen deutlich oberhalb von 354 nm liegen.

Als erstes wird nun untersucht, wie sich Lage und Stärke der Plasmonenresonanzen ändern, wenn statt eines kugelförmigen Partikels ein Modellpartikel betrachtet wird, welches eine größere Ähnlichkeit mit den in den Experimenten beobachteten Partikeln hat. Natürlich lag in den Experimenten eine große Vielfalt an Partikelgeometrien vor; alle Partikel haben jedoch gemein, daß sie eine ebene Unterseite an der Grenze zum Siliziumsubstrat besitzen. Weiterhin haben die meisten Partikel in der Substratebene keinen kreisrunden Querschnitt, sondern besitzen eine lange und eine kurze Achse parallel zur Substratoberfläche. Eine bessere Näherung der durchschnittlichen Partikelgeometrie stellt daher das in Abbildung 10.12 verwendete Modell dar. Für die dort

vorgestellten Modellrechnungen wurde willkürlich ein Seitenverhältnis des Partikels von $x : y : z = 11 : 8 : 8$ gewählt. Zunächst soll der Einfluß des Substrats unberücksichtigt bleiben, das Modellpartikel „schwebt“ demnach frei im Vakuum bzw. befindet sich auf einem Substrat mit konstanter dielektrischer Funktion $\epsilon = 1$. Im Diagramm aufgetragen ist der Imaginärteil des Diagonalelements der Partikelszeptibilität $\chi''_{i,i}$ ($i = x, y, z$) für Polarisierungen des anregenden elektrischen Feldes in x-, y- und z-Richtung. Für x-Polarisation (oben rechts) und z-Polarisation (unten rechts) sind außerdem die bei resonanter Anregung induzierten Oberflächenladungen visualisiert. Für alle drei Polarisierungen ergibt die Rechnung eine Plasmonenresonanz oberhalb von 350 nm. Die hochenergetischen Schultern bei kürzeren Wellenlängen, für y-Polarisation besonders stark ausgeprägt, werden vermutlich durch eine Kombination aus Absorption durch die bei 345 nm beginnenden Interbandübergänge von Silber (siehe Abschnitt 2.4) und der Anregung hochenergetischer LSP-Moden mit starkem Multipolcharakter verursacht. Die resonante Anregung entlang der langen Partikelachse (x-Polarisation) ist mit der Induktion eines großen Dipolmoments verknüpft, wie aus der Visualisierung oben rechts in Abbildung 10.12 ersichtlich ist. Diese x-polarisierte LSP-Mode kann daher gut mit dem elektrischen Feld des anregenden Lichts koppeln und führt somit zu einer starken Absorptionsbande im Spektrum. Bei Anregung mit z-polarisiertem Licht, d.h. senkrecht zur (virtuellen) Substratebene, ist in der Visualisierung der Oberflächenladungen in Abbildung 10.12 unten rechts zu sehen, daß bei resonanter Anregung die Plasmaschwingungen trotz fehlender Spiegelsymmetrie in dieser Richtung noch immer größtenteils Dipolcharakter besitzen. Allerdings sorgen nun zusätzliche Multipolbeiträge bzw. ein geringeres resultierendes Dipolmoment für eine schlechtere Kopplung zwischen Licht und LSP-Mode, so daß die LSP-Resonanz im Absorptionsspektrum für z-polarisierte Anregung weniger stark ausgeprägt ist. Weiterhin läßt sich in Abbildung 10.12 der Trend erkennen, daß LSP-Moden mit größerem Dipolmoment größere Resonanzwellenlängen besitzen.

Der Einfluß des Siliziumsubstrats auf die Plasmonenresonanzen wird nun untersucht, indem im Modell die dielektrische Funktion des Substrats nicht mehr gleich eins gesetzt, sondern die dielektrische Funktion von Silizium^[168] verwendet wird. Alle anderen Modellparameter bleiben unverändert. Die Ergebnisse der entsprechenden Rechnungen sind in Abbildung 10.13 dargestellt. Die simulierten Spektren zeigen, daß das Siliziumsubstrat in der Tat einen starken Einfluß auf die Plasmonenresonanzen des Silberpartikels

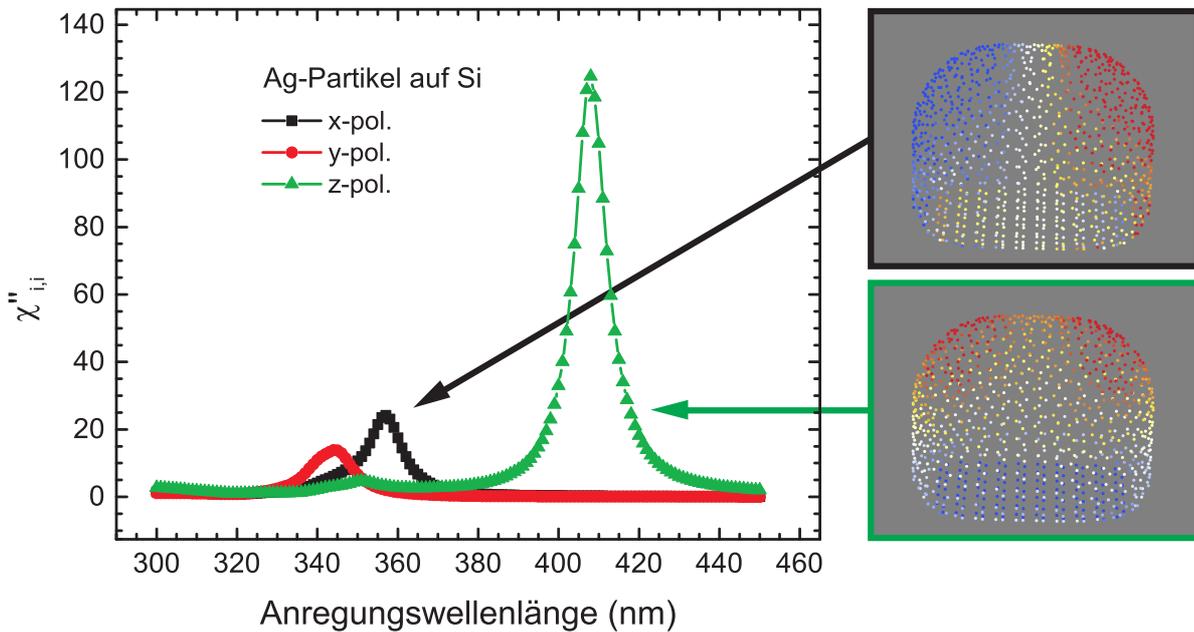


Abbildung 10.13: Links: berechnete Imaginärteile der Partikelsuszeptibilitäten des Modellpartikels im Vakuum auf einem Siliziumsubstrat für unterschiedliche Polarisationen des anregenden elektrischen Feldes. Rechts: 3D-Visualisierung der induzierten Oberflächenladungen; negative Überschussladungen sind blau, positive rot dargestellt.

hat. Die ursprünglich starke Absorptionsbande für x-polarisierte Anregung hat im Vergleich zum freien Partikel in Abbildung 10.12 um die Hälfte abgenommen und ist zu höheren Energien bzw. kleineren Wellenlängen verschoben. Die ursprünglich schwächere Bande für z-Polarisation wird durch das Siliziumsubstrat hingegen um das Fünffache verstärkt und verschiebt sich deutlich zu kleineren Energien bzw. längeren Wellenlängen. Die Ursache dafür kann aus den Darstellungen der jeweiligen Oberflächenladungen abgeleitet werden: Anhand der Visualisierungen in Abbildung 10.13 ist zu erkennen, daß an der Silber/Silizium-Grenzfläche Spiegelladungen⁷ induziert werden, welche den Oberflächenladungen des Silberpartikels oberhalb des Substrates entgegengesetzt sind. Im Falle der z-polarisierten Anregung, d.h. für Plasmaschwingungen senkrecht zur Substratebene, führt dies im Vergleich zum freien Partikel in Abbildung 10.12 zu einem deutlich stärkeren Dipolcharakter der LSP-Mode, welcher die Stärke der dazugehörigen Absorptionsbande vergrößert. Bei Anregungen parallel zur Substratebene, in Abbildung 10.13

⁷Mit „Spiegelladung“ ist nicht eine Bildladung gemeint, die eine Ladung vor einer Metalloberfläche im Innern des Metalls „sehen“ würde, sondern die reale Ladung an der Si/Ag-Grenzfläche.

für x-Polarisation illustriert, sorgen die Spiegelladungen für einen erhöhten Quadrupolcharakter der Plasmaschwingung. Zwar überwiegt weiterhin der Dipolcharakter der Schwingung, ohne den eine Kopplung mit dem elektromagnetischen Feld des anregenden Lichts auch gar nicht möglich wäre, der zusätzliche Quadrupolbeitrag vermindert aber die Stärke der Resonanz. Wie schon beim Silberpartikel im Vakuum liegen auch auf dem Siliziumsubstrat die LSP-Moden mit größerem resultierenden Dipolmoment bei längeren Wellenlängen. Die in den Abbildungen 10.12 und 10.13 dargestellten Ergebnisse zeigen also, daß das Substrat einen gravierenden Einfluß auf Stärke und Lage von LSP-Resonanzen haben kann. Dies muß beim Vergleich experimenteller Ergebnisse mit Modellrechnungen berücksichtigt werden.

Wie bereits im vorigen Abschnitt erläutert, besitzt das im Experiment verwendete p-polarisierte Laserlicht auf der Probe sowohl eine Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Substratebene als auch eine Komponente senkrecht zu dieser. Im Experiment sollten daher Überlagerungen mehrerer LSP-Moden beobachtet werden. Die Modellrechnungen deuten jedoch darauf hin, daß für nicht zu große Seitenverhältnisse der Partikel die senkrecht zur Substratoberfläche orientierten Plasmaschwingungen zu stärkeren LSP-Resonanzen führen als die parallel zur Oberfläche orientierten. In Abbildung 10.14 ist dargestellt, wie sich Änderungen der Partikelgeometrie auf die LSP-Resonanzen auswirken. Die Spektren auf der linken Seite von Abbildung 10.14 zeigen die Absorption bei Variation der Partikellänge in x-Richtung für x-polarisierte Anregung (a) und z-polarisierte Anregung (b) für ein festes $y : z$ -Seitenverhältnis von 8 : 7. Für die Spektren auf der rechten Seite wurde bei einem festen $x : y$ -Seitenverhältnis von 8 : 5 die Partikellänge in z-Richtung variiert und ebenfalls die LSP-Resonanzen für x- (c) und z-polarisierte Anregung (d) berechnet. Auf eine Berechnung der Spektren für y-polarisierte Anregung, d.h. entlang der kurzen Partikelachse parallel zur Substratoberfläche, wurde verzichtet, da die dazugehörigen LSP-Moden nur sehr schwache Absorptionsbanden zeigen (vgl. Abbildung 10.13). Für die in Abbildung 10.14 betrachteten Partikelgeometrien sind die Resonanzen der durch die Spiegelladungen verstärkten LSP-Moden in z-Richtung deutlich stärker als die Resonanzen in x-Richtung, parallel zur Substratoberfläche. Dies deckt sich mit der experimentellen Beobachtung aus dem vorigen Abschnitt, daß die starken LSP-Banden in der Photoemission nur mit p-polarisiertem Licht angeregt werden können, also mit einer Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zum Siliziumsubstrat.

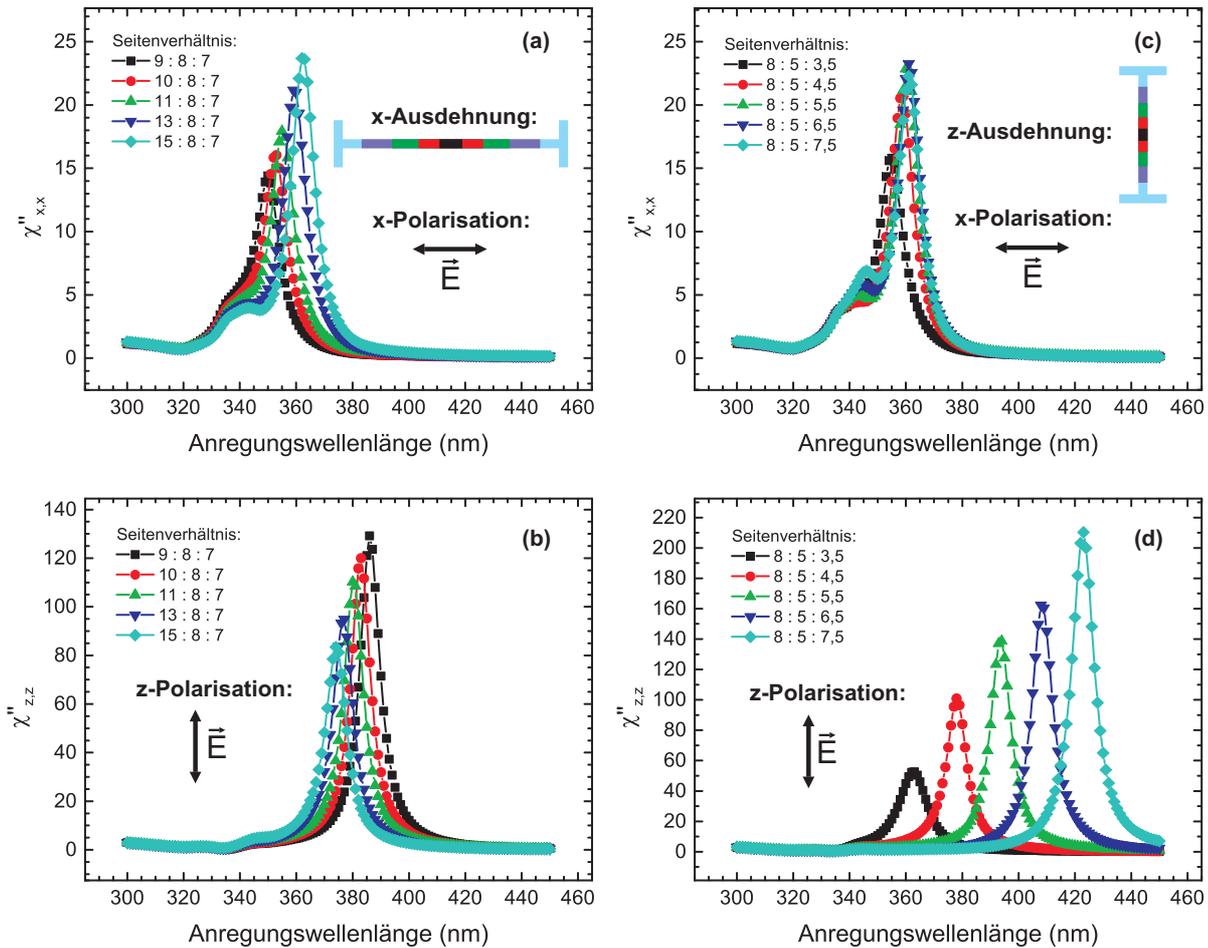


Abbildung 10.14: LSP-Resonanzen für Partikel unterschiedlicher Geometrie auf einem Siliziumsubstrat. Linke Seite: Variation der x-Ausdehnung des Partikels, Anregung in x-Richtung (a) und z-Richtung (b). Rechte Seite: Variation der z-Ausdehnung, Anregung in x-Richtung (c) und z-Richtung (d).

Weiterhin fällt auf, daß die spektrale Lage der LSP-Resonanzen bei x-polarisierter Anregung (Abbildung 10.14 (a) und (c)) nicht sehr empfindlich auf Veränderungen der Partikelgeometrie reagiert. Insbesondere für die Variation der Partikelausdehnung in x-Richtung (a) ist das zunächst überraschend: Im Vakuum, also ohne Substrat, sollte eine Vergrößerung des Aspektverhältnisses in Anregungsrichtung zumindest für ellipsoide Partikel zu einer deutlichen Rotverschiebung der LSP-Dipolmode in dieser Richtung führen.^[78,167,169] Tatsächlich zeigen die BCM-Rechnungen für das Modellpartikel im Vakuum ebenfalls eine solche Rotverschiebung in den simulierten Spektren (ohne Abbildung). An der Silber/Silizium-Grenzfläche hingegen scheint dieser Effekt durch die dort induzierten

Spiegelladungen zu einem großen Teil kompensiert zu werden, so daß die Absorptionsbande der x-polarisierten LSP-Mode mit einer Vergrößerung des Partikels in x-Richtung nur eine vergleichsweise schwache Rotverschiebung aufweist.

Auch für z-polarisierte Anregung hat eine Veränderung der x-Ausdehnung des Partikels keinen starken Einfluß auf Lage und Stärke der LSP-Resonanzen (Abbildung 10.14 (b)). Für die spektrale Lage der LSP-Resonanz erscheint im wesentlichen das Seitenverhältnis von senkrechter Achse (z-Achse) zur kurzen parallel zum Substrat orientierten Achse (hier y-Achse) ausschlaggebend zu sein. Eine kleine Änderung der Partikelhöhe in z-Richtung, und somit eine Veränderung des $y : z$ -Seitenverhältnisses, kann, wie Abbildung 10.14 (d) zeigt, jedoch einen starken Einfluß auf die Lage der LSP-Resonanz haben. Es ist daher wahrscheinlich, daß die in den realen Spektren in den Abbildungen 10.5, 10.8 und 10.11 beobachteten LSP-Resonanzen bei stark variierenden Resonanzwellenlängen auf unterschiedliche Verhältnisse von Höhe zu kurzer Achse der Silberpartikel zurückzuführen sind. Unterstützt wird diese Vermutung dadurch, daß die REM-Bilder von Probe 3 eine breite Verteilung der Partikelhöhen nahelegen. Im Gegensatz dazu scheinen die meisten Partikel auf Probe 1 sehr flach zu sein, was in Einklang mit den BCM-Rechnungen zu einer LSP-Resonanz bei kürzeren Wellenlängen führt.

Eine weitere experimentelle Beobachtung im vorigen Abschnitt war das Auftreten einer zusätzlichen hochenergetischen Photoemissionsbande der Silbercluster auf Probe 3 zwischen 355 nm und 360 nm (Abbildung 10.11), welche offenbar vom parallel zur Probenebene polarisierten Anteil des Laserlichts angeregt wurde. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der BCM-Rechnungen in den Abbildungen 10.14 (a) und (c), welche für verschiedene Seitenverhältnissen des betrachteten Modellpartikels parallel zum Substrat orientierte LSP-Moden mit Resonanzwellenlängen zwischen 350 nm und 360 nm vorhersagen. Da die kürzeste experimentell realisierbare Wellenlänge während der Untersuchung von Probe 2 bei 385 nm lag, konnte eine solche LSP-Mode auf dieser Probe nicht beobachtet werden. Für Probe 1 hingegen konnten Spektren bis zu einer Wellenlänge von 350 nm aufgezeichnet werden (Abbildung 10.5). Tatsächlich ist in Abbildung 10.5 für Partikel 3 und eventuell auch für Partikel 1 eine leichte Erhöhung der Photoemission bei 360 nm zu erkennen, welche sich allerdings im Rahmen der Meßunsicherheit befindet und daher nicht zweifelsfrei einer Emissionsbande zugeordnet werden kann. Für besonders flache Partikel mit großem $x : z$ -Verhältnis, wie sie auf Probe 1 vorkommen, sagen die BCM-Rechnungen allerdings auch nur schwache LSP-Banden voraus (Abbil-

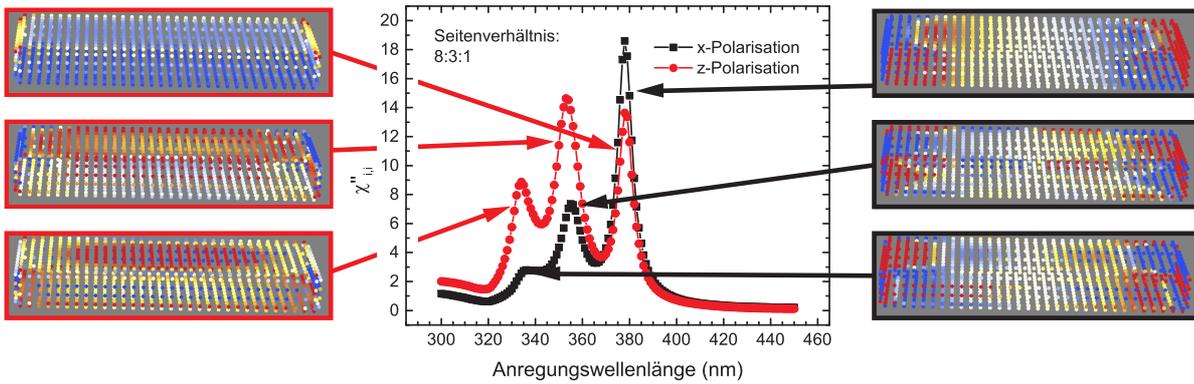


Abbildung 10.15: Berechnete LSP-Resonanzen für einen Silberquader auf einem Siliziumsubstrat sowie Visualisierungen der Oberflächenladungen bei resonanter LSP-Anregung. Für die Visualisierungen wurden unterschiedliche Farbskalen gewählt.

dung 10.14 (a) und (c)).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die experimentell gewonnenen PEEM-Spektren der Partikel in Einklang mit dem Modell aus Abbildung 10.13 sind, das eine dominante Photoemissionsbande für p-polarisierte Anregung durch eine senkrecht zur Substratebene polarisierte LSP-Mode vorhersagt, deren Resonanzwellenlänge stark vom $y : z$ -Verhältnis des jeweiligen Partikels abhängt. Die bei Probe 3 zusätzlich beobachtete Bande bei 360 nm, welche offenbar vom s-polarisierten Anteil des anregenden Lichts verursacht wird, kann im Modell auf eine parallel zum Substrat polarisierte LSP-Mode zurückgeführt werden. Verglichen mit den lokalisierten Plasmonen eines freien Silberpartikels im Vakuum besteht der Einfluß des Siliziumsubstrats in einer Rotverschiebung und Verstärkung der LSP-Moden mit senkrecht zur Substratoberfläche orientiertem Dipolmoment. Für die LSP-Moden mit Dipolmoment parallel zur Substratoberfläche verursacht das Siliziumsubstrat dagegen eine Abschwächung und Blauverschiebung der dazugehörigen Bande.

