

Massimo Morresi

**Ortsaufgelöste
Photoemissionsuntersuchungen
von plasmonischen Anregungen in
organisch-anorganischen
Hybridsystemen mit PEEM**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Ortsaufgelöste Photoemissionsuntersuchungen von plasmonischen Anregungen in
organisch-anorganischen Hybridsystemen mit PEEM

Ortsaufgelöste Photoemissionsuntersuchungen von plasmonischen Anregungen in
organisch-anorganischen Hybridsystemen mit PEEM

Dissertation

Massimo Morresi

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern zur
Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte
Dissertation

Betreuerin: Prof. Dr. rer. nat. Christiane Ziegler

Zweitgutachter: Prof. Dr. sc. nat. Martin Aeschlimann

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 20.01.2016

D 386

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

Zugl.: (TU) Kaiserslautern, Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft

ISBN 978-3-7369-9259-7

eISBN 978-3-7369-8259-8

Abstract

This thesis deals with the study of how the photoemission behavior of plasmon excitations in metals is influenced by the organic semiconductor aluminium-tris(8-hydroxyquinolin) (Alq_3) and what respective interaction mechanisms are underlying. The interaction between light and matter is characterized by the complex dielectric functions of the materials involved. While the dielectric function of Alq_3 is real at 800 nm, it is complex at 400 nm and therefore has an imaginary component which leads to partly absorption of the exciting electromagnetic field. Hence, the observation of plasmon excitations in metals and how they are influenced by Alq_3 at different energies is studied with a Photoemission Electron Microscope. These examinations establish the basis for the manipulation as well as the prospective control of plasmonic signal transport on the nanometer scale. Measurements on the organic-inorganic hybrid systems Alq_3 on gold (Alq_3/Au) and Alq_3 on silver (Alq_3/Ag) are organized as follows:

- Combination of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) and Inverse Photoemission (IPES) measurements to reveal the occupied and unoccupied states.
- Study of how the photoemission behavior of propagating surface plasmon polaritons (SPPs) is influenced by Alq_3 .
- Study of how the photoemission behavior of localized surface plasmon polaritons (LSPs) in metal nanostructures is influenced by Alq_3 .

Alq_3/Au

Surface plasmon polaritons can be excited at the organic-inorganic hybrid interface between Alq_3 and gold. This is shown in measurements on Alq_3 -squares on a gold film as well as Au-squares which are covered with an Alq_3 -film.

Measurements on Au-nanodots without Alq_3 and with a coverage of one monolayer do not show a significant change in the photoemission behavior while bowtie-structures with certain sizes reveal a laser-induced photoemission signal from the gap upon Alq_3 deposition which was not present before. The additional photoemission signal from the bowtie gap could be linked to additional spectral intensities appearing in simulations on the resulting internal near-field.

Alq_3/Ag

Studies on squares of silver, in which surface plasmon polaritons are excited, show that due to the complex dielectric function of Alq_3 at 400 nm a damping of SPPs can be observed which increases with increasing Alq_3 -film thickness.

With regard to Ag-nanostructures including nanodots as well as bowties a significant change of the laser-induced photoemission signal can be observed upon deposition of one monolayer Alq_3 . This has been proven due to simulation studies on the resulting internal near-field.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von plasmonischen Anregungen in Metallen durch den organischen Halbleiter Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq_3) und möglichen zugrunde liegenden Wechselwirkungsmechanismen. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist geprägt von den komplexen dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien. Während die dielektrische Funktion von Alq_3 bei 800 nm real ist, ist sie bei 400 nm komplex, weist also einen endlichen Imaginärteil auf, der zur Absorption eines Teils des anregenden elektromagnetischen Felds sorgt. Aufgrund dieser optischen Eigenschaften werden in Metallen angeregte Plasmonen und deren Beeinflussung durch Alq_3 bei unterschiedlichen Energien mit Hilfe eines Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) untersucht. Diese Untersuchungen stellen die Grundlage für die Manipulation sowie zukünftige Kontrolle des plasmonischen Signaltransports auf der Nanometerskala dar. Innerhalb der untersuchten organisch-anorganischen Hybridsysteme Alq_3 auf Gold (Alq_3/Au) sowie Alq_3 auf Silber (Alq_3/Ag) gliedern sich die Messungen wie folgt:

- Kombination von Messungen der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) sowie der inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES) zur Erfassung besetzter und unbesetzter Zustände.
- Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von propagierenden Oberflächenplasmonen (SPPs) durch Alq_3 .
- Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von lokalisierten Oberflächenplasmonen (LSPs) in metallischen Nanostrukturen durch Alq_3 .

Alq_3/Au

Propagierende Oberflächenplasmonen können an der organisch-anorganischen Hybridgrenzfläche zwischen Alq_3 und Gold angeregt werden. Dies kann sowohl in Messungen an Alq_3 -Quadraten auf einem Au-Film sowie Au-Quadraten, auf die flächig ein Alq_3 -Film sublimiert wird, gezeigt werden.

Messungen zu Nanodots ohne Alq_3 und bei einer Schichtdicke von einer Monolage Alq_3 zeigen keinen signifikanten Unterschied im Photoemissionsverhalten. Bei Bowtie-Nanoantennen bestimmter Größen wird dagegen beobachtet, dass die Bedeckung mit Alq_3 zu einer laserinduzierten Photoemission aus dem Gap führt, die im Fall ohne Alq_3 nicht vorhanden ist. Das zusätzliche Photoemissionssignal aus dem Gap könnte mit neuen spektralen Intensitäten verknüpft werden, die aus Simulationen zum resultierenden internen Nahfeld hervorgehen.

Alq_3/Ag

Untersuchungen an Quadraten aus Silber, in denen propagierende Oberflächenplasmonen angeregt werden, zeigen, dass die komplexe dielektrische Funktion von Alq_3 bei 400 nm zur Dämpfung von SPPs führt. Die Dämpfung nimmt dabei mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke zu.

Im Fall von Nanostrukturen aus Silber wird beobachtet, dass bei Nanodots sowie Bowties das laserinduzierte Photoemissionssignal durch Alq₃ signifikant beeinflusst wird. Dies wird durch Simulationen zum resultierenden internen Nahfeld bestätigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Physikalische Grundlagen	11
2.1	Multiphotonen-Photoemission	11
2.1.1	Grundlagen	11
2.1.2	Leistungsabhängigkeit des Photoemissionssignals	13
2.1.3	Einphotonen-Photoemission	14
2.1.4	Quantenmechanische Beschreibung	16
2.1.5	Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)	16
2.1.6	Drei-Schritt Modell	17
2.2	Photoemissions-Elektronenmikroskopie - PEEM	19
2.2.1	Grundlagen	19
2.2.2	Kontrastmechanismen	19
2.3	Organische und anorganische Halbleiter	22
2.3.1	Organische Halbleiter - Grundlagen	22
2.3.2	Vergleich anorganischer und organischer Halbleiter	23
2.3.3	Parameter der elektronischen Struktur	28
2.3.4	Grenzflächen in anorganisch/organischen Hybridsystemen	33
2.3.5	Der organische Halbleiter Alq ₃	40
2.4	Wechselwirkung zwischen Licht und Materie	43
2.5	Plasmonen	46
2.5.1	Volumenplasmonen	46
2.5.2	Plasmonen an dielektrischen Grenzflächen	46
2.5.3	Partikelplasmonen	51
2.5.4	Linienbreite und Dämpfungsmechanismen	54
2.5.5	Wechselwirkung mit einem dielektrischen Medium	57
2.5.6	Einfluss lokaler Nahfelder auf die Photoemission	58
3	Experimentelles	59
3.1	Probenpräparation	59
3.1.1	Grundlagen	59
3.1.2	Herstellung von Alq ₃ /Au- sowie Alq ₃ /Ag-Mikrostrukturen	61
3.1.3	Herstellung von Nanostrukturen - Elektronenstrahlithographie	61
3.2	Photoelektronenspektroskopie (1PPE)	64
3.3	Lasersystem	66
3.4	Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)	67
3.4.1	Elektronenkanone	67
3.4.2	Bandpassdetektor	67
3.5	Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)	68
3.5.1	Aufbau und Funktionsweise	68

3.5.2	Anregungsgeometrien und Feldpolarisation	69
3.5.3	Energieaufgelöste Messungen mit dem Delayline-Detektor	73
4	Resultate	75
4.1	Besetzte und unbesetzte Zustände von Alq ₃ /Au	76
4.2	PEEM-Untersuchungen an Alq ₃ /Au-Mikrostrukturen	89
4.2.1	Alq ₃ -Quadrate/Au-Film/SiO ₂ - Eine Vorstudie	90
4.2.2	Alq ₃ -Quadrate/Au-Film - Propagierende Oberflächenplasmonen	100
4.2.3	Alq ₃ -Film/Au-Quadrate/SiO ₂	111
4.3	PEEM-Untersuchungen an Alq ₃ -Film/Au-Nanostrukturen	124
4.3.1	Alq ₃ -Film/Au-Nanodots/SiO ₂	124
4.3.2	Alq ₃ -Film/Au-Bowties/SiO ₂	132
4.4	Besetzte und unbesetzte Zustände von Alq ₃ /Ag	138
4.5	PEEM-Untersuchungen an Alq ₃ /Ag-Mikrostrukturen	150
4.5.1	Alq ₃ -Quadrate/Ag-Film/SiO ₂	150
4.5.2	Alq ₃ -Film/Ag-Quadrate/SiO ₂	154
4.6	PEEM-Untersuchungen an Alq ₃ -Film/Ag-Nanostrukturen	168
4.6.1	Alq ₃ -Film/Ag-Nanodots/SiO ₂	168
4.6.2	Alq ₃ -Film/Ag-Bowties/SiO ₂	176
5	Zusammenfassung und Ausblick	183

Quellenverzeichnis

1 Einleitung

Plasmonen sind kohärente sowie kollektive Oszillationen von Leitungsbandelektronen in einem Metall. Neben den elektronischen Eigenschaften können sie ein optisches Nahfeld besitzen, welches die photonische Komponente darstellt. Die Lebensdauer dieser Quasiteilchen ist jedoch aufgrund von strahlenden bzw. nichtstrahlenden Zerfallskanälen, die zu einer Dephasierung führen, limitiert. Eine Änderung der Lebensdauer kann demnach durch die Beeinflussung der Relaxationsmechanismen erzielt werden. Dies ist von besonderem Interesse für den plasmonischen Signaltransport [1], [2], [3], da hier lange Transportlängen wünschenswert sind.

Eine Möglichkeit der Manipulation von Transportlängen in der Signaltechnik stellt die Modifizierung der Umgebung eines Metalls durch ein organisches Material dar. Speziell bei der Verwendung von dünnen Adsorbatschichten spielen Grenzflächeneffekte eine sehr große Rolle. Die Kopplung eines dielektrischen Mediums mit einem Metall kann über strahlende sowie nichtstrahlende Prozesse erfolgen. Als angrenzendes dielektrisches Medium an das metallische Substrat besitzen organische Halbleiter ein großes Potential, da optisch angeregte Zustände in Form von Exzitonen im Durchschnitt hohe Lebensdauern [4] und eine große Oszillatorstärke haben [5] sowie die elektronische Struktur durchstimmbare ist [6]. Im Bezug auf strahlende Prozesse ist ein Energietransfer durch Emission von Photonen einer plasmonischen Anregung in einen organischen Halbleiter möglich [7], [8]. Im nichtstrahlenden Fall dagegen kann der Energietransfer unter anderem durch eine Injektion von Ladungsträgern entlang der Hybrid-Grenzfläche erfolgen. Dieser wurde in zahlreichen Untersuchungen an Schichtsystemen anhand von 2PPE-Messungen verifiziert [9], [10], [11], [12]. In der Publikation von Knight *et al.* [13] wurde weiterhin der Transfer von plasmoneninduzierten heißen Elektronen in Gold-Nanoantennen zu n-dotiertem Silizium gezeigt. Die Effizienz des generierten Photostroms hängt dabei maßgeblich von der Polarisation und der Wellenlänge des Laserlichts ab, welches die Nanostrukturen anregt.

Eine wichtige physikalische Information, die in allen oben genannten Publikationen zur Physik in organisch-anorganischen Hybridsystemen jedoch nicht enthalten ist, ist die Ortsauflösung des lokalen Nahfeldes von plasmonischen Anregungen in der Nanometerskala, die im Falle von Nanostrukturen und der damit verknüpften Miniaturisierung im Signaltransport unabdingbar ist. Diese Informationen werden in dieser Arbeit durch die Verwendung eines Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) geliefert, mit dessen Hilfe das Nahfeld indirekt über die Photoemission analysiert wird. Dadurch liefert sie einen wichtigen Beitrag zum Forschungsgebiet der Plasmonik in Hybridsystemen. Im Bezug auf Arbeiten, die sich ebenfalls mit der Nahfeldanalyse anhand der Photoemission befassen, sei auf [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [18], [21], [22], [23], [24], [25] hingewiesen. Somit weist dieses Forschungsgebiet ein sehr großes Potential für neue interessante Phänomene und physikalische Effekte auf, die einen signifikanten Beitrag zum Fortschritt auf dem Gebiet der Nanooptik in Verbindung mit dem Signaltransport liefern können.

Im Rahmen dieser Arbeit wird mittels eines PEEM die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von propagierenden sowie lokalisierten Oberflächenplasmonen in Metallen durch den organischen Halbleiter Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) untersucht, der in zahlreichen Anwendungen (organische Leuchtdioden [26] sowie organische Solarzellen [27]) zum Einsatz kommt. Plasmonen in Gold bzw. Silber werden mit Laserenergien in Höhe von 1,55 eV (800 nm) bzw. 3,10 eV (400 nm) angeregt. Alq₃ ist als dielektrisches Medium im Bezug auf diese Anregungsenergien sehr interessant, da die dielektrische Funktion bei 400 nm komplex ist. Dies bedeutet, dass Alq₃ die Wechselwirkung zwischen Licht und Metallen durch Absorption beeinflusst. Bei 800 nm dagegen verschwindet der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Alq₃, sodass ein nicht absorbierendes Verhalten der Organik vorliegt.

Außerdem können Unterschiede im Adsorptionsverhalten von Alq₃ auf Au bzw. Ag vorliegen. Während Moleküle auf inerten Edelmetallen wie Gold bevorzugt physisorbieren [28], [29], können sie dagegen auf Ag auch chemisorbieren [30], [31].

Sämtliche Untersuchungen in dieser Arbeit befassen sich mit der aktiven bzw. passiven Beeinflussung der Licht-Metall-Wechselwirkung durch den organischen Halbleiter Alq₃. Somit soll ein Verständnis über mögliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen Plasmonen und Alq₃ erlangt werden, was die Grundlage für die aktive Kontrolle plasmonischer Eigenschaften in zukünftigen Experimenten darstellt.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen erläutert. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Eigenschaften von plasmonischen Anregungen in Metallen sowie von organischen Materialien und deren mögliche gegenseitige Beeinflussung in organisch-anorganischen Hybridsystemen. Kapitel 3 befasst sich mit der Erklärung experimenteller Techniken wie zum Beispiel der Probenpräparation sowie dem Aufbau und der Funktionsweise des Photoemissions-Elektronenmikroskops. In Kapitel 4 werden die Resultate präsentiert, die in die Materialsysteme Alq₃ auf Gold sowie Alq₃ auf Silber gegliedert sind. Die experimentelle Charakterisierung eines Materialsystems erfolgt nach drei Schwerpunkten:

- Im ersten Schwerpunkt wird mit Hilfe der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie sowie der inversen Photoemissionspektroskopie die Struktur besetzter sowie unbesetzter elektronischer Zustände des jeweiligen organisch-anorganischen Hybridsystems untersucht. Aus der Kombination von UPS- und IPES-Messungen werden Diagramme erstellt, die die energetischen Positionen elektronischer Zustände enthalten. Hieraus lassen sich bei bekannter Laserenergie mögliche elektronische Anregungsmöglichkeiten vorhersagen, die für die Erklärung der Beobachtungen sehr nützlich sind.
- Der zweite Schwerpunkt der Untersuchungen befasst sich mit dem Verhalten von propagierenden Oberflächenplasmonen. Zuerst erfolgt eine Charakterisierung von SPPs im metallischen Referenzsystem mit dem PEEM. Anschließend wird schichtdickenabhängig Alq₃ im Ultrahochvakuum (UHV) durch Sublimation aufgebracht und der Einfluss von Alq₃ auf die Photoemissionseigenschaften von SPPs untersucht.
- Im dritten Schwerpunkt werden lokalisierte Oberflächenplasmonen in metallischen Nanostrukturen und deren Beeinflussung in Photoemission durch Alq₃ untersucht.

Das letzte Kapitel stellt eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit ermittelten Resultate dar und gibt einen Ausblick auf mögliche zukünftige Experimente.

2 Physikalische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von plasmonischen Anregungen in den Metallen Gold und Silber durch den organischen Halbleiter Alq₃ mit dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) untersucht werden. Um ein Verständnis über mögliche im Alq₃/Metall Hybridsystem ablaufende Prozesse zu erhalten, werden in diesem Kapitel fundamentale physikalische Grundlagen zu folgenden Hauptgebieten erläutert:

- Photoemission
- PEEM
- Organische Halbleiter
- Organisch-anorganische Hybridsysteme
- Plasmonik

2.1 Multiphotonen-Photoemission

2.1.1 Grundlagen

Die Multiphotonen-Photoemission (nPPE) ist ein nichtlinearer Prozess, der auf dem photoelektrischen Effekt basiert, welcher 1887 von H. Hertz [32] entdeckt und 1905 von Einstein erklärt wurde. Strahlt man elektromagnetische Strahlung mit der Gesamtenergie $n h \nu$ auf die zu untersuchende Probe, wobei n die Anzahl der absorbierten Photonen und $h \nu$ die Energie eines einzelnen Photons ist, kommt es zur Wechselwirkung mit Elektronen aus besetzten Zuständen eines Festkörpers. Die Gesamtenergie $n h \nu$, die für das Auslösen der Elektronen aus der Probe notwendig ist, berechnet sich nach der lichtelektrischen Gleichung zu

$$n h \nu = E_{kin} + E_{bin} + \Phi. \quad (2.1)$$

Dabei ist E_{kin} die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen, E_{bin} die Bindungsenergie in den besetzten Zuständen und Φ die materialspezifische Austrittsarbeit, die die Energiedifferenz zwischen der Fermienergie E_F und der Vakuumenergie E_{vac} ist. In Abb. 2.1 ist der Aufbau eines Photoemissionsexperiments vereinfacht dargestellt. Photonen mit der Energie $h \nu$ und einer bestimmten Polarisation des elektrischen Feldvektors \vec{E} treffen auf die Oberfläche und Elektronen werden mit einer bestimmten kinetischen Energie E_{kin} emittiert, die vom Wellenvektor \vec{k} , der Polarisation des einfallenden Felds sowie der Orientierung des Elektronenspins σ abhängt. Die Detektion erfolgt mit einem halbsphärischen Analysator, der vereinfacht aus zwei Elektroden besteht, die auf einem bestimmten Potential liegen. Die Elektronen durchqueren das elektrische Feld und nur diejenigen, deren Energie im Bereich der Passenergie des Analysators liegt, erreichen den Detektor. Detailliertere Informationen zum Analysator befinden sich in Kapitel 3.

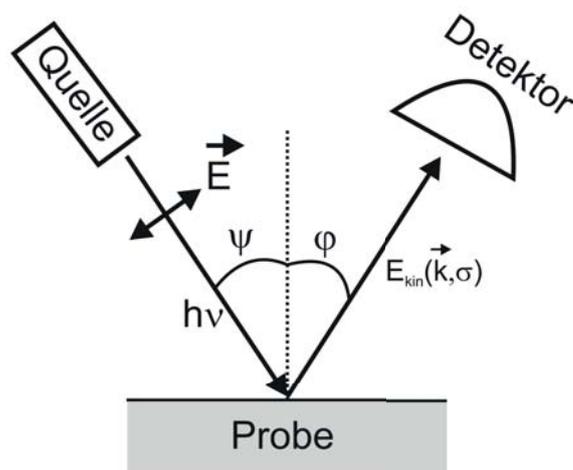


Abbildung 2.1: Treffen Photonen mit einer Energie $h\nu \geq \Phi + E_{bin}$ auf eine Probe, so werden Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{kin}(\vec{k}, \sigma)$ emittiert und vom Detektor registriert.

Mit Hilfe der nPPE ist es möglich besetzte sowie bei $n > 1$ auch unbesetzte elektronische Zustände von Festkörpern zu spektroskopieren. Die Tatsache, dass unbesetzte Zustände adressiert werden können, liegt in der Photonenenergie begründet. Eine Möglichkeit Photonenenergien zu erzielen, die kleiner als die Austrittsarbeit eines Materials sind, ist die Verwendung von Lasern. Bei der nPPE kann je nach Photonenenergie die Absorption des ersten Photons zur elektronischen Anregung von Ladungsträgern aus einem besetzten Anfangszustand in einen unbesetzten Zustand, der sich zwischen dem Anfangszustand $|i\rangle$ und der Vakuumenergie E_{vac} befindet, führen, siehe Abb. 2.2. Dabei kann es sich bei diesem Zwischenzustand $|\kappa\rangle$ um einen realen oder virtuellen Zustand handeln. Im Falle der Absorption eines zweiten Photons durch das angeregte Elektron, kann zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden werden:

- Falls die Summe der Energien des ersten und zweiten Photons kleiner als die Austrittsarbeit des Materials ist, kann es zur Absorption von weiteren Photonen, und damit verbunden, zur Anregung des Elektrons in energetisch höher liegende Zustände kommen, bis die Austrittsarbeit überwunden wird. In diesem Fall bestimmt die Anzahl der absorbierten Photonen, die zur Erzeugung von Photoelektronen führt, die Ordnung n des Photoemissionsprozesses.
- Falls die Energie der beiden Photonen ausreicht um die Vakuumenergie zu überwinden, handelt es sich um einen Photoemissionsprozess zweiter Ordnung mit $n = 2$ (2PPE-Prozess).

In Abb. 2.2 ist schematisch ein 2PPE-Prozess dargestellt, bei dem die Absorption von zwei Photonen zur Erzeugung von Photoelektronen aus besetzten Zuständen einer Probe führt. Dabei hebt das erste Photon das Elektron vom Ausgangszustand $|i\rangle$ in einen unbesetzten Zwischenzustand $|\kappa\rangle$ und die Absorption eines zweiten Photons führt zur Anregung des Elektrons über das Vakuumniveau in einen Endzustand $|f\rangle$, sodass dieses als Photoelektron detektiert werden kann. Ausgehend von der Anregungsenergie der Photonen variiert die Informationstiefe bezüglich der elektronischen Struktur.