Die Rechnungen mit dem bisher betrachteten Modellpartikel können die experimentell beobachteten LSP-Resonanzen in der Photoemission qualitativ gut erklären. Allerdings vernachlässigt dessen abgerundete Form den Einfluß von Feldverstärkungseffekten an Ecken und Kanten des Partikels. Solche sind in den REM-Bildern von Probe 1 (Abbildung 10.1) für nahezu alle Partikel und in denen von Probe 3 (Abbildung 10.9) für die meisten der großen Partikel zu erkennen. Daher wurden zusätzlich zu den bisher bespro-

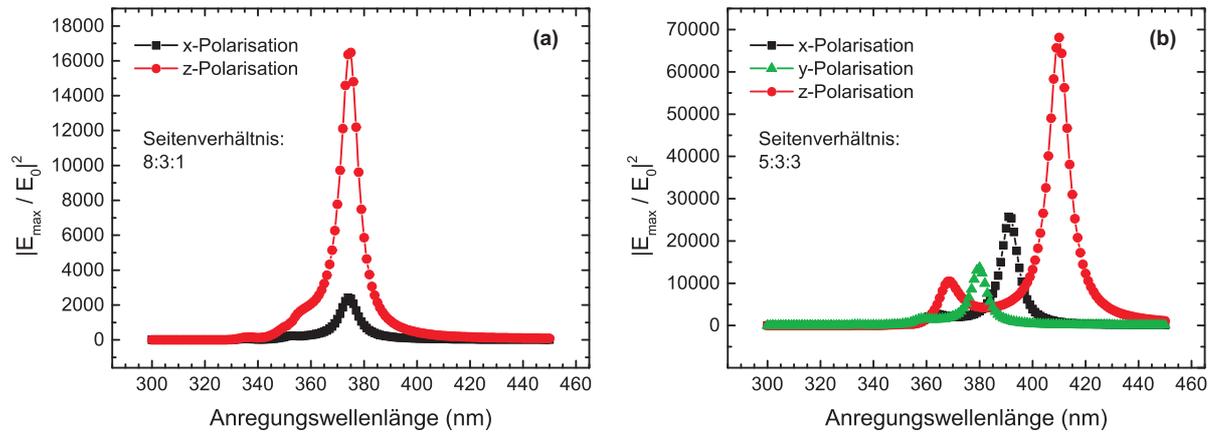


Abbildung 10.16: Maximale Feldverstärkung $\left|\frac{E_{\max}}{E_0}\right|^2$ an der Oberfläche eines Silberquaders als Funktion der Anregungswellenlänge für zwei unterschiedliche Seitenverhältnisse.

chenen BCM-Rechnungen auch die Absorptionsspektren eines flachen Quaders simuliert, der die Form der Silberpartikel auf Probe 1 etwas besser wiedergibt (Abbildung 10.15). Ein solcher flacher Quader zeigt auf einem Siliziumsubstrat ein Absorptionsspektrum, das aus drei Banden zwischen 320 nm und 380 nm besteht, welche unabhängig von der Polarisation bei nahezu den gleichen Wellenlängen liegen.⁸ Dennoch handelt es sich bei ihnen um vollkommen unterschiedliche LSP-Moden, wie aus den Visualisierungen der Oberflächenladungen links und rechts vom Spektrum in Abbildung 10.15 deutlich wird. Darüber hinaus ist zu erkennen, daß alle sechs LSP-Moden starken Multipolcharakter besitzen, was die sehr kleinen Werte von χ'' erklärt. Die Größe der Oberflächenladungen mußte für die verschiedenen Visualisierungen in Abbildung 10.15 auf unterschiedlichen Farbskalen dargestellt werden, da die Oberflächenladungen für die kurzwelligen LSP-Moden sehr klein sind. Für die oben links visualisierte z-polarisierte LSP-Mode ergeben sich hingegen große Oberflächenladungen, die zudem an den Ecken des Quaders lokalisiert sind, was dort zu starken elektrischen Feldern führt. Für einen Vergleich mit den Photoemissionsspektren aus dem vorigen Abschnitt ist es daher notwendig, auch den Verlauf der Feldverstärkung⁹ als Funktion der Anregungswellenlänge zu betrach-

⁸Das Spektrum für y-polarisierte Anregung ähnelt stark dem Spektrum für x-polarisierte Anregung und ist der Übersichtlichkeit halber nicht mit angegeben.

⁹Die maximale Feldverstärkung ist definiert als $\left|\frac{E_{\max}}{E_0}\right|^2$ wobei E_0 das anregende externe Feld und E_{\max} das Maximum des elektrischen Feldes kurz vor der Partikeloberfläche sind.^[73]

ten. Dieser ist in Abbildung 10.16 (a) abgebildet.¹⁰ Aus der Abbildung geht hervor, daß im Photoemissionsspektrum gegenüber der Resonanz, welche zur niederenergetischen z-polarisierten LSP-Mode gehört, alle anderen LSP-Resonanzen vernachlässigbar klein sein sollten, da die Zwei-Photonen-Photoemission mit dem Quadrat der Feldverstärkung skaliert. Wie schon bei dem zuvor betrachteten runderen Partikel, hängt die Lage der z-polarisierten LSP-Resonanz auch hier nicht stark von der Länge der langen Partikelachse ab (x-Achse, ohne Abbildung). Unter der Annahme, daß das $y : z$ -Verhältnis für die Partikel auf Probe 1 nicht allzu stark variiert, ließe sich mit dem Modell des Silberquaders das Auftreten einer einzigen starken Resonanz in den Einzelpartikel-spektren erklären, welche für jedes Partikel annähernd bei der gleichen Wellenlänge liegt.

Abbildung 10.16 (b) zeigt die Feldverstärkung bei x-, y- und z-polarisierter Anregung für einen weniger flachen Silberquader auf einem Siliziumsubstrat, durch den die Geometrie der größeren Partikel auf Probe 3 angenähert werden kann. Der Verlauf der Feldverstärkung für z-Polarisation ähnelt den experimentell gewonnenen Spektren von Probe 3 mit p-polarisierter Anregung, die eine schwache Bande bei etwa 360 nm und eine stärkere Bande bei längeren Wellenlängen aufweisen (Abbildung 10.11). Experimentell wurde allerdings festgestellt, daß die niederenergetische Bande vom z-polarisierten Anteil des Lichts angeregt wird, die hochenergetische Bande jedoch vom x- bzw. y-polarisierten. Das aus zwei Banden bestehende experimentell ermittelte Spektrum müßte daher durch eine Überlagerung zweier LSP-Resonanzen unterschiedlicher Polarisation erklärt werden. Die BCM-Rechnungen in Abbildung 10.16 zeigen aber, daß die Feldverstärkung für die x- und y-polarisierten LSP-Resonanzen mit abnehmender Wellenlänge kleiner wird. Selbst wenn es für einen Silberquader auf Silizium ein geeignetes Seitenverhältnis gäbe, welches zu einer solchen Resonanz bei 360 nm führte, so wäre mit dieser Resonanz eine Feldverstärkung verbunden, die vernachlässigbar klein gegenüber derjenigen der z-polarisierten Resonanz wäre, was dazu führen würde, daß nur eine einzige deutliche Resonanz im Spektrum beobachtet werden könnte.

Die auf Probe 3 beobachteten Photoemissionsresonanzen lassen sich also besser durch das anfangs untersuchte rundere Modellpartikel erklären. Der Grund dafür ist vermutlich, daß für die beobachteten Resonanzen nicht die großen, eckigen Partikel aus den

¹⁰Die Feldverstärkung ist für y-polarisierte Anregung nahezu identisch mit der für x-polarisierte Anregung und daher der Übersichtlichkeit halber nicht mit angegeben.

REM-Bildern in Abbildung 10.9, sondern eher die runderen, kleineren Partikel dazwischen verantwortlich sind. Mit Ausmaßen der großen Partikel von teilweise über 200 nm sollten Retardierungseffekte (siehe Abschnitt 2.1.3), die in den BCM-Rechnungen nicht berücksichtigt sind, zu einer deutlichen Rotverschiebung der LSP-Resonanzen führen, so daß diese wahrscheinlich nicht mehr im experimentell zugänglichen Wellenlängenbereich liegen.

10.1.3 Zusammenfassung

Unterschiedlich geformte Silbernanopartikel wurden durch Abscheidung von Silber auf Si(100) bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen erzeugt und mit 2P-PEEM untersucht. Mit Hilfe der in Kapitel 7 beschriebenen Methode der 2P-PEEM-Anregungsspektroskopie war es möglich, das resonante Photoemissionsverhalten einzelner Silberpartikel bei Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen zu beobachten. Der Vergleich mit BCM-Rechnungen zeigt, daß nicht die LSP-Resonanzen freier Silberpartikel beobachtet werden, sondern daß das Siliziumsubstrat für eine Verstärkung und Rotverschiebung der LSP-Moden mit Dipolmoment senkrecht zur Substratebene sorgt. Diese Moden sind für die dominanten Resonanzen in den experimentell beobachteten Anregungsspektren verantwortlich. Das Auftreten einer weiteren, höherenergetischen Photoemissionsbande bei etwa 360 nm kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine LSP-Mode zurückgeführt werden, deren Dipolmoment parallel zum Substrat ausgerichtet ist. Die BCM-Rechnungen zeigen, daß der Einfluß des Siliziumsubstrats auf diese Moden in einer Abschwächung und Blauverschiebung der Resonanz liegt.

Der Vergleich zwischen experimentell gewonnenen und berechneten Spektren ist jedoch problematisch, da die individuelle Form der im PEEM untersuchten Partikel nicht bekannt ist. So wurden in den experimentell ermittelten Anregungsspektren LSP-Resonanzen gefunden, die prinzipiell in Einklang mit den simulierten Spektren eines Modellpartikels mit abgerundeter Oberfläche sind. Für Probe 1 und 3 zeigen die REM-Bilder aber eher eckige Partikelformen. Während mit einem quaderförmigen Modellpartikel die experimentellen Spektren der kleinen Partikel auf Probe 1 ebenfalls erklärt werden können, konnte mit diesem Modell für die großen Partikel auf Probe 3 keine Übereinstimmung erzielt werden. Vorstellbar ist, daß die beobachteten LSP-Resonanzen auf dieser Probe gar

nicht von den großen, sondern von den kleineren, runderen Partikeln dazwischen stammen. Hier würden sich korrelierte Messungen mit PEEM, REM und AFM anbieten, mit denen der Zusammenhang zwischen Plasmonenresonanzen und Partikelgeometrie systematisch untersucht werden könnte, welche allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren.

10.2 Einfluß einer ZnTPP-Schicht auf die LSP-Resonanzen von Silberpartikeln

10.2.1 nP-PEEM-Anregungsspektroskopie

Um den Einfluß einer Schicht optisch absorbierender Moleküle auf die LSP-Resonanzen von Silberpartikeln zu untersuchen, wurden die im vorigen Teil untersuchten Proben wie in Abschnitt 9.3 mit ZnTPP-Molekülen beschichtet. Auf Probe 1 wurde dazu für 12 min bei einer Verdampfertemperatur von ca. 260°C ZnTPP auf die Probe abgeschieden. Unter diesen Bedingungen sollte sich eine nominelle Dicke der ZnTPP-Schicht von einer bis zwei Monolagen ergeben (vgl. Abschnitt 5.2.1). Abbildung 10.17 zeigt Auszüge aus einer Serie von PEEM-Bildern mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Nicht zu erkennen ist, daß die Photoemissionsintensität während der ZnTPP-Deposition stark gestiegen ist, da die Bilder unterschiedliche Grauskalen haben. Im Vergleich zur ZnTPP-freien Probe (Abbildung 10.3) sind für Anregungswellenlängen unterhalb von 440 nm deutlich mehr hell erscheinende Silbercluster in den PEEM-Bildern zu erkennen. Bei Anregung mit großen Wellenlängen unterscheiden sich die PEEM-Bilder in den Abbildungen 10.3 und 10.17 unabhängig von der ZnTPP-Bedeckung hingegen kaum. Es sei daran erinnert, daß für die zuvor untersuchten porphyrinfreien Silberpartikeln über den gesamten betrachteten Anregungswellenlängenbereich Photoemission über einen 2PPE-Prozeß stattfinden konnte. Für die ZnTPP-bedeckten Partikel liegt jedoch im allgemeinen ein Emissionsprozeß mit einer Photonenordnung $n \geq 2$ vor. Die genaue Photonenordnung ist für die hier vorgestellten Untersuchungen nicht relevant, weshalb im folgenden die Abkürzungen nPPE und nP-PEEM verwendet werden.

Aus den PEEM-Bildern wurden Anregungsspektren von denselben Silberpartikeln wie in Abbildung 10.5 erstellt, so daß direkt die Auswirkungen der dünnen ZnTPP-Schicht

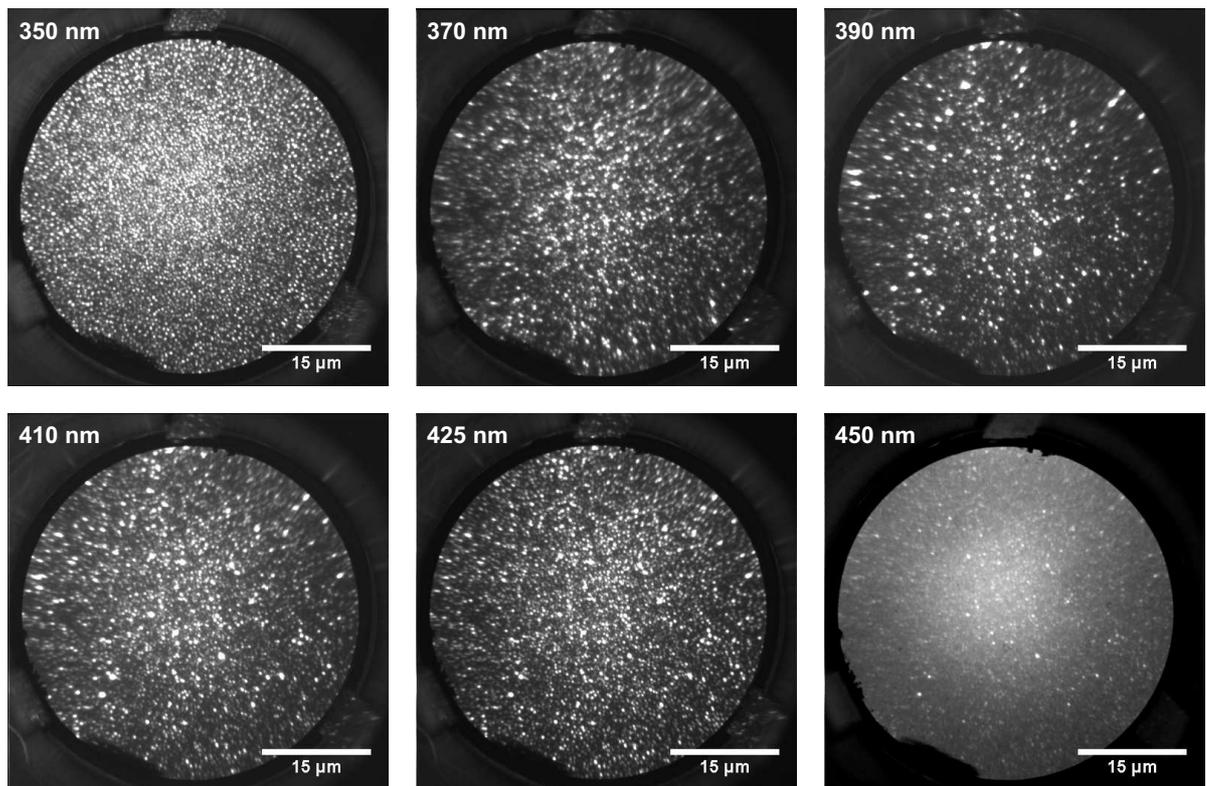


Abbildung 10.17: Auszug aus einer Serie von PEEM-Bildern von Probe 1 nach ZnTPP-Deposition bei p-polarisierter Anregung mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Bilder haben unterschiedliche Grauskalen.

auf die Plasmonenresonanzen der Silberpartikel festgestellt werden können. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 10.18 dargestellt, in der zum Vergleich auch die schon in Abbildung 10.5 vorgestellten Anregungsspektren der ZnTPP-freien Partikel noch einmal als gestrichelte Linien bzw. offene Symbole abgebildet sind. Die auffälligste, allen Spektren gemeinsame Veränderung, die durch ZnTPP-Deposition verursacht worden ist, ist das Auftreten einer zusätzlichen Photoemissionsbande bei ungefähr 427 nm. Da diese Bande offensichtlich durch die ZnTPP-Schicht verursacht wird und ihre Lage gut mit derjenigen der optischen Soretbande von ZnTPP bei 420 nm übereinstimmt (vgl. Abschnitte 2.5 und 7.3), ist die resonante Erhöhung der Photoemission bei dieser Anregungswellenlänge offenbar mit der Soret-Absorptionsbande verknüpft. Eine weitere auffällige Veränderung der Spektren besteht in einer Verschiebung der ursprünglichen Partikelresonanzen zu größeren Wellenlängen. Diese Verschiebung ist der mit der ZnTPP-Adsorption einhergehenden Veränderung der dielektrischen Umgebung der Par-

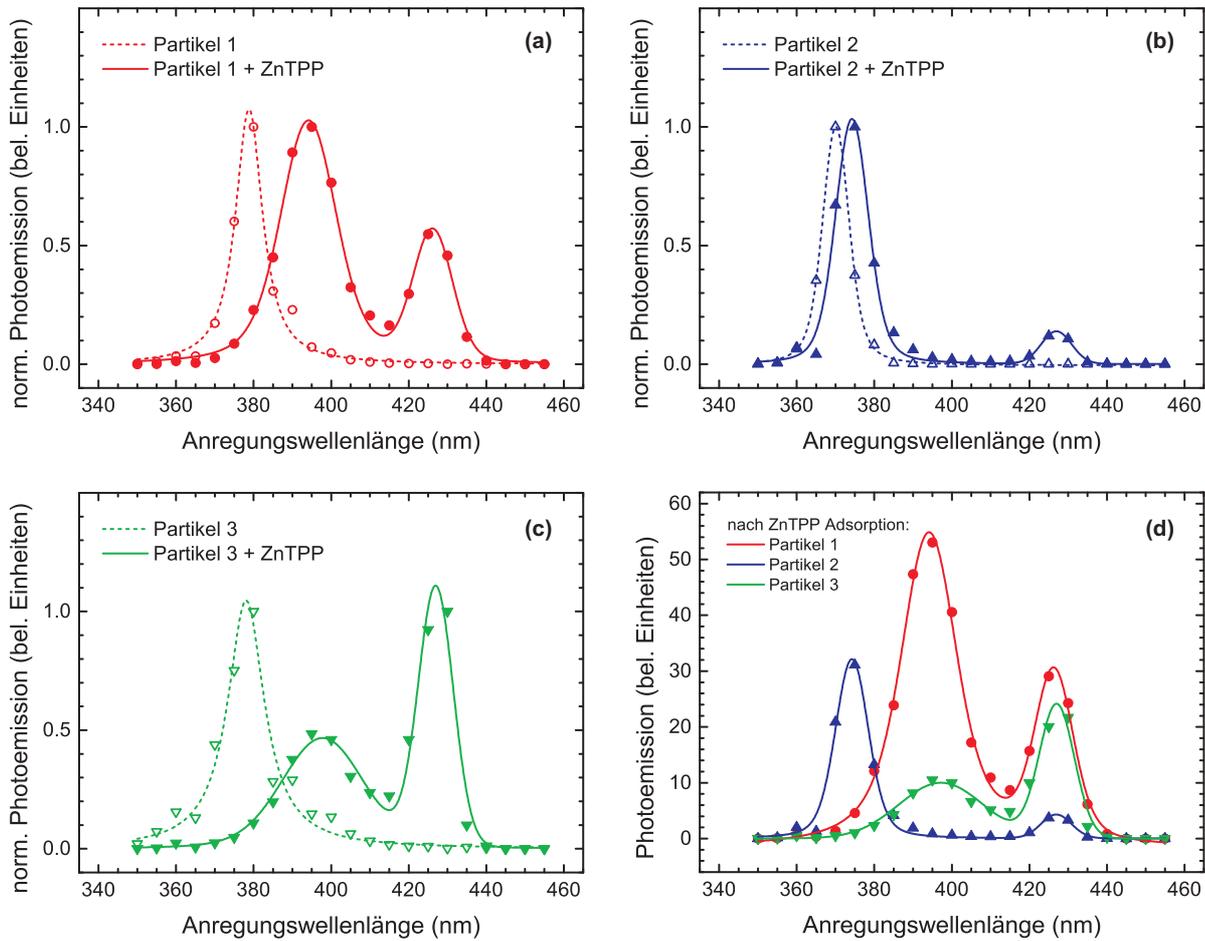


Abbildung 10.18: nP-PEEM-Anregungsspektren von Probe 1 vor und nach Deposition von ZnTPP: (a) - (c) Einzelpartikelspektren der in Abbildung 10.5 (b) markierten Partikel. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren normiert. (d) nichtnormierte Spektren aus (a) - (c).

tikel geschuldet, wie aus der Diskussion im folgenden Abschnitt 10.2.2 hervorgehen wird. Der gleiche Effekt sorgte bei den in Kapitel 9 untersuchten Silberinseln für die Veränderung der Wellenlänge des propagierenden Silber-Oberflächenplasmons nach Adsorption von ZnTPP. Interessanterweise ist die Stärke dieser Rotverschiebung nicht für alle Partikelresonanzen dieselbe. Während bei Partikel 2 die Resonanz von ursprünglich 370 nm nach ZnTPP-Adsorption zu 374 nm verschoben ist, findet bei Partikel 1 eine deutlich stärkere Verschiebung von 379 nm zu 394 nm statt. Die gleiche starke Rotverschiebung findet sich bei Partikel 3, welches ohne ZnTPP ebenfalls eine Resonanz bei 379 nm zeigte. Möglicherweise ist also die Stärke der Rotverschiebung von der ursprünglichen Lage

der Plasmonenresonanz abhängig, was ebenfalls im folgenden Abschnitt 10.2.2 diskutiert wird. Weiterhin fällt auf, daß die Intensität der Emissionsbande bei 427 nm offenbar größer wird, wenn ein Überlapp dieser Bande mit der kurzwelligen LSP-Bande besteht. Das kann Abbildung 10.18 (d) entnommen werden, in der die Anregungsspektren der unterschiedlichen Partikel nach ZnTPP-Adsorption noch einmal zusammengefaßt sind, ohne daß eine Normierung der Spektren vorgenommen wurde, so daß die Photoemissionsintensitäten der Partikel untereinander verglichen werden können.

Wie auf Probe 1 wurde auch auf Probe 2 eine ZnTPP-Schicht abgeschieden. Aufgrund einer etwas längeren Aufdampfdauer von 20 min (12 min bei Probe 1) ist auf dieser Probe die ZnTPP-Schicht allerdings dicker als auf Probe 1. Basierend auf der in Kapitel 4 bestimmten Aufdampfrate kann die nominelle Schichtdicke auf 1 nm bis 2 nm abgeschätzt werden. Die Abbildungen 10.19 (a) und (b) zeigen die Anregungsspektren zweier Silbercluster (Partikel 1 und Partikel 2), welche ohne ZnTPP-Bedeckung (offene Symbole bzw. gestrichelte Linien) Plasmonenresonanzen bei ca. 400 nm aufweisen. Nach der Deposition von ZnTPP tritt in den Spektren (volle Symbole bzw. durchgezogene Linien) eine zweite Emissionsbande zwischen 425 nm und 440 nm auf, wie sie auch auf Probe 1 zu beobachten war. Die ursprünglichen Plasmonenresonanzen erscheinen nach ZnTPP-Deposition bei etwas kürzeren Wellenlängen, im Gegensatz zu den Resonanzen auf Probe 1, welche durch die ZnTPP-Schicht zu größeren Wellenlängen verschoben wurden. Abbildung 10.19 (c) zeigt exemplarisch die Spektren eines Clusters (Partikel 3), das – wie der Großteil der im PEEM-Bild sichtbaren Cluster – bei kurzen Wellenlängen stark emittiert. Aus dem Spektrum des ZnTPP-freien Clusters ist ersichtlich, daß die Plasmonenresonanz unterhalb des im Experiment zugänglichen Wellenlängenbereichs liegt. Auch hier tritt nach ZnTPP-Deposition eine Emissionsbande bei 425 nm auf, allerdings mit einer deutlich geringeren Intensität als bei Partikel 1 und Partikel 2. Interessanterweise sind diese molekularen Resonanzen für die drei in Abbildung 10.19 untersuchten Silbercluster auf Probe 2 bei unterschiedlichen Wellenlängen zu finden, während sie bei den Clustern auf Probe 1 immer bei ca. 427 nm zu beobachten waren (vgl. Abbildung 10.18). Die Stärke der Soret-Emissionsbande der auf Probe 2 untersuchten Partikel scheint aber ebenso wie bei den Partikeln auf Probe 1 mit der Wellenlänge der kurzwelligen LSP-Bande zu steigen.

Auch auf Probe 3 wurde eine ZnTPP-Schicht aufgebracht, allerdings mit einer vergleichsweise langen Aufdampfdauer von 102 min bei ansonsten identischen Bedingungen wie

10.2 Einfluß einer ZnTPP-Schicht auf die LSP-Resonanzen von Silberpartikeln

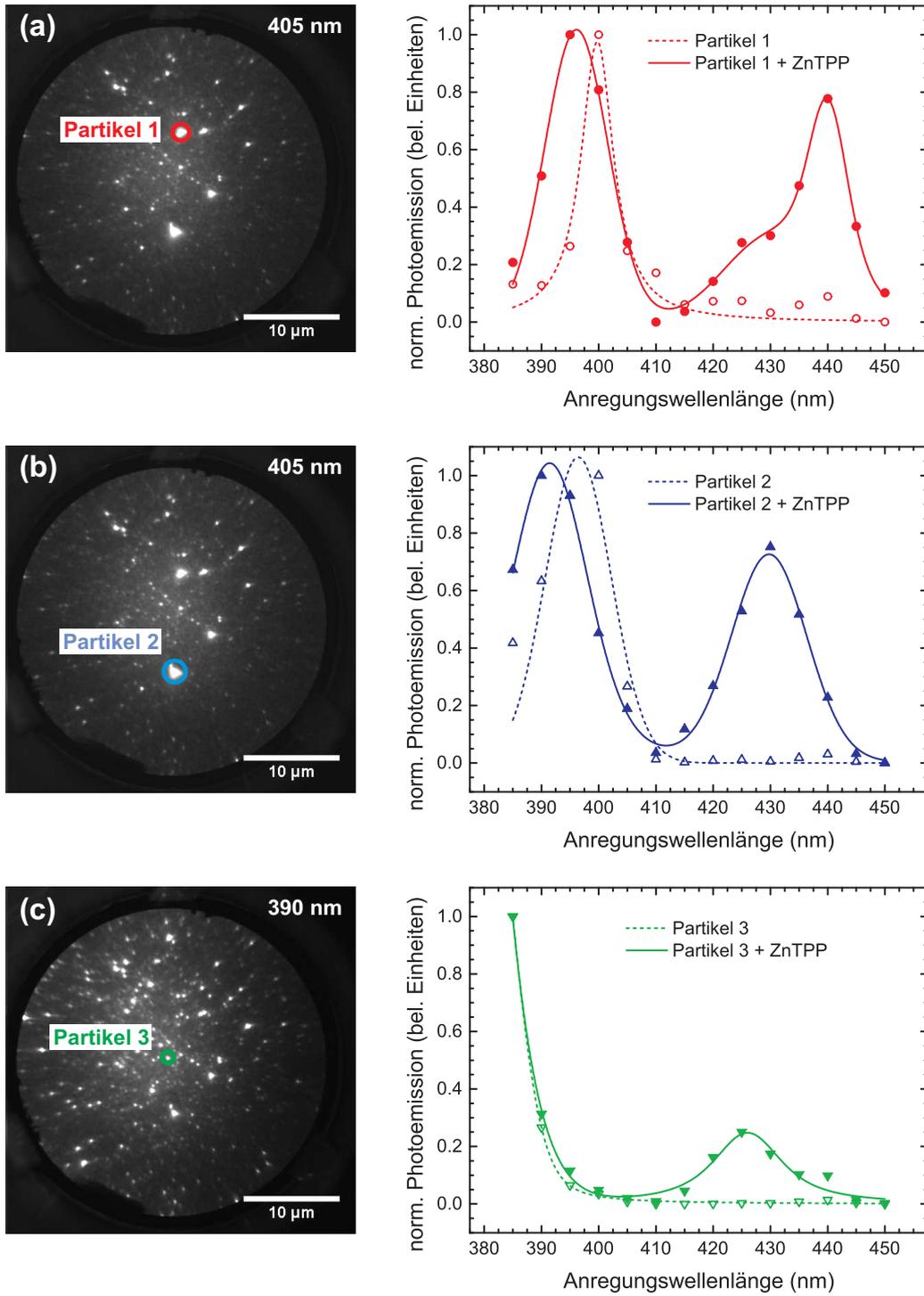


Abbildung 10.19: *n*PPE-Anregungsspektren der Partikel auf Probe 2 vor und nach ZnTPP-Deposition.

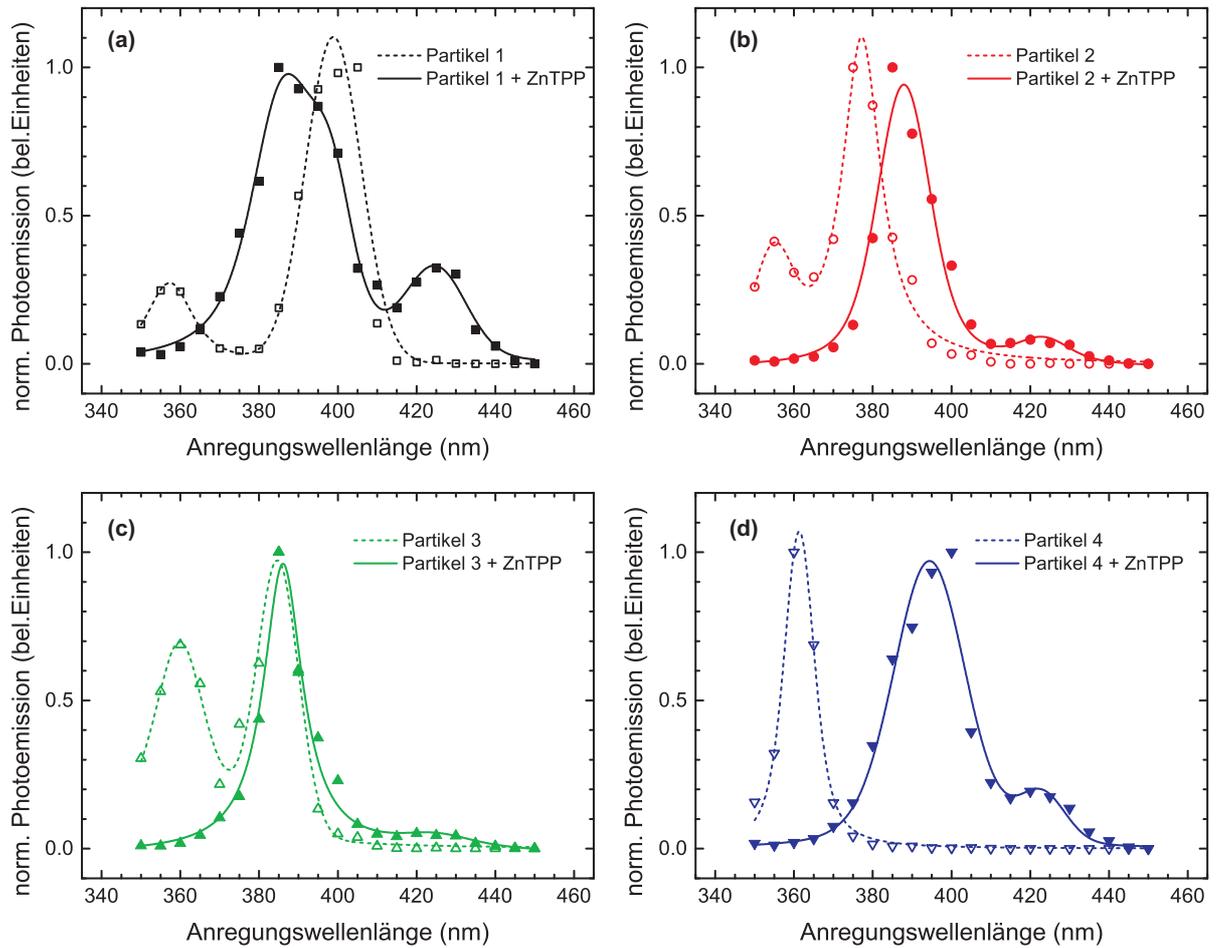


Abbildung 10.20: n PPE-Anregungsspektren der Partikel auf Probe 3 vor und nach ZnTPP-Deposition.

bei der Präparation der Proben 1 und 2. Bei einer Aufdampftrate von $0,8 \text{ \AA}$ pro Minute entspricht dies einer ZnTPP-Schichtdicke von ca. 8 nm. Abbildung 10.20 zeigt die Anregungsspektren derselben Partikel wie in Abbildung 10.11 vor und nach der ZnTPP-Deposition. Wieder ergeben sich für die ZnTPP-bedeckten Silberpartikel Anregungsspektren, die aus zwei Emissionsbanden bestehen, von denen eine zwischen 380 nm und 400 nm liegt und vermutlich der ursprünglichen, verschobenen LSP-Resonanz zugeordnet werden kann. Die andere Bande zwischen 420 nm und 425 nm ist mit der Soret-Bande der ZnTPP-Moleküle verknüpft. Die schwache Bande der unbedeckten Partikel zwischen 350 nm und 360 nm (gestrichelte Linien in Abbildung 10.20) ist nach ZnTPP-Deposition nicht mehr in den Spektren zu erkennen.

10.2.2 Vergleich mit Simulationen

Auch für die ZnTPP-bedeckten Silberpartikel sollen die experimentell ermittelten Anregungsspektren aus dem vorigen Abschnitt mit Simulationen aus BCM-Rechnungen verglichen werden. Dazu wird im Modell nun für das Medium, welches das Partikel auf dem Siliziumsubstrat umgibt, kein Vakuum mehr, sondern ein Dielektrikum mit der dielektrischen Funktion ϵ_{ZnTPP} angenommen. Für ϵ_{ZnTPP} wird dabei das in Abschnitt 9.3 aufgestellte Modell (Gleichung (9.14) und Tabelle 9.1) für die dielektrische Funktion einer dünnen ZnTPP-Schicht verwendet. Um eine bessere Übereinstimmung mit den in den Abbildungen 10.18 bis 10.20 experimentell festgestellten Soret-Resonanzen zu erzielen, wurde im Modell als Resonanzwellenlänge $\lambda_{\text{res},1} = 425 \text{ nm}$ statt der in Abschnitt 9.3 verwendeten 440 nm gewählt. Real- und Imaginärteil von ϵ_{ZnTPP} sind in Abbildung 10.21 (d) dargestellt. In Abbildung 10.21 (a) - (c) werden die berechneten Absorptionsspektren des zuvor in Abbildung 10.14 untersuchten Silberpartikels mit Seitenverhältnis $8 : 5 : 6,5$ auf einem Siliziumsubstrat im Vakuum mit denen verglichen, die dasselbe Partikel erzeugt, wenn der obere Halbraum mit ZnTPP gefüllt ist. Für alle drei Polarisierungen des anregenden Laserlichts tritt in den Spektren des ZnTPP-bedeckten Partikels neben der ursprünglichen LSP-Resonanz eine weitere Bande bei Wellenlängen zwischen 425 nm und 440 nm auf. Es sei an dieser Stelle noch einmal betont, daß die in den Modellspektren angegebene Größe $\chi''_{i,i}$ der Imaginärteil der *Partikelsuszeptibilität* ist, der die Absorption von Licht aufgrund eines von Grenzflächenladungen induzierten Dipolmoments des Partikels beschreibt. Die zusätzliche Bande ist daher nicht auf eine reine Absorption des anregenden Lichtes innerhalb der ZnTPP-Schicht zurückzuführen. Eine solche Absorption wird als Volumen Anregung gar nicht von BCM-Rechnungen erfaßt (vgl. Abschnitt 2.1.3). Es handelt sich vielmehr um eine Bande, die durch eine weitere LSP-Resonanz verursacht wird, was daran zu erkennen ist, daß diese Bande ebenfalls mit einer Resonanz der Feldverstärkung einhergeht (Inset in Abbildung 10.21 (c)). Für Anregung parallel zur Substratoberfläche (Abbildung 10.21 (a) und (b)) tritt diese Bande mit 428 nm für x-Polarisation und 426 nm für y-Polarisation praktisch bei der durch ϵ_{ZnTPP} modellierten ZnTPP-Soretbande (425 nm) auf. Die ursprünglichen, auch ohne ZnTPP-Schicht vorhandenen LSP-Resonanzen des Partikels sind mit ZnTPP-Bedeckung bei diesen Polarisierungen geringfügig rotverschoben ($\lesssim 2 \text{ nm}$) und deutlich stärker als die ZnTPP-induzierte Bande. Anders verhält es sich bei z-polarisierter Anregung senkrecht zur Substratoberfläche (Abbildung 10.21 (c)): Beide Absorptionsbanden sind hier