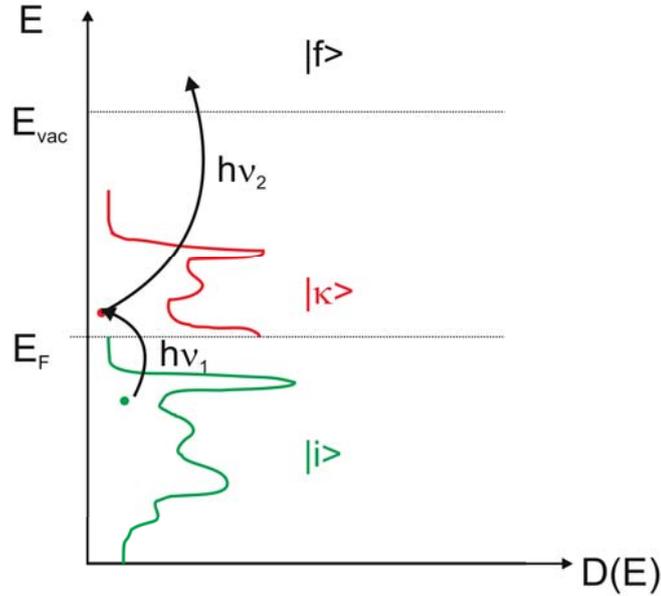


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zur elektronischen Anregung bei der 2PPE. Das erste Photon mit der Energie $E_1 = h\nu_1$ regt ein Elektron von einem besetzten Anfangszustand $|i\rangle$ in einen unbesetzten Zwischenzustand $|k\rangle$ (rote Kurve). Die Absorption des zweiten Photons mit der Energie $E_2 = h\nu_2$ führt zur Anregung über das Vakuumniveau E_{vac} .

2.1.2 Leistungsabhängigkeit des Photoemissionssignals

R.H. Fowler und L.A. DuBridge untersuchten die Abhängigkeit des Photoemissionssignals von der Energie $h\nu$ eines eingestrahlt Photons und entwickelten die sogenannte *Fowler-DuBridge-Relation* [33], [34]. Um Photoelektronen aus einem System mit einer bestimmten Austrittsarbeit mit dem Laser zu generieren, sind Ein- oder Mehrphotonenprozesse notwendig. Bei Letzteren werden vom System n Photonen eines Laserpulses absorbiert. Die Ordnung des Photoemissionsprozesses wird dabei von der Anzahl n der absorbierten Photonen bestimmt. Je größer die Ordnung eines Prozesses ist, desto geringer ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass dieser auftritt. Dies liegt unter anderem am Beitrag der Übergangsmatrixelemente für den jeweiligen Anregungsprozess sowie auch an konkurrierenden Relaxationsmechanismen wie Elektronenstreuprozesse. Für die Photoemissionsrate als Funktion der Anregungsenergie $h\nu$ und der Intensität I ergibt sich

$$J_n = a_n A \left(\frac{e}{h\nu} \right)^n (I(1-R))^n T^2 F \left(\frac{nh\nu - \Phi}{k_B T} \right). \quad (2.2)$$

Dabei berechnet sich a_n aus den Übergangswahrscheinlichkeiten der beteiligten Übergänge. A ist die Richardson-Konstante ($A = 120 \left(\frac{A}{cm^2} \right) K^2$). Weiterhin ist R die Reflektivität der Probe und $I(1-R)$ stellt den Anteil der Strahlung dar, die im Material ankommt. $F(x)$ bezeichnet die *Fowler-Funktion*, für die im Falle der Photoemission ($x = \frac{nh\nu - \Phi}{k_B T} > 0$)

$$F(x) = \frac{\pi^2}{6} + \frac{x^2}{2} - \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{e^{-mx}}{m^2} \quad (2.3)$$

gilt. Da die Wahrscheinlichkeit eines Anregungsprozesses mit steigender Ordnung abnimmt, liefert der Prozess niedrigster Ordnung den größten Beitrag zum Photoemissionssignal. Die Gewichtung liegt also auf dem Prozess, für den die Gesamtphotonenenergie gerade größer als die Austrittsarbeit ist. Betrachtet man große x , so kann die Summe in Gl. 2.3 vernachlässigt werden und Gl. 2.2 vereinfacht sich zu

$$J_n = a_n A \left(\frac{e}{h\nu} \right)^n I^n (1 - R)^n T^2 \left(\frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2} \left(\frac{nh\nu - \Phi}{k_B T} \right)^2 \right). \quad (2.4)$$

Das Photoemissionssignal eines n -Photonen Prozesses skaliert somit mit der Ordnung n der einfallenden Intensität.

Aus der Leistungsabhängigkeit des Photoemissionssignals können über Gl. 2.4 bei einem reinen n -Photonenübergang Aussagen über die Ordnung des Prozesses gemacht werden. Bei einem reinen n PPE-Prozess hängt der lokale Photostrom von der Laserleistung wie folgt ab:

$$J_n(\vec{r}, P) = c(\vec{r}) P^n. \quad (2.5)$$

Die lokale Abhängigkeit ergibt sich aus dem Ortsvektor \vec{r} und P ist die Leistung des anregenden Laserlichts. c beinhaltet diverse andere Einflüsse wie zum Beispiel die lokale Austrittsarbeit sowie die Wellenlängenabhängigkeit. Diese Gleichung ist die Basis für die Extraktion der Ordnung eines Photoemissionsprozesses aus PEEM-Bildern. In jedem Pixel eines Bildes sind Informationen über die Intensität des Photostroms enthalten. Die Ortsabhängigkeit ergibt sich aus der Definition von Regionen von Interesse, aus denen die Intensität entnommen wird. Logarithmiert man J_n , so ergibt sich

$$\log(J_n(\vec{r}, P)) = \log(c(\vec{r})) + n \cdot \log(P). \quad (2.6)$$

Trägt man nun J gegenüber P doppellogarithmisch auf, so resultiert eine Gerade der Steigung n , die identisch mit der Ordnung des Prozesses ist. Abweichungen von der Linearität des Verlaufs können sich unter anderem durch Beiträge von höheren Photoemissions-Prozessordnungen sowie Sättigungseffekten ergeben. Die allgemeine Darstellung von Gl. 2.6, die auch höhere Ordnungen berücksichtigt, erhält man durch eine Potenzreihenentwicklung der Form

$$J_n(\vec{r}, P) = c_n(\vec{r}) \cdot (P)^n + c_{n+1}(\vec{r}) \cdot (P)^{n+1} + c_{n+2}(\vec{r}) \cdot (P)^{n+2} + h.O.. \quad (2.7)$$

Die Koeffizienten c_{n+i} beschreiben die Übergangswahrscheinlichkeiten für den jeweiligen Prozess. Da die Photoemission durch den Prozess niedrigster Ordnung bestimmt wird, gilt $c_{n+2} \ll c_{n+1} \ll c_n$. Alternativ kann auch J als Funktion über P aufgetragen werden. Fittet man die Daten mit einer Potenzfunktion der Form $y = B + a \cdot x^n$ an, liefert der Fit ebenfalls die Prozessordnung n . B beschreibt dabei den Offset des Fits.

2.1.3 Einphotonen-Photoemission

Die Einphotonen-Photoemission (1PPE) ist ein Grenzfall der n PPE, bei dem zur Erzeugung von Photoelektronen die Absorption nur eines Photons notwendig ist.

Dabei ist die Energie des einzelnen Photons größer als die Austrittsarbeit der Probe. Bei der 1PPE handelt es sich um einen linearen Photoemissionsprozess, der Informationen zu den besetzten Zuständen eines Systems liefert. Dabei hängt die Informationstiefe bezüglich der elektronischen Struktur von der verwendeten Photonenenergie ab. Zur chemischen Analyse von Materialien werden bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) Photoionisationsprozesse von kernnahen Niveaus beobachtet. Dabei werden Röntgenquellen verwendet, die Photonenenergien >1000 eV liefern. Dagegen werden zur Untersuchung von Valenzzuständen innerhalb der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) Photonenenergien von 5 eV bis 100 eV verwendet. Die Anregung von Elektronen aus besetzten Zuständen von kernnahen Niveaus und von Valenzzuständen ist in Abb. 2.3 dargestellt.

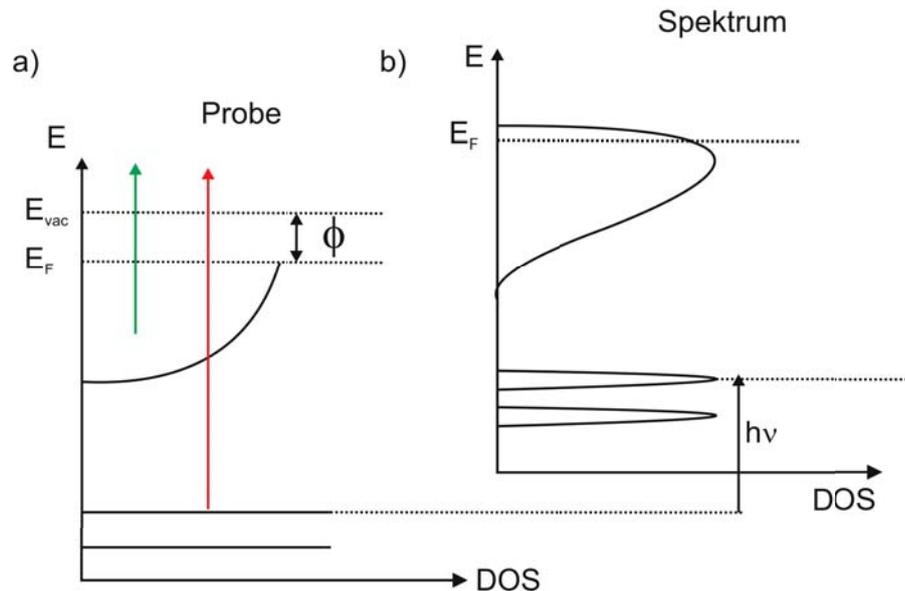


Abbildung 2.3: Schematische und vereinfachte Darstellung der Photoemission im EinTeilchenbild nach [35]. a) Energiediagramm der Probe. Die Rumpfniveaus sind vereinfacht als δ -Peaks dargestellt. Die Austrittsarbeit ist hier als Energiedifferenz zwischen der Fermienergie E_F und der Vakuumenergie E_{vac} dargestellt. Mit Hilfe von hochenergetischen Photonen (XPS) können die Rumpfniveaus spektroskopiert werden (roter Pfeil). Valenzzustände hingegen können mit der UPS untersucht werden (grüner Pfeil). b) Im Experiment detektiertes Spektrum, welches eine Verbreiterung der Strukturen aufgrund der instrumentellen Auflösung sowie der Lebenszeit von Zuständen enthält. In der Nähe der Fermikante ist das Valenzband mit einer Fermifunktion gefaltet. Vernachlässigt man Matrixelementeffekte korrespondiert die Intensitätsverteilung im Spektrum mit der elektronischen Zustandsdichte der besetzten Zustände in der Probe.

In Abb. 2.3 a) ist ein vereinfachtes Energieschema in einem Festkörper dargestellt, dessen elektronische Struktur aus energetisch tiefer liegenden δ -förmigen Rumpfniveaus mit großen Bindungsenergien und dem Valenzband mit einer parabolischen Zustandsdichte (DOS) besteht, welches bis zur Fermienergie E_F besetzt ist. Weiterhin separiert die Austrittsarbeit die Fermienergie vom Vakuumniveau. Betrachtet man das vom Detektor in der Photoemission registrierte Spektrum, so fällt auf, dass

die Rumpfniveaus unter anderem aufgrund der endlichen Lebensdauer der Löcher Voigt-förmig (Faltung aus Lorentz und Gauss) verbreitert sind. Der lorentzförmige Anteil wird als natürliche Linienbreite bezeichnet und durch die Relation $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ beschrieben. Je größer also die Lebensdauer eines Zustandes ist, desto kleiner ist seine natürliche Linienbreite. Weitere Beiträge zur Linienbreite eines Zustandes sind unter anderem die anregende Strahlungsquelle sowie die instrumentelle Auflösung des Elektronendetektors (Gauss-Anteil der Linienbreite). Letztere hängt von der eingestellten Passenergie sowie von den Größen der Ein- und Ausgangsschlitze ab. Im Spektrum aus Abb. 2.3 ist auch die Faltung der Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante mit der Fermi-Funktion berücksichtigt.

2.1.4 Quantenmechanische Beschreibung

Quantenmechanisch kann der Prozess der Photoemission als Störung des Anfangszustands Ψ_i des N-Elektronensystems betrachtet werden. Unter Verwendung der Dipolnäherung und der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet sich die Wahrscheinlichkeit für den Übergang $\Psi_i \rightarrow \Psi_f$ in den Endzustand Ψ_f nach *Fermis Goldener Regel* [36] zu

$$w_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu), \quad (2.8)$$

wobei $E_i^N = E_i^{N-1} - E_{bin}^k$ und $E_f^N = E_f^{N-1} + E_{kin}$ die Anfangs- und die Endenergie des N-Teilchensystems ist. E_{bin}^k ist die Bindungsenergie eines Elektrons mit dem Wellenvektor \vec{k} und $E_{kin} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ die kinetische Energie des freien Elektrons. Der optische Dipolübergang wird durch $\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle$ beschrieben. Der Ausdruck für den Störoperator H_{int} , der die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}, t)$ des elektromagnetischen Felds beschreibt, lautet

$$H_{int} = \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) \approx \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (2.9)$$

mit dem Impulsoperator \vec{p} . Die Deltafunktion gewährleistet die Energieerhaltung beim Photoemissionsprozess. Diese vereinfachte Näherung ist zulässig, da bei den meisten Strahlungsquellen die Photonendichte gering genug ist, um den quadratischen Term des Vektorpotentials \vec{A} zu vernachlässigen. Weiterhin wird $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ angenommen, da die räumliche Variation des Strahlungsfelds auf atomarer Skala klein ist. Wenn die kinetische Energie und der Impuls eines Elektrons bekannt sind, liefert Gl. 2.8 Informationen über die Bandstruktur $E(\vec{k})$ eines Festkörpers. Die Integration über die Brillouinzone führt schließlich zur Zustandsdichte.

2.1.5 Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)

Die IPES basiert unter der Annahme der Gültigkeit des Koopmansschen Theorem auf der zeitlichen Inversion des Photoemissionsprozesses (PES). Während bei der Photoemission die Absorption von Photonen zur Emission von Photoelektronen aus einer Probe führt, werden bei der IPES Elektronen zur Anregung verwendet. Dabei registriert ein Detektor die von der Probe emittierten Photonen. Die von der Elektronenkanone stammenden Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{kin, Kath}$ werden in unbesetzte virtuelle Zustände $E_{i, IPES}$ über E_{vac} injiziert und zerfallen von dort

unter Aussendung von Photonen in unbesetzte Zustände $E_{f,IPES}$ der Probe. Für die Bindungsenergie des unbesetzten Zustands gilt

$$E_{bin} = E_{kin,Kath} + \Phi_{Kath} - h\nu \quad (2.10)$$

mit der Kathodenaustrittsarbeit Φ_{Kath} der Elektronenkanone sowie der Energie $h\nu$ der von der Probe emittierten Photonen. Weiterhin ist der Wirkungsquerschnitt bei der IPES geringer als bei der PES [37]. Für das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte gilt [38]

$$r = \frac{\sigma_{IPES}}{\sigma_{PES}} = \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_p} \right)^2. \quad (2.11)$$

Dabei sind λ_e sowie λ_p die Wellenlängen des Photoelektrons bei der PES sowie des Photons bei der IPES. Bei einer Photonenenergie von 10 eV, was $\lambda_p = 124$ nm entspricht, beträgt die mittlere freie Weglänge von generierten Photoelektronen ca. 0,4 nm. Dies entspricht einem Wert für r in Höhe von 10^{-5} und erklärt die schlechtere Statistik bei IPES-Messungen im Vergleich zu PES-Messungen.

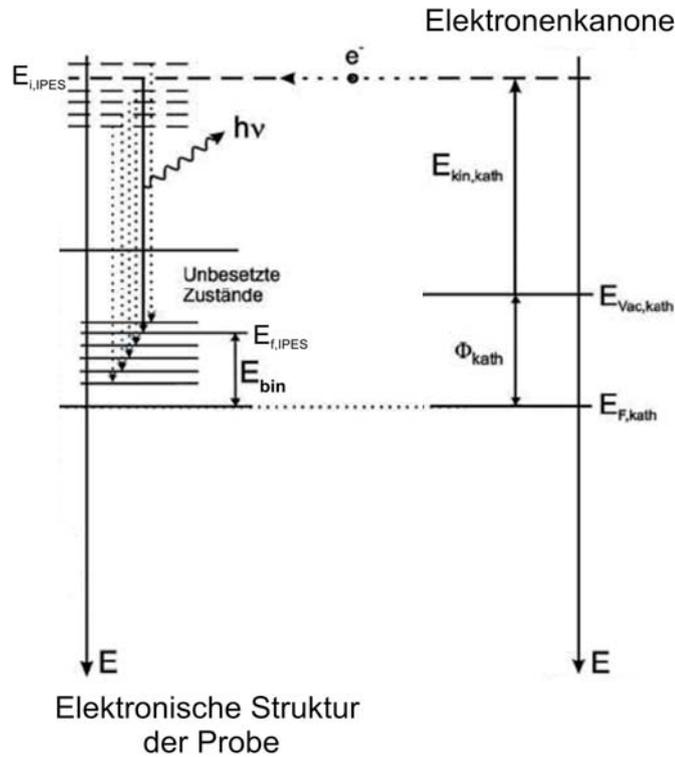


Abbildung 2.4: Energiediagramme von Probe und Elektronenkanone bei der inversen Photoemission. Monochromatische Elektronen besetzen virtuelle Anfangszustände $E_{i,IPES}$ über E_{vac} und senden unter Relaxation in energetisch tiefer liegende Niveaus $E_{f,IPES}$ Photonen aus. Abbildung aus [39] und nach [40].

2.1.6 Drei-Schritt Modell

Eine Möglichkeit der Beschreibung des Photoemissionsprozesses (PES) ist das Drei-Schritt Modell, das aufgrund der zeitlichen Inversion auch auf die inverse Photoemission angewendet werden kann [37], [38]. Im Fall der IPES (Schritt 1) werden

Elektronen von der Elektronenkanone mit einer bestimmten kinetischen Energie auf die Probe geschossen, siehe Abb. 2.5. Sie durchdringen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, welche durch den Transmissionsfaktor $T(E, \vec{k})$ beschrieben wird, die Oberfläche und besetzen einen unbesetzten virtuellen Anfangszustand $E_{i,IPES}$. Die injizierten Elektronen relaxieren anschließend in unbesetzte Zustände $E_{f,IPES}$ der Probe. Dabei entspricht der erste Schritt der IPES dem dritten Schritt in der PES, in welchem das Elektron die Oberfläche durchdringt und einen virtuellen unbesetzten Zustand $E_{f,PES}$ besetzt. Im Drei-Schritt Modell beschreibt der zweite Schritt bei der IPES den Transport der Elektronen von der Oberfläche zum Zerfallsort. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Zerfalls der injizierten Elektronen aufgrund inelastischer Streuprozesse groß, was in einer geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen resultiert. Der Transport vom Elektron zum Zerfallsort wird mathematisch durch die Transportfunktion $D(E_i(\vec{k}_i, h\nu))$ beschrieben. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen auf ihrem Weg zum Zerfallsort keine Streuung erfahren und hängt von der Energie und dem Impuls des Elektrons sowie der Photonenenergie $h\nu$ ab. Bei der PES beschreibt Schritt 2 den Transport der photoangeregten Elektronen zur Oberfläche der Probe. Innerhalb des dritten Schrittes bei der IPES wird der Übergang des Elektrons vom virtuellen Anfangszustand $E_{i,IPES}$ in den unbesetzten Zustand $E_{f,IPES}$ beschrieben. Bei der PES entspricht dies Schritt 1, der den Übergang vom besetzten Ausgangszustand $E_{i,PES}$ in den Endzustand $E_{f,PES}$ beschreibt. Der Übergang wird mit Hilfe von Fermis Goldener Regel beschrieben, siehe Gl. 2.8.

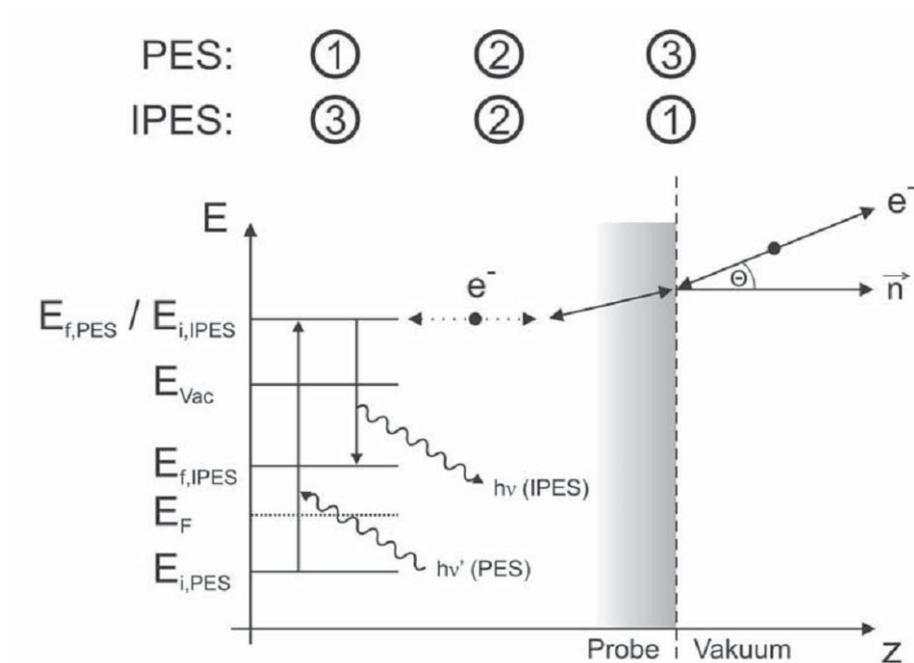


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Drei-Schritt Modells für die Photoemission sowie inverse Photoemission [41].

2.2 Photoemissions-Elektronenmikroskopie - PEEM

In dieser Arbeit werden plasmonische Anregungen an Grenzflächen zwischen Metallen und Alq_3 in Form von propagierenden Oberflächenplasmonen (SPPs) sowie lokalisierten Plasmonen (LSPs) untersucht. Dabei erfolgt die Analyse des Photoemissionsverhaltens von Plasmonen mit Hilfe eines Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM). Im Folgenden werden theoretische Grundlagen zum PEEM erläutert, welche helfen sollen, spätere Beobachtungen im Experiment zu deuten. Dabei liegt der Schwerpunkt in der Beschreibung des Zustandekommens unterschiedlicher Kontrastmechanismen bei der Bildgebung.