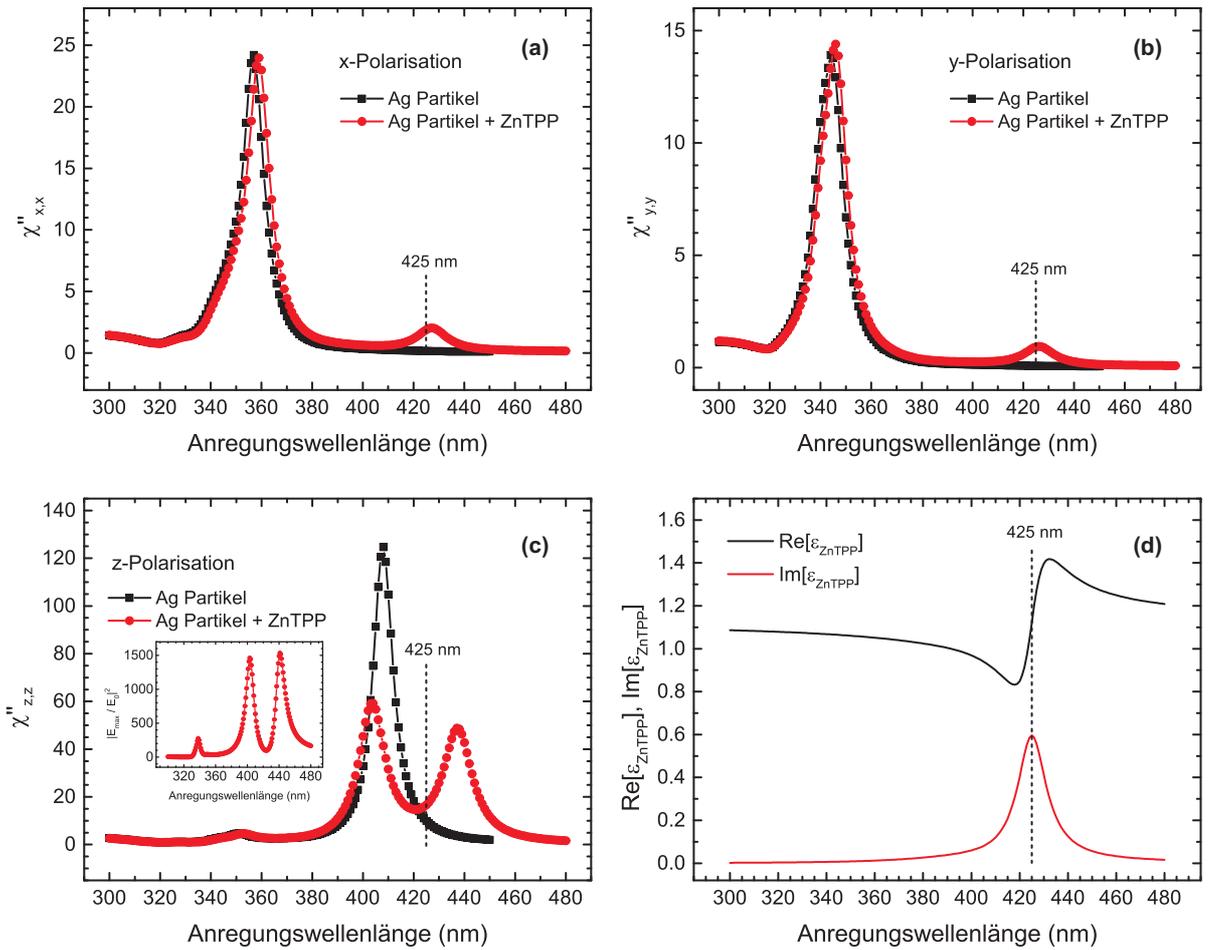


Abbildung 10.21: (a) - (c): Berechnete LSP-Resonanzen des Silberpartikels aus Abbildung 10.14 mit Seitenverhältnis 8 : 5 : 6,5 mit und ohne ZnTPP-Bedeckung. Inset zu (c): Feldverstärkung bei z-polarisierter Anregung des ZnTPP-bedeckten Partikels. (d): Modellierte dielektrische Funktion der ZnTPP-Schicht. Die gestrichelten Linien geben die Lage der optischen Soret-Bande bei 425 nm an.

von vergleichbarer Stärke, bzw. die ursprüngliche LSP-Mode des ZnTPP-freien Partikels wird durch die ZnTPP-Schicht gedämpft und um ca. 5 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben, während die ZnTPP-abgeleitete Bande mit 439 nm bei einer deutlich größeren Wellenlänge als die Soret-Bande (425 nm) liegt und im Vergleich zu Abbildung 10.21 (a) und (b) wesentlich stärker ist.

Für den Fall parallel zur Substratoberfläche orientierter Anregung (Abbildungen 10.21 (a) und (b)) sind die Partikel- und ZnTPP-induzierten LSP-Resonanzen spektral weit von-

einander getrennt und koexistieren ohne nennenswerte Wechselwirkung miteinander. Grund für die geringe Wechselwirkung ist nicht unmittelbar die Polarisierung des anregenden elektrischen Feldes, sondern die daraus resultierende hochenergetische Lage der Partikelresonanzen und damit deren großer spektraler Abstand zur ZnTPP-induzierten Resonanz. Für den Fall z-polarisierter Anregung hingegen (Abbildung 10.21 (c)), bei der Partikelresonanz und ZnTPP-induzierte Resonanz überlappen, macht sich eine Kopplung von Partikel- und ZnTPP-Anregung durch ein Aufspalten der zugehörigen Banden im simulierten Absorptionsspektrum bemerkbar. Aufgrund ihrer spektralen Nähe zur ZnTPP-Soretbande und der damit verbundenen Absorption des elektrischen Feldes an der Ag/ZnTPP-Grenzfläche ist die Partikelresonanz im Vergleich zum freien Partikel stark gedämpft. Umgekehrt wird die ZnTPP-induzierte Absorption durch die LSP-verursachte Felderhöhung im Vergleich zu den schwachen Banden in Abbildungen 10.21 (a) und (b) deutlich verstärkt.

Das hier betrachtete Modell, in dem sowohl das Silberpartikel als auch die ZnTPP-Schicht als Dielektrika beschrieben werden, kann also das Auftreten zweier Banden in den Photoemissionsspektren aus dem vorigen Abschnitt durch das Auftreten zweier LSP-Moden für ein ZnTPP-beschichtetes Silberpartikel erklären. Beim Vergleich der simulierten mit den experimentellen Spektren müssen allerdings zwei wichtige Punkte beachtet werden: Das in diesem Abschnitt verwendete Modell geht von einer unendlich ausgedehnten, homogenen ZnTPP-Schicht im Halbraum über dem Siliziumsubstrat aus, in welche die Silberpartikel eingebettet sind. Auf den untersuchten Proben ist diese Schicht jedoch nur einige Nanometer dick. Es tritt also zusätzlich noch eine ZnTPP/Vakuum-Grenzfläche auf, welche in den Modellrechnungen nicht explizit berücksichtigt wird. Zum Teil wird der endlichen Dicke der ZnTPP-Schicht in den Simulationen dennoch Rechnung getragen, da in ihnen die in Abschnitt 9.3 ermittelte, effektive dielektrische Funktion einer sehr dünnen ZnTPP-Schicht verwendet wird. Diese wird sicherlich von der dielektrischen Funktion von Volumen-ZnTPP abweichen, was aus den Untersuchungen in Abschnitt 9.3 hervorgeht, welche gezeigt haben, daß die effektive dielektrische Funktion an der Ag/ZnTPP/Vakuum-Grenzfläche abhängig von der ZnTPP-Schichtdicke ist (vgl. Abbildung 9.15). Der zweite wichtige Punkt ist, daß die BCM-Rechnungen lediglich die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen an der Ag/ZnTPP-Grenzfläche beschreiben. Insbesondere die Absorption von Licht und die damit verbundene Photoemission im Innern der ZnTPP-Schicht bleibt unberücksichtigt.

Es ist daher davon auszugehen, daß sich in den realen Spektren im Bereich der ZnTPP-Soretbande zwei Photoemissionsresonanzen überlagern: zum einen eine Resonanz aufgrund der Feldverstärkung durch die ZnTPP-abgeleitete LSP-Mode, zum anderen eine Photoemissionsbande aufgrund der resonanten Soret-Anregung der Moleküle innerhalb der ZnTPP-Schicht.

Im den simulierten Spektren in Abbildung 10.21 wird vorhergesagt, daß die Stärke der ZnTPP-abgeleiteten LSP-Resonanz umso größer wird, je näher die kurzwellige Partikelresonanz an der ZnTPP-Soretbande liegt. Dies läßt sich tatsächlich in den experimentell ermittelten Photoemissionsspektren von Probe 1 (Abbildung 10.18) erkennen. Außerdem ist die vorhergesagte Rotverschiebung der ursprünglichen LSP-Banden zu erkennen, welche ohne ZnTPP-Schicht alle unterhalb von 380 nm und somit weit entfernt von der ZnTPP-Soretbande liegen. Aufgrund des spektralen Abstands der Banden sollte nach den Modellrechnungen keine starke Verschiebung der ZnTPP-abgeleiteten LSP-Bande stattfinden, was ebenfalls durch die experimentellen Spektren bestätigt wird, in denen die ZnTPP-Bande im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bei 427 nm liegt.

Dieselbe Abhängigkeit der Stärke der ZnTPP-abgeleiteten LSP-Bande von deren Nähe zur Partikelbande findet sich auch in den Anregungsspektren von Probe 2 (Abbildung 10.19). Im Gegensatz zu Probe 1 sind die ursprünglichen Partikelbanden hier nach ZnTPP-Deposition blauverschoben, was in Einklang mit den BCM-Rechnungen ist, die für LSP-Moden nahe der Soretbande eine „Abstoßung“ beider Banden vorhersagen. Auch eine Verschiebung der ZnTPP-abgeleiteten Bande zu größeren Wellenlängen ist in den experimentellen Spektren zu erkennen: Während für Partikel 3 mit einer kurzwelligen Partikelmode die ZnTPP-Mode bei 426 nm liegt, ist diese für Partikel 2, das eine längerwellige Partikelmode besitzt, bei 430 nm zu finden. Für Partikel 1 liegt das Maximum dieser Bande sogar bei 440 nm. Insgesamt fällt die Rotverschiebung der ZnTPP-Mode für diese Partikel allerdings etwas schwächer aus, als in den Modellrechnungen aus Abbildung 10.21 (c). Dies liegt zum einen daran, daß die ursprüngliche Partikelbande im Modell mit einer Resonanzwellenlänge von 408 nm näher an der ZnTPP-Soretbande liegt als die in Abbildung 10.19 experimentell beobachteten. Zum anderen zeigt sich hier in den experimentellen Spektren offenbar auch die zuvor angesprochene Überlagerung der LSP-Resonanz mit der resonanten Photoemission aus dem ZnTPP-Volumen.

Für die untersuchten Partikel auf Probe 3 (Abbildung 10.20) zeigt sich, wie schon bei der Betrachtung der ZnTPP-freien Partikel in Abschnitt 10.1.1, eine schlechtere Übereinstimmung mit den Simulationen. So läßt sich für keines der Partikel, trotz der relativ langwelligeren LSP-Banden von Partikel 1 bis 3 oberhalb von 380 nm, eine signifikante Rotverschiebung der ZnTPP-Bande erkennen. Auch die geringe Stärke der ZnTPP-Bande verwundert im ersten Moment, da auf Probe 3 die dickste ZnTPP-Schicht aufgebracht worden ist. Vermutlich ist aber gerade die Dicke der ZnTPP-Schicht der Grund, warum für die ZnTPP-Banden kaum Kopplungseffekte zu beobachten sind: Eventuell dominiert hier in den Spektren der Volumenanteil der Photoemission aus der Schicht selbst, während Feldverstärkungseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits in Abschnitt 9.3 gemacht, wo die resonante Photoemission einer ZnTPP-Schicht die von Plasmonen verursachte Feldverstärkung auf einer Ag(111)-Insel überdeckte.

10.2.3 Zusammenfassung

Mit Hilfe der *n*P-PEEM-Anregungsspektroskopie wurde der Einfluß einer ZnTPP-Schicht auf die lokalisierten Oberflächenplasmonen kleiner Silberpartikel auf Siliziumsubstraten untersucht. Es zeigte sich, daß die ursprünglichen LSP-Banden der Partikel abhängig von ihrer Resonanzwellenlänge rot- oder blauverschoben, wenn die Partikel mit einer ZnTPP-Schicht modifiziert werden. Weiterhin entsteht durch die ZnTPP-Beschichtung eine zweite Bande im Photoemissionsspektrum, welche sich nahe der optischen Absorptionsbande (Soretbande) von ZnTPP befindet. Die Stärke dieser Bande ist abhängig von ihrer Nähe zu einer LSP-Partikelbande.

Diese Beobachtungen können im Rahmen eines klassischen, dielektrischen Modells erklärt werden, welches das Auftreten einer zweiten LSP-Mode nahe der Absorptionsbande des einbettenden Mediums vorhersagt. Ebenso ergibt sich im Modell die Verschiebung der ursprünglichen LSP-Mode bei ZnTPP-Bedeckung. Eine Rotverschiebung der ZnTPP-abgeleiteten LSP-Mode, welche ebenfalls vom Modell vorhergesagt wird, ließ sich in den experimentellen Spektren nur schwach und nur für eine der drei untersuchten Proben beobachten. Grund dafür waren zum einen die zu großen spektralen Abstände zwischen Partikel- und ZnTPP-Moden. Zum anderen wurden Feldverstärkungseffekte

wahrscheinlich durch die resonante Photoemission aus der ZnTPP-Schicht selbst überdeckt.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß in Gegenwart lokalisierter Oberflächenplasmonen die Photoemissionsresonanz von ZnTPP-Molekülen verstärkt wird. Dies kann zum einen durch das Auftreten einer weiteren, ZnTPP-abgeleiteten LSP-Resonanz nahe der optischen Soret-Bande der ZnTPP-Moleküle erklärt werden. Einen weiteren Beitrag dazu liefert zum anderen auch die Feldverstärkung durch die partikelabgeleitete LSP-Mode, die auch bei Soret-Anregung, also oberhalb der LSP-Resonanzwellenlänge des Partikels, noch signifikant ist (vgl. Abschnitt 2.1.3). In Kapitel 7 wurde bereits anhand einer Platinprobe gezeigt, daß die Soret-Emissionsbande von ZnTPP selbst für Bedeckungen im Submonolagen-Bereich im *n*PPE-Anregungsspektrum sichtbar ist, auch ohne daß sie durch LSP-Resonanzen verstärkt wird. Auch wenn die Untersuchungen in diesem Kapitel nicht an ZnTPP-Submonolagen durchgeführt wurden, ist zu erwarten, daß eine zusätzliche Verstärkung der molekularen Photoemissionsresonanz durch lokalisierte Oberflächenplasmonen eine extrem hohe Empfindlichkeit und Spezifität von *n*P-PEEM auf organische Farbstoffe wie Porphyrine ermöglicht.

11 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden dünne Porphyrinschichten und plasmonische Silberstrukturen mittels Mehr-Photonen-Photoemissionselektronenmikroskopie (nP -PEEM) untersucht. Darüber hinaus wird nP -PEEM angewandt, um plasmonisch-exzitonische Wechselwirkungen in Porphyrin/Silber-Hybridssystemen zu untersuchen.

Der ersten Teil der Arbeit befaßt sich mit der Mehr-Photonen-Photoemission aus Porphyrinschichten auf Substraten ohne plasmonische Anregungen. In elektronenspektroskopischen Untersuchungen von Porphyrinschichten auf Silbersubstraten ergeben sich Energieverteilungen der Photoelektronen, die sich nicht in einem traditionellen, auf UPS-Untersuchungen basierenden Modell erklären lassen, in dem sich der molekulare Grundzustand der Moleküle 2,25 eV unterhalb des Silber-Ferminiveaus befindet. Es wird ein alternatives Modell entwickelt, in dem der Porphyrin-Grundzustand 3,87 eV unterhalb des Ferminiveaus liegt und die Photoemission abhängig von der Anregungsenergie aus den molekularen S_1 - bzw. T_1 -Zuständen erfolgt. Das vorgestellte Modell kann die experimentellen Energieverteilungen der Photoelektronen in dieser Arbeit erklären und ist darüber hinaus mit veröffentlichten 2PPE-Spektren anderer Autoren^[37] vereinbar. In diesem alternativen Modell ergibt sich eine deutlich höhere Ionisierungsenergie der Porphyrinmoleküle von 7,49 eV, im Vergleich zu knapp 6 eV aus veröffentlichten UPS-Ergebnissen. Auch die in dieser Arbeit gemessenen Anregungsspektren der Mehr-Photonen-Photoemission sind mit einer Ionisierungsenergie oberhalb von 7 eV kompatibel.

Neben diesen elektronenspektroskopischen Untersuchungen wird auch die Anregungsleistungsabhängigkeit der Mehr-Photonen-Photoemission von Porphyrinschichten untersucht. Die Photoemission folgt, abhängig von der Photonenenergie, einem Potenzgesetz mit einem nichtganzzahligen Exponenten von 2,5 für 3,09 eV bzw. 2,38 für 2,75 eV. Basierend auf dem entwickelten alternativen Modell der Energieniveau-Anordnung, nach

dem die Photoemission aus den S_1 - bzw. T_1 -Zuständen der Moleküle erfolgt, wird ein Ratenmodell für die Besetzungen dieser Zustände entwickelt, mit dem sich die Anregungsleistungsabhängigkeit der Photoemission erklären läßt. Die Anwendung dieses Ratenmodells ermöglicht zudem eine Bestimmung der Lebensdauer des langlebigen Triplettzustands T_1 , welche für die untersuchten ZnTPP-Schichten einige zehn Mikrosekunden beträgt.

Darüber hinaus wird die Mehr-Photonen-Photoemission kondensierter Porphyrine in kombinierten elektronenenergie- und zeitaufgelösten Experimenten mit Ein- und Zwei-Farben-Anregung untersucht. Für eine MgTPP-Schicht ergeben sich zwei verschiedene Zeitkonstanten, mit denen die Relaxation des angeregten S_1 -Zustands erfolgt: Die eine ist kleiner als 1,5 ps, die andere liegt zwischen 10 ps und 5 ns. Außerdem wird eine sehr schnelle Relaxation des S_2 -Zustandes beobachtet, dessen Lebensdauer in der kondensierten MgTPP-Schicht kleiner als 200 fs ist.

Zusammenfassend wird aus den Ergebnissen der unterschiedlichen Mehr-Photonen-Photoemissionsexperimente im ersten Teil dieser Arbeit eine konsistente Beschreibung der komplexen Anregungs- und Relaxationsprozesse innerhalb einer Porphyrinschicht entwickelt. Weiterhin werden die Lebensdauern der beteiligten molekularen Zustände bestimmt, welche sich in einer kondensierten Schicht gegenüber denjenigen der freien Porphyrinmoleküle deutlich verringern.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit plasmonischen Anregungen in Silberstrukturen. Dabei werden sowohl rein plasmonische Anregungen als auch Plasmon-Exziton-Wechselwirkungen in Porphyrin/Silber-Hybridstrukturen untersucht. Es wird demonstriert, daß es durch Auswertung des mit nP -PEEM auf einer Silberinsel beobachteten Interferenzmusters möglich ist, die Dispersion des propagierenden Oberflächenplasmons zu bestimmen. Mit dieser Methode wird weiterhin der Einfluß einer ZnTPP-Schicht auf die Plasmonendispersion untersucht. Der Verlauf der Dispersionskurve weicht für Anregungswellenlängen in der Nähe der molekularen Soret-Bande vom Verlauf für eine rein plasmonische Anregung ab, was einer Kopplung des Oberflächenplasmons mit der exzitonischen Anregung in der ZnTPP-Schicht und der daraus resultierenden Hybridisierung dieser Anregungen zugeschrieben wird.

Außerdem wird demonstriert, daß der Einfluß einer Porphyrinschicht auf die Plasmonenausbreitung dazu genutzt werden kann, mit nP -PEEM auf nicht-optischem Wege die

komplexe dielektrische Funktion der Schicht zu bestimmen. Diese Methode eignet sich insbesondere dazu, die Veränderungen der optischen Konstanten einer solchen Schicht in situ während des Schichtwachstums zu verfolgen.

Weiterhin werden lokalisierte Oberflächenplasmonen in Silbernanopartikeln und der Einfluß von Porphyrinschichten auf die plasmonischen Anregungen mit Mehr-Photonen-PEEM untersucht. Dazu werden mit PEEM orts aufgelöste Anregungsspektren der Partikel erstellt und die experimentellen Spektren mit den Ergebnissen aus Simulationen verglichen. Für den Fall porphyrinfreier Partikel zeigt der Vergleich, daß es sich bei den beobachteten Resonanzen um die durch das Siliziumsubstrat rotverschobenen dipolaren Plasmonenmoden der Partikel mit einem Dipolmoment senkrecht zur Substratoberfläche handelt. Eine ZnTPP-Beschichtung der Silberpartikel führt in den meisten Fällen zu einer zusätzlichen Rotverschiebung dieser Plasmonenresonanzen. Weiterhin findet eine Verstärkung der molekularen Soret-Resonanz statt, wenn im Anregungsspektrum der ZnTPP-beschichteten Partikel ein spektraler Überlapp zwischen plasmonischer und molekularer Resonanz vorhanden ist. Die Simulationen sagen für den Fall ZnTPP-beschichteter Partikel eine zweite Plasmonenresonanz voraus, welche wahrscheinlich zu einem großen Teil für diese Verstärkung der Soret-Emission verantwortlich ist. Auch für die Porphyrin/Silberpartikel-Hybridssysteme lassen sich unter geeigneten Bedingungen Anzeichen für eine Hybridisierung von plasmonischen und molekularen Anregungen beobachten.

Neben diesen Ergebnissen der spektromikroskopischen Untersuchungen von Porphyrinschichten und plasmonischen Silberstrukturen ist die Entwicklung einer Methode zur quantitativen Anregungsspektroskopie mit Hilfe einer externen Referenz ein wichtiges Resultat der vorliegenden Arbeit. Erst diese Methode der externen Normierung ermöglicht es, aussagefähige Einzelpartikelspektren von porphyrinbeschichteten Silberpartikeln zu erstellen. Die Methode wird darüber hinaus erfolgreich zur Untersuchung von Porphyrinschichten angewandt, wobei insbesondere Submonolagen-Empfindlichkeit der Mehr-Photonen-Photoemission von ZnTPP-Molekülen demonstriert wird.

Anhang

A.1 Präparation strukturierter Silberschichten mittels Nanokugellithographie

In Kapitel 7 wurde die Anregungsspektroskopie der Zwei-Photonen-Photoemission an einer strukturierten Silberschicht demonstriert, welche in einem Nanokugellithographie-Verfahren hergestellt worden war. Die Präparation dieser Silberschicht ist in Abbildung A.1 (a) illustriert. Zunächst wurde ein Si(100)-Substrat auf die in Abschnitt 9.1 beschriebene Weise gereinigt. Anschließend wurde eine Schicht aus Polystyrol-Kugeln (PS-Kugeln) mit einem Durchmesser von 100 nm per Spin-Coating aus einer wässrigen Lösung auf die Substratoberfläche aufgebracht. Dabei bilden sich auf der Oberfläche Bereiche aus, in denen sich die PS-Kugeln in einem dichten, hexagonalen Gitter anordnen. Andere Bereiche der Substratoberfläche bleiben hingegen unbedeckt. Auf dem Substrat mit der PS-Kugel-Maske wurde anschließend in einer Hochvakuum-Kammer eine ca. 20 nm dicke Silberschicht aus der Gasphase abgeschieden, wobei sich in den Bereichen, welche nicht mit PS-Kugeln bedeckt waren, eine zusammenhängende, glatte Silberschicht bildete. In den Bereichen mit einem PS-Kugel-Gitter ist die Silberschicht hingegen an den Positionen der Kugeln unterbrochen. Nach der Silberbeschichtung wurden die PS-Kugeln durch Ultraschallbehandlung in einem Bad aus Tetrahydrofuran (THF) wieder von der Probe entfernt. Dabei war die Dauer der Ultraschallbehandlung entscheidend für den Erfolg der Probenpräparation: Während zu kurze Behandlungen zu einer unvollständigen Entfernung der PS-Kugeln führten, wurden durch zu lange Behandlungen auch große Teile der Silberschicht von der Probe entfernt. Eine Dauer der Ultraschallbehandlung von 30 s erwies sich für diesen Präparationsschritt als optimal.

Abbildung A.1 (b) zeigt ein REM-Bild einer auf diese Weise präparierten Probe, das

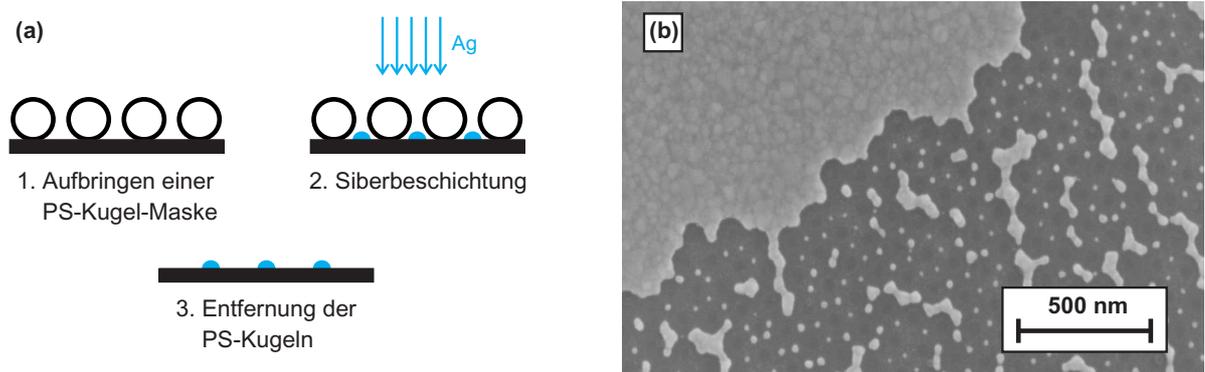


Abbildung A.1: (a) Illustration der Präparationsschritte zur Herstellung einer strukturierten Silberschicht im Nanokugellithographie-Verfahren. (b) REM-Bild einer auf diese Weise präparierten Probe.

oben links eine zusammenhängende Silberschicht und unten rechts einen nanostrukturierten Bereich enthält. Der nanostrukturierte Bereich besteht aus 10 nm bis 50 nm großen Silberclustern, welche einen Abstand von ca. 70 nm zueinander haben. Neben diesen kleinen Clustern existieren noch größere zusammenhängende Silberstrukturen, die während der Silberbeschichtung an Defekten des hexagonalen PS-Kugel-Gitters entstanden sind. Die PEEM-Bilder in Abbildung A.2 zeigen ebenfalls einen Bereich der Probe mit einer zusammenhängenden Silberschicht (oben links) und einen nanostrukturierten Bereich (unten rechts). Beide PEEM-Bildern wurden an derselben Probenstelle aufgenommen, allerdings mit unterschiedlichen Anregungen. Für das linke PEEM-Bild wurde zur Anregung UV-Licht aus der Quecksilberdampfampe verwendet. Es zeigt somit die Verteilung der Ein-Photonen-Photoemission auf der Probenoberfläche. Aufgrund der höheren Silberdichte auf der Oberfläche erscheint die zusammenhängende Silberschicht im PEEM-Bild deutlich heller als der nanostrukturierte Bereich. Im rechten PEEM-Bild in Abbildung A.2 kehrt sich bei Laseranregung der PEEM-Kontrast hingegen um. Wegen der mit der Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen (LSP) verbundenen Feldverstärkung ist die Zwei-Photonen-Photoemission im strukturierten Bereich deutlich größer als die Emission der unstrukturierten Silberschicht, in der keine LSP-Anregungen stattfinden. Die unstrukturierte Schicht ist daher, wie in Kapitel 7 diskutiert, als Referenz für die Erzeugung von Anregungsspektren der Zwei-Photonen-Photoemission geeignet.

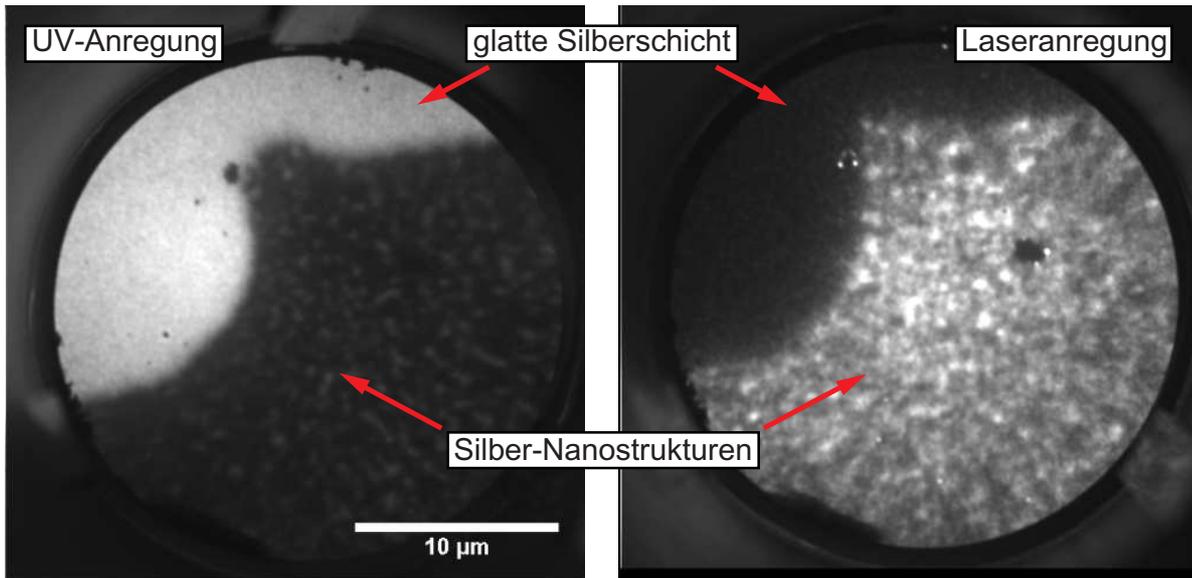


Abbildung A.2: PEEM-Bilder einer strukturierten Silberschicht. Links: Anregung mit UV-Licht aus der Quecksilberdampfampe. Rechts: Laseranregung mit 380 nm.

A.2 Population eines langlebigen Zwischenzustands

In Abschnitt 5.4 wurde ein Ratenmodell für die Leistungsabhängigkeit der Photoemissionsrate bei Drei-Photonen-Photoemission aus einem Grundzustand $|0\rangle$ über einen langlebigen Zwischenzustand $|1\rangle$ aufgestellt. Die Bevölkung von $|1\rangle$ erfolgt in diesem Modell über einen weiteren, höherenergetischen Zustand $|2\rangle$ mit einer deutlich kleineren Lebensdauer τ_2 . Das Ratenmodell führte zu zwei gekoppelten Differentialgleichungen für die Populationen $n_2(t)$ und $n_1(t)$ dieser Zustände. Unter der Annahme, daß die Lebensdauer τ_1 des Zustands $|1\rangle$ groß gegenüber dem zeitlichen Abstand Δ_{Puls} zweier aufeinanderfolgender Laserpulse ist, wurde in Abschnitt 5.4 das Pumpen dieses Zustands als kontinuierlicher Vorgang aufgefaßt und mit den zeitlichen Mittelwerten der Photonendichte, der Pump- und der Emissionsrate gerechnet. In einer weiteren Näherung wurde der „Umweg“ über $|2\rangle$ beim Pumpen des Zustands $|1\rangle$ vernachlässigt, was eine einfache Berechnung der stationären, mittleren Bevölkung $\bar{n}_1(t \rightarrow \infty)$ von $|1\rangle$ von ermöglichte. Aus dieser konnte dann die mittlere Photoemissionsrate \bar{j}_{pe} bestimmt werden.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß das oben beschriebene Vorgehen zur Berechnung von $\bar{n}_1(t \rightarrow \infty)$ gerechtfertigt war. Dazu wird die Annahme einer sehr großen

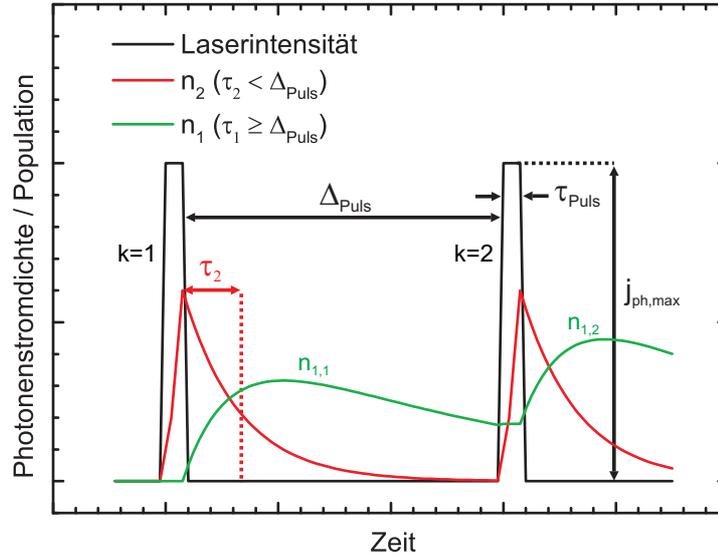


Abbildung A.3: Skizze der zeitabhängigen Photonendichte $j_{\text{ph}}(t)$ und der Populationen n_1 und n_2 zur Veranschaulichung der Definitionen von Δ_{Puls} , τ_{Puls} , $j_{\text{ph,max}}$ und $n_{1,k}$.

Lebensdauer τ_1 fallengelassen und auch berücksichtigt, daß das Bevölkern von $|1\rangle$ über den Zustand $|2\rangle$ geschieht. Die gepulste Anregung dieses 3-Niveau-Systems ist in Abbildung A.3 skizziert. Wegen der unterschiedlichen darzustellenden Zeitskalen von Femto- bis Nanosekunden ist eine maßstabsgetreue Wiedergabe der Zeitspannen und Lebensdauern in Abbildung A.3 nicht möglich. Während der kurzen Dauer τ_{Puls} eines einzelnen Laserpulses soll die Population n_0 des Grundzustandes $|0\rangle$ weiterhin als konstant angesehen werden, d.h. die Photoanregung von Elektronen aus dem Grundzustand führt während eines einzelnen Pulses nicht zu einer Verarmung von $|0\rangle$. Außerdem wird die Annahme aufrecht erhalten, daß τ_2 deutlich kleiner als der Pulsabstand Δ_{Puls} , aber trotzdem groß gegenüber der Pulsdauer τ_{Puls} ist.¹ Zu Beginn, d.h. vor dem Eintreffen des ersten Laserpulses, befinden sich alle Elektronen im molekularen Grundzustand mit der Besetzung $n_0(0)$. Während des ersten Laserpulses ($k = 1$) werden Elektronen aus dem Grundzustand nach $|2\rangle$ angeregt, aus dem sie während der Zeitspanne Δ_{Puls} zwischen den beiden ersten Laserpulsen in den Zustand $|1\rangle$ relaxieren. Eine nennenswerte Bevölkerung von $|1\rangle$ findet dabei nur in der Zeit τ_2 statt, in der die Elektronen aus $|2\rangle$ relaxieren. Danach

¹In den Experimenten mit Porphyrinschichten entspricht $|2\rangle$ dem S_1 -Zustand der Porphyrinmoleküle mit einer Lebensdauer τ_2 im Pikosekundenbereich, während die Laserpulsdauer $\tau_{\text{Puls}} = 100$ fs und der Pulsabstand $\Delta_{\text{Puls}} = 12,5$ ns betragen.

nimmt die Population von $|1\rangle$ durch Relaxation in der Grundzustand wieder ab, wobei sie bis zum Eintreffen des zweiten Laserpulses nicht wieder auf Null abgesunken ist, falls τ_1 nicht deutlich kleiner als Δ_{Puls} ist. Während der folgenden Laserpulse ($k = 1, 2, \dots$) wiederholt sich dieser Vorgang, wodurch der Zustand $|1\rangle$ sukzessiv mit jedem Laserpuls stärker bevölkert wird. Mit $n_{1,k}(t)$ sei im folgenden der Zeitverlauf der Besetzung von $|1\rangle$ nach dem Eintreffen des k -ten Laserpulses bezeichnet.

Da τ_2 deutlich kleiner als Δ_{Puls} sein soll, ist der Zustand $|2\rangle$ beim Eintreffen eines jeden Laserpulses praktisch unbevölkert. Weil außerdem $\tau_2 \gg \tau_{\text{Puls}}$ ist, kann die Relaxation aus $|2\rangle$ während der Dauer τ_{Puls} eines einzelnen Laserpulses vernachlässigt werden, und die Besetzung $n_{2,k}(0)$ direkt nach Beendigung des k -ten Pulses ist

$$n_{2,k}(0) = \sigma_1^* (n_0(0) - n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}})) j_{\text{ph,max}} \tau_{\text{Puls}} \quad (\text{A.2.1})$$

Dabei ist σ_1^* der in Abschnitt 5.4 eingeführte effektive Wirkungsquerschnitt für Ein-Photonen-Anregung des Übergangs $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$. $n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}})$ ist die Besetzung von $|1\rangle$ kurz vor dem Eintreffen des k -ten Laserpulses. Nach Beendigung des k -ten Pulses bis zum Eintreffen des $(k+1)$ -ten Pulses entwickelt sich die Besetzung von $|2\rangle$ gemäß

$$\begin{aligned} n_{2,k}(t) &= n_{2,k}(0) e^{-\frac{t}{\tau_2}} \\ &= \sigma_1^* (n_0(0) - n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}})) j_{\text{ph,max}} \tau_{\text{Puls}} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \end{aligned} \quad (\text{A.2.2})$$

Während des k -ten Pulses wird die Population von $|1\rangle$ durch 2PPE um den Betrag

$$n_{2\text{PPE}} = \sigma_2 n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}}) j_{\text{ph,max}}^2 \tau_{\text{Puls}} \quad (\text{A.2.3})$$

verringert, wobei σ_2 der 2PPE-Wirkungsquerschnitt für Emission aus $|1\rangle$ ist.

Der Zeitverlauf der Besetzung von $|1\rangle$ zwischen dem k -ten und dem $(k+1)$ -ten Laserpuls wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{1,k}(t) &= \frac{1}{\tau_2} n_{2,k}(t) - \frac{1}{\tau_1} n_{1,k}(t) \\ &= \frac{1}{\tau_2} \underbrace{\sigma_1^* (n_0(0) - n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}})) j_{\text{ph,max}} \tau_{\text{Puls}}}_{:=c} e^{-\frac{t}{\tau_2}} - \frac{1}{\tau_1} n_{1,k} \end{aligned} \quad (\text{A.2.4})$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung

$$n_{1,k} = \frac{c}{\frac{\tau_2}{\tau_1} - 1} \left(e^{-\frac{t}{\tau_2}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) + n_{1,k}(0) e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (\text{A.2.5})$$

wobei

$$\begin{aligned} n_{1,k}(0) &= n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}}) - n_{2\text{PPE}} \\ &= n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}}) \left(1 - \sigma_2 j_{\text{ph,max}}^2 \tau_{\text{Puls}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2.6})$$

die Besetzung von $|1\rangle$ nach Beendigung des k -ten Laserpulses ist. $n_{1,k}(0)$ entspricht der Besetzung $n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}})$ kurz vor dem Eintreffen des Laserpulses, welche während des Pulses durch 2PPE verringert worden ist.