2.2.1 Grundlagen

Mit Hilfe des PEEM ist es möglich Optik auf der Nanometerskala zu betreiben. Dabei werden zur Bildgebung Elektronen verwendet, die mit Hilfe einer Lichtquelle aus dem zu untersuchenden System herausgelöst werden (Photoelektronen). Das PEEM bildet somit als ultrahochauflösendes Mikroskop lokal die räumliche Elektronenverteilung der Probe vergrößert ab. Dabei beträgt die theoretische Wellenlänge der Elektronen nach der De-Broglie-Formel [42]

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_0}} \quad (2.12)$$

bei einer Elektronenenergie $E_0 = 1 \text{ eV}$ gilt $\lambda_{deBroglie} = 1,23 \text{ nm}$. In Gl. 2.12 ist h das Plancksche Wirkungsquantum, p der Impuls der Elektronen und m_e die Elektronenmasse. Das durch diese Wellenlänge bestimmte theoretische Auflösungsvermögen stellt einen unteren Grenzwert dar und wird im Experiment nicht erreicht, da Abbildungsfehler die Auflösung auf einige 10 nm beschränken.

Die PEEM-Informationstiefe ist abhängig von der mittleren freien Weglänge der detektierten Elektronen, die von der kinetischen Energie E_{kin} der Ladungsträger und von elastischen bzw. inelastischen Streuprozessen abhängt. Für Energien von einigen eV liegt die Informationstiefe im Nanometerbereich [43].

2.2.2 Kontrastmechanismen

Unter dem Kontrast versteht man allgemein das Verhältnis zwischen maximaler und minimaler Helligkeit

$$K = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}. \quad (2.13)$$

Beim PEEM resultiert der Kontrast allgemein aus der lokalen Variation des Photostroms, der von der Probe emittiert wird. Die lokale Variation kann aus verschiedenen Effekten resultieren, die im Folgenden erläutert werden.

Topographiekontrast

Eine Möglichkeit der Beeinflussung der emittierten Photostromdichteverteilung ist die Topographie der Probenoberfläche [44], [45]. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass der lokale Verlauf der Feldlinien des elektrischen Felds zwischen dem PEEM-Objektiv und der Probe von der Topographie der Oberfläche abhängt. Demnach

werden Elektronen, die von einzelnen Stellen der Probe emittiert werden, durch die elektrischen Feldkräfte entlang unterschiedlicher Trajektorien beschleunigt. Dies ist auch der Grund wieso topographische Kanten heller erscheinen als eine glatte Oberfläche, siehe Abb. 2.6.

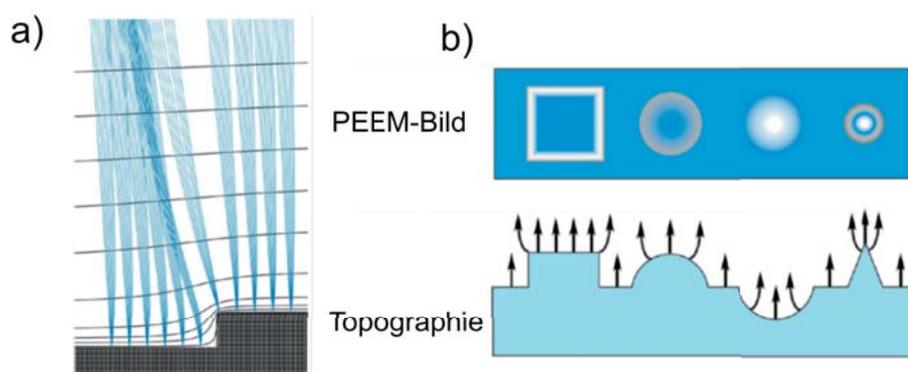


Abbildung 2.6: Zustandekommen des topographischen Kontrasts im PEEM. a) Simulation zum Verlauf von Elektronentrajektorien (hellblau) aus unterschiedlichen Bereichen der Probe in der Nähe einer Stufenkante. Die grauen waagrecht Linien sind Äquipotentiallinien des elektrischen Felds [46]. b) Oberfläche mit unterschiedlichen topographischen Strukturen und deren Beitrag zum simulierten PEEM-Bild [45].

Materialkontrast

Bei diesem Kontrast spielen die materialspezifische Austrittsarbeit Φ der im System beteiligten Materialien, die energieabhängige Zustandsdichte sowie das Übergangsmatrixelement für die Photoemission eine sehr wichtige Rolle. Betrachtet man exemplarisch ein Gesamtsystem, welches aus zwei Materialien mit den Austrittsarbeiten Φ_1 sowie Φ_2 besteht, so resultiert der maximale Materialkontrast bei der Wechselwirkung mit Photonen des anregenden elektromagnetischen Strahlungsfelds der Energie $h\nu$, wenn gilt $\Phi_1 < h\nu < \Phi_2$. In diesem Fall werden Photoelektronen nur aus Bereichen mit der Austrittsarbeit Φ_1 generiert. Die Austrittsarbeit eines Systems kann durch zusätzliche Mechanismen beeinflusst werden. Einerseits bedingt das externe Beschleunigungsfeld eine Modifizierung sowie Herabsetzung der Austrittsarbeiten (Schottky-Effekt), wie in Abb. 2.7 dargestellt ist. Nach [47] errechnet sich die Verringerung der Austrittsarbeit zu

$$\frac{\Delta\Phi}{e} = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0}} \sqrt{E_{extr}}. \quad (2.14)$$

Dabei ist E_{extr} die Feldstärke des Extraktorfeldes zwischen der Probe und der Extraktorelektrode.

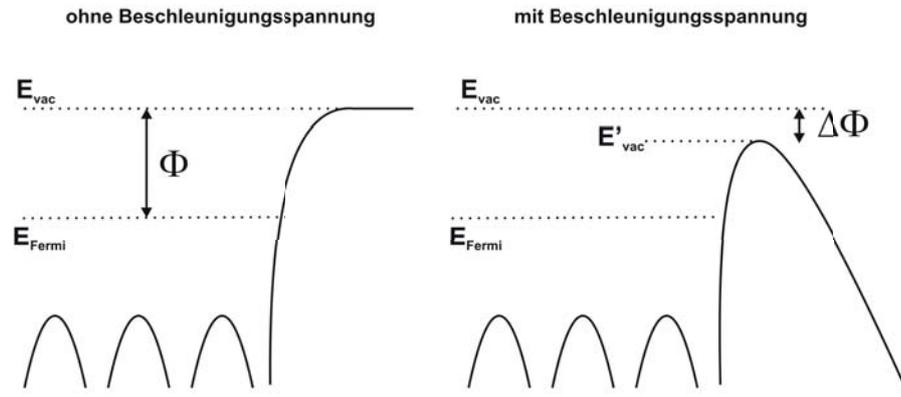


Abbildung 2.7: Oberflächenpotentialverlauf und Beeinflussung der Austrittsarbeit durch das Beschleunigungsfeld der Extraktorelektrode. Mit Beschleunigungsfeld resultiert ein energetisch tiefer liegendes neues Vakuumniveau E'_{vac} und eine Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$.

Die im Experiment vorliegende Feldstärke des Extraktorfeldes kann bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Extraktor-Proben Abstand von 1,9 mm bei der Annahme von glatten Oberflächen zu $E_{extr} = 5,0 \cdot 10^6$ V/m abgeschätzt werden. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit durch den Schottky-Effekt beträgt somit ca. 0,1 eV.

Weiterhin kann die Austrittsarbeit und damit verknüpft der Materialkontrast durch das Aufbringen von Adsorbaten auf die Oberfläche modifiziert werden. Diesbezüglich wurde Cäsium auf Oberflächen aufgebracht, welches die Austrittsarbeit herabsetzt und zu einem größeren Photoemissionssignal führt [48]. Um das Photoemissionsverhalten von plasmonischen Anregungen in organisch-anorganischen Hybridsystemen zu studieren, wurde der organische Halbleiter Alq₃ aufgebracht. Alq₃ induziert beim Aufbringen einen Grenzflächendipol, der als Potentialgradient an der Grenzfläche zum Metall aufgefasst werden kann. In diesem Fall liefert der Grenzflächendipol ebenfalls einen Beitrag zur Herabsetzung der Austrittsarbeit des Metalls.

Nahfeld-Kontrast

Ist zur Erzeugung von Photoelektronen aus besetzten Zuständen eines Metalls die Absorption von mehr als einem Photon notwendig, so handelt es sich um einen nichtlinearen Prozess innerhalb der Multiphotonen-Photoemission. Betrachtet man beispielsweise einen Prozess, bei dem zwei Photonen absorbiert werden müssen, um Photoelektronen zu erzeugen (2PPE-Prozess), so gilt für die Abhängigkeit des Photoemissionssignals S vom resultierenden internen Nahfeld $S \sim |\vec{E}_{int}|^4$. Aufgrund der Nichtlinearität ist der 2PPE-Prozess im Kontrast besonders sensitiv auf Anregungen, die eine hohe Feldstärke hervorrufen. Zu diesen Anregungen gehören sowohl propagierende (SPPs) als auch lokalisierte (LSPs) Oberflächenplasmonen. Im Falle der Plasmonenanregung fördern hohe Feldstärken eine starke Photoemission.

2.3 Organische und anorganische Halbleiter

Seit einigen Jahren stehen organische Halbleiter zunehmend im Fokus der Grundlagenforschung. Das fundamentale Verständnis elektronischer Eigenschaften von Grenzflächen in organisch/anorganischen Hybridstrukturen sowie in organisch/organischen Verbindungen ist unerlässlich für die Steigerung der Effizienz organischer Bauteile, unter anderem in der Spintronik, Photovoltaik, bei Speicherelementen sowie modernsten Displaytechnologien [49], [50]. Die Vorteile organischer Halbleiter sind, dass sie sehr kostengünstig fabriziert werden können und im Design flexibel sind.

2.3.1 Organische Halbleiter - Grundlagen

Um ein umfassendes Verständnis von Bindungen in molekularen Festkörpern zu bekommen, aus denen verschiedene Eigenschaften, wie zum Beispiel das optische Absorptions-/Emissionsverhalten oder der Ladungsträgertransport abgeleitet werden können, wird in diesem Abschnitt näher auf die chemischen Bindungen des Kohlenstoffs eingegangen. Der Kohlenstoff ist der Hauptbestandteil in organischen Halbleitern und dominiert durch seine Bindungseigenschaften die gesamte elektronische Struktur molekularer Festkörper.

Hybridisierung des Kohlenstoffs

Nach dem Modell der Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) kommt es bei der Bindung eines Kohlenstoffatoms mit einem anderen Atom zu einer Hybridisierung. Eine mögliche elektronische Konfiguration des Kohlenstoffs ergibt sich durch die Linearkombination eines 2s-Orbitals mit den drei 2p-Orbitalen (sp^3 -Hybridisierung). Es resultieren vier sp^3 -Orbitale, die tetragonal zueinander angeordnet sind und einen Bindungswinkel von $109,28^\circ$ zueinander haben. Die sp^3 -Hybridisierung tritt auf, wenn das Kohlenstoffatom mit vier weiteren Atomen eine Bindung eingeht. Eine andere Möglichkeit des Kohlenstoffs ist die sp^2 -Hybridisierung, bei der das 2s-Orbital mit zwei 2p-Orbitalen wechselwirkt. Die drei sp^2 -Orbitale liegen in einer Ebene und haben zueinander einen Bindungswinkel von 120° . Das an der Hybridisierung nicht beteiligte dritte hantelförmige $2p_z$ -Orbital bleibt ungebunden und steht senkrecht auf der Ebene der sp^2 -Hybridorbitale. Diese Art der Hybridisierung tritt auf, wenn ein Kohlenstoffatom eine Bindung mit drei weiteren Atomen eingeht. Organische Halbleiter basieren auf π -konjugierten Molekülen, denen die sp^2 -Hybridisierung zugrunde liegt.

Doppelbindung und π -konjugierte Elektronensysteme

Bei der Linearkombination der sp^2 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs mit einem benachbarten Kohlenstoffatom kommt es zur Ausbildung einer σ -Bindung, welche eine rotationssymmetrische Elektronendichteverteilung entlang der Kernverbindungsachse aufweist. Beim Überlapp der ungebundenen p_z -Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome entsteht eine stark delokalisierte Elektronenverteilung, die rotationssymmetrisch bezüglich einer Achse senkrecht zur Molekülebene ist, siehe Abb. 2.8. Sie ist im Vergleich zur σ -Bindung jedoch schwach, da der Überlapp der p_z -Orbitale gering ist. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist also im Fall der sp^2 -Hybridisierung

eine Doppelbindung, die sich aus einer starken σ - und einer schwachen π -Bindung zusammensetzt.

Bei größeren Molekülen, wie z.B. dem Aromat Benzol (C_6H_6), siehe Abb.2.8, ist im Falle der sp_2 -Hybridisierung die Anzahl der Kohlenstoffatome, die untereinander eine σ -Bindung eingehen, größer. In diesem Fall liegen sechs delokalisierte π -Elektronen, die ein delocalisiertes π -Elektronensystem bilden, vor. Das Wort konjugiert bezeichnet die Tatsache, dass die π -Bindungen ebenfalls delokalisiert sind und somit Positionen von Einfach- und Doppelbindungen nicht exakt bestimmt werden können. Zur Vereinfachung gibt man bei chemischen Strukturformeln deshalb so genannte mesomere Grenzzustände an, die die Positionen möglicher resultierender Doppelbindungen darstellen.

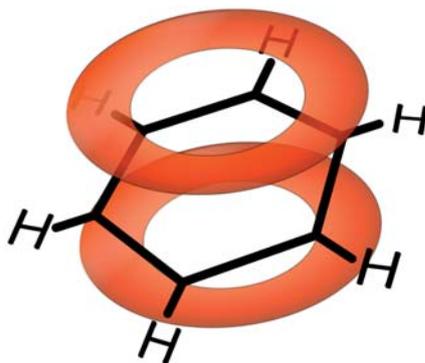


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Benzolmoleküls C_6H_6 , bei dem sechs π -Elektronen in delokalisierten Doppelbindungen vorliegen. Die Ausbildung von starken σ -Bindungen und schwachen π -Bindungen sorgen für das Zustandekommen eines delokalisierten π -Elektronensystems, welches parallel zur Molekülebene orientiert ist [51].

2.3.2 Vergleich anorganischer und organischer Halbleiter

Sämtliche Unterschiede zwischen anorganischen sowie organischen Halbleitern, wie zum Beispiel optische sowie elektrische Eigenschaften, können durch das Zustandekommen besetzter bzw. unbesetzter elektronischer Zustände erklärt werden. Im Folgenden werden hierzu die Grundlagen erläutert und daraus optische sowie elektronische Eigenschaften der jeweiligen Materialsysteme ermittelt.

Grundlagen

Die Unterschiede zwischen anorganischen und organischen Halbleitern sind durch das Zustandekommen der elektronischen Struktur begründet. Wie in diesem Kapitel schon erwähnt, sind organische Halbleiter größtenteils durch ein π -Elektronensystem, welches auf einzelnen Molekülen lokalisiert ist, gekennzeichnet. Moleküle in einem molekularen Festkörper sind untereinander durch kurzreichweitige sowie schwache van-der-Waals-Kräfte gebunden. Die elektronische Struktur ist durch eine Verteilung von Energiezuständen mit einer gewissen Dichte, die von Form, Struktur und Größe der Moleküle abhängt, gekennzeichnet. Dabei spricht man beim obersten besetzten Molekülorbital vom HOMO und beim niedrigsten unbesetzten Molekülorbital vom LUMO, siehe Abb. 2.9 b). Der energetische Abstand zwischen den Kanten des

HOMOs und des LUMOs wird als Transportlücke definiert, siehe Abb. 2.10. Diese ist als Schwellwertenergie aufzufassen, die notwendig ist um ein ungebundenes Elektron-Loch-Paar zu erzeugen.

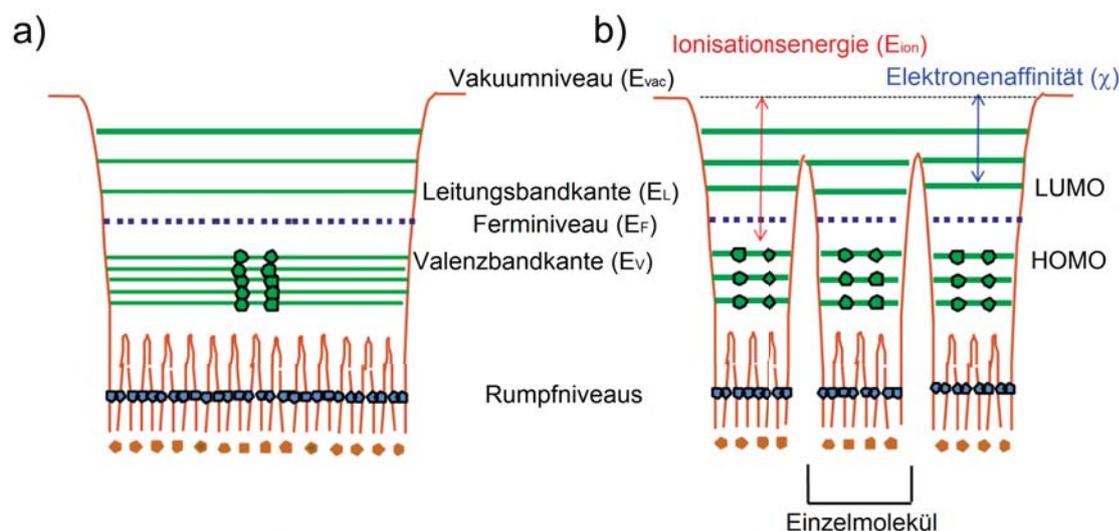


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung zum Zustandekommen der elektronischen Struktur besetzter und unbesetzter Zustände beim a) anorganischen Halbleiter mit Valenz- und Leitungsbandkante (E_V , E_L) sowie b) organischen Halbleiter mit HOMO und LUMO nach [52]. Durch das große Transferintegral für Ladungsträger in anorganischen Halbleitern kommt es zur Ausbildung einer Bandstruktur mit breiten Bändern. Im Gegensatz dazu ist das Transferintegral bei Molekülen klein, was in einer Verteilung von Energiezuständen mit einer gewissen Dichte resultiert.

Der Ladungstransport in realen organischen Halbleitern wird bei endlichen Temperaturen durch den so genannten 'Hopping'-Mechanismus beschrieben. Dieser basiert auf dem thermisch aktivierten Transport von Ladungsträgern über Potentialbarrieren und erfolgt über die lokalisierten unbesetzten Zustände eines organischen Halbleiters. In diesem Zusammenhang ist für die Interpretation der PEEM-Resultate dieser Arbeit der Transport von Ladungsträgern in einem molekular ungeordneten Alq_3 -Film signifikant.

Ohne die Anwesenheit elektrischer Felder kann nach [53], [54] die mit dem 'Hopping'-Mechanismus verknüpfte Beweglichkeit von Ladungsträgern beschrieben werden durch

$$\mu_0 = \mu_i \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \quad (2.15)$$

mit der Potentialbarriere Δ , der intrinsischen Beweglichkeit μ_i ohne Potentialbarriere, der Temperatur T sowie der Boltzmann-Konstanten k .

Die Anwesenheit von elektrischen Feldern reduziert die Potentialbarrieren, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen. Folglich steigt die 'Hopping'-Wahrscheinlichkeit und die Beweglichkeit der Ladungsträger. Unter der Annahme von

coulombförmigen Potentialbarrieren kann nach dem Frenkel-Poole Modell [53], [54] die Beweglichkeit beschrieben werden durch

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{\beta\sqrt{E}}{kT}\right) \quad (2.16)$$

mit der Beweglichkeit μ_0 ohne ein anwesendes externes elektrisches Feld E und einem feldabhängigen Koeffizienten β [55]. Verknüpft man Gl. 2.15 mit Gl. 2.16, so liefert dies den Gesamtausdruck

$$\mu = \mu_i \exp\left(\frac{\beta\sqrt{E} - \Delta}{kT}\right) \quad (2.17)$$

für die feldabhängige Beweglichkeit. Die Beweglichkeit ist aufgrund der hohen Dichte struktureller Defekte limitiert und liegt in amorphen Materialien bei $\mu \leq 0,1 \frac{cm^2}{Vs}$ [56], [57]. Im Grenzfall von Polymeren kann der Ladungstransport unter einer Temperatur von 30 K durch einen bandähnlichen Transport beschrieben werden. Hier koppeln die π -Elektronensysteme der einzelnen Moleküle durch van-der-Waals- sowie Wasserstoffbrückenbindungen miteinander. Es ergeben sich intramolekulare 'Energiebänder' mit einer Bandbreite von einigen Elektronenvolt. Ein Beispiel hierfür ist Polythiophen [58], welches eine HOMO-Bandbreite von ca. 1,6 eV aufweist.

Anorganische Halbleiter enthalten dagegen langreichweitige kovalente sowie ionische Bindungsanteile, sodass Atome untereinander stärker gebunden sind. Im Modell der Linearkombination von Atomorbitalen existiert ein stärkerer Überlapp zwischen den einzelnen Atomorbitalen und das Transferintegral für Ladungsträger ist wesentlich größer, sodass diese im Vergleich zu organischen Halbleitern stark delokalisiert sind. Dadurch kommt eine Bandstruktur mit breiten Bändern zustande. Der oberste besetzte Zustand wird als Valenzbandkante und der unterste unbesetzte Zustand als Leitungsbandkante bezeichnet, (siehe Abb. 2.9 a). Energiezustände bzw. der Ladungstransport können durch Bloch-Zustände in der Näherung des Einelektronen-Bilds beschrieben werden. Die Beweglichkeiten sind aufgrund der höheren Kristallinität und Reinheit größer, sie beträgt beispielsweise für Elektronen in polykristallinem Silizium $300 \frac{cm^2}{Vs}$ [59].

Trotz der Nachteile in der Reinheit sowie Mobilität der Ladungsträger ist die Verwendung von organischen Materialien in Kombination mit anorganischen von großem Vorteil. Organische Materialien weisen nämlich die Eigenschaft auf, dass sie einen großen optischen Wirkungsquerschnitt bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung haben. Dies ist besonders vorteilhaft bei der Fabrikation von optischen Bauteilen wie der organischen Solarzelle [60], [61], [62], [63]. Auch können Energieniveaus leicht durchgestimmt und den Anforderungen gewisser Applikationen angepasst werden [6], [64], [65], [66].