Nach Einsetzen der Definition für c aus (A.2.4) und Umsortierung der Terme ergibt sich aus (A.2.5) für die Besetzung $n_{1,k}(\Delta_{\text{Puls}})$ des Zustandes $|1\rangle$ kurz vor dem Eintreffen des $(k+1)$ -ten Laserpulses folgende Rekursionsgleichung:

$$\begin{aligned} n_{1,k}(\Delta_{\text{Puls}}) &= \alpha + \beta n_{1,k-1}(\Delta_{\text{Puls}}) \\ \text{mit } \alpha &= n_0(0) \sigma_1^* j_{\text{ph,max}} \tau_{\text{Puls}} F(\tau_1, \tau_2) \\ \beta &= \left(1 - \sigma_2 j_{\text{ph,max}}^2 \tau_{\text{Puls}} \right) e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}} - \sigma_1^* j_{\text{ph,max}} \tau_{\text{Puls}} F(\tau_1, \tau_2) \end{aligned} \quad (\text{A.2.7})$$

wobei die Funktion $F(\tau_1, \tau_2)$ durch

$$F(\tau_1, \tau_2) = \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_2}} - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}}}{\frac{\tau_2}{\tau_1} - 1} \quad (\text{A.2.8})$$

definiert wird.

Die durch die Rekursionsgleichung definierte Folge konvergiert gegen den Grenzwert

$$\begin{aligned}
 n_{1,\infty}(\Delta_{\text{Puls}}) &= \frac{\alpha}{1-\beta} \\
 &= \frac{n_0(0) \sigma_1^* j_{\text{ph,max}} \tau_{\text{Puls}} F(\tau_1, \tau_2)}{1 - \left(1 - \sigma_2 j_{\text{ph,max}}^2 \tau_{\text{Puls}}\right) e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}} + \sigma_1^* j_{\text{ph,max}} \tau_{\text{Puls}} F(\tau_1, \tau_2)} \\
 &= \frac{n_0(0) j_{\text{ph,max}} F(\tau_1, \tau_2)}{j_{\text{ph,max}} F(\tau_1, \tau_2) + \frac{\sigma_2}{\sigma_1^*} j_{\text{ph,max}}^2 e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}} + \frac{1}{\sigma_1^* \tau_{\text{Puls}}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}}\right)} \quad (\text{A.2.9})
 \end{aligned}$$

Dieser Grenzwert stellt die Besetzung von $|1\rangle$ dar, die jeder eintreffende Laserpuls „sieht“, wenn sich das System nach vielen sukzessiven Pumpvorgängen in einem quasistationären Gleichgewichtszustand befindet. Mit der mittleren Photonendichte $\bar{j}_{\text{ph}} = \frac{\tau_{\text{Puls}}}{\Delta_{\text{Puls}}} j_{\text{ph,max}}$ läßt sich (A.2.9) auch als

$$n_{1,\infty} = \frac{n_0(0) \bar{j}_{\text{ph}} F(\tau_1, \tau_2)}{\bar{j}_{\text{ph}} F(\tau_1, \tau_2) + \frac{\sigma_2}{\sigma_1^*} \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \bar{j}_{\text{ph}}^2 e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}} + \frac{1}{\sigma_1^* \Delta_{\text{Puls}}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}}\right)} \quad (\text{A.2.10})$$

schreiben. Die einzige Voraussetzung, die für die Herleitung dieses Ausdrucks verwendet wurde, war, daß τ_2 groß gegenüber der Pulsdauer τ_{Puls} , aber deutlich kleiner als der Pulsabstand Δ_{Puls} sein sollte. Der Ausdruck (A.2.10) gilt insbesondere auch für Lebensdauern τ_1 , die vergleichbar mit Δ_{Puls} sind. Um zu zeigen, daß (A.2.10) die in Abschnitt 5.4 hergeleitete Gleichung (5.8) als Grenzfall für große τ_1 enthält, wird nun der Grenzübergang $\tau_1 \rightarrow \infty$ durchgeführt. Dabei gilt:

$$\begin{aligned}
 F(\tau_1, \tau_2) &\longrightarrow 1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_2}} \\
 \left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1}}\right) &\longrightarrow \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_1} \quad (\text{A.2.11})
 \end{aligned}$$

und somit

$$n_{1,\infty} \longrightarrow \frac{n_0(0) \bar{j}_{\text{ph}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_2}}\right)}{\bar{j}_{\text{ph}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_2}}\right) + \frac{\sigma_2}{\sigma_1^*} \frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \bar{j}_{\text{ph}}^2 + \frac{1}{\sigma_1^* \tau_1}} \quad (\text{A.2.12})$$

Das ist bis auf die beiden Terme $\left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_2}}\right)$ der gleiche Ausdruck wie (5.8). τ_2 stellt die

Lebensdauer des S_1 -Zustandes der Porphyrinmoleküle dar, die, wie in Abschnitt 5.4 und in Kapitel 6 diskutiert, für eine kondensierte Porphyrinschicht vermutlich einige zehn Pikosekunden beträgt. Doch selbst wenn die S_1 -Lebensdauer τ_2 tatsächlich größer sein sollte, wird sie den Wert von 2,07 ns für das freie ZnTPP-Molekül in Lösung^[24] nicht überschreiten. Mit $\Delta_{\text{Puls}} = 12,5$ ns gilt daher in jedem Fall $1 > \left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{Puls}}}{\tau_2}}\right) > 0,997$, so daß diese Terme in sehr guter Näherung durch 1 ersetzt werden können.

A.3 Mathematica-Implementierung der Methode der Grenzflächenladungen (BCM)

Zur Simulation der LSP-Resonanzen von Silbernanopartikeln im Rahmen der BCM wurde diese in der in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Form in das Computeralgebrasystem Mathematica implementiert. Im folgenden wird der Code des entsprechenden Mathematica-Notebooks wiedergegeben. Dabei ist zu beachten, daß im Unterschied zu Abschnitt 2.1.3, in welchem das SI-Einheitensystem verwendet wurde, die Berechnungen mit Mathematica im Gaußschen Einheitensystem erfolgten.

(* Geometrie des Modellpartikels *)

$a = 3;$

$b = 5;$

$c = 4;$

$\text{max} = 0.5;$

(* Definition des Modellpartikels *)

$\text{bulk} = \text{RegionDifference}[$

$\text{RegionUnion}[\text{Parallelepiped}[\{-a/2, -b/2, 0\}, \{a, 0, 0\}, \{0, b, 0\}, \{0, 0, c\}],$

$\text{CapsuleShape}[\{-a/2, 0, c\}, \{a/2, 0, c\}, b/2],$

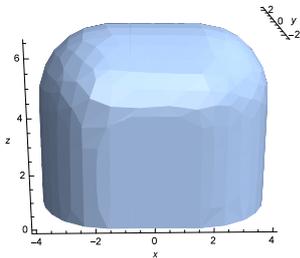
$\text{CapsuleShape}[\{a/2, 0, c\}, \{a/2, 0, 0\}, b/2],$

$\text{CapsuleShape}[\{-a/2, 0, c\}, \{-a/2, 0, 0\}, b/2], \text{HalfSpace}[\{0, 0, 1\}, 0]];$

(* Diskretisierung der Partikeloberfläche *)

$\text{mesh} = \text{DiscretizeRegion}[\text{RegionBoundary}[\text{bulk}], \text{MaxCellMeasure} \rightarrow \text{max},$

PlotTheme → "Minimal", Axes->True, AxesLabel → {x, y, z}



(* Berechnung des Partikelvolumens *)

```
vol = RegionMeasure[DiscretizeRegion[bulk, MaxCellMeasure → 0.1]]
```

199.923

(* Bestimmung der Ortsvektoren der diskretisierten Oberflächenladungen *)

```
r = PropertyValue[{mesh, 2}, MeshCellCentroid];
```

```
Length[r]
```

932

(* Bestimmung der Normalenvektoren der diskretisierten Partikeloberfläche *)

```
f[Polygon[x_]]:=x
```

```
pts[i_]:=Flatten[f/@MeshCells[mesh, {2, {i}}]]
```

```
nvec[i_]:=
```

```
(MeshCoordinates[mesh][[pts[i]][[2]] - MeshCoordinates[mesh][[pts[i]][[1]]]) ×
```

```
(MeshCoordinates[mesh][[pts[i]][[3]] - MeshCoordinates[mesh][[pts[i]][[1]]])
```

```
nvecs = Table[nvec[i]/Norm[nvec[i]], {i, 1, Length[r]}];
```

(* Bestimmung der Flächenelemente der diskretisierten Oberfläche *)

```
ΔS = PropertyValue[{mesh, 2}, MeshCellMeasure];
```

(* Berechnung der Matrix R nach Gleichung (1.17) *)

```
Timing[R = Table[0, {Length[r]}, {Length[r]}];
```

```
For[i = 1, i ≤ Length[r], i++,
```

```
For[j = 1, j ≤ Length[r], j++,
```

```
If[i ≠ j,
```

```
R[[i]][[j]] = (r[[i]] - r[[j]].nvecs[[i]]/Power[Norm[r[[i]] - r[[j]], 3]*
ΔS[[j], 0]]];
```

```
i=.;
```

```
j=.;]
```

```
{21.8557, Null}
```

```
(* Normalkomponenten des externen Feldes *)
```

```
E0n = Table[{0, 0, 1}.nvecs[[i]], {i, 1, Length[r]}];
```

```
(* Import und Interpolation der dielektrischen Funktionen *)
```

```
nAg = Import["D:\\BCM\\Ag.txt", "Table"];
```

```
nAg1 = Interpolation[Table[{nAg[[i]][[1]], nAg[[i]][[2]]}, {i, 1, Length[nAg]}];
```

```
nAg2 = Interpolation[Table[{nAg[[i]][[1]], nAg[[i]][[3]]}, {i, 1, Length[nAg]}];
```

```
epsAg[x_]:=nAg1[x]^2 - nAg2[x]^2 + i * 2 * nAg1[x]nAg2[x]
```

```
nSi = Drop[Import["D:\\BCM\\Si.txt", "Table"], 3];
```

```
nSi1 = Interpolation[Table[{nSi[[i]][[1]], nSi[[i]][[2]]}, {i, 1, Length[nSi]}];
```

```
nSi2 = Interpolation[Table[{nSi[[i]][[1]], nSi[[i]][[3]]}, {i, 1, Length[nSi]}];
```

```
epsSi[x_]:=nSi1[x]^2 - nSi2[x]^2 + i * 2 * nSi1[x]nSi2[x]
```

```
(* Definition der dielektrischen Funktion von ZnTPP *)
```

```
C1 = 0.101;
```

```
C2 = 0.1;
```

```
C3 = 0.024;
```

```
C4 = 0.6;
```

```
xres = 0.425;
```

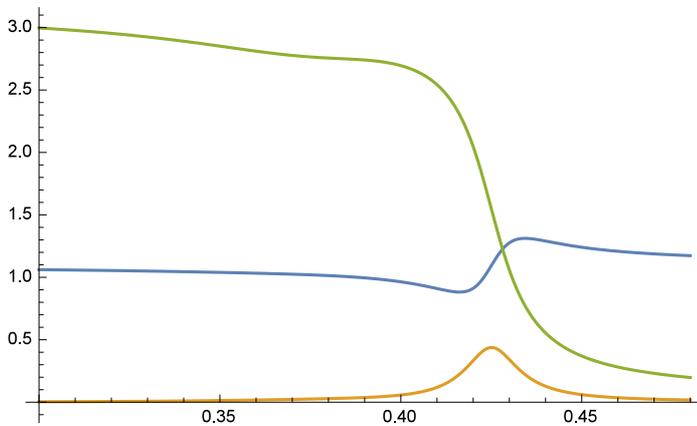
```
xres2 = 0.380;
```

```
εinf = 1.084;
```

```
εm[x_]:=εinf + C1/((1/xres)^2 - (1/x)^2 - i * C2/x)+
```

```
C3/((1/xres2)^2 - (1/x)^2 - i * C4/x)
```

```
Plot[{Re[εm[λ]], Im[εm[λ]], Arg[εm[λ] - einf]}, {λ, 0.3, 0.48}, PlotRange → All]
```



(* Berechnung der λ_i nach Gleichung (1.18) *)

$$\lambda_1[x_]:=2\pi(\text{epsAg}[x] + \epsilon m[x]) / (\text{epsAg}[x] - \epsilon m[x])$$

$$\lambda_2[x_]:=2\pi(\text{epsAg}[x] + \text{epsSi}[x]) / (\text{epsAg}[x] - \text{epsSi}[x])$$

(* Bestimmung der Oberflächenladungen σ durch Lösung des Gleichungssystems (1.19) *)

```
Clear[σ];
```

```
σ[x\_]:=
```

```
σ[x] =
```

```
Flatten[Array[p, {Length[r]}]/.
```

```
Solve[Table[If[nvecs[[i]] ≠ {0, 0, -1}, λ1[x], λ2[x]]p[i], {i, 1, Length[r]}] ==
```

```
R.Array[p, {Length[r]}] + E0n, Array[p, {Length[r]}]]]
```

(* Berechnung des Dipolmoments nach Gleichung (1.21) *)

$$M[x_]:=Sum[\sigma[x][[i]]r[[i]]\Delta S[[i]], \{i, 1, Length[r]\}]$$

(* Berechnung der Partikelsuszeptibilität *)

```
Module[{α = 3, eα = {0, 0, 0}},
```

```
eα = Which[α == 1, {1, 0, 0}, α == 2, {0, 1, 0}, α == 3, {0, 0, 1}];
```

```
Timing[
```

```
chiabspoints =
```

```
Monitor[
```

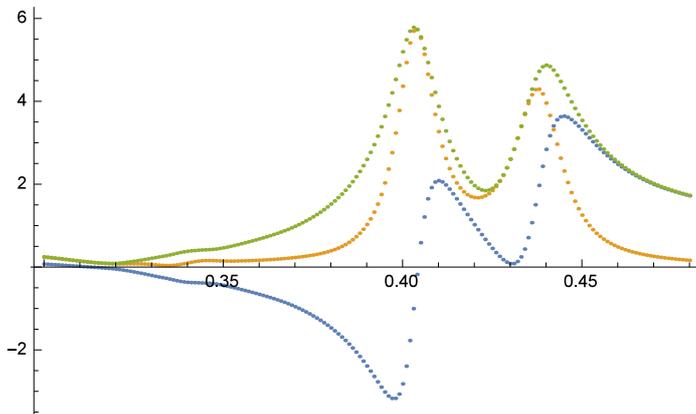
```

Table[
Flatten[
{x, Abs[χ[α, α]]/.Solve[vol * Array[χ, {3, 3}].eα == M[x],
Flatten[Array[χ, {3, 3}]]], {x, 0.3, 0.48, 0.001], x};
chi1points =
Table[
Flatten[
{x, Re[χ[α, α]]/.Solve[vol * Array[χ, {3, 3}].eα == M[x],
Flatten[Array[χ, {3, 3}]]], {x, 0.3, 0.48, 0.001];
chi2points =
Table[
Flatten[
{x, Im[χ[α, α]]/.Solve[vol * Array[χ, {3, 3}].eα == M[x],
Flatten[Array[χ, {3, 3}]]], {x, 0.3, 0.48, 0.001]; ]//Quiet
{1011.31, Null}

```

(* Plot von Real-, Imaginärteil und Betrag der Partikelsuszeptibilität *)

```
ListPlot[{chi1points, chi2points, chiabspoints}, PlotRange → All]
```



(* Export der Partikelsuszeptibilität *)

```

Module[{α = 3, med = "ZnTPP"},
Export["D:\\\\BCM\\\\ch1_" <> ToString[α] <> "_" <> ToString[α] <> "_" <> med <>
 "_" <> Which[α == 1, x, α == 2, y, α == 3, z] <> "pol(" <> ToString[a] <>

```

```

“_” <> ToString[b] <> “_” <> StringReplace[ToString[c], “.” → “_”] <> “_” <>
StringReplace[ToString[max], “.” → “_”] <> “.dat”, chi1points];
Export[“D:\\BCM\\ch2_” <> ToString[α] <> “_” <> ToString[α] <> “_” <> med <>
“_” <> Which[α == 1, x, α == 2, y, α == 3, z] <> “pol(” <> ToString[a] <>
“_” <> ToString[b] <> “_” <> StringReplace[ToString[c], “.” → “_”] <> “_” <>
StringReplace[ToString[max], “.” → “_”] <> “.dat”, chi2points];
Export[“D:\\BCM\\chabs_” <> ToString[α] <> “_” <> ToString[α] <> “_” <> med <>
“_” <> Which[α == 1, x, α == 2, y, α == 3, z] <> “pol(” <> ToString[a] <>
“_” <> ToString[b] <> “_” <> StringReplace[ToString[c], “.” → “_”] <> “_” <>
StringReplace[ToString[max], “.” → “_”] <> “.dat”, chiabspoints];]

```

(* Visualisierung der Oberflächenladungen *)

```

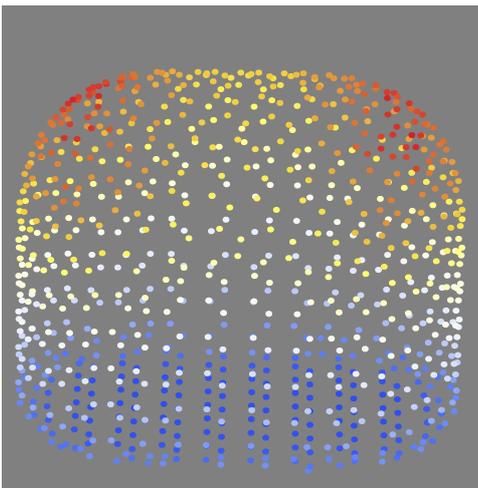
color[x_, ph_, i_] :=
(Re[Exp[i * ph]σ[x][[i]]] - Min[Re[Exp[i * ph]σ[x]]]) /
(Max[Re[Exp[i * ph]σ[x]]] - Min[Re[Exp[i * ph]σ[x]]]) * 1. - 0.

```

```

Graphics3D[
Table[{ColorData[“TemperatureMap”][color[0.438, -0., i]], PointSize → Medium,
Point[r[[i]]], {i, 1, Length[r]}], Boxed → False, Background → Gray,
ViewVector → {0, -100, 50}, ViewCenter → {0, 0, 0}, ViewVertical → {0, 0, 1}]

```



Literaturverzeichnis

- [1] S. VERMA, H. N. GHOSH: Exciton Energy and Charge Transfer in Porphyrin Aggregate/Semiconductor (TiO_2) Composites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012), S. 1877 – 1884
- [2] M. J. GRIFFITH, K. SUNAHARA, P. WAGNER, K. WAGNER, G. G. WALLACE, D. L. OFFICER, A. FURUBE, R. KATOH, S. MORI, A. J. MOZER: Porphyrins for dye-sensitized solar cells: new insights into efficiency-determining electron transfer steps. *Chem. Commun.* 48 (2012), S. 4145 – 4162
- [3] M. URBANI, M. GRÄTZEL, M. K. NAZEERUDDIN, T. TORRES: Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 114 (2014), S. 12330 – 12396
- [4] T. LIANG, L. XIAO, C. LIU, K. GAO, H. QIN, Y. CAO, X. PENG: Porphyrin small molecules containing furan- and selenophene-substituted diketopyrrolopyrrole for bulk heterojunction organic solar cells. *Organic Electronics* 29 (2016), S. 127 – 134
- [5] C. WANG, J. LI, G. MELE, G.-M. YANG, F.-X. ZHANG, L. PALMISANO, G. VASAPOLLO: Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin- TiO_2 photocatalysts under visible irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007), S. 218 – 226
- [6] X. LI, Y. CHENG, S. KANG, J. MU: Preparation and enhanced visible light-driven catalytic activity of ZnO microrods sensitized by porphyrin heteroaggregate. *Applied Surface Science* 256 (2010), S. 6705 – 6709
- [7] M. MAHYARI, Y. BIDE, J. N. GAUGANI: Iron(III) porphyrin supported on S and N co-doped graphene quantum dot as an efficient photocatalyst for aerobic oxidation of alcohols under visible light irradiation. *Applied Catalysis A: General* 517 (2016), S. 100 – 109
- [8] L. TASSEROUL, C. A. PÁEZ, S. D. LAMBERT, D. ESKENAZI, B. HEINRICHS: Photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide over nanoparticles of TiO_2 and Ni(II)-porphyrin-doped TiO_2 : A relationship between activity and porphyrin anchoring mode. *Applied Catalysis B: Environmental* 182 (2016), S. 405 – 413

- [9] Y. ITAGAKI, S. NAKASHIMA, Y. SADAOKA: Optical humidity sensor using porphyrin immobilized Nafion composite films. *Sensors and Actuators B* 142 (2009), S. 44 – 48
- [10] C.-Y. LI, F. XU, Y.-F. LI: A fluorescent chemosensor for silver ions based on porphyrin compound with high selectivity. *Spectrochimica Acta Part A* 76 (2010), S. 197
- [11] A. FLORES GUTIÉRREZ, S. BRITTLE, T. H. RICHARDSON, A. DUNBAR: A prototype sensor for volatile organic compounds based on magnesium porphyrin molecular films. *Sensors and Actuators B* 202 (2014), S. 854 – 860
- [12] M. GOUTERMAN: Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. *The Journal of Chemical Physics* 30 (1959), S. 1139 – 1161
- [13] M. GOUTERMAN: A Theory for the Triplet-Triplet Absorption Spectra of Porphyrins. *Journal of Chemical Physics* 33 (1960), S. 1523 – 1529
- [14] L. PEKKARINEN, H. LINSCHITZ: Studies on Metastable States of Porphyrins. II. Spectra and Decay Kinetics of Tetraphenylporphine, Zinc Tetraphenylporphine and Bacteriochlorophyll. *Journal of the American Chemical Society* 82 (1960), S. 2407 – 2411
- [15] M. GOUTERMAN: Spectra of Porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy* 6 (1961), S. 138 – 163
- [16] M. GOUTERMAN, G. H. WAGNIÈRE, L. C. SNYDER: Spectra of Porphyrins Part II. Four Orbital Model. *Journal of Molecular Spectroscopy* 11 (1963), S. 108 – 127
- [17] K. KALYANASUNDARAM, M. NEUMANN-SPALLART: Photophysical and Redox Properties of Water-Soluble Porphyrins in Aqueous Media. *Journal of Physical Chemistry* 86 (1982), S. 5163 – 5169
- [18] V. A. WALTERS, J. C. DE PAULA, B. JACKSON, C. NUTAITIS, K. HALL, J. LIND, K. CARDOZO, K. CHANDRAN, D. RAIBLE, C. M. PHILLIPS: Electronic Structure of Triplet States of Zinc(II) Tetraphenylporphyrins. *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), S. 1166 – 1171
- [19] G. G. GURZADYAN, T.-H. TRAN-THI, T. GUSTAVSSON: Time-resolved fluorescence spectroscopy of high-lying electronic states of Zn-tetraphenylporphyrin. *The Journal of Chemical Physics* 108 (1998), S. 385 – 388
- [20] S. AKIMOTO, T. YAMAZAKI, I. YAMAZAKI, A. OSUKA: Excitation relaxation of zinc and free-base porphyrin probed by femtosecond fluorescence spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 309 (1999), S. 177 – 182

- [21] E. G. AZENHA, A. C. SERRA, M. PINEIRO, M. M. PEREIRA, J. SEIXAS DE MELO, L. G. ARNAUT, S. J. FORMOSINHO, A.M.d'A. ROCHA GONSALVES: Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins. *Chemical Physics* 280 (2002), S. 177 – 190
- [22] H.-Z. YU, J. S. BASKIN, A. H. ZEWEIL: Ultrafast Dynamics of Porphyrin in the Condensed Phase: II. Zinc Tetraphenylporphyrin. *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002), S. 9845
- [23] J. S. BASKIN, H.-Z. YU, A. H. ZEWEIL: Ultrafast Dynamics of Porphyrins in the Condensed Phase: I. Free Base Tetraphenylporphyrin. *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002), S. 9837
- [24] D. KOWALSKA, R. P. STEER: Quenching of MgTPP and ZnTPP fluorescence by molecular oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195 (2008), S. 223 – 227
- [25] F. BUCHNER, I. KELLNER, W. HIERINGER, A. GÖRLING, H.-P. STEINRÜCK, H. MARBACH: Ordering aspects and intramolecular conformation of tetraphenylporphyrins on Ag(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), S. 13082 – 13090
- [26] F. BUCHNER, J. XIAO, E. ZILLNER, M. CHEN, M. RÖCKERT, S. DITZE, M. STARK, H.-P. STEINRÜCK, J. M. GOTTFRIED, H. MARBACH: Diffusion, Rotation, and Surface Chemical Bond of Individual 2 H -Tetraphenylporphyrin Molecules on Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), S. 24172 – 24177
- [27] F. BISCHOFF, K. SEUFERT, W. AUWÄRTER, S. JOSHI, S. VIJAYARAGHAVAN, D. ÉCIJA, K. DILLER, A. C. PAPAGEORGIOU, S. FISCHER, F. ALLEGRETTI, D. A. DUNCAN, F. KLAPPENBERGER, F. BLOBNER, R. HAN, J. V. BARTH: How Surface Bonding and Repulsive Interactions Cause Phase Transformations: Ordering of a Prototype Macrocyclic Compound on Ag(111). *ACS Nano* 7 (2013), S. 3139 – 3149
- [28] H. MARBACH, H.-P. STEINRÜCK: Studying the dynamic behaviour of porphyrins as prototype functional molecules by scanning tunnelling microscopy close to room temperature. *Chem. Commun.* 50 (2014), S. 9034 – 9048
- [29] J. M. GOTTFRIED: Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Surface Science Reports* 70 (2015), S. 259 – 379
- [30] S. P. JARVIS, S. TAYLOR, J. D. BARAN, D. THOMPSON, A. SAYWELL, B. MANGHAM, N. R. CHAMPNESS, J. A. LARSSON, P. MORIARTY: Physisorption Controls the Conformation and Density of States of an Adsorbed Porphyrin. *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), S. 27982 – 27994

- [31] H. ISHII, S. HASEGAWA, D. YOSHIMURA, K. SUGIYAMA, S. NARIOKA, M. SEI, Y. OUCHI, K. SEKI, Y. HARIMA, K. YAMASHITA: Electronic Structures of Porphyrins and their Interfaces with Metals Studied by UV Photoemission. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 296 (1997), S. 427
- [32] A. ALKAUSKAS, L. RAMOINO, S. SCHINTKE, M. von ARX, A. BARATOFF, H.-J. GÜNTHERODT, T. A. JUNG: Energy Level Alignment at Metal-Octaethylporphyrin Interfaces. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 23558 – 23563
- [33] C. CATELLARIN CUDIA, P. VILMERCATI, R. LARCIPRETE, C. CEPEK, G. ZAMPPIERI, L. SANGALETTI, S. PAGLIARA, A. VERDINI, A. COSSARO, L. FLOREANO, A. MORGANTE, L. PETACCIA, S. LIZZIT, C. BATTOCCHIO, G. POLZONETTI, A. GOLDONI: Electronic structure and molecular orientation of a Zn-tetra-phenyl porphyrin multilayer on Si(111). *Surface Science* 600 (2006), S. 4013 – 4017
- [34] Ken-Dominic FLECHTNER: *Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption und Reaktivität von Co(II)-, Zn(II) und Fe(II)-Porphyrinen auf Ag(111)*, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2007
- [35] C. CASTELLARIN-CUDIA, P. BORGHETTI, G. DI SANTO, M. FANETTI, R. LARCIPRETE, C. CEPEK, P. VILMERCATI, L. SANGALETTI, A. VERDINI, A. COSSARO, L. FLOREANO, A. MORGANTE, A. GOLDONI: Substrate Influence for the Zn-tetraphenyl-porphyrin Adsorption Geometry and the Interface-Induced Electron Transfer. *ChemPhysChem* 11 (2010), S. 2248 – 2255
- [36] G. ROJAS, X. CHEN, C. BRAVO, J.-H. KIM, J.-S. KIM, J. XIAO, P. A. DOWBEN, Y. GAO, X. C. ZENG, W. CHOE, A. ENDERS: Self-Assembly and Properties of Nonmetalated Tetraphenyl-Porphyrin on Metal Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 9408 – 9415
- [37] S. TOGNOLINI, S. PONZONI, F. SEDONA, M. SAMBI, S. PAGLIARA: Role of the Substrate Orientation in the Photoinduced Electron Dynamics at the Porphyrin/Ag Interface. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6 (2015), S. 3632 – 3638
- [38] G. MANGIONE, S. CARLOTTO, M. SAMBI, G. LIGORIO, M. TIMPEL, A. VITTADINI, M. V. NARDI, M. CASARIN: Electronic structures of CuTPP and CuTPP(F) complexes. A combined experimental and theoretical study I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016), S. 18727 – 18738
- [39] K. TANIMURA, T. KAWAI, T. SAKATA: Electronic Structure of a Porphyrin Solid Film and Energy Transfer at the Interface with a Metal Substrate. *Journal of Physical Chemistry* 84 (1980), S. 751

-
- [40] H. DONKER, R. B. M. KOEHOORST, T. J. SCHAAFSMA: Spectroscopy and Photo-physics of Self-Organized Zinc Porphyrin Nanolayers. 1. Optical Spectroscopy of Excitonic Interactions Involving the Soret Band. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 17031 – 17037
- [41] L. LUO, C.-F. LO, C.-Y. LIN, I.-J. CHANG, E. W.-G. DIAU: Femtosecond Fluorescence Dynamics of Porphyrin in Solution and Solid Films: The Effects of Aggregation and Interfacial Electron Transfer between Porphyrin and TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 410 – 419
- [42] T. TSUBOI, Y. WASAI, N. NABATOVA-GABAIN: Optical constants of platinum octaethyl porphyrin in single-layer organic light emitting diode studied by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* 496 (2006), S. 674 – 678
- [43] Y. ZIDON, Yoram SHAPIRA, Th. DITTRICH: Modulated charge separation at tetraphenyl porphyrin/Au interfaces. *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 142103
- [44] P. K. B. PALOMAKI, A. KRAWICZ, P. H. DINOLFO: Thickness, Surface Morphology, and Optical Properties of Porphyrin Multilayer Thin Films Assembled on Si(100) Using Copper(I)-Catalyzed Azide - Alkyne Cycloaddition. *Langmuir* 27 (2011), S. 4613 – 4622
- [45] E. OZBAY: Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science* 311 (2006), S. 189 – 193
- [46] S. KAWATA, Y. INOUE, P. VERMA: Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing. *Nature Photonics* 3 (2009), S. 388 – 394
- [47] N. KINSEY, M. FERRERA, V. M. SHALAEV, A. BOLTASSEVA: Examining nanophotonics for integrated hybrid systems: a review of plasmonic interconnects and modulators using traditional and alternative materials [Invited]. *Journal of the Optical Society of America B* 32 (2014), S. 121 – 142
- [48] T. TAN, C. TIAN, Z. REN, J. YANG, Y. CHEN, L. SUN, Z. LI, A. WU, J. YIN, H. FU: LSPR-dependent SERS performance of silver nanoplates with highly stable and broad tunable LSPRs prepared through an improved seed-mediated strategy. *Phys. Chem. Chem. Phys* 15 (2013), S. 21034 – 21042
- [49] T. HARTMAN, C. S. WONDERGEM, N. KUMAR, A. VAN DEN BERG, B. M. WECKHUYSEN: Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016), S. 1570 – 1584
- [50] R. ZHANG, Y. ZHANG, Z. C. DONG, S. JIANG, C. ZHANG, L. G. CHEN, L. ZHANG, Y. LIAO, J. AIZPURUA, Y. LUO, J. L. YANG, J. G. HOU: Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature* 498 (2013), S. 82 – 86

- [51] H. A. ATWATER, A. POLMAN: Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat Mater* 9 (2010), S. 205 – 213
- [52] J.A. DIONNE, A. BALDI, B. BAUM, C.-S. HO, V. JANKOVIĆ, G.V. NAIK, T. NARAYAN, J.A. SCHOLL, Y. ZHAO: Localized fields, global impact: Industrial applications of resonant plasmonic materials. *MRS Bulletin* 40 (2015), S. 1138 – 1145
- [53] I. POCKRAND, J. D. SWALEN, J. G. GORDON II, M. R. PHILPOTT: Exciton-surface plasmon interactions. *The Journal of Chemical Physics* 70 (1979), S. 3401 – 3408
- [54] I. POCKRAND, A. BRILLANTE, D. MÖBIUS: Exciton-surface plasmon coupling: An experimental investigation. *The Journal of Chemical Physics* 77 (1982), S. 6289 – 6295
- [55] G. P. WIEDERRECHT, J. E. HALL, A. BOUHELIER: Control of Molecular Energy Redistribution Pathways via Surface Plasmon Gating. *Physical Review Letters* 98 (2007), S. 083001
- [56] A. BERRIER, R. COOLS, C. ARNOLD, P. OFFERMANS, M. CREGO-CALAMA, S. H. BRONGERSMA, J. GÓMEZ-RIVAS: Active Control of the Strong Coupling Regime between Porphyrin Excitons and Surface Plasmon Polaritons. *ACS Nano* 5 (2011), S. 6226 – 6232
- [57] G. P. WIEDERRECHT, G. A. WURTZ, A. BOUHELIER: Ultrafast hybrid plasmonics. *Chemical Physics Letters* 461 (2008), S. 171 – 179
- [58] G. A. WURTZ, P. R. EVANS, W. HENDREN, R. ATKINSON, W. DICKSON, R. J. POLLARD, A. V. ZAYATS: Molecular Plasmonics with Tunable Exciton-Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies. *Nano Letters* 7 (2001), S. 1297 – 1303
- [59] J. BELLESSA, C. SYMONDS, K. VYNCK, A. LEMAITRE, A. BRIOUDE, L. BEAUR, J. C. PLENET, P. VISTE, D. FELBACQ, E. CAMBRIL, P. VALVIN: Giant Rabi splitting between localized mixed plasmon-exciton states in a two-dimensional array of nanosize metallic disks in an organic semiconductor. *Physical Review B* 80 (2009), S. 033303
- [60] D. MELNIKAU, R. ESTEBAN, D. SAVATEEVA, A. SÁNCHEZ-IGLESIAS, M. GRZELCZAK, M. K. SCHMIDT, L. M. LIZ-MARZÁN, J. AIZPURUA, Y. P. RAKOVICH: Rabi Splitting in Photoluminescence Spectra of Hybrid Systems of Gold Nanorods and J-Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016), S. 354 – 362

-
- [61] A. KUBO, K. ONDA, H. PETEK, Z. SUND, Y. S. JUNG, H. K. KIM: Femtosecond Imaging of Surface Plasmon Dynamics in a Nanostructured Silver Film. *Nano Letters* 5 (2005), S. 1123 – 1127
- [62] M. MUNZINGER, C. WIEMANN, M. ROHMER, L. GUO, M. AESCHLIMANN, M. BAUER: The lateral photoemission distribution from a defined cluster / substrate system as probed by photoemission electron microscopy. *New Journal of Physics* 7 (2005), S. 68
- [63] A. KUBO, N. PONTIUS, H. PETEK: Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton Wave Packet Evolution at the Silver/Vacuum Interface. *Nano Letters* 7 (2007), S. 470 – 475
- [64] L. I. CHELARU, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: In situ monitoring of surface plasmons in single-crystalline Ag-nanowires. *Surface Science* 601 (2007), S. 4541 – 4545
- [65] D. BAYER, C. WIEMANN, O. GAIER, M. BAUER, M. AESCHLIMANN: Time-Resolved 2PPE and Time-Resolved PEEM as a Probe of LSP's in Silver Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* 2008 (2008), S. 249514
- [66] P. KIRSCHBAUM, N. M. BUCKANIE, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: Impact of C₆₀ Adsorption on Surface Plasmon Polaritons on Self-Assembled Ag(111) Islands on Si(111). *Plasmonics* 7 (2012), S. 229 – 233
- [67] N.M. BUCKANIE, P. KIRSCHBAUM, S. SINDERMAN, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: Interaction of light and surface plasmon polaritons in Ag Islands studied by nonlinear photoemission microscopy. *Ultramicroscopy* 130 (2013), S. 49 – 53
- [68] S. J. PEPPERICK, A. G. JOLY, K. M. BECK, W. P. HESS, J. WANG, Y.-C. WANG, W. D. WEI: Photoemission electron microscopy of a plasmonic silver nanoparticle trimer. *Applied Physics A* 112 (2013), S. 35 – 39
- [69] 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: Normal-Incidence Photoemission Electron Microscopy (NI-PEEM) for Imaging Surface Plasmon Polaritons. *Plasmonics* 9 (2014), S. 1401 – 1407
- [70] C. LEMKE, T. LEISSNER, A. KLICK, J. FIUTOWSKI, J. W. RADKE, M. THOMASCHIEWSKI, J. KJELSTRUP-HANSEN, H.-G. RUBAHN, M. BAUER: The complex dispersion relation of surface plasmon polaritons at gold/*para*-heaphenylene interfaces. *Applied Physics B* 116 (2014), S. 585 – 591
- [71] T. KAISER, M. FALKNER, J. QI, A. KLEIN, M. STEINERT, C. MENZEL, C. ROCKSTUHL, T. PERTSCH: Characterization of a circular optical nanoantenna by nonlinear photoemission electron microscopy. *Applied Physics B* 122 (2016), S. 53

- [72] H. IBACH, H. LÜTH: *Festkörperphysik*. 7. Springer, 2009. – ISBN 978-3-540-85794-5
- [73] H. RAETHER, G. HÖHLER (Hrsg.): *Springer Tracts in Modern Physics*. Bd. 88: *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*. Springer, 1980. – ISBN 0-387-09677-9
- [74] H. RAETHER, G. HÖHLER (Hrsg.): *Springer Tracts in Modern Physics*. Bd. 111: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, 1988. – ISBN 0-387-17363-3
- [75] S. A. MAIER: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007. – ISBN 0-387-33150-6
- [76] R. FUCHS: Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Physical Review B* 11 (1975), S. 1732 – 1740
- [77] F. J. GARCÍA DE ABAJO, J. AIZPURUA: Numerical simulation of electron energy loss near inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B* 56 (1997), S. 15873 – 15884
- [78] H. KUWATA, H. TAMARU, K. ESUMI, K. MIYANO: Resonant light scattering from metal nanoparticles: practical analysis beyond Rayleigh approximation. *Applied Physics Letters* 83 (2003), S. 4625 – 4627
- [79] F. J. GARCÍA DE ABAJO, A. HOWIE: Relativistic Elektron Energy Loss and Electron-Induced Photon Emission in Inhomogeneous Dielectrics. *Physical Review Letters* 80 (1998), S. 5180 – 5183
- [80] B. T. DRAINE, P. J. FLATAU: *User Guide for the Discrete Dipol Approximation Code DDSCAT 7.0*, 2008. – arXiv:0809.0337
- [81] S. ZOU, G. C. SCHATZ: Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields. *Chemical Physics Letters* 403 (2005), S. 62 – 67
- [82] Y. LU, G. L. LIU, J. KIM, Y. X. MEJIA, L. P. LEE: Nanophotonic Crescent Moon Structures with Sharp Edge for Ultrasensitive Biomolecular Detection by Local Electromagnetic Field Enhancement Effect. *Nano Letters* 5 (2005), S. 119 – 124
- [83] R. DÍEZ MUIÑO, E. E. KRASOVSKII, W. SCHATTKE, C. LIENAU, H. PETEK: Electronic Interactions with Solids. In: U. BOVENSIEPEN (Hrsg.), H. PETEK (Hrsg.), M. WOLF (Hrsg.): *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces* Bd. 2. Wiley-VCH, 2012, Kapitel 5. – ISBN 978-3-527-40924-2
- [84] W. SCHATTKE (Hrsg.), M. A. VAN HOVE (Hrsg.): *Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment*. Wiley-VCH, 2003. – ISBN 978-3-527-40334-9