Polaroneinfluss

Das in Abb. 2.10 a) dargestellte Energiediagramm zeigt die energetischen Positionen des HOMO sowie LUMO in einem organischen Halbleiter und damit verknüpft

die Transportlücke E_t als energetische Differenz zwischen den jeweiligen Kanten (Onsets) des HOMO sowie LUMO. Die Transportlücke stellt die Schwellwertenergie bezüglich der Erzeugung eines ungebundenen Elektron-Loch-Paares dar. Abb. 2.10 a) ist jedoch nur gültig für den idealisierten Fall eines isolierten Moleküls ohne Polaroneinflüsse. Hierbei ist zu beachten, dass sämtliche elektronische Energieniveaus aufgrund ihrer endlichen Lebensdauer sowie der instrumentellen Auflösung des Elektronendetektors verbreitert sind. Wie aus den Gl. 2.22 - 2.25 ersichtlich ist, wird die Ionisierungsenergie E_{ion} in dieser Arbeit bezüglich des HOMO-Onsets definiert. Alternativ kann E_{ion} über das HOMO-Peakmaximum definiert werden. E_{ion} ist die Energie, die notwendig ist, um ein Molekül zu ionisieren, d.h. vom HOMO über das Vakuumniveau E_{vac} des Gesamtsystems anzuregen.

Weiterhin ist in Abb. 2.10 c) die optische Bandlücke E_{opt} dargestellt. Sie ist die Schwellwertenergie, die notwendig ist, um ein Exziton zu erzeugen und ist kleiner als die Transportlücke. Die energetische Differenz zwischen der Transportlücke und der optischen Bandlücke ist die Bindungsenergie des optisch angeregten Exzitons E_{exz} .

Dabei sind Exzitonen gebundene Elektron-Loch-Paare, die durch Absorption eines Photons geeigneter Energie zustande kommen. Innerhalb des optischen Übergangs wird ein Elektron aus einem besetzten Zustand des organischen Halbleiters in einen unbesetzten Zustand angeregt. Das in den besetzten Zuständen übrig gebliebene Loch wechselwirkt mit dem in einen unbesetzten Zustand angehobenen Elektron und mit dem restlichen Elektronenensemble über Coulomb-Wechselwirkungen. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der optischen Bandlücke ist die optische Absorptionsspektroskopie [67].

Da in dieser Arbeit Molekülfilm sublimiert werden, die aus einer Vielzahl von Molekülen bestehen, ist die Betrachtung des isolierten Moleküls nicht korrekt. In diesem Fall weichen nämlich die energetischen Positionen von HOMO bzw. LUMO im Vergleich zu Abb. 2.10 a) ab. Bei der Spektroskopie von besetzten Zuständen mit Hilfe der UPS wird ein Elektron aus einem besetzten Zustand innerhalb eines Einphotonen-Photoemissionsprozesses über das Vakuumniveau des Gesamtsystems angeregt und ein Photoelektron generiert. Das im Molekül erzeugte Photoloch (Kation) polarisiert seine Umgebung bzw. wird durch seine Umgebung abgeschirmt (Screening-Effekt). Es bildet sich ein Quasiteilchen mit einer größeren effektiven Masse als die Lochmasse und wird Polaron genannt. Durch die freigesetzte Polarisationsenergie $E(P+)$ des Lochs wird das HOMO energetisch gesehen nach oben geschoben, siehe Abb. 2.10 b). Der Screening-Effekt stellt als Antwortfunktion zur Anregung durch das Photon die elektronische Komponente (Zeitskala $\sim 10^{-16}$ s - 10^{-15} s, [68]) der Polarisation dar. Zusätzlich besitzt die Polarisation eine Schwingungskomponente, die aus der geometrischen Umordnung des Moleküls aufgrund der Erzeugung des Kations resultiert (Zeitskala $\sim 10^{-14}$ s - 10^{-13} s [68]).

Im Fall der inversen Photoemission (IPES) wird ein Elektron als zusätzliche Ladung in das System eingebracht. Auch hier polarisiert die überschüssige negative Ladung ihre Umgebung. Der Betrag der Umgebungspolarisation $E(P-)$ bewirkt ei-

ne energetische Verschiebung des LUMO nach unten und trägt somit ebenfalls zur Modifizierung der energetischen Zustände bei, ebenfalls dargestellt in Abb. 2.10 b). Auch hier beinhaltet die Polarisation eine elektronische Komponente sowie eine Schwingungskomponente.

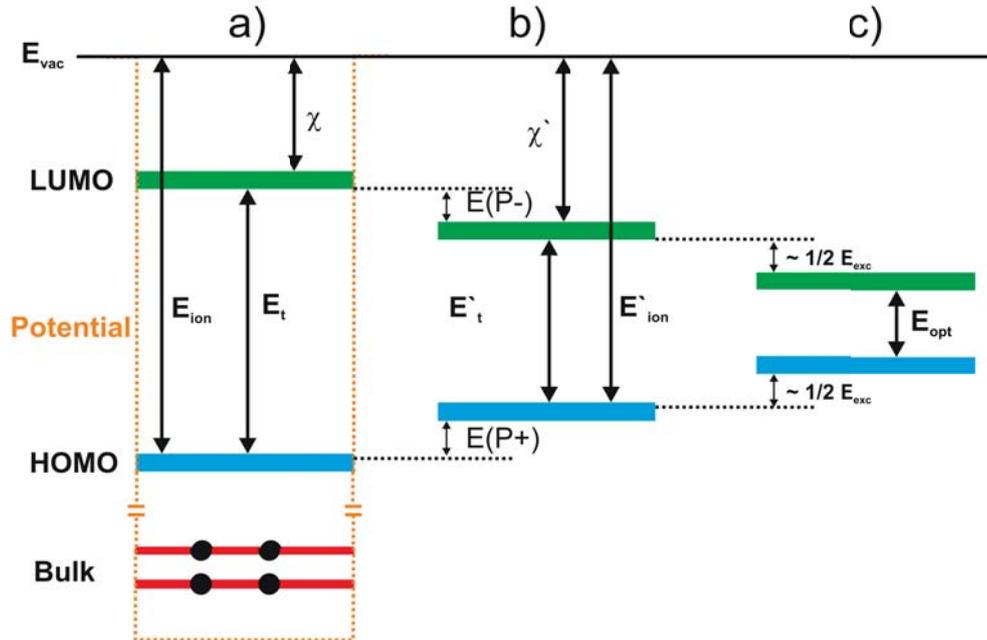


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Einflusses der Polarisation auf die in der PES spektroskopierten Zustände nach [49]. a) Energieparameter ohne Polaroneinfluss für das isolierte Molekül. b) Auswirkung von Polarisations-effekten, die eine Verkleinerung der Transportlücke bewirken. c) Exziton-Bindungszustand, der für optische Anregungen im Material relevant ist.

Zusammenfassend können die Parameter der elektronischen Struktur aus UPS/IPES - Messungen in einer sehr guten Näherung angegeben werden. Bei Molekülfilmen können aus dem Experiment die durch die Polarisation P modifizierten Parameter ermittelt werden. Hierzu gehört beispielsweise die Transportlücke E'_t sowie die Ionisierungsenergie E'_{ion} , siehe Abb. 2.10 b).

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern ist bei organischen Halbleitern die Polarisationsenergie des Lochs $E(P+)$ bei der UPS sowie des zusätzlich eingebrachten Elektrons $E(P-)$ bei der IPES klein und somit auch die Modifizierung der energetischen Signaturen von besetzten bzw. unbesetzten Zuständen. Die Bindungsenergien von Exzitonen in anorganischen Halbleitern beträgt einige meV [68], wohingegen sie bei organischen Halbleitern exemplarisch zwischen 0,3 eV [69] und 1,4 eV [68] rangieren. Aufgrund der geringen Exziton-Bindungsenergien bei anorganischen Halbleitern, welche aus der Differenz der Transportlücke und der optischen Bandlücke hervorgeht, stimmen bei anorganischen Halbleitern die Transportlücke E_t und die optische Bandlücke E_{opt} in guter Näherung überein.

2.3.3 Parameter der elektronischen Struktur

In Abb. 2.9 wurden die grundsätzlichen Unterschiede bezüglich der elektronischen Struktur von besetzten sowie unbesetzten Zuständen in anorganischen und organischen Halbleitern gegenübergestellt und miteinander verglichen. Im Folgenden wird aus Gründen der Anschaulichkeit im Bändermodell der anorganischen Halbleiter nochmals auf Energieparameter eingegangen, die für die Photoemission signifikant sind und insbesondere Mechanismen diskutiert, die eine Veränderung der Austrittsarbeit des anorganisch-organischen Hybridsystems bewirken. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass das Bändermodell für organische Systeme strenggenommen nicht gilt, da bei diesen das Transferintegral für Ladungsträger klein ist und somit keine 'echte' Bandstruktur existiert. So kann beispielsweise lediglich eine Distribution von Energiezuständen vorliegen. Dies ist jedoch nicht immer der Fall. Im Falle von PTCDA wurde gezeigt, dass durchaus organische Halbleiter mit schmalen Energiebändern sowie einer Energiedispersion existieren [70]. Bei der Gegenüberstellung von anorganischen und organischen Halbleitern entspricht die Valenzband- bzw. Leitungsbandkante des anorganischen Halbleiters den Onsets für das HOMO bzw. LUMO.

Das Verfahren, mit dem Peaks und Onsets in den Spektren ermittelt werden, wird exemplarisch am System $\text{Alq}_3/\text{Au}(111)$ erläutert. Es handelt sich dabei um das Substrat $\text{Au}(111)$, auf welchem sich eine Alq_3 -Schicht mit einer Dicke von 30 nm befindet, siehe Abb. 2.11.

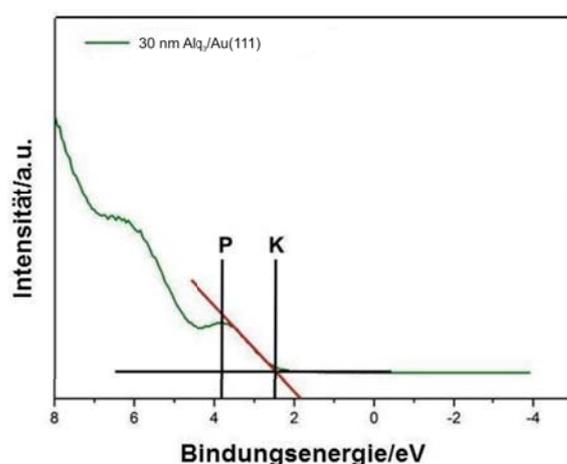


Abbildung 2.11: Erläuterung des Verfahrens zur Bestimmung der Positionen des HOMO-Onsets K und HOMO-Peaks P bei 30 nm Alq_3 auf $\text{Au}(111)$.

Der Schnittpunkt der Tangenten mit dem Untergrund gibt die Onset-Position an, während der Schnittpunkt mit der Senkrechten die HOMO-Peakposition bestimmt. In diesem Fall erhalten wir $(2,5 \pm 0,1)$ eV für den HOMO-Onset und $(3,9 \pm 0,1)$ eV für das HOMO-Peakmaximum.

Weiterhin versteht man unter der Ionisierungsenergie E_{ion} diejenige Energie, die notwendig ist, um ein Elektron von den besetzten Valenzbandzuständen über das Vakuumniveau zu heben und somit aus der Probe zu lösen. Im Bänderschema 2.12

für einen anorganischen Halbleiter ist sie die energetische Differenz zwischen der Valenzbandkante E_v und dem Vakuumniveau E_{vac} .

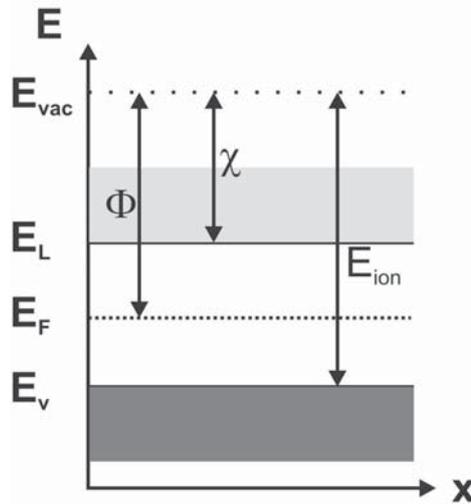


Abbildung 2.12: Vereinfachte Darstellung der ortsabhängigen Bandkantenstruktur mit relevanten Parametern, bestehend aus der Austrittsarbeit Φ , Elektronenaffinität χ und Ionisierungsenergie E_{ion} .

Die Ionisierungsenergie ist definiert als

$$E_{ion} = E_{vac} - E_v. \quad (2.18)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Beschreibung der in dieser Arbeit mit PES untersuchten organischen Halbleiter ist die Elektronenaffinität χ . Sie beschreibt das Bestreben eines Systems Elektronen aufzunehmen. Bei der Elektronenaufnahme wird in den meisten Fällen Energie freigesetzt. Für die Elektronenaffinität χ gilt

$$\chi = E_{vac} - E_L. \quad (2.19)$$

Um Prozesse, die für die Änderung der elektronischen Struktur eines Festkörpers verantwortlich sind, mittels der Photoelektronenspektroskopie (PES) qualitativ beschreiben zu können, sei nochmals auf die Austrittsarbeit hingewiesen, die die energetische Differenz zwischen der Fermienergie E_F und dem Vakuumniveau E_{vac} ist, siehe Abb. 2.12. Für sie gilt

$$\Phi = E_{vac} - E_F. \quad (2.20)$$

Eine Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ setzt sich aus folgenden unterschiedlichen Beiträgen zusammen

$$\Delta\Phi = \Delta\chi + \Delta(E_v - E_f) - \Delta(e\Delta V_s). \quad (2.21)$$

Die drei Beiträge sind in Abb. 2.13 veranschaulicht.

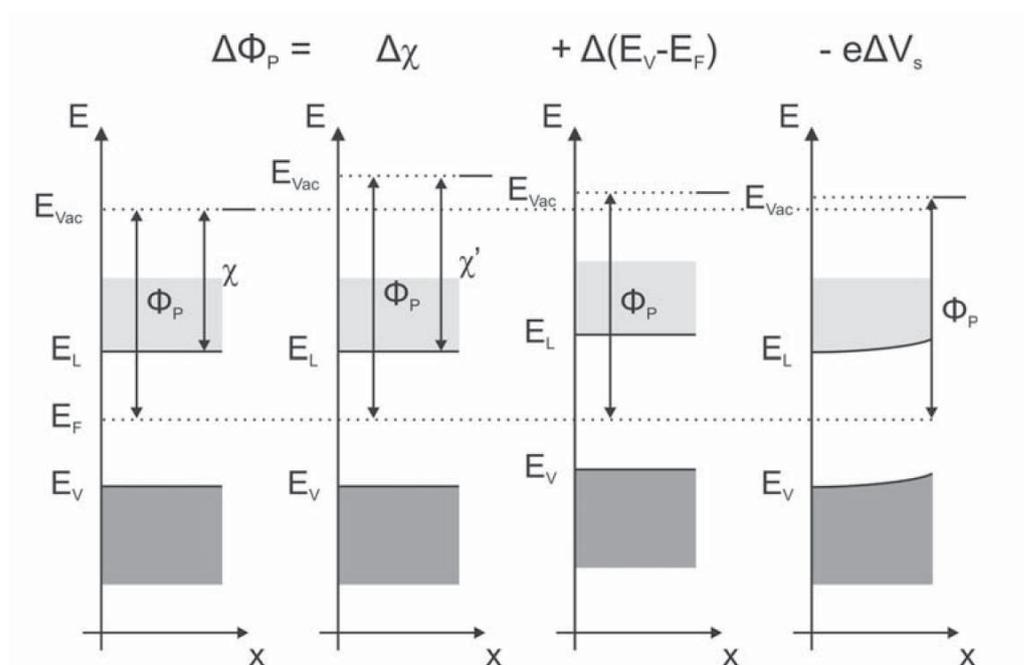


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Austrittsarbeitänderung als Funktion von drei signifikanten Energiebeiträgen aus [71].

Eine Änderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$ kann durch Adsorbate hervorgerufen werden. Der zweite Term beschreibt die Änderung des relativen Abstands zwischen der Valenzband- und der Fermikante. Dotierungen des Systems bewirken eine Verschiebung der Fermienergie. Für Elektronendonatoren auf Oberflächen, wie z.B. Alkali-metalle, beobachtet man eine Verschiebung von E_F in Richtung des Leitungsbandes, da immer mehr Zustände des Valenzbandes durch Elektronen aufgefüllt werden. Der letzte Beitrag beschreibt die Änderung der Bandverbiegung $e\Delta V_s$, die durch Gradienten von elektrischen Potentialen an der Oberfläche zustande kommt.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten organischen Halbleitern liegt das Fermi-niveau in der Bandlücke und ist experimentell nicht zugänglich. Somit ist es nicht möglich zwischen einer Verschiebung des Fermi-niveaus und der Bandverbiegung zu differenzieren. Mit Hilfe der Verschiebung der Valenzbandkante bezüglich der Einsatzkante (engl. Secondary Electron Cutoff, SECO), deren Beitrag im Photoemissionsspektrum diejenigen Elektronen sind, die die Probe gerade noch verlassen können, kann jedoch der Beitrag der Elektronenaffinität zur Änderung der Austrittsarbeit separiert werden:

- Eine reine Änderung der Elektronenaffinität liegt vor, wenn lediglich die Einsatzkante ihre Position energetisch verschiebt.
- Sind die Beträge der energetischen Verschiebung von Einsatz- und Valenzbandkante identisch, so ist entweder der Beitrag $\Delta(E_v - E_F)$ bzw. eine Bandverbiegung verantwortlich oder beide Effekte treten gleichzeitig auf.
- Verschieben Einsatz- und Valenzbandkante unterschiedlich, so ist $\Delta\chi$ und noch mindestens ein anderer Effekt die Ursache.

Parameter aus PES-Spektren

Die Parameter der elektronischen Struktur wurden bisher anhand der Energiebänder in Abb. 2.12 erläutert. Nun wird auf die Extrahierung wichtiger elektronischer Signaturen direkt aus den Spektren eingegangen. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf Hybridsysteme gelegt, die aus metallischen Substraten und organischen Adsorbaten bestehen. In Abb. 2.14 a) ist exemplarisch das Photoemissionsspektrum der besetzten Zustände für ein metallisches Substrat illustriert. Das grüne Spektrum, Abb. 2.14 b), stellt das Substrat mit einem organischen Adsorbat dar.

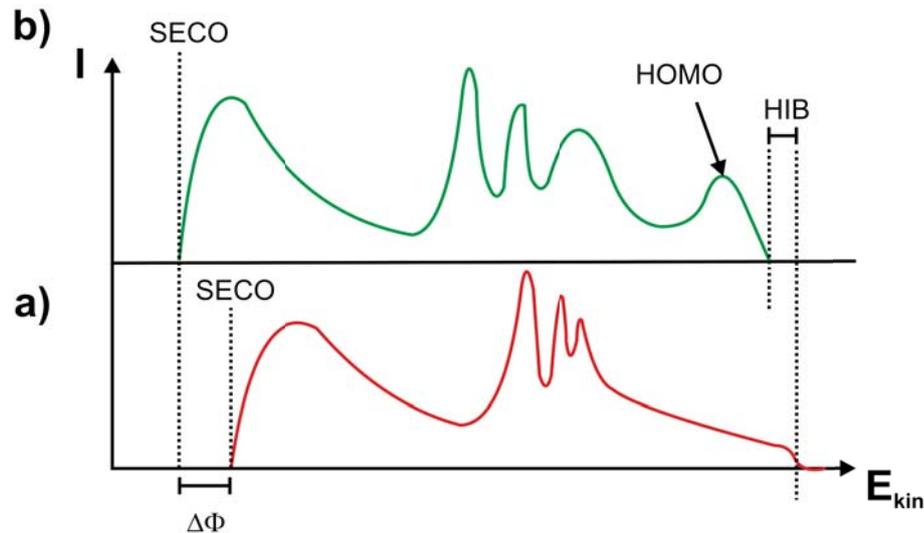


Abbildung 2.14: Schematische UPS-Spektren eines a) metallischen Substrats mit Fermikante und b) des Organik/Metall-Systems mit ausgebildetem HOMO. Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ ergibt sich aus der relativen Verschiebung der Einsatzkanten. Die Lochinjektionsbarriere (HIB) ist der Abstand des HOMO-Onsets zur Fermikante des Metalls [49].

Die Ionisierungsenergie ergibt sich aus dem Spektrum zu

$$E_{ion} = h\nu - (E_{kin,HOMO} - E_{kin,SECO}). \quad (2.22)$$

Sie ist die Differenz aus der eingestrahlichten Photonenenergie und der Energiedifferenz aus kinetischer Energie der Elektronen aus dem höchsten besetzten Molekülorbital und der langsamsten Sekundärelektronen. Hierbei wird die Kante des Spektrums der niederenergetischen Elektronen sowie der HOMO-Onset verwendet, der sich aus dem Schnittpunkt des Untergrunds und der Tangente an der Einsatzkante ergibt, siehe Abb. 2.11. Die Austrittsarbeit des Hybridsystems lässt sich aus der Differenz der Photonenenergie und der Breite des Spektrums berechnen zu

$$\Phi = h\nu - (E_{kin,E_F} - E_{kin,SECO}). \quad (2.23)$$

Vergleicht man Abb. 2.14 a) und b), so sieht man, dass sich die Austrittsarbeiten um einen Beitrag $\Delta\Phi$ verschieben. Aus dieser Differenz der Austrittsarbeiten lässt sich auf den induzierten Grenzflächendipol Δ schließen, siehe Kapitel 2. Sie gibt

die relative Verschiebung der Vakuumniveaus vom Metall und des Gesamtsystems Organik/Metall wieder. Aus diesen beiden Gleichungen und Abb. 2.14 b) lässt sich die für organische Bauelemente wichtige Injektionsbarriere für Löcher (engl. Hole Injection Barrier, HIB) berechnen zu

$$\Delta_h = HIB = E_{kin,E_F} - E_{kin,HOMO}. \quad (2.24)$$

Zu beachten ist hierbei, dass analog zu Gl. 2.22 der HOMO-Onset und nicht das Peakmaximum betrachtet wird. Kombiniert man die Photoemission mit der inversen Photoemission, so lässt sich aus dem energetischen Abstand zwischen der Fermikante und der Kante des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) die Injektionsbarriere für Elektronen analog berechnen

$$\Delta_e = EIB = E_{kin,E_F} - E_{kin,LUMO}. \quad (2.25)$$

Weiterhin berechnet sich die Elektronenaffinität aus Abb. 2.12 nach der Formel

$$\chi = E_{ion} - E_t \quad (2.26)$$

mit der Transportlücke E_t , die den energetischen Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Kante angibt.

2.3.4 Grenzflächen in anorganisch/organischen Hybrid-systemen

Mott-Schottky-Modell

Bevor auf die Physik von Grenzflächen zwischen Metallen und organischen Halbleitern eingegangen wird, erfolgt eine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einem Metall mit einem anorganischen Halbleiter, um fundamentale Mechanismen zu erläutern. Auch hier erfolgt die Beschreibung der physikalischen Prozesse, analog zu Abb. 2.12, aus Gründen der Anschaulichkeit im Bändermodell des anorganischen Halbleiters.

In Abb. 2.15 wird das Gesamtsystem betrachtet, welches aus einem Metall mit der Austrittsarbeit Φ_M und einem n-dotierten anorganischen Halbleiter mit der Austrittsarbeit Φ_H sowie der Ionisierungsenergie E_{ion} besteht. Bringt man beide in Kontakt, so strebt das Gesamtsystem im thermodynamischen Gleichgewicht dazu die Fermienergien anzupassen. Dies geschieht durch einen Ladungstransfer vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit zum Material mit der größeren Austrittsarbeit. Dieser Diffusionsstrom fließt so lange, bis das elektrische Feld der Raumladungszone an der Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht voll ausgebildet ist. Das Feld ist ladungsfrei und besitzt eine gewisse Breite w . Die Existenz eines elektrischen Feldes an der Grenzfläche bewirkt eine lokale Energieänderung der Ladungsträger, die durch die Grenzfläche diffundieren. Die Energieänderung macht sich durch eine Bandkrümmung mit dem Betrag $e\Delta V_s$ bemerkbar. Das Mott-Schottky-Modell macht zusammenfassend folgende Annahmen:

- Anpassung der Fermienergien
- Ausbildung einer Raumladungszone
- Ladungsfreie Grenzfläche $Q_M + Q_S = 0$

mit der Ladung Q_M im Metall sowie Q_S im Halbleiter.

Erweiterung des Mott-Schottky-Modells

Bringt man nun ein Metall mit einem organischen Halbleiter in Kontakt, so fließt ebenfalls ein Diffusionsstrom, der vom Gradienten der Austrittsarbeiten der beteiligten Materialien abhängt. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Raumladungsschicht voll ausgebildet. Der wichtige Unterschied zum konventionellen Mott-Schottky-Modell wird in Abb. 2.15 b) deutlich. Im Bereich an der Grenzfläche ist ein Potentialgradient d markiert. Diesen bezeichnet man als einen induzierten Grenzflächendipol. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Grenzflächendipol in Abb. 2.15 b) nicht der gesamten Änderung der Austrittsarbeit, sondern nur einem Beitrag entspricht. Dies liegt an der Tatsache, dass auch andere Mechanismen zu $\Delta\Phi$ beitragen können, wie zum Beispiel die Bandverbiegung. Folgende Annahmen werden im erweiterten Modell gemacht:

- Anpassung der Fermienergien
- Ausbildung einer Raumladungszone
- Ausbildung eines Grenzflächendipols
- Resultierende Ladung an der Grenzfläche (GF) $Q_M + Q_S + Q_{GF} = 0$

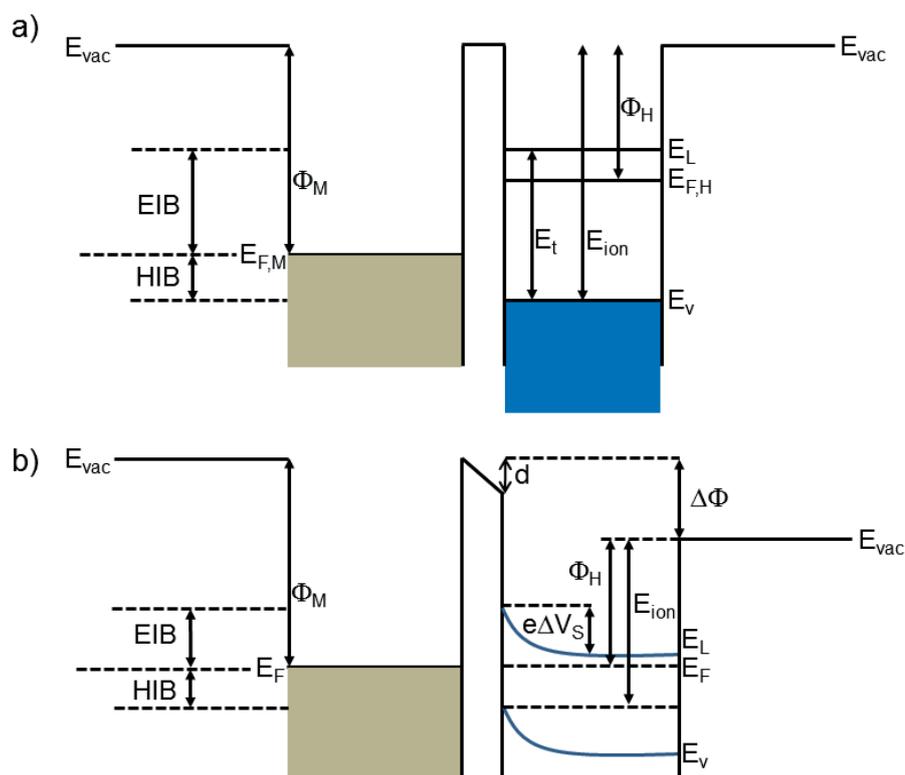


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Kontaktierung von Metallen mit organischen Halbleitern nach [50]. Aus Gründen der Anschaulichkeit erfolgt die Darstellung im Bändermodell der anorganischen Halbleiter, welches nicht für organische Halbleiter gilt. a) **Vor dem Kontakt:** Metall und n-dotierter organischer Halbleiter mit angepassten Vakuumniveaus. b) **Im Kontakt:** Anpassung der Fermi-niveaus und zusätzliche Induzierung eines Grenzflächendipols d .

Mechanismen für die Ausbildung eines Grenzflächendipols

Der Ursprung des Grenzflächendipols ist in der Literatur umstritten und es gibt verschiedene systemspezifische Erklärungsansätze, von denen einige im Folgenden aufgeführt werden [50]:

- Physisorption
- 'Pillow'-Effekt
- Chemisorption
- Grenzflächenzustände (IDIS)

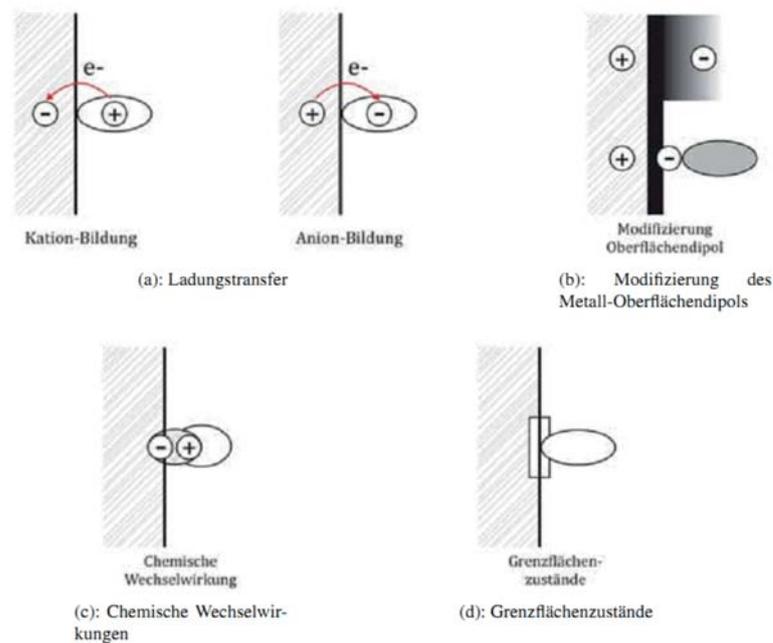


Abbildung 2.16: Mechanismen für das Zustandekommen eines Grenzflächendipols bei einem Metall/organischen Halbleiter - Kontakt [50]. a) und b) Ladungstransfer vom physisorbierten Molekül zum Metall und umgekehrt. b) 'Pillow'-Effekt: Modifizierung des vorhandenen Oberflächendipols der Metalloberfläche durch das Moleküladsorbat (Physisorption). c) Chemisorbiertes Molekül am Substrat. d) Induzierung von Grenzflächenzuständen - IDIS-Modell (Physisorption).

Bei physisorbierten Molekülen kann entweder ein Ladungstransfer vom Molekül ins Metall oder umgekehrt stattfinden, Abb. 2.16 a) und b), was zur Ausbildung eines Grenzflächendipols führt. Weiterhin kann bei der Physisorption der vorhandene Oberflächendipol des Metalls, der im Jellium-Modell durch den 'Spill-Out-Effekt' begründet wird, modifiziert werden, indem eine Herabsetzung der Austrittsarbeit des Metalls erfolgt, Abb. 2.16 b). Dieser Mechanismus wird ebenfalls als 'Pillow'-Effekt bezeichnet [72], [73]. Falls es sich um reaktive Moleküladsorbate handelt, kann ein Grenzflächendipol auch durch chemische Bindungen mit dem Substrat erzeugt werden, Abb. 2.16 c). Das Modell der induzierten Grenzflächenzustände (IDIS) wurde für die Begründung der Energiebarrieren zwischen Metallen und konventionellen Halbleitern verwendet [74]. Das Modell geht von der Annahme aus, dass beim

Kontakt der Materialien die Wellenfunktion des Metalls in die Energielücke des Halbleiters tunnelt und dort Grenzflächenzustände induziert. Dies führt zur Verbreiterung der molekularen Energieniveaus. Die diskrete Anfangszustandsdichte des organischen Halbleiters wird dabei in eine kontinuierliche Signatur der Zustandsdichte transformiert, die ebenfalls in der Energielücke vorhanden ist.

Anregungsprozesse in organisch-anorganischen Hybrid-systemen

Innerhalb dieser Arbeit werden Hybridsysteme aus Metallen (Au, Ag) und dem organischen Halbleiter Alq₃ mittels PEEM untersucht. Um Informationen über die Herkunft der im PEEM detektierten Photoelektronen in den jeweiligen Hybridsystemen zu erhalten, ist es hilfreich, sich mögliche elektronische Anregungsmechanismen bei entsprechenden Photonenenergien des Lasers zu überlegen. In Abb. 2.17 sind mögliche Anregungsmechanismen von Elektronen mit dem Laser exemplarisch für einen 2PPE-Prozess dargestellt.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die schematische Abbildung bei Anregungsprozessen im Ein-Elektronenbild argumentiert, welche eine Näherung in erster Ordnung darstellt. Dies resultiert aus der Tatsache, dass das elektronische System von organischen Halbleitern stark korreliert ist. Wird ein Elektron beispielsweise aus einem besetzten in einen unbesetzten Zustand angeregt, so beträgt aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem erzeugten Loch die Bindungsenergie des Exzitons in Alq₃ 1,4 eV [75]. Diese hohe Bindungsenergie ist eine Konsequenz starker Korrelationseffekte von Ladungsträgern in Alq₃. Wird also ein Elektron in Abb. 2.17 aus einem besetzten Zustand angehoben, so muss aufgrund starker Korrelationseffekte stets das gesamte Elektronenensemble betrachtet werden und nicht das isolierte Elektron.

Der Beitrag von Photoelektronen aus besetzten sowie unbesetzten Zuständen des Metalls bzw. der Organik zum 2PPE-Spektrum hängt dabei maßgeblich von der Dicke des sublimierten Alq₃-Films ab (z-Achse). In Abb. 2.17 sind drei mögliche Anregungspfade dargestellt:

- Auf Pfad 1 (rot) erfolgt die Anregung von Elektronen aus besetzten Zuständen des metallischen Substrats über reale bzw. virtuelle Zwischenzustände über das Vakuumniveau E_{vac} . Der Beitrag dieses Prozesses zum Energiespektrum nimmt mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke ab, da nach [76] die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Alq₃ 0,13 nm - 0,45 nm beträgt. Folglich können die aus den besetzten Zuständen des Metalls angeregten Elektronen aufgrund von Streuprozessen in der Organik als Photoelektronen nicht mehr detektiert werden.
- Entlang Pfad 2 (grün) werden Elektronen aus besetzten Zuständen des metallischen Substrats indirekt (durchgezogene Pfeile) oder direkt (gestrichelter Pfeil) in unbesetzte Zustände der Organik durch die Grenzfläche injiziert und von dort mit Hilfe eines zweiten Photons über das Vakuumniveau gehoben. Auf dem indirekten Weg (\hat{V}_{ET}) erfahren die angeregten Elektronen Streuprozesse, die zu einer Distribution von heißen Elektronen führen (brauner Balken in Abb. 2.17). Diese wiederum wandern zur Grenzfläche und können durch diese in die Organik tunnelt.

Weiterhin können Elektronen direkt (\hat{V}_{PMS}) aus besetzten Zuständen des Metalls in unbesetzte Zustände der Organik angeregt werden. Die Gewichtung von Prozess 2 im 2PPE-Spektrum nimmt ebenfalls mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke ab.

- Pfad 3 (orangene Pfeile) beschreibt intramolekulare Anregungsprozesse aus einem besetzten Zustand der Organik (beispielsweise HOMO) über reale bzw. virtuelle Zwischenzustände über das Vakuumniveau.

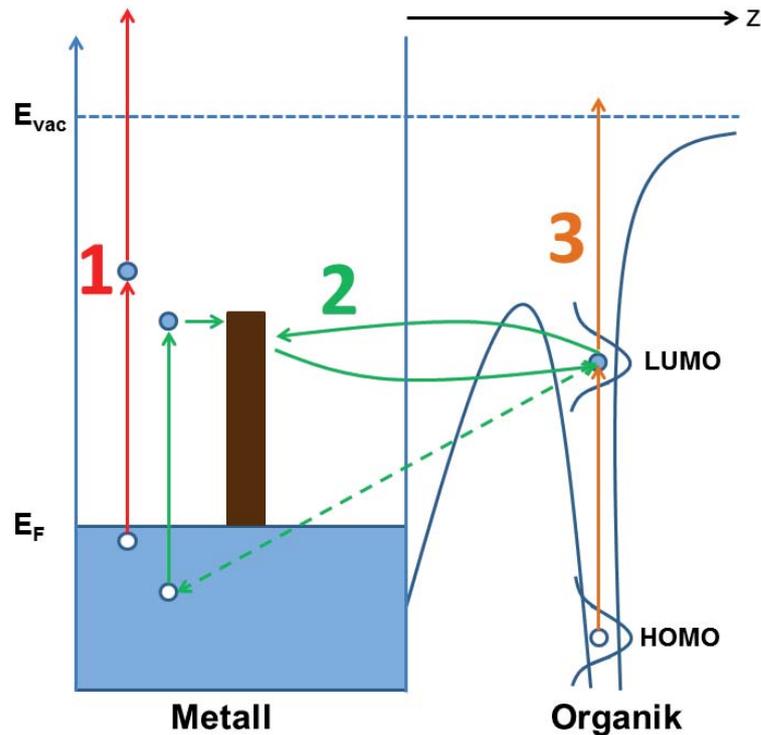


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der elektronischen Anregungsmöglichkeiten entlang der Pfade 1-3. Pfad 1 (rot) beschreibt die Anregung von Elektronen aus besetzten Zuständen des Metalls über reale bzw. virtuelle Zwischenzustände über das Vakuumniveau E_{vac} . Entlang Pfad 2 (grün) kann die Ladungsträgerinjektion vom Metall in das organische Adsorbat indirekt (\hat{V}_{ET}) sowie direkt (\hat{V}_{PMS}) erfolgen. Der indirekte (durchgezogene Pfeile) bzw. direkte Prozess (gestrichelter Pfeil) ist jeweils reversibel [77]. Beim indirekten Prozess werden Elektronen durch ein einfallendes Photon bestimmter Energie aus besetzten Zuständen des metallischen Substrats in unbesetzte metallische Zustände angehoben. Die angeregten Elektronen resultieren aufgrund von Elektron-Elektron-Streuprozessen in einer Distribution von heißen Elektronen (schematisch brauner Balken), die an die Grenzfläche wandern. Anschließend erfolgt das Tunneln in unbesetzte Zustände der Organik (beispielsweise LUMO). Der Pfeil, der vom LUMO-Zustand in Richtung des Metalls orientiert ist, impliziert die Reversibilität des Prozesses entlang Pfad 2. Auch der direkte Übergang vom besetzten metallischen Zustand in einen unbesetzten Zustand der Organik ist möglich und kann bidirektional erfolgen. Intramolekulare Anregungsprozesse (orange) aus besetzten Zuständen der Organik (beispielsweise HOMO) über das Vakuumniveau E_{vac} sind ebenfalls erlaubt (Pfad 3).

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit eines photoinduzierten Ladungstransfers an der Grenzfläche zwischen Metallen und Alq₃ als angrenzendem dielektrischen Medium diskutiert und als Mechanismus für die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von plasmonischen Anregungen in Metallen durch Alq₃ vorgeschlagen. Um die Natur dieses Prozesses besser zu verstehen, wird im Folgenden eine Zusammenfassung der zugrunde liegenden Theorie nach [77] geboten.

Ist die Schichtdicke eines an eine Nanostruktur angrenzenden dielektrischen Mediums klein (~ 1 ML), so können Grenzflächeneffekte nicht vernachlässigt werden. Existieren jeweils im Metall bzw. in der Organik an der Grenzfläche Zustände, die mit geeigneten Laserenergien adressiert werden können und deren Wellenfunktionen einen räumlichen Überlapp aufweisen, so kann es zum Ladungstransfer kommen. Dieser kann sowohl vom Metall in die Organik als auch umgekehrt erfolgen, ist also in seiner Natur bidirektional. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen direkten bzw. indirekten elektronischen Anregungen. Nach [77] gilt für die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems, bestehend aus der organisch-anorganischen Grenzfläche zwischen einem Metallsubstrat und einem Moleküladsorbat

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.27)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_M + \hat{H}_S + \hat{H}_P \quad (2.28)$$

für die ungekoppelten Systeme aus Molekül M mit dem Hamiltonoperator \hat{H}_M , Substrat S mit \hat{H}_S und anregendem externen Strahlungsfeld P mit \hat{H}_P . Die unterschiedlichen Kopplungsmechanismen werden formal durch die Addition eines zusätzlichen Kopplungsterms \hat{V} in der Form

$$\hat{V} = \hat{V}_{ET} + \hat{V}_{DC} + \hat{V}_{PM} + \hat{V}_{PS} + \hat{V}_{PMS} \quad (2.29)$$

eingebraucht. Dabei beschreibt \hat{V}_{ET} den indirekten Elektrontransfer über die Grenzfläche, \hat{V}_{DC} einen nichtstrahlenden Energietransfer durch eine Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Organik und Substrat, \hat{V}_{PM} die Kopplung zwischen Molekül und Strahlungsfeld, \hat{V}_{PS} die Kopplung zwischen Metall und Strahlungsfeld, \hat{V}_{PMS} den direkten Elektronentransfer zwischen Metall und Molekül.

Wie bereits erwähnt, kann der Transfer von Elektronen aus den besetzten Zuständen eines Metalls in unbesetzte Zustände der Organik direkt (\hat{V}_{PMS}) sowie indirekt (\hat{V}_{ET}) erfolgen. Dabei ist die Photoinjektionsrate vom Metall in die Organik proportional zum Übergangsmatrixelement sowie zur Intensität des eingestrahlten elektromagnetischen Feldes. Unter Vernachlässigung der Kohärenz zwischen dem am Übergang involvierten unbesetzten Molekülzustand $|f\rangle$ sowie Anfangszustand im Metall $|i\rangle$ [78] ergibt sich für die Injektionsrate von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ in Dipolnäherung

$$R_{fi} \propto |\langle 2|\vec{\mu}|k\rangle \vec{E}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.30)$$

mit dem Dipoloperator μ sowie dem Energieerhaltungsterm in Form der δ -Funktion.

Im Fall des indirekten Elektronentransfers (\hat{V}_{ET}) werden Elektronen durch ein Photon in unbesetzte Zwischenzustände angeregt und weisen eine gewisse Verteilungsfunktion auf, die aus Elektron-Elektron-Streuprozessen resultiert. Es handelt sich dabei um die Distribution sogenannter heißer Elektronen, siehe schematisch brauner Balken in Abb. 2.17. Die angeregten Elektronen wandern zur Grenzfläche und werden durch einen Tunnelvorgang in unbesetzte Zustände der Organik injiziert (Pfad 2).

Der Tunnelprozess kann nach [79] phänomenologisch durch die Formel

$$R(\omega) \propto \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega} f(E, \hbar\omega) T(E) e^{-\frac{(E_{aff} - E)^2}{2s^2}} dE \quad (2.31)$$

beschrieben werden, wobei $f(E, \hbar\omega)$ die Verteilung der angeregten Elektronen im unbesetzten Zwischenzustand des Metalls, $T(E)$ die Tunnelwahrscheinlichkeit und der dritte Term die Verbreiterung des Elektronenaffinitätszustands im Adsorbat ist.

Die indirekten bzw. direkten Ladungstransferprozesse entlang Pfad 2, siehe Abb. 2.17 anhand der eingezeichneten Pfeile, sind alle bidirektional und verdeutlichen die Reversibilität des Ladungstransfers.

2.3.5 Der organische Halbleiter Alq₃

Innerhalb dieser Arbeit wird der organische Halbleiter Tris(8-hydroxyquinoline)aluminium (III) (Alq₃) verwendet, der auf die Edelmetalle Gold sowie Silber sublimiert wird, um die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von Plasmonen durch Alq₃ zu untersuchen. Eine sublimierte Schichtdicke von einer Monolage (1 ML) entspricht dabei 1,3 nm [80].

Alq₃ ist ein dreidimensionales Molekül, in dessen Zentrum sich ein Aluminiumatom befindet. Dieses ist unmittelbar von drei Sauerstoff- und Stickstoffatomen umgeben. Diese wiederum sind von Kohlenstoffatomen koordiniert. Die molekulare Struktur ist in Abb. 2.18 dargestellt [81]. Heutzutage ist Alq₃ ein fester Bestandteil von organischen Leuchtdioden (OLEDs) [82] und wird unter anderem auch als Matrix für Farbstoffmoleküle [83] verwendet, um deren Emission vom grünen in den roten Spektralbereich durchzustimmen.

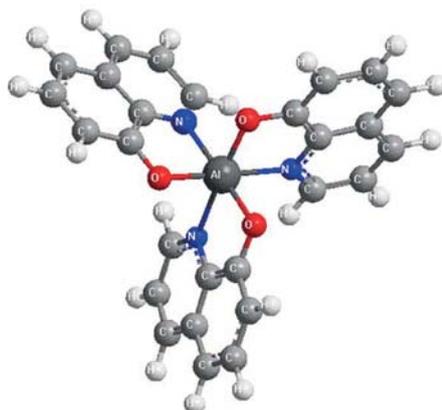


Abbildung 2.18: Molekülstruktur des organischen Halbleiters Alq₃.

Dielektrische Funktion

Wie bereits gezeigt wurde hängt die Eigenschaft von Plasmonen maßgeblich von den dielektrischen Funktion der im System verwendeten Materialien ab. Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit an Plasmonen in organisch-anorganischen Hybrid-systemen traf die Wahl auf Alq₃ als organische Komponente, da sich die entsprechende dielektrische Funktion bei den verwendeten Laserwellenlängen von 800 nm sowie 400 nm sehr unterscheidet. Die aus den Abb. 2.19 a) - d) entnommenen dielektrischen Funktionen aus [84] sowie [85] lauten

$$\epsilon_{Alq_3}(800nm) = 2,75 \quad (2.32)$$

$$\epsilon_{Alq_3}(400nm) = 3,30 + 0,60i. \quad (2.33)$$

Aus den dielektrischen Funktionen ist zu entnehmen, dass der organische Halbleiter bei 800 nm die anregende elektromagnetische Strahlung aufgrund der fehlenden imaginären Komponente nicht absorbiert. Bei 400 nm dagegen wird ein Teil der anregenden Strahlung absorbiert, siehe Gl. 2.53.

Im Bezug auf das absorbierende bzw. nicht absorbierende Verhalten der Organik soll

die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von plasmonischen Anregungen in Metallen durch Alq₃ anhand von PEEM-Messungen untersucht werden.

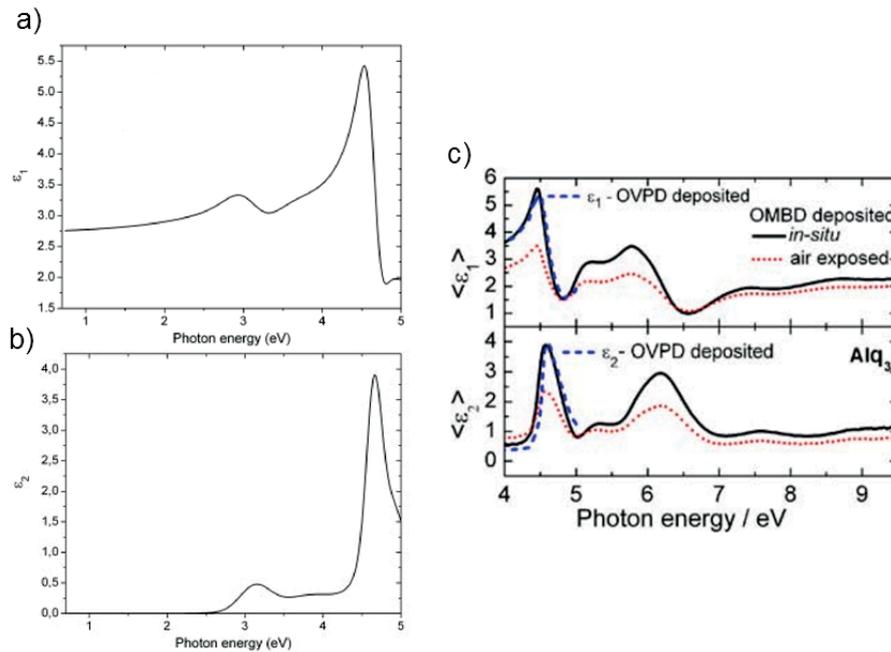


Abbildung 2.19: a) - c): Real- (ϵ_1) sowie Imaginärteile (ϵ_2) der jeweils mit Hilfe der Ellipsometrie [86] bestimmten dielektrischen Funktion von Alq₃ aus [84] (a) und b)) sowie aus [85] c).

Optische sowie elektronische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, entspricht die nominelle Schichtdicke von einer Monolage Alq₃ einem Wert von 1,3 nm. Alq₃ ist somit ein kleines Molekül, in welchem die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern stark ist. Dementsprechend sind optische Anregungen in Form von Exzitonen, die ein gebundenes Elektron-Loch-Paar darstellen, auf einem Molekül lokalisiert (Frenkel-Exzitonen) [68].

Messungen zur optischen Bandlücke von Alq₃, die eine energetische Schwelle für das absorbierte Photon zur Generierung eines gebundenen Elektron-Loch-Paares (Exziton) darstellt, ergeben einen Wert von 2,7 eV [87], [88]. Ein Vergleich mit der Transportlücke, die eine energetische Schwelle zur Erzeugung eines ungebundenen Elektron-Loch-Paares darstellt, ergibt dagegen einen Wert von 4,1 eV [68], wobei hier der energetische Abstand vom HOMO-Onset zum LUMO-Onset betrachtet wird. Die Differenz der Transportlücke und der optischen Bandlücke ist die Bindungsenergie des optisch angeregten Exzitons und liefert einen Wert in Höhe von 1,4 eV [68].

Ein Vergleich der Exziton-Bindungsenergie mit anderen organischen Materialien wie PTCDA (0,8 eV [68], [89]), CuPc (0,6 eV [68]) sowie in Polymeren (0,3 eV - 0,4 eV [69]) zeigt, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und somit auch Korrelationseffekte zwischen diesen Ladungsträgern stark sind. Speziell der Vergleich von Alq₃ mit den Polymeren aus [69] zeigt einen großen Unterschied in den Exziton-Bindungsenergien. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass aufgrund

der großen räumlichen Ausdehnung der Polymere die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern geringer ist und das optisch angeregte Exziton im Vergleich zum lokalisierten Exziton in Alq₃ delokalisiert ist.

Wie bereits in diesem Kapitel erwähnt, ist die Transportlücke als energetische Differenz der jeweiligen Onset-Werte des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) definiert. Für ein genaues Verständnis der Transporteigenschaften von organischen Halbleitern und somit auch der Transportlücke sind theoretische Betrachtungen in Form von Simulationen zum HOMO und LUMO sehr relevant. Diesbezüglich haben Simulationen mit Hilfe der INDO-Methode in [90] gezeigt, dass sowohl das HOMO als auch das LUMO aus jeweils drei nicht entarteten Molekülorbitalen bestehen, die ihrerseits von den drei Liganden von Alq₃ herrühren [91].

2.4 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Wird Materie durch elektromagnetische Strahlung mit einer bestimmten Frequenz ω angeregt, so erhält man eine materialspezifische Antwortfunktion. Im Falle von Nanostrukturen hängt diese unter anderem von den dielektrischen Funktionen der Struktur $\tilde{\epsilon}_M(\omega)$, des Substrats $\tilde{\epsilon}_S(\omega)$ sowie des umgebenden dielektrischen Mediums $\tilde{\epsilon}_D(\omega)$ ab. Die optische Eigenschaft des Gesamtsystems ist also durch eine resultierende dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ geprägt. Für die komplexe dielektrische Funktion und den komplexen Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$ mit dem Extinktionskoeffizienten κ gilt allgemein

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2.34)$$

sowie

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega), \quad (2.35)$$

die über

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{n}(\omega)^2 \quad (2.36)$$

miteinander verknüpft sind. Dabei beschreibt der Realteil die Energie, die im System gespeichert ist, und der Imaginärteil die Energiedissipation.

Das einfachste Modell, welches die optische Antwort eines Elektrons, welches mit Licht wechselwirkt, beschreibt, ist das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell. Die Antwortfunktion des Elektrons wird anschließend mit der Anzahl der Elektronen innerhalb des gesamten Systems multipliziert, um daraus Informationen über die makroskopische Polarisierung zu erhalten.

Wir betrachten ein zeitlich oszillierendes elektromagnetisches Feld der Form $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, dessen Feldkräfte am Elektron angreifen und eine gedämpfte harmonische Oszillation der Form

$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{r} = \frac{e}{m_e} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.37)$$

mit der Dämpfungskonstanten Γ , der Elektronenmasse m_e , der Ladung e , der Auslenkung \vec{r} sowie der Eigenfrequenz des Systems ω_0 .

Betrachtet man die Schwingungsgleichung 2.37, so induziert die am Elektron angreifende Feldkraft des elektromagnetischen Feldes eine erzwungene Schwingung. Die Auslenkung des Elektrons aus seiner Gleichgewichtslage erzeugt ein Dipolmoment, für welches gilt [92], [93]

$$\vec{p}(t) = -e\vec{r}(t) = \frac{e^2}{m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \vec{E}(t) = \alpha_e \vec{E}(t) \quad (2.38)$$

mit der Polarisierbarkeit des einzelnen Elektrons α_e , dessen Betrag die Amplitude und der Imaginärteil die Dämpfung der erzwungenen Oszillation angibt.

Die makroskopische Antwort des Systems in Form der Polarisierung erhält man durch die Summation der einzelnen Dipolmomente aller Elektronen zu

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^N \vec{p}_k = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \epsilon_0 \vec{E}(t), \quad (2.39)$$

wobei

$$\omega_P = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.40)$$

als Plasmafrequenz des Systems bezeichnet wird. Eine alternative Beschreibung für die makroskopische Polarisation ergibt sich unter Berücksichtigung der elektrischen Suszeptibilität χ . Vernachlässigt man nichtlineare Effekte in Form von höheren Ordnungen, erhält man

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.41)$$

mit der Verknüpfung zwischen der dielektrischen Funktion ϵ und der Suszeptibilität χ durch

$$\epsilon = 1 + \chi. \quad (2.42)$$

Verknüpft man die beiden Gleichungen 2.39 und 2.41 unter Berücksichtigung von Gl. 2.42, führt dies zur komplexen dielektrischen Funktion

$$\epsilon_L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (2.43)$$

Die Erweiterung von Gl. 2.43 auf ein Ensemble von Elektronen, welches ausschließlich durch Stöße miteinander wechselwirkt, die Dämpfung $\Gamma = v_F/\lambda$ also über die mittlere freie Weglänge λ und die Fermigeschwindigkeit v_F gegeben ist, ergibt

$$\epsilon_{LD}(\omega) = 1 - \frac{f_0 \omega_{p,0}}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \sum_{j=1}^{j_{max}} \frac{f_j \omega_{p,j}}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega}, \quad (2.44)$$

wobei ω_j die Eigenfrequenz und f_j die Oszillatorstärke ist. Eine Näherung nullter Ordnung reduziert Gl. 2.44 zu

$$\epsilon_D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (2.45)$$

Betrachtet man den Grenzfall $\Gamma \ll \omega$, so können der Real- sowie Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion in Gl. 2.45 jeweils umgeformt werden zu

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.46)$$

und

$$\epsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma. \quad (2.47)$$

Die stationäre Lösung von Gl. 2.37 ist eine erzwungene Schwingung des Elektronensembles, welche eine Phasenverschiebung zum anregenden Feld der Form

$$\tan(\Phi) = \frac{2\omega}{\tau(\omega_0^2 + \omega^2)} \quad (2.48)$$

besitzt mit der Abklingzeit der Schwingung τ . Die Amplitude der erzwungenen Schwingung lässt sich unter Berücksichtigung der Abklingzeit τ schreiben als

$$x_0 = \frac{E_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2(2/\tau)^2}}. \quad (2.49)$$

Dämpfung elektromagnetischer Strahlung

Eine elektromagnetische Welle durchläuft ein dielektrisches Medium mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n}_D(\omega)$ mit der reduzierten Geschwindigkeit $c' = c/n_D(\omega)$. $n_D(\omega)$ ist dabei der Realteil des komplexen Brechungsindex. Die zusätzliche Zeit, die das elektromagnetische Feld zum Durchlaufen benötigt, beträgt $\Delta t = (n-1)\frac{\Delta z}{c}$. Hat die Welle das Medium durchlaufen und erreicht einen Punkt $P(z)$ zum Zeitpunkt t , so gilt für das elektrische Feld in diesem Punkt [94]

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega[t - (\tilde{n}_D(\omega) - 1)\Delta z/c - z/c]} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t - z/c)} \cdot e^{i\omega(\tilde{n}_D(\omega) - 1)\Delta z/c}. \quad (2.50)$$

Das resultierende Feld in Gl. 2.50 setzt sich aus dem Term für die ungestörte Welle und für die im dielektrischen Medium beeinflusste Welle nach dem Durchlaufen der Strecke Δz zusammen.

Setzt man den Ausdruck für den komplexen Brechungsindex aus Gl. 2.35 in Gl. 2.50 ein, so liefert dies

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{-i\omega(t - z/c)} \cdot e^{i\omega(n-1)\Delta z/c} \cdot e^{-\omega\kappa(\omega)\Delta z/c}. \quad (2.51)$$

Dabei gibt die Funktion $e^{-\omega\kappa(\omega)\Delta z/c}$ die Amplitudenabnahme im Material an. Die Abnahme der Intensität der elektromagnetischen Strahlung lautet entsprechend

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha\Delta z} \quad (2.52)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = 2k_0\kappa \quad (2.53)$$

und der Wellenzahl im Vakuum $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. Aus Gl. 2.53 lässt sich ableiten, dass dielektrische Medien mit $\kappa > 0$ die Amplitude des elektromagnetischen Feldes durch Absorption dämpfen, Medien mit $\kappa = 0$ transparent sind und für Systeme mit $\kappa < 0$ eine Verstärkung der Amplitude erfolgt.

Eindringtiefe elektromagnetischer Strahlung

Die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes ist mit dem Absorptionskoeffizienten α aus den Gleichungen 2.52 und 2.53 durch die Formel [95]

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha} \quad (2.54)$$

verknüpft. Sie ist die charakteristische Länge, nach welcher die Amplitude des elektrischen Feldes auf $1/e$ seines Ausgangswertes abgefallen ist. Weiterhin gilt für die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten als Funktion des Imaginärteils der dielektrischen Funktion

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \text{Im}(\tilde{\epsilon}(\omega)) \quad (2.55)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c . Aus den beiden Gleichungen 2.54 und 2.55 lässt sich die frequenzabhängige Eindringtiefe bestimmen zu

$$\delta_p = \frac{c}{2\omega} \frac{1}{\text{Im}(\tilde{\epsilon}(\omega))}. \quad (2.56)$$

2.5 Plasmonen

Plasmonen sind Quantisierungen der kollektiven Oszillation der Elektronendichte in Metallen. Ein externes elektromagnetisches Feld bzw. eine inelastische Stoßanregung mit Teilchen erzeugt hierbei eine erzwungene Schwingung, die durch bestimmte Relaxationsmechanismen gedämpft wird. Plasmonen existieren im Volumen, an der Grenzfläche zwischen dielektrischen Medien und in Partikeln.

2.5.1 Volumenplasmonen

Volumenplasmonen können als longitudinale sowie fortschreitende kollektive Elektronenoszillationen aufgefasst werden, die nicht durch elektromagnetische Strahlung (transversale Welle), sondern nur durch inelastische Stoßanregungen mit Partikeln (z.B. Elektronen) angeregt werden können. Die materialabhängige Resonanzfrequenz ω_P ergibt sich unter Lösung der Maxwellgleichungen, siehe Gl. 2.40. Für Volumen-Silber liefert Gl. 2.40 eine Plasmonenenergie von $\hbar\omega_P = 9,2$ eV. Eine Möglichkeit Volumenplasmonen nachzuweisen bietet die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) [96]. Bei dieser Methode wechselwirken Elektronen inelastisch mit dem Elektronengas eines Festkörpers und verlieren Energie. Die gestreuten Elektronen werden von einem Detektor registriert. Anhand ihres Energieverlusts kann nachgewiesen werden, ob Volumenplasmonen im Festkörper angeregt wurden.

2.5.2 Plasmonen an dielektrischen Grenzflächen

Aufgrund der Inversionssymmetrie der Oberfläche weisen Oberflächenplasmonen auch einen transversalen Charakter auf und können unter bestimmten Randbedingungen mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Propagierende Oberflächenplasmonen (SPPs) stellen die Lösung der Maxwellgleichungen unter gegebenen Randbedingungen für eine Grenzfläche zwischen einem Metall mit der komplexen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}_2$ und einem angrenzenden dielektrischen Medium mit der komplexen Funktion $\tilde{\epsilon}_1$ dar. In der folgenden Betrachtung werden die Realteile der dielektrischen Funktionen mit $\text{Re}(\tilde{\epsilon}_2) = \epsilon_2'$ und $\text{Re}(\tilde{\epsilon}_1) = \epsilon_1'$ bezeichnet. Weiterhin spannt die Grenzfläche zwischen beiden Medien die x-y-Ebene auf, während das an das Metall angrenzende Dielektrikum in positiver z-Richtung unendlich ausgedehnt ist. Für eine an der Grenzfläche in x-Richtung propagierende Welle gilt nach [97] für die elektrische sowie magnetische Feldstärke

$$\vec{E}_1 = \begin{pmatrix} E_{x1} \\ 0 \\ E_{z1} \end{pmatrix} e^{i(k_x x - \omega t)} e^{ik_{z1} z} \quad (2.57)$$

$$\vec{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{y1} \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(k_x x - \omega t)} e^{ik_{z1} z} \quad (2.58)$$

$$\vec{E}_2 = \begin{pmatrix} E_{x2} \\ 0 \\ E_{z2} \end{pmatrix} e^{i(k_x x - \omega t)} e^{ik_{z2} z} \quad (2.59)$$

$$\vec{H}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{y2} \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(k_x x - \omega t)} e^{ik_{z2} z}. \quad (2.60)$$

Wendet man nun die Maxwellgleichung $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ an, die die Quellenfreiheit beschreibt, so resultiert

$$E_{z1} = -E_{x1} \frac{k_x}{k_{z1}} \quad (2.61)$$

$$E_{z2} = -E_{x2} \frac{k_x}{k_{z2}}. \quad (2.62)$$

Der Zusammenhang zwischen H_y und E_x ergibt sich aus der Anwendung des Induktionsgesetzes $\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial H}{\partial t}$ zu

$$H_{y1} = \frac{\omega E_{x1} \epsilon_1' \epsilon_0}{k_{z1}} \quad (2.63)$$

$$H_{y2} = \frac{\omega E_{x2} \epsilon_1' \epsilon_0}{k_{z2}}. \quad (2.64)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingung, dass die Tangentialkomponenten von H und E an der Grenzfläche stetig sind, können die Ausdrücke für H_{y1} und H_{y2} in Gl. 2.64 gleichgesetzt werden. Für den Zusammenhang zwischen den z -Komponenten des k -Vektors und den jeweiligen Realteilen der dielektrischen Funktionen in beiden Medien gilt somit

$$\frac{\epsilon_1'}{k_{z1}} = \frac{\epsilon_2'}{k_{z2}}. \quad (2.65)$$

Für die Normalkomponenten des Wellenvektors gilt weiterhin der Zusammenhang

$$k_{z1} = -i\sqrt{k_x^2 - \epsilon_1' k^2} \quad (2.66)$$

$$k_{z2} = i\sqrt{k_x^2 - \epsilon_2' k^2}. \quad (2.67)$$

Propagierende Oberflächenplasmonen sind in z -Richtung in beide Medien evaneszent abklingende Wellen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache muss gelten $ik_{z1} > 0$

und $ik_{z2} < 0$, was voraussetzt, dass die beiden Normalkomponenten des Wellenvektors und somit auch ϵ_1' und ϵ_2' entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen, was aus Gl. 2.67 hervorgeht. Weiterhin lässt sich aus der Beziehung für k_{z1} in Gl. 2.67 herleiten, dass der Impulsvektor k_x des Oberflächenplasmons stets größer ist als der maximale Impuls der einfallenden Strahlung im dielektrischen Medium mit dem Betrag $\sqrt{\epsilon_1'}k$. Aus der Abhängigkeit für k_{z2} in Gl. 2.67 kann zusätzlich abgeleitet werden, dass diese nur dann erfüllt ist, wenn der Realteil der dielektrischen Funktion des Metalls ϵ_2' negativ ist.

Setzt man die Ausdrücke aus Gl. 2.67 in Gl. 2.65 ein, so liefert dies die Dispersionsrelation für propagierende Oberflächenplasmonen

$$|k_{SPP}^{\vec{}}| = |k_0^{\vec{}}| \sqrt{\frac{\epsilon_1' \epsilon_2'}{\epsilon_1' + \epsilon_2'}} \quad (2.68)$$

wobei $|k_0^{\vec{}}|$ den Wellenvektor der elektromagnetischen Strahlung im Vakuum bezeichnet. Für eine propagierende Mode in x-Richtung muss $|k_{SPP}^{\vec{}}|$ reell sein, was voraussetzt, dass bei negativem ϵ_2' auch gelten muss $|\epsilon_2'| > \epsilon_1'$. Zusammenfassend müssen für die Existenz eines propagierenden Oberflächenplasmons an der Grenzfläche zwischen einem Metall mit $\tilde{\epsilon}_2$ und einem dielektrischen Medium mit $\tilde{\epsilon}_1$ folgende Kriterien erfüllt sein

$$|k_{SPP}^{\vec{}}| > \sqrt{\epsilon_1'} |k_0^{\vec{}}| \quad (2.69)$$

$$\epsilon_2' < 0, \epsilon_1' > 0 \quad (2.70)$$

$$\epsilon_2' > \epsilon_1' \quad (2.71)$$

Aufgrund der Impulsdiskrepanz zwischen der elektromagnetischen Strahlung im dielektrischen Medium mit dem maximalen Wert $\sqrt{\epsilon_1'} |k_0^{\vec{}}|$ und der Dispersion für das Oberflächenplasmon mit $|k_{SPP}^{\vec{}}|$ in Gl. 2.68, kann das anregende Feld nicht ohne weiteres an Oberflächenplasmonen ankoppeln, siehe Abb. 2.20 b). Dies äußert sich in der Tatsache, dass zwischen der Lichtlinie und der quadratischen Plasmonendispersion kein Schnittpunkt existiert. Um den entsprechenden Schnittpunkt zu erhalten muss eine zusätzliche Impulskomponente $|\Delta k_x^{\vec{}}|$ in die Propagationsrichtung (x-Richtung) gestreut werden. Hierfür werden entweder optische Elemente wie zum Beispiel Prismen oder Edelmetalloberflächen, die Inhomogenitäten aufweisen (z.B. Kanten und Defekte), verwendet. In Abb. 2.20 b) sind die Dispersionsrelationen der elektromagnetischen Welle im Vakuum und des Plasmons dargestellt.

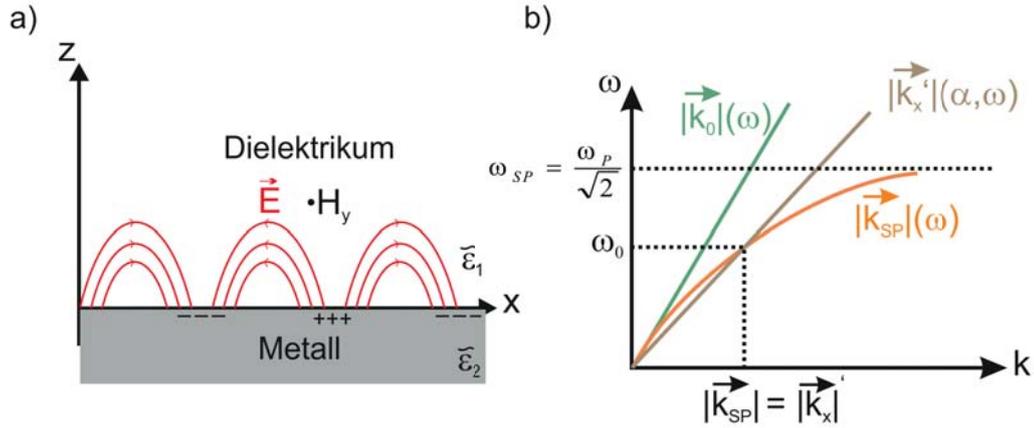


Abbildung 2.20: a) Die Plasmonenanregung an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche ist durch Oberflächenladungen entgegengesetzter Polarität sowie ein optisches Nahfeld \vec{E} gekennzeichnet. b) Darstellung der Plasmonendispersion (orange) und Strahlungsdispersion im Vakuum (grün). Durch einen zusätzlichen Impulsbeitrag ist es möglich, die externe elektromagnetische Strahlung mit $|\vec{k}_0|$ im Vakuum an die Plasmonendispersion $|k_{SPP}|$ zu koppeln. Dies äußert sich im Schnittpunkt der Kurven. Bilder nach [98].

Aus Abb. 2.20 a) wird ersichtlich, dass Oberflächenplasmonen durch ein optisches Nahfeld sowie Oberflächenladungen charakterisiert sind. Die Feldkomponente des resultierenden internen Feldes in z -Richtung $|\vec{E}_{int,z}|$ klingt in die angrenzenden Medien $\tilde{\epsilon}_1$ und $\tilde{\epsilon}_2$ evaneszent ab.

Einkopplung von propagierenden Oberflächenplasmonen

Eine Möglichkeit zur Einkopplung der Strahlung in Oberflächenplasmonen wird in Abb. 2.21 a) exemplarisch anhand einer Prismenanordnung in Kretschmann-Konfiguration [99] demonstriert. Dabei orientiert sich die Darstellung der Theorie an [100]. Die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}_3$ des Prismas in Abb. 2.21 a) führt zu einer Reduzierung der Lichtgeschwindigkeit c im Prisma. Dies resultiert aus der nun kleineren Wellenlänge $\lambda_0' = \frac{2\pi}{|k_0'|}$ des Lichts, wobei gilt

$$|k_0'| = \sqrt{\epsilon_3'} \frac{\omega}{c}. \quad (2.72)$$

Für die Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen ist die Komponente parallel zur Oberfläche k_x' relevant. Beim Einfallswinkels α des Lichts ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. 2.68

$$|k_x'| = \sqrt{\epsilon_3'} \frac{\omega}{c} \sin(\alpha). \quad (2.73)$$

Um nach Abb. 2.20 b) einen Schnittpunkt zwischen $|k_x'|$ und der Oberflächenplasmonendispersion $|k_{SPP}|$, also eine Plasmoneneinkopplung, zu erreichen, muss die Bedingung

$$|k_x'| = \sqrt{\epsilon_3'} \frac{\omega}{c} \sin(\alpha) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1' \epsilon_2'}{\epsilon_1' + \epsilon_2'}} = |k_{SPP}| \quad (2.74)$$

erfüllt sein. Aus den oben genannten Anregungskriterien für SPPs in Form der Ungleichungen geht hervor, dass sich SPPs nicht an der Grenzfläche zwischen dem Prisma und dem Metall ausbilden. Es liegt also kein Schnittpunkt der entsprechenden Dispersionskurven vor. Jedoch können Plasmonen an der Grenzfläche zwischen dem Metall und der dielektrischen Umgebung mit ϵ_1' (in diesem Fall Luft, $\epsilon_1' = 1$) eingekoppelt werden.

Der Nachweis von Oberflächenplasmonen in der Kretschmann-Geometrie erfolgt in Reflexionsmessungen, in welchen im Falle einer Plasmonenanregung die reflektierte Strahlungsintensität ein Minimum aufweist. Wird überhaupt kein Licht reflektiert, so bedeutet dies, dass die Plasmonen mit maximaler Effizienz eingekoppelt werden.

Wie bereits erwähnt wurde, kann die anregende elektromagnetische Strahlung auch mit Hilfe von Kanten oder Defekten an Oberflächenplasmonen angekoppelt werden. In Abb. 2.21 b) ist dieser Sachverhalt dargestellt. Trifft die anregende Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 im dielektrischen Medium $\tilde{\epsilon}_1$ auf eine Kante mit $\tilde{\epsilon}_2$, so streut diese Impulsvektoren mit verschiedenen Beiträgen in unterschiedliche Raumrichtungen. Ist die Streuung der Kante effizient genug, um einen zusätzlichen Impulsbeitrag $\Delta\vec{k}_x$ in der Propagationsrichtung (x-Richtung) zu liefern, so resultiert dies in einem Schnittpunkt der Lichtlinie mit der Kurve für die Plasmonendispersion, siehe Abb. 2.20 b). Folglich propagieren Oberflächenplasmonen entlang der Grenzfläche zwischen dem Metall mit $\tilde{\epsilon}_2$ und dem angrenzenden Dielektrikum mit $\tilde{\epsilon}_1$.

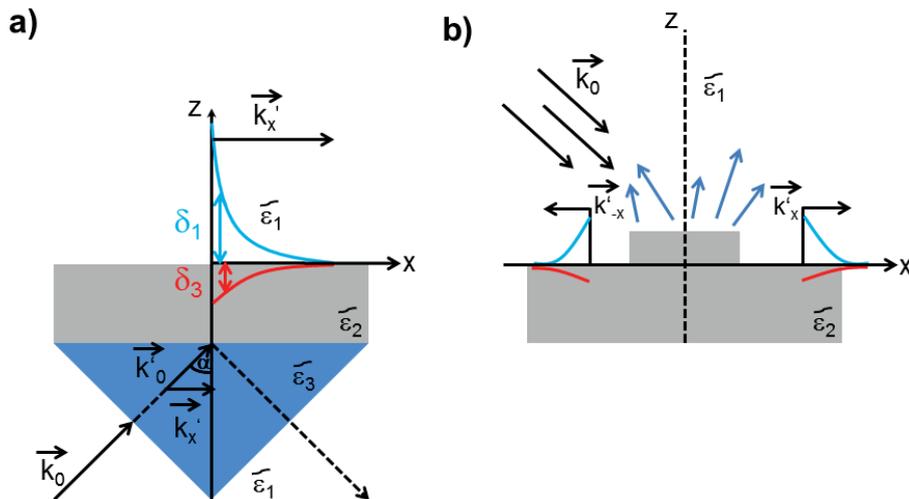


Abbildung 2.21: a) Schematische Darstellung eines sich ausbreitenden Oberflächenplasmons in der Kretschmann-Geometrie, in welcher mit Hilfe eines Prismas der einfallende Wellenvektor \vec{k}_0 so modifiziert wird, dass eine Einkopplung an die Plasmonendispersion erfolgt. Die Komponente $|\vec{E}_{int,z}|$ des resultierenden internen Felds an der Oberfläche klingt mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche in die Medien $\tilde{\epsilon}_1$ und $\tilde{\epsilon}_2$ exponentiell ab [98]. b) Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen an einer Stufe des metallischen Substrats. Die blauen Pfeile stellen die Streuung von Impulsanteilen in die jeweiligen Raumrichtungen dar. Exemplarisch sind zwei entgegengesetzt laufende Oberflächenplasmonen eingezeichnet [100].

SPP-Eindringtiefe

Propagierende Oberflächenplasmonen weisen die Eigenschaft auf, dass sie senkrecht zur Grenzfläche in die angrenzenden dielektrischen Medien mit einer gewissen Abklinglänge evaneszent abklingen. Die Abklinglänge, nach der die Amplitude der Komponenten des elektrischen Feldes $|\vec{E}_{int,z}|$ senkrecht zur Oberfläche auf $1/e$ seines Anfangswertes an der Grenzfläche abgesunken ist, ergibt sich in den beiden angrenzenden dielektrischen Medien zu

$$\delta_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|Re(\tilde{\epsilon}_2)| + |Re(\tilde{\epsilon}_1)|}{|Re(\tilde{\epsilon}_1)|^2}} \quad (2.75)$$

$$\delta_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|Re(\tilde{\epsilon}_2)| + |Re(\tilde{\epsilon}_1)|}{|Re(\tilde{\epsilon}_2)|^2}} \quad (2.76)$$

mit der Eindringtiefe δ_1 in das an das Metall angrenzende Dielektrikum und der Eindringtiefe δ_2 in das Metall.

Für Ag ergibt sich somit bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm eine Abklinglänge von 41 nm und für Au bei 800 nm eine Abklinglänge von 28 nm. Das in dieser Arbeit an das Metall angrenzende dielektrische Medium ist der organische Halbleiter Alq₃. Die Abklinglänge des evaneszenten plasmonischen Nahfeldes beträgt in der Organik bei einer anregenden Wellenlänge von 400 nm an der Alq₃/Ag - Grenzfläche 53 nm und bei 800 nm erhält man an der Alq₃/Au - Grenzfläche 240 nm.

2.5.3 Partikelplasmonen

Neben einer Anregung von Plasmonen im Volumen und an der Oberfläche können sich diese auch in metallischen Nanopartikeln ausbilden. Die Anregung von Partikelplasmonen kann direkt mit elektromagnetischer Strahlung ohne optische Hilfsmittel (Prismen etc.) erfolgen. In Abb. 2.22 ist ein semiklassisches Modell zur Anregung von Partikelplasmonen dargestellt. Die elektrischen Feldkräfte der elektromagnetischen Strahlung koppeln bei geeigneter Frequenz an das Elektronenensemble des Nanopartikels an und verschieben dieses relativ zum statischen, positiv geladenen Ionenuntergrund. Durch diese Verschiebungspolarisation bilden sich an der Oberfläche des Nanopartikels Ladungen unterschiedlicher Polarität aus. Als Rückstellkraft der induzierten kohärenten Schwingungen dient die attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem ionischen Gitter des Teilchens. Die Rückstellkraft ist für das Vorhandensein einer Resonanzbedingung der erzwungenen Schwingung verantwortlich. Gemäß der Elektrodynamik resultiert aus der beschleunigten Bewegung der Ladungsträger ein Nahfeld im optischen Frequenzbereich. Falls die Frequenz der externen Strahlung mit der Eigenfrequenz des Elektronenensembles übereinstimmt, können kleine Anregungsfelder ausreichen, um starke Oszillationen zu erzielen (Resonanzbedingung).

Im Vergleich zu sich ausbreitenden Volumen- und Oberflächenplasmonen propagieren Partikelplasmonen nicht, sondern sind aufgrund der räumlichen Begrenzung, die eine Rückstellkraft bewirkt, stark lokalisiert.

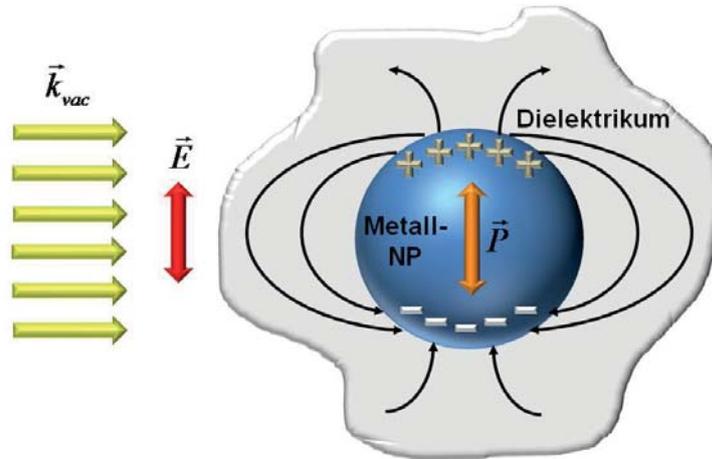


Abbildung 2.22: Darstellung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einem Metallnanopartikel (blau), welcher in ein Dielektrikum eingebettet ist (grau). Die Feldkräfte des zeitlich oszillierenden Felds \vec{E} verschieben das Elektronenensemble relativ zum positiven Ionenhintergrund. Es bilden sich Oberflächenladungen aus, die ein Polarisationsfeld \vec{P} erzeugen. Die Darstellung orientiert sich an [101].

Betrachtet man speziell sphärische Teilchen, so liefert die im Jahr 1908 von Gustav Adolf Ludwig Mie entwickelte Mie-Theorie [102] exakte analytische Resultate zur Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit den Nanopartikeln. Um die Maxwellgleichungen für Nanopartikel unter sphärischen Randbedingungen im umgebenden Dielektrikum zu lösen werden folgende Annahmen gemacht:

- ungeladene sphärische Nanopartikel
 - homogenes und isotropes Dielektrikum
 - Nanopartikel haben gleiche Größe
 - gegenseitiger Nanopartikelabstand ist groß, um Nahfeldkopplungen zu vermeiden
- Die von Mie ermittelte Lösung der Maxwell-Gleichungen für eine sphäroidische Struktur beliebiger Größe, welches in einer homogenen Umgebung durch eine monochromatische Welle angeregt wird, führt zu einer mathematischen Beziehung zwischen dem frequenzabhängigen Extinktionskoeffizienten mit dem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{ext}(\omega)$, dem Absorptionsquerschnitt $\sigma_{abs}(\omega)$ und dem Streuquerschnitt $\sigma_{streu}(\omega)$:

$$\sigma_{ext}(\omega) = \sigma_{abs}(\omega) + \sigma_{streu}(\omega). \quad (2.77)$$

Dabei beschreibt die Extinktion die Abschwächung eines anregenden Strahlungsfelds durch Absorption und Streuung des Partikels. Im Falle der Plasmonenanregung in metallischen Nanopartikeln (lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSPs)) wird die anregende elektromagnetische Strahlung stark absorbiert oder gestreut. Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{abs}(\omega)$ und $\sigma_{streu}(\omega)$ hängt dabei von der Größe der Struktur ab. Während kleine Partikel das Licht effizienter absorbieren, wird es dagegen von großen Partikeln effizienter gestreut. Änderungen in der Extinktion

resultieren somit aus der größenabhängigen Gewichtung der jeweiligen Wirkungsquerschnitte aus Gl. 2.77.

Quasistatisches Limit - Rayleigh-Näherung

Die Rayleigh-Näherung betrachtet als Grenzfall der Mie-Theorie sphärische Nanopartikel mit sehr kleinen Durchmessern $d \ll \lambda$, wobei λ die anregende Wellenlänge ist. In diesem Fall kann die zeitlich variierende Phase des anregenden elektromagnetischen Felds als räumlich konstant aufgefasst werden. Retardierungseffekte, die bei größeren Nanopartikeln aufgrund der räumlichen Variation der anregenden Phase eine wichtige Rolle spielen, können vernachlässigt werden. Weiterhin werden in kleinen Partikeln in erster Näherung ausschließlich Anregungen der Grundmode der kollektiven Elektronenoszillationen betrachtet (Dipolnäherung).

Für die Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ eines sphärischen Partikels ergibt sich im Rahmen der Dipolnäherung [103]:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\tilde{\epsilon}_2(\omega) - \tilde{\epsilon}_1(\omega)}{\tilde{\epsilon}_2(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_1(\omega)} \quad (2.78)$$

mit der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0 , der komplexen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}_2(\omega)$ des Metalls und der komplexen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}_1(\omega)$ des umgebenden Dielektrikums. Aus der Polarisierbarkeit aus Gl. 2.78 ergibt sich der Absorptionsquerschnitt zu [92]:

$$\sigma_{abs}(\omega) = k \cdot \text{Im}(\alpha(\omega)) \quad (2.79)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c . Für den Streuquerschnitt erhält man

$$\sigma_{streu}(\omega) = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2. \quad (2.80)$$

In Gl. 2.79 sowie Gl. 2.80 ist k jeweils eine Konstante. Weiterhin geht aus Gl. 2.78 hervor, dass die Resonanzbedingung unter der Annahme von vernachlässigbar kleinen Imaginärteilen der dielektrischen Funktionen für $\text{Re}(\tilde{\epsilon}_2(\omega)) = -2\text{Re}(\tilde{\epsilon}_1(\omega))$ erfüllt ist. Die spektrale Lage der Resonanz ist durch die Frequenzabhängigkeit von $\text{Re}(\tilde{\epsilon}_2(\omega))$ gegeben und ihre Breite durch $\text{Im}(\tilde{\epsilon}_2(\omega))$ sowie der komplexen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}_D(\omega)$.

2.5.4 Linienbreite und Dämpfungsmechanismen

Die kohärente sowie kollektive Oszillation eines Ensembles von Leitungsbandelektronen ist gedämpft. Die Dämpfung kommt durch strahlende bzw. nichtstrahlende Mechanismen zustande und limitiert die Lebensdauer von Plasmonen. Die Lebensdauer von Plasmonen ist mit der in spektroskopischen Untersuchungen ermittelten Linienbreite korreliert. Im Folgenden wird ein Überblick über verschiedene Dämpfungsmechanismen von Plasmonen gegeben und deren Beitrag zur Linienbreite diskutiert. Die Ausführungen dieses Abschnitts orientieren sich an [100], [101] sowie [104].

Für die in einem spektroskopischen Experiment ermittelte Linienbreite gilt:

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (2.81)$$

Sie setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, die durch die beiden Zeitkonstanten T_1 sowie T_2^* beschrieben werden. Dabei ist T_2^* eine Zeitkonstante, die 'elastische Lebensdauer' genannt wird. Sie beschreibt den Beitrag zur Linienbreite aus Gl. 2.81, der durch elastische Streuprozesse, beispielsweise zwischen einer Anregung und einem Defekt, zustande kommt. Bei diesen Streuprozessen bleibt die Energie der Anregung erhalten, jedoch unterliegt sie einer Impulsänderung. Betrachtet man die Streuung zwischen einer plasmonischen Anregung und einem Defekt, so ist die Rolle von T_2^* nicht eindeutig definiert. Diesbezüglich existieren Darstellungen in der Literatur [105], [106], [107], bei denen das Plasmon nach der elastischen Wechselwirkung mit einem Defekt seine Gesamtenergie behält, jedoch seinen Impulsvektor ändert. Dies resultiert in der Zerstörung der relativen Phase zwischen dem anregenden elektromagnetischen Strahlungsfeld und dem Plasmon. Dagegen wird in anderen Beispielen T_2^* mit dem Phasenverlust zwischen einzelnen Elektronen der ursprünglich kollektiven sowie kohärenten Oszillation des Elektronenensembles verknüpft [108], [109].

Die Zeitkonstante T_1 ist die inelastische Lebensdauer und beschreibt den Beitrag zur Linienbreite aus Gl. 2.81 durch inelastische Streuprozesse. Die inelastischen Streuprozesse können ihrerseits strahlend sowie nichtstrahlend erfolgen. Demnach kann T_1 formuliert werden zu

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2.82)$$

mit der Zeitkonstanten τ_r für den strahlenden Zerfall und der Zeitkonstanten τ_{nr} für den nichtstrahlenden Zerfall der kollektiven Elektronenoszillation.

Beim strahlenden Zerfall wird die Oszillationsenergie des Elektronenensembles in Photonen umgewandelt und abgestrahlt. Im Fall der Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen (LSPs) in Nanostrukturen ist die Strahlungsdämpfung proportional zum Volumen des Partikels. Im Gegensatz zu LSPs können propagierende Oberflächenplasmonen (SPPs) an einer Grenzfläche zwischen einem perfekt glatten Metallfilm und dem Vakuum nicht strahlend zerfallen und somit an das Fernfeld koppeln. Die Kopplung wird erst durch Streuung der SPPs an topographischen Inhomogenitäten des Metalls (Defekte etc.) erreicht.

Beim nichtstrahlenden Zerfall wird die Oszillationsenergie zur Erzeugung von gebundenen Elektron-Loch-Paaren erzeugt. Die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren erfolgt entweder durch Intrabandübergänge oder Interbandübergänge von energetisch tiefer liegenden d-Bändern in das sp-Leitungsband. Dabei ist die Dämpfungsrate von plasmonischen Anregungen durch Interbandanregungen größer als durch Intrabandanregungen. Dies resultiert aus der Tatsache, dass Interbandanregungen direkt erfolgen können, während bei Intrabandübergängen die Anregung des Elektrons über die zusätzliche Absorption eines Phonons erfolgt. Weiterhin sind optische Dipolübergänge zwischen verschiedenen Bändern im Vergleich zu Intrabandübergängen nicht symmetrieverboten. Die in dieser Arbeit verwendeten Edelmetalle, in denen Plasmonen angeregt werden, sind Gold und Silber. Die jeweilige Position der d-Bandkanten betragen für Au 2,45 eV [110] und für Ag 4,00 eV [111]. Konvergiert die Plasmonen-Anregungsenergie gegen diese materialspezifischen Energiewerte, so kommt es aufgrund von Interbandübergängen zu einer sehr starken Dämpfung [112].

Die durch Absorption der Plasmonenenergie generierten Elektron-Loch-Paare dephasieren innerhalb von 1 fs [113] und können daher nicht strahlend rekombinieren. Es folgen inelastische Elektron-Elektron Streuprozesse mit der Zeitkonstanten τ_{ee} , die als dominanter Mechanismus den größten Beitrag zur energetischen Relaxation der 'heißen' Elektronen liefern [114]. Hochenergetische Elektronen, deren Energie durch Elektron-Elektron Streuprozesse innerhalb von τ_{ee} nicht vollständig relaxiert ist, streuen zusätzlich an Phononen. Elektron-Phonon Streuprozesse erfolgen im Vergleich zu Elektron-Elektron Streuprozessen auf längeren Zeitskalen und werden durch die Zeitkonstante τ_{e-ph} beschrieben. Nach einer gewissen Zeit, die unter anderem von τ_{ee} sowie von τ_{e-ph} abhängt, ist die Distribution von heißen Elektronen vollständig in den Grundzustand relaxiert und die Elektronenenergie in Wärme umgewandelt.

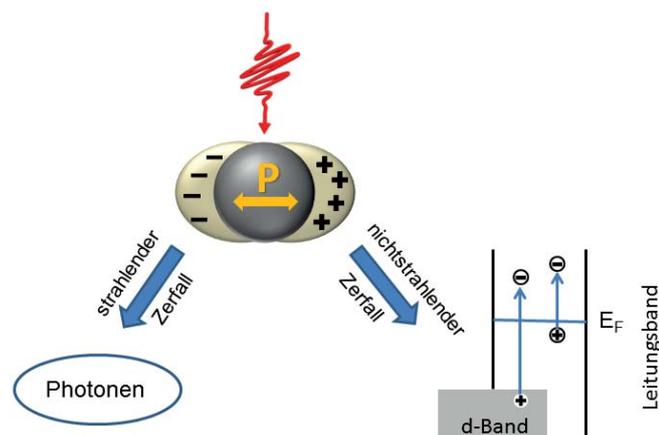


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung zu strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsmechanismen einer plasmonischen Anregung. In der Abbildung wird exemplarisch von einem lokalisierten Oberflächenplasmon in einer Nanostruktur ausgegangen. Neben der Abstrahlung von Photonen führt ein Teil der Energie der kollektiven Elektronenoszillation zur Anregung von Elektron-Loch-Paaren. Die Anregung kann sowohl durch Interbandübergänge als auch durch Intrabandübergänge erfolgen. Abbildung in Anlehnung an [101].

Die im PEEM detektierten Photoelektronen sind eine Konsequenz aus dem nicht-strahlenden Zerfall von Plasmonen in Elektron-Loch Paare. Einzelne Elektronen der durch Elektron-Elektron Streuung erzeugten Distribution von heißen Elektronen können nämlich durch Absorption von weiteren Photonen eines Laserpulses innerhalb eines nichtlinearen Prozesses über das Vakuumniveau des Gesamtsystems angeregt werden. Die erzeugten Photoelektronen tragen zum PEEM-Signal bei. Ein konkurrierender Dämpfungskanal von Plasmonen ist der oben genannte strahlende Zerfall durch Aussenden von Photonen. Nimmt die Gewichtung des strahlenden Dämpfungskanals zu, so wird ein größerer Anteil der gesamten Plasmonenenergie in Photonen umgewandelt. Folglich nimmt die für die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren zur Verfügung stehende Energie, und damit verknüpft das Photoemissionssignal, ab. Wird ein System mit plasmonischen Anregungen beispielsweise durch das Aufbringen von Adsorbaten so modifiziert, dass Änderungen im Photoemissionsverhalten der Plasmonen zu beobachten sind, so könnte dies mit der Änderung der Gewichtung der Dämpfungskanäle begründet werden.

Die meisten experimentellen Techniken wie zum Beispiel nichtlineare optische Methoden [115], [116], [117] messen die Kombination aus dem elastischen sowie inelastischem Anteil der Linienbreite im Messsignal aus Gl. 2.81.

Möglichkeiten zur Bestimmung des experimentell schwer zugänglichen homogenen Anteils der Dephasierung, und der damit verbundenen Zeit T_2^* , in denen die Elektronen ihre Phasenkohärenz verlieren, sind unter anderem das spektrale Lochbrennen [112], die Verwendung eines Rasternahfeldmikroskops [118] sowie die 2D-Nanoskopie [14]. Letztere Methode erlaubt es zusätzlich Kohärenzen zwischen einzelnen an einem Energietransferprozess beteiligten Zuständen zu messen.

2.5.5 Wechselwirkung mit einem dielektrischen Medium

Plasmonische Anregungen können strahlend oder nichtstrahlend mit einem an das Metall angrenzenden dielektrischen Medium wechselwirken. Zu den strahlenden Prozessen gehört das Aussenden von Photonen vom Plasmon in den organischen Halbleiter. Dabei resultieren die Photonen aus dem plasmonischen Nahfeld [7], [8].

Zu den nichtstrahlenden Wechselwirkungsmechanismen gehört die Kopplung einer plasmonischen Anregung mit einer Anregung im dielektrischen Medium über die jeweiligen Nahfelder. In den folgenden Betrachtungen ist das dielektrische Medium ein organischer Halbleiter, in dem gebundene Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) angeregt werden können. Plasmonen und Exzitonen können in erster Näherung als Dipole und ihre Wechselwirkung als strahlungsfreie Dipol-Dipol Kopplung aufgefasst werden. Weiterhin ist auch eine Dipol-induzierter Dipol Kopplung möglich. In diesem Fall wird lediglich eine Komponente des Gesamtsystems durch ein externes Strahlungsfeld angeregt. Wird beispielsweise im Metall bei einer bestimmten Energie ein Plasmon angeregt und überlagert sich dessen Resonanz spektral mit dem Absorptionsspektrum des organischen Halbleiters, so kann die Energie der kollektiven Elektronenoszillation vom organischen Halbleiter absorbiert und Exzitonen angeregt werden. In der Literatur ist dieser Prozess bekannt als resonanter Energietransfer des Plasmons (engl. Plasmon Resonance Energy Transfer (PRET) [119]). Für den Zusammenhang der Rate des nichtstrahlenden Energietransfers eines lokalisierten Oberflächenplasmons in ein dielektrisches Medium ergibt sich [120]

$$\frac{1}{\tau_{res}} = \frac{2 \epsilon_1''(\omega_{SP}) \sqrt{1 + 2\epsilon_1'(\omega_{SP})}}{9 \epsilon_1'^2(\omega_{SP})} \omega_P. \quad (2.83)$$

Dabei ist ω_{SP} die Resonanzfrequenz des Plasmons, ϵ_1' der Realteil der komplexen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_1' + i\epsilon_1''$ des umgebenden organischen Halbleiters, ϵ_1'' der entsprechende Imaginärteil und ω_P die Plasmafrequenz des angrenzenden Metalls. Das heißt, je größer ϵ_1'' bei der Plasmonenfrequenz ω_{SP} ist, desto größer ist die Energietransferrate vom Plasmon in die Organik.

Die nichtstrahlenden Wechselwirkungsmechanismen umfassen auch die Injektion der aus der kollektiven Elektronenoszillation erzeugten heißen Elektronen über die Grenzfläche des Systems Dielektrikum/Metall. Hierbei handelt es sich um einen indirekten photoinduzierten Ladungstransfer, siehe Abb. 2.17. Die mit der Injektionsrate verknüpfte Effizienz dieses Prozesses hängt vom räumlichen Überlapp der Wellenfunktion der Distribution von heißen Elektronen mit der Wellenfunktion eines unbesetzten Zustands im Dielektrikum ab. Je größer der Überlapp ist, desto größer ist auch die Injektionsrate für die Elektronen.

2.5.6 Einfluss lokaler Nahfelder auf die Photoemission

Bei der Wechselwirkung des externen elektromagnetischen Feldes \vec{E}_{ext} mit der Oberfläche eines Systems reagiert das System mit einer Antwortfunktion $G(\vec{r}, t)$. Sie hängt allgemein von den dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien ab und modifiziert das einfallende elektrische Feld in der Amplitude sowie Breite. Das resultierende interne Nahfeld stellt somit eine Faltung aus dem externen Feld sowie der Antwortfunktion dar

$$\vec{E}_{int}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{ext}(\vec{r}, t) \times G(\vec{r}, t). \quad (2.84)$$

Die optische Antwortfunktion eines Systems kann beispielsweise lokal in Form von Feldüberhöhungen an topographischen Diskontinuitäten sowie plasmonischen Anregungen bestehen. Eine schematische Darstellung zur Beeinflussung des externen Feldes durch die optische Antwortfunktion im Sinne einer Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen an einer Vakuum/Metall-Grenzfläche ist in Abb. 2.24 dargestellt.

Für das Signal S bei einem n -Photonen Photoemissionsprozess gilt

$$S \sim |\vec{E}_{int}(\vec{r}, t)|^{2n} = |\vec{E}_{ext}(\vec{r}, t) \times G(\vec{r}, t)|^{2n}. \quad (2.85)$$

In Bezug auf PEEM-Messungen beschreibt Gleichung 2.85 den Photoemissionskontrast aus den PEEM-Aufnahmen. Die Gewichtung signifikanter Bereiche auf der Probe hängt somit sowohl von der optischen Antwortfunktion als auch der Ordnung des Photoemissionsprozesses ab und spielt bei den Interpretationen der Messdaten in dieser Arbeit eine wichtige Rolle.

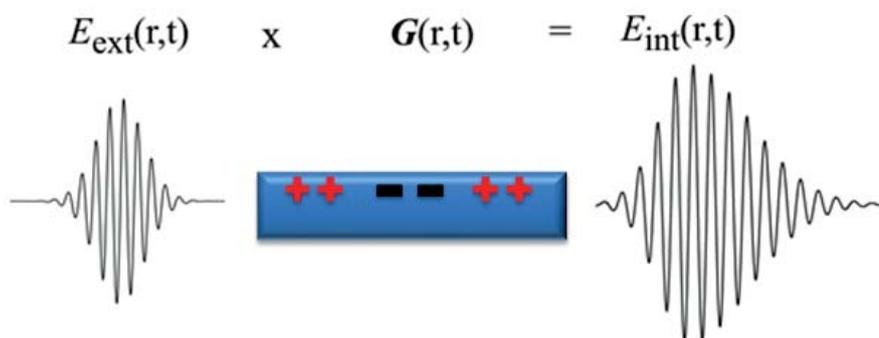


Abbildung 2.24: Das resultierende interne Nahfeld $\vec{E}_{int}(\vec{r}, t)$ ergibt sich als Faltung aus dem anregenden Feld $\vec{E}_{ext}(\vec{r}, t)$ und der optischen Antwortfunktion $G(\vec{r}, t)$ und ist bezüglich seiner Amplitude und Breite moduliert.

3 Experimentelles

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Grundlagen

Präparation des Au(111)-Einkristalls

Für die Photoemissionsmessungen am System Alq₃/Au in Kapitel 4 wird als metallisches Substrat ein Au(111)-Einkristall verwendet. Um eine saubere Au(111)-Oberfläche zu erhalten, wird der Kristall mehreren Sputter- und Heizzyklen unterzogen. Das Sputtern beschreibt einen Vorgang bei dem der Kristall mit beschleunigten Ionen des Edelgases Argon (Ar) beschossen wird, um Verunreinigungen in Form von beispielsweise Adsorbaten abzutragen. Der Beschuss des Kristalls erfolgt dabei beidseitig in einem Winkel von $\pm 15^\circ$ relativ zur Oberflächennormalen. Die Beschleunigungsspannung der Argon-Ionen beträgt bei einem Emissionsstrom von 10 mA $U = 4,8$ kV. Nach dem Sputtern wird der Kristall bei einer Temperatur von $T = 500^\circ$ C geheizt, um die Oberfläche auszuheilen. Der Sputterdruck beträgt $4,0 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die gesamte Sputter- bzw. Heizedauer orientiert sich an der Qualität der UPS-Spektren. Die Zyklen werden solange wiederholt, bis der Oberflächenzustand (OF) des Au(111)-Kristalls im UPS-Spektrum sichtbar wird. Dieser gilt als Maß für eine saubere Oberfläche [65].

SiO₂-Substrate

Neben dem System Alq₃/Au(111) werden Photoemissionsmessungen ebenfalls an Alq₃/Ag durchgeführt. Hierzu wird ein 150 nm dicker Ag-Film auf Silizium-Substrate thermisch evaporiert. Auch für die in dieser Arbeit untersuchten Alq₃/Au- bzw. Alq₃/Ag-Mikrostrukturen sowie Nanostrukturen werden als Substrate (10x10) mm² große, 500 μ m - 550 μ m dicke sowie einseitig polierte und mit Bor p-dotierte Silizium-Proben mit nativem Oxid der Firma *Si-Mat* verwendet. Aufgrund ihrer geringen rms-Rauheitswerte [121] sind Si(100)-Proben als Templat vorteilhaft für die Herstellung von Nanostrukturen. Die Si(100)-Proben mit nativem Oxid werden aus Gründen der Einfachheit in dieser Arbeit im Folgenden als SiO₂-Proben bezeichnet. Sämtliche Prozessierungsschritte werden im Reinraum des Nano Structuring Centers (NSC) durchgeführt, um einer Kontamination der Proben durch eine partikelarme Arbeitsumgebung vorzubeugen und gliedern sich wie folgt:

- **Acetonbad:** Entfernung organischer Verunreinigungen (10 min)
- **Isopropanolbad:** Entfernung verunreinigtes Aceton (10 min)
- **Reinstwasserbad:** Entfernung von Isopropanolrückständen (5 min)

Die Reinigungsprozesse werden im Ultraschallbad bei einer Leistung von 100 % sowie einer Frequenz von 35 kHz vorgenommen.

Aufdampfen von Metallfilmen

Die Herstellung der Metallfilme erfolgt durch einen thermischen Verdampfungsprozess im Hochvakuum bei einem Aufdampfdruck von ca. $3,0 - 5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar mit der Elektronenstrahl-Aufdampfanlage *Pfeiffer Classic 500 L* im NSC. Der Auf-

dampfprozess erfolgt bei Raumtemperatur bei einer Rate von $5 \text{ \AA}/\text{s}$. Dabei wird die Rate mit Hilfe eines Schwingquarzes, welcher sich in der Aufdampfanlage befindet, geregelt.

Sublimation von Alq_3

Weiterhin erfolgt die Sublimation von Alq_3 -Filmen bei Raumtemperatur mit Hilfe eines dreifach-Verdampfers der Firma *Kentax* im Ultrahochvakuum. Die Organik wird im Quarztiegel mit einem um den Tiegel gewickelten Draht im Vakuum thermisch auf ca. 190° C - 200° C erhitzt und bei entsprechenden Raten von ca. $0,002 \text{ Monolagen/s}$ - $0,004 \text{ Monolagen/s}$ sublimiert. Dabei entspricht eine Monolage des organischen Halbleiters Alq_3 einer nominellen Schichtdicke von $1,3 \text{ nm}$. Die drei Tiegel, die durch eine rotierbare Lochblende adressiert werden können, sind in Abb. 3.1 abgebildet. Die Ratenkalibrierung erfolgt mit Hilfe eines im UHV installierten Schwingquarzes sowie einem Rasterkraftmikroskop (SFM). Dabei wird die mit dem Schwingquarz bestimmte nominelle Schichtdicke mit Ergebnissen zur Schichtdicke von Rasterkraft-Messungen verglichen und daraus ein Kalibrierungsfaktor Q bestimmt, der sich ergibt zu

$$Q = \frac{d_{\text{Quarz}}}{d_{\text{SFM}}} \quad (3.1)$$

mit der mittels Schwingquarz bestimmten nominellen Schichtdicke d_{Quarz} sowie den mit dem SFM gemessenen Schichtdicken d_{SFM} .

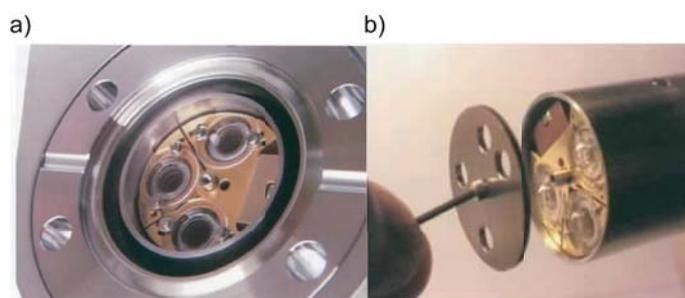


Abbildung 3.1: a) Der in dieser Arbeit zur Sublimation von Alq_3 verwendete Verdampfer der Firma *Kentax* bietet die Möglichkeit maximal drei Substanzen in die dafür vorgesehenen Quarztiegel zu füllen. Diese sind mit einem Draht umgeben, der die Tiegel thermisch erhitzt. Mit dem Verdampfer ist es möglich die organischen Substanzen entweder einzeln zu sublimieren oder auch gleichzeitig. Hierfür wird eine Blende mit Löchern verwendet, siehe b), die so gedreht werden kann, dass bestimmte Tiegel adressiert werden. Bildmaterial aus [122].

Aufdampfen von Cäsium

Das Cäsieren der in Kapitel 4 präsentierten Au-Quadrate auf SiO_2 , siehe Abb. 4.26, erfolgt mit einer Alkalimetallquelle der Firma *SAES Group*. Das Cäsium (Cs) ist in das Filament eingebettet und wird durch einen durch das Filament fließenden Strom herausgelöst. Zur Deponierung von Cs wird eine Stromstärke von $5,5 \text{ A}$ - $6,0 \text{ A}$ verwendet und die Probe für 20 s - 25 s mit Cs bedampft.

3.1.2 Herstellung von Alq₃/Au- sowie Alq₃/Ag-Mikrostrukturen

Die Untersuchungen zu plasmonischen Anregungen an Grenzflächen zwischen den Metallen Au und Ag sowie dem organischen Halbleiter Alq₃ erfolgt einerseits anhand von Alq₃-Quadraten auf dem jeweiligen Metallfilm sowie andererseits an einem auf metallische Quadrate flächig sublimierten Alq₃-Film. Die Größe der Quadrate beträgt stets (20x20) μm² mit einer Stegbreite von ca. 6 μm. Die Metall- bzw. Alq₃-Quadrate werden mit Hilfe eines Kupfernetzes der Firma *Plano GmbH* generiert, welches als Maske dient. Die Netze werden je nach Materialsystem entweder auf Metallfilme aufgebracht und anschließend Alq₃-Quadrate durch Sublimation hergestellt oder direkt auf das SiO₂-Substrat, um Metallquadrate durch einen thermischen Verdampfungsprozess herzustellen. Die Metallquadrate werden anschließend flächig mit einem Alq₃-Film sublimiert. Die Proben müssen jedes Mal nach der Herstellung von metallischen bzw. organischen Quadratstrukturen aus dem Vakuum geschleust werden, um die Netze vorsichtig abzunehmen.

3.1.3 Herstellung von Nanostrukturen - Elektronenstrahlithographie

Neben den indirekten Strukturierungstechniken, bei denen die gewünschten Strukturen mit Hilfe einer Maske auf das Substrat übertragen werden, stellt die Elektronenstrahlithographie eine direkte Strukturierungstechnik dar. Die in dieser Arbeit präsentierten Nanostrukturen werden mittels Elektronenstrahlithographie in Kooperation mit dem (NSC)-Team, bestehend aus Dr.-Ing. Sandra Wolff, Dr. Bert Lägel sowie Christian Dautermann, hergestellt. Bei dieser Methode erhält man aufgrund sehr kleiner Elektronenwellenlängen bei hohen Beschleunigungsspannungen eine sehr hohe Auflösung, die für die Fabrikation kleinster Nanopartikel notwendig ist. Für das Auflösungsvermögen (engl. critical dimension, cd), welche in diesem Fall eine Funktion der Elektronenwellenlänge ist, gilt

$$cd = k \frac{\lambda}{NA}. \quad (3.2)$$

Die numerische Apertur $NA = n \cdot \sin\theta = D/2f$ bildet den Öffnungswinkel der Elektronen-Quellenlinse mit dem Durchmesser D , der Fokallänge f und dem Brechungsindex n . Der Parameter k ist ein vom verwendeten Lack abhängiger Wert, für den $0,3 < k < 1,1$ gilt. Ein weiterer Vorteil ist, dass gegenüber der indirekten Strukturierungstechnik keine Maske erforderlich ist, die ebenfalls Fehler aufweisen kann. Jedoch dauert der Rasterprozess bei komplexen Strukturen sehr lange.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Elektronen auf die Probe, die mit einem elektronensensitiven Fotolack (engl. Resist) (PMMA 950K) beschichtet ist, beschleunigt. Das elektrische Feld steuert dabei den Auftreffpunkt des Strahls. Beim Auftreffen findet ein Energietransfer zwischen den Elektronen und dem Lack statt, dessen chemische Eigenschaften verändert werden. Der Elektronenstrahl wird gemäß des in das System geladenen Datensatzes (Strukturdesign) über die Probe gerastert. Für die Erzeugung des entsprechenden Datensatzes wird die Software *e-Line*

der Elektronenstrahlolithographieanlage des Typs *Raith e-Line* verwendet. Anschließend wird das mit den Elektronen belichtete Substrat mit Au bzw. Ag bedampft. Der unbelichtete Lack wird entfernt, sodass die Nanopartikel übrig bleiben. Die ultrahochauflösende Elektronenstrahlolithographieanlage im Nano Structuring Center an der Technischen Universität in Kaiserslautern weist folgende Spezifikationen auf:

- Thermische Feldemissionsquelle
- Elektronenoptische Säule Gemini der *SupraTM*-Serie von Zeiss
- variable Elektronenenergien im Bereich von 0,1 keV - 30 keV
- 10 MHz Patterngenerator
- Schreibfeld d mit $500 \text{ nm} < d < 2 \text{ mm}$ ist mit 16 Bit x 16 Bit adressierbar
- Proben Tisch mit einer 2 nm-Genauigkeit laserinterferometrisch gesteuert
- Strahldurchmesser $s \leq 4 \text{ nm}$ bei $U = 1 \text{ kV}$ und $\leq 2 \text{ nm}$ bei $U = 20 \text{ kV}$
- Stitching- und Overlaygenauigkeit $\leq 60 \text{ nm}$.

Substratreinigung

Die Reinigung der SiO_2 -Proben erfolgt nach der oben beschriebenen Prozedur im Reinraum des NSC.

Beschichtung mit PMMA 950K

Das Medium, das bei der Elektronenstrahlolithographie zur Musterübertragung auf SiO_2 dient, ist der Kunststoff Polymethylmethacrylat (PMMA) (*ALLRESIST GmbH*). In dieser Arbeit wird der Positivlack PMMA 950K in einer 4-prozentigen Lösung verwendet, der dadurch charakterisiert ist, dass bei einer lokalen Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Polymer der Lack wieder löslich wird für die Entwicklerlösung (Positivlack). Somit werden die mit dem Elektronenstrahl belichteten Stellen aufgelöst. Zur Beschichtung wird die im NSC vorhandene Lackschleuder vom Typ '*Suess Delta 80 Gyrset*' bei 6000 Umdrehungen pro Minute für 30 Sekunden und geschlossenem Deckel verwendet (Schritt 1 in Abb. 3.2). Im Anschluss werden die belackten Proben auf die Heizplatte gelegt und für 10 min bei 150°C ausgehärtet (engl. *softbake*). Der *Softbake*-Prozess garantiert einen zeitlich längeren Lagerungsvorgang bis zum Belichtungsprozess. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass der Lack mit der Zeit ausgast und somit Kontaminationsprozesse eintreten können.

Belichtung

Vor der eigentlichen Belichtung müssen an einer nicht zu belichtenden Stelle auf der Probe Korrekturen von Abbildungsfehlern (axialer Astigmatismus) vorgenommen sowie der Strahl fokussiert werden. Hierzu sucht man sich signifikante Stellen wie zum Beispiel Defekte auf den Proben oder man setzt einen *Marker*, das heißt die Probe wird lokal an einer Stelle mit maximaler Vergrößerung belichtet. Bei den in dieser Arbeit strukturierten Proben wurde letztere Methode verwendet. Anschließend werden die aus dem Design entnommenen Daten in den PMMA-Film geschrieben (Schritt 2 in Abb. 3.2).

Entwicklung

Nach der Belichtung