-
- [85] S. HÜFNER: *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*. 3. Springer, 2003 (Advanced Texts in Physics). – ISBN 978-3-642-07520-9
- [86] G. GRYNBERG, A. ASPECT, C. FABRE: *Introduction to Quantum Optics: From the Semi-classical Approach to Quantized Light*. Cambridge University Press, 2010. – ISBN 978-0-521-55112-0
- [87] H. PETEK, S. OGAWA: Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Progress in Surface Science* 56 (1997), S. 239 – 310
- [88] NEWPORT CORPORATION: *Application Note: Prism Compressor for Ultrashort Laser Pulses*. <http://www.newport.com>, 2006
- [89] H. B. MICHAELSON: The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics* 48 (1977), S. 4729
- [90] S. LINK, M. A. EL-SAYED: Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 8410 – 8426
- [91] David W. LYNCH, W.R. HUNTER: Comments on the Optical Constants of Metals and an Introduction to the Data for Several Metals. In: Edward D. PALIK (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids*. Burlington : Academic Press, 1997. – ISBN 978-0-12-544415-6, S. 275 – 367
- [92] H. RAETHER: Surface plasma oscillations as a tool for surface examinations. *Surface Science* 8 (1967), S. 233 – 246
- [93] H. ECKARDT, L. FRITSCHKE, J. NOFFKE: Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *Journal of Physics F: Metal Physics* 14 (1984), S. 97 – 112
- [94] H. WERN, R. COURTHS, G. LESCHIK, S. HÜFNER: On the Band Structure of Silver and Platinum from Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy (ARUPS) Measurements. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter* 60 (1985), S. 293 – 310
- [95] S. PAWLIK, R. BURGERMEISTER, M. BAUER, M. AESCHLIMANN: Direct transition in the system Ag(111) studied by one- and two-photon photoemission. *Surface Science* 402 - 404 (1998), S. 556 – 560
- [96] N. PONTIUS, V. SAMETOGLU, H. PETEK: Simulation of two-photon photoemission from the bulk sp-bands of Ag(111). *Physical Review B* 72 (2005), S. 115105
- [97] H. L. ANDERSON: Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers. *Chem. Commun.* (1999), S. 2323 – 2330

- [98] J. S. LINDSEY: Synthetic Routes to meso -Patterned Porphyrins. *Acc. Chem. Res.* 43 (2010), S. 300 – 311
- [99] C. RUGGIERI, S. RANGAN, R. A. BARTYNSKI, E. GALOPPINI: Zinc(II) Tetraphenylporphyrin on Ag(100) and Ag(111): Multilayer Desorption and Dehydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), S. 7575–7585
- [100] R. PAOLESE, L. VALLI, C. GOLETTI, C. DI NATALE, A. FROIHO, A. MACAGNANO, G. BUSSETTI, P. Chiaradia and A. D'AMICO: Langmuir-Blodgett films of a modified tetraphenylporphyrin. *Materials Science and Engineering: C* 22 (2002), S. 219 – 225
- [101] S. JAKUBITH, H. H. ROTERMUND, W. ENGEL, A. VON OERTZEN, G. ERTL: Spatiotemporal Concentration Patterns in a Surface Reaction: Propagating and Standing Waves, Rotating Spirals, and Turbulence. *Physical Review Letters* 65 (1990), S. 3013 – 3016
- [102] H. H. ROTERMUND, W. ENGEL, M. KORDESCH, G. ERTL: Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum. *Nature* 343 (1990), S. 355 – 357
- [103] H.H. ROTERMUND, W. ENGEL, S. JAKUBITH, A. VON OERTZEN, G. ERTL: Methods and application of UV photoemission microscopy in heterogenous catalysis. *Ultramicroscopy* 36 (1991), S. 164 – 172
- [104] H.H. ROTERMUND: Investigation of dynamic processes in adsorbed layers by photoemission electron microscopy. *Surface Scienc* 283 (1992), S. 87 – 100
- [105] Y. DE DECKER, H. MARBACH, M. HINZ, S. GÜNTHER, M. KISKINOVA, A. S. MIKHAILOV, R. IMBIHL: Promoter-Induced Reactive Phase Separation in Surface Reactions. *Physical Review Letters* 92 (2004), S. 198305–1 – 198305–4
- [106] E. BAUER, C. KOZIOL, G. LILIENKAMP, T. SCHMIDT: Spectromicroscopy in a low energy electron microscope. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 84 (1997), S. 201–209
- [107] E. BAUER: Photoelectron microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001), S. 11391 – 11404
- [108] M. ESCHER, N. WEBER, M. MERKEL, C. ZIETHEN, P. BERNHARD, G. SCHÖNHENSE, S. SCHMIDT, F. FORSTER, F. REINERT, B. KÖMKER, D. FUNNEMANN: NanoESCA: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), S. S1329 – S1338
- [109] A. LOCATELLI, L. ABALLE, T. O. MENTES, M. KISKINOVA, E. BAUER: Photoemission electron microscopy with chemical sensitivity: SPELEEM methods and applications. *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), S. 1554 – 1557

-
- [110] Th. SCHMIDT, S. HEUN, J. SLEZAK, J. DIAZ, K. C. PRINCE, G. LILIENKAMP, E. BAUER: SPELEEM: Combining LEEM and Spectroscopic Imaging. *Surface Review and Letters* 6 (1998), S. 1287 – 1296
- [111] B. KRÖMKER, M. ESCHER, D. FUNNEMANN, D. HARTUNG, H. ENGELHARD, J. KIRSCHNER: Development of a momentum microscope for time resolved band structure imaging. *Review of Scientific Instruments* 79 (2008), S. 053702–1 – 053702–7
- [112] Y. FUJIKAWA, T. SAKURAI, R. M. TROMP: Micrometer-scale band mapping of single silver islands in real and reciprocal space. *Physical Review B* 79 (2009), S. 121401–1 – 121401–4
- [113] N. BARRET, K. WINKLER, B. KRÖMKER, E.H. CONRAD: Laboratory-based real and reciprocal space imaging of the electronic structure of few layers graphene on SiC(000 $\bar{1}$) using photoelectron emission microscopy. *Ultramicroscopy* 130 (2013), S. 94 – 100
- [114] O. SCHMIDT, M. BAUER, C. WIEMANN, R. PORATH, M. SCHARTE, O. ANDREYEV, G. SCHÖNHENSE, M. AESCHLIMANN: Time-resolved two photon photoemission electron microscopy. *Applied Physics B* 74 (2002), S. 223 – 227
- [115] M. BAUER, C. WIEMANN, J. LANGE, D. BAYER, M. ROHMER, M. AESCHLIMANN: Phase Propagation of localized surface plasmons probed by time-resolved photoemission electron microscopy. *Applied Physics A* 88 (2007), S. 473 – 480
- [116] B. HEITKAMP, F. KRONAST, L. HEYNE, H. A. DÜRR, W. EBERHARDT, S. LANDIS, B. RODMACQ: Femtosecond spin dynamics of ferromagnetic thin films and nanodots probed by spin polarized photoemission electron microscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008), S. 164002
- [117] A. OELSNER, M. ROHMER, C. SCHNEIDER, D. BAYER, G. SCHÖNHENSE, M. AESCHLIMANN: Time- and energy resolved photoemission electron microscopy-imaging of photoelectron time-of-flight analysis by means of pulsed excitations. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 178-179 (2010), S. 317 – 330
- [118] C. LEMKE, T. LEISSNER, A. EVLYUKHIN, J. W. RADKE, A. KLICK, J. FIUTOWSKI, J. KJELSTRUP-HANSEN, H.-G. RUBAHN, B. N. CHICHKOV, C. REINHARDT, M. BAUER: The Interplay between Localized and Propagating Plasmonic Excitations Tracked in Space and Time. *Nano Letters* 14 (2014), S. 2431 – 2435
- [119] M. AESCHLIMANN, M. BAUER, D. BAYER, T. BRIXNER, S. CUNOVIC, A. FISCHER, P. MELCHIOR, W. PFEIFFER, M. ROHMER, C. SCHNEIDER, C. STRÜBER, P. TUCHSCHERER, D. V. VORONINE: Optimal open-loop near-field control of plasmonic nanostructures. *New Journal of Physics* 14 (2012), S. 33030

- [120] A. KLICK, S. DE LA CRUZ, C. LEMKE, M. GROSSMANN, H. BEYER, J. FIUTOWSKI, H.-G. RUBAHN, E. R. MÉNDEZ, M. BAUER: Amplitude and phase of surface plasmon polaritons excited at a step edge. *Applied Physics B* 122 (2016), S. 79
- [121] G. LILIENKAMP: New aspects in LEEM and spectroscopic emission microscopy instrumentation. In: L. FRANK (Hrsg.), F. CIAMPOR (Hrsg.): *Proceedings of the 12th European congress on electron microscopy* Bd. III, 2000, S. 177
- [122] E. M. PURCELL: The Focussing of Charged Particles by a Spherical Condenser. *Physical Review* 15 (1938), S. 818 – 826
- [123] SCHOTT: *Optical Glass Data Sheets*. 12 2012
- [124] C. RULIÈRE (Hrsg.): *Femtosecond Laser Pulses*. 2. Springer, 2005. – ISBN 0-387-01769-0
- [125] R. L. FORK, O. E. MATINEZ, J. P. GORDON: Negative dispersion using pairs of prisms. *Optics Letters* 9 (1984), S. 150 – 152
- [126] S. P. KATE, S. POP, N. ESSER, J. RAPPICH, X. ZHANG, K. HINRICHS: Aging-induced optical anisotropy in thermally grown thin ZnTPP films on Si. *Physica Status Solidi B* 250 (2013), S. 1791 – 1794
- [127] W. R. SCHEIDT, J. U. MONDAL, C. W. EIGENBROT, A. ADLER, L. J. RADONOVICH, J. L. HOARD: Crystal and Molecular Structure of the Silver(II) and Zinc(II) Derivatives of *meso*-Tetraphenylporphyrin. An Exploration of Crystal-Packing Effects on Bond Distance. *Inorganic Chemistry* 25 (1986), S. 795 – 799
- [128] T. LUKASCZYK, K. FLECHTNER, L. R. MERTE, N. JUX, F. MAIER, J. M. GOTTFRIED, H.-P. STEINRÜCK: Interaction of Cobalt(II) Tetraarylporphyrins with a Ag(111) Surface Studied with Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), S. 3090
- [129] G. STENUIT, C. CASTELLARIN-CUDIA, O. PLEKAN, V. FEYER, K. C. PRINCE, A. GOLDONI, P. UMARI: Valence electronic properties of porphyrin derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 10812 – 10817
- [130] M.-S. LIAO, S. SCHEINER: Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn. *Journal of Chemical Physics* 117 (2002), S. 205 – 219
- [131] Y. SMETS, C. B. STARK, F. SCHMITT, M. T. EDMONDS, S. LACH, C. A. WRIGHT, D. P. LANGLEY, K. J. RIETWYK, A. TADICH, M. WANKE, C. ZIEGLER, L. LEY, C. I. PAKES: Doping efficiency and energy-level scheme in C₆₀F₄₈-doped zinc-tetraphenylporphyrin films. *Organic Electronics* 14 (2013), S. 169 – 174
- [132] S. C. KHANDELWAL, J. L. ROEBBER: The photoelectron spectra of tetraphenylporphine and some metallotetraphenylporphyrins. *Chemical Physics Letters* 34 (1975), S. 355 – 359

-
- [133] D. P. PIET, D. DANOVICH, H. ZUILHOF, E. J. R. SUDHÖLTER: Ionization potentials of porphyrins and phthalocyanines. A comparative benchmark study of fast improvements of Koopman's Theorem. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1999), S. 1653 – 1661
- [134] B.D. TODD, R.M. LYNDEN-BELL: Surface and bulk properties of metals modelled with Sutton-Chen potentials. *Surface Science* 281 (1993), S. 191 – 206
- [135] K. GIESEN, F. HAGE, F. J. HIMPEL, H. J. RIESS, W. STEINMANN: Two-Photon Photoemission via Image-Potential States. *Physical Review Letters* 55 (1985), S. 300 – 303
- [136] M. P. SEAH, W. A. DENCH: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), S. 2 – 11
- [137] U. TRIPATHY, D. KOWALSKA, X. LIU, S. VELATE, R. P. STEER: Photophysics of Soret-Excited Tetrapyrroles in Solution. I. Metalloporphyrins: MgTPP, ZnTPP and CdTPP. *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (2009), S. 5824
- [138] X. BLASE, C. ATTACALITE, V. OLEVANO: First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phthalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications. *Physical Review B* 83 (2011), Nr. 1, S. 115103
- [139] J. T. STUCKLESS, M. MOSKOVITS: Enhanced two-photon photoemission from coldly deposited silver films. *Physical Review B* 40 (1989), S. 9997 – 9998
- [140] H. HARTMANN, I. BARKE, A. FRIEDRICH, P.-A. PLÖTZ, O. S. BOKAREVA, M. BAHRAMI, K. OLDENBURG, J. A. A. W. ELEMANS, R. IRSIG, K.-H. MEIWES-BROER, O. KÜHN, S. LOCHBRUNNER, S. SPELLER: Mapping Long-Lived Dark States in Copper Porphyrin Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), S. 16977 – 16984
- [141] W. PONG: Photoemission from Al-Al₂O₃ Films in the Vacuum Ultraviolet Region. *Journal of Applied Physics* 40 (1969), S. 1733 – 1739
- [142] J. H. BECHTEL, W. Lee SMITH, N. BLOEMBERGEN: Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses. *Physical Review B* 15 (1977), S. 4457 – 4563
- [143] R. H. FOWLER: The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Physical Review* 38 (1931), S. 45 – 56
- [144] P. LAUTENSCHLAGER, M. GARRIGA, L. VINA, M. CARDONA: Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon. *Physical Review B* 36 (1987), S. 4821 – 4830

- [145] K. STALLBERG, G. LILIENKAMP, W. DAUM: Multiphoton Photoemission Electron Microscopy of Porphyrin Films on Nanostructured Ag: Molecular Resonances and Plasmonic Field Enhancement. *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), S. 21626 – 21632
- [146] L. SALOMON, G. BASSOU, H. AOURAG, J. P. DUFOUR, F. DE FORNEL: Local excitation of surface plasmon polaritons at discontinuities of a metal film: Theoretical analysis and optical near-field measurements. *Physical Review B* 65 (2002), S. 125409–1 – 125409–5
- [147] J. R. KRENN, B. LAMPRECHT, H. DITLBACHER, G. SCHIDER, M. SALERNO, A. LITNER, F. R. AUSSENEGG: Non-diffraction-limited light transport by gold nanowires. *Europhysics Letters* 60 (2002), S. 663 – 669
- [148] A. PASSIAN, A. WIG, A.L. LEREU, P.G. EVANS, F. MERIAUDEAU, T. THUNDAT, T.L. FERRELL: Probing large area surface plasmon interference in thin metal films using photon scanning tunneling microscopy. *Ultramicroscopy* 100 (2004), S. 429 – 436
- [149] A. HUBER, N. OCELIC, D. KAZANTSEV, R. HILLENBRAND: Near-field imaging of mid-infrared surface phonon polariton propagation. *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 081103–1 – 081103–3
- [150] R. C. WORD, J. P. S. FITZGERALD, R. KÖNENKAMP: Direct imaging of optical diffraction in photoemission electron microscopy. *Applied Physics Letters* 103 (2013), S. 021118–1 – 021118–1
- [151] R. C. WORD, J.P.S. FITZGERALD, R. KÖNENKAMP: Light propagation and interaction observed with electrons. *Ultramicroscopy* 160 (2016), S. 84 – 89
- [152] D. WALL, I. LOHMAR, K. R. ROOS, J. KRUG, M. HORN-VON HOEGEN, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: Imaging diffusion fields on a surface with multiple reconstructions: Ag/Si(111). *New Journal of Physics* 12 (2010), S. 103019
- [153] D. WALL, S. TIKHONOV, S. SINDERMAN, D. SPODDIG, C. HASSEL, M. HORN-VON HOEGEN, F. J. Meyer zu HERINGDORF: Shape, orientation, and crystalline composition of silver islands on Si(111). *IBM Journal of Research and Development* 55 (2011), S. 9:1–9:6
- [154] K. J. WAN, X. F. LIN, J. NOGAMI: Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system. *Physical Review B* 47 (1993), S. 13700 – 13712
- [155] D. BOLMONT, P. CHEN, C. A. SEBENNE: Electronic Properties of the annealed interface between Ag and 7 x 7 Si(111). *Journal of Physics C: Solid State Physics* 14 (1981), S. 3313 – 3319

-
- [156] T. FUKUDA: Determination of silver coverage on Si(111) $3 \times 1(6 \times 1)$ -Ag surfaces. *Physical Review B* 50 (1994), S. 1969 – 1972
- [157] J. R. CHELIKOWSKY, M. L. COHEN: Electronic structure of silicon. *Physical Review B* 10 (1974), S. 5095 – 5107
- [158] K. TAKAHASHI, J. AZUMA, M. KAMADA: Unoccupied band dispersion of Si(111): $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface studied by time- and angle-resolved two-photon photoemission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 185 (2012), S. 547 – 551
- [159] J. VIERNOW, M. HENZLER, W. L. O'BRIEN, F. K. MEN, F. M. LEIBSLE, D. Y. PETROVYKH, J. L. LIN, F. J. HIMPSEL: Unoccupied surface states on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. *Physical Review B* 57 (1998), S. 2321 – 2326
- [160] W. DAUM: Optical studies of Si/SiO₂ interfaces by second-harmonic generation spectroscopy of silicon interband transitions. *Applied Physics A* 87 (2007), S. 451 – 460
- [161] L. I. CHELARU, M. HORN-VON HOEGEN, D. THIEN, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: Fringe fields in nonlinear photoemission microscopy. *Physical Review B* 73 (2006), S. 115416-1 – 115416-5
- [162] P. B. JOHNSON, R. W. CHRISTY: Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* 6 (1972), S. 4370
- [163] E. T. ARAKAWA, M. W. WILLIAMS, R. N. HAMM, R. H. RITCHIE: Effect of Damping on Surface Plasmon Dispersion. *Physical Review Letters* 31 (1973), S. 1127 – 1129
- [164] T. ENGEL: The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111). *Surface Science Reports* 18 (1993), S. 91 – 144
- [165] K. WURM, R. KLIESE, Y. HONG, B. RÖTTGER, Y. WEI, H. NEDDERMEYER, I. S. T. TSONG: Evolution of surface morphology of Si(100)-(2x1) during oxygen adsorption at elevated temperatures. *Physical Review B* 50 (1994), S. 1567
- [166] B. J. WILEY, S. H. IM, Z.-Y. LI, J. MCLELLAN, A. SIEKKINEN, Y. XIA: Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 15666 – 15675
- [167] C. NOGUEZ: Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), S. 3806 – 3819

- [168] D. E. ASPNES, A. A. STUDNA: Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Physical Review B* 27 (1983), S. 985 – 1009
- [169] B. S. GUITON, V. IBERI, S. LI, D. N. LEONARD, C. M. PARISH, P. G. KOTULA, M. VARELA, G. C. SCHATZ, S. J. PENNYCOOK, J. P. CAMDEN: Correlated Optical Measurements and Plasmon Mapping of Silver Nanorods. *Nano Letters* 11 (2011), S. 3482 – 3488

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und diese Arbeit ermöglicht haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Winfried Daum, der diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht und betreut hat.

- Herrn Prof. Herbert Pfnür für die Übernahme des Zweitgutachtens.

- Herrn Dr. Gerhard Lilienkamp für die Einarbeitung in die PEEM-Apparatur und für seine Hilfe bei den zahlreichen Reparaturen und technischen Überarbeitungen der Anlage.

- den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe.

- den übrigen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts, insbesondere der feinmechanischen Werkstatt.

- meiner Familie.

Lebenslauf

Klaus Stallberg

Ausbildung

- | | |
|-------------|--|
| 2010 - 2016 | Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Winfried Daum am Institut für Energieforschung und physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal |
| 2004 - 2010 | Studium der Physik und physikalischen Technologien an der Technischen Universität Clausthal

Abschluß als Diplom-Physiker

Titel der Diplomarbeit: „Adsorption von Porphyrin-Molekülen auf Iod-modifizierten Pt(100)-Elektroden: Untersuchungen mit dem elektrochemischen Rastertunnelmikroskop“ |
| 2003 | Abitur am Gymnasium Petrinum Dorsten |

Beruf

- | | |
|-------------|---|
| seit 2010 | wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Winfried Daum am Institut für Energieforschung und physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal |
| 2007 - 2010 | studentische Hilfskraft an der Technischen Universität Clausthal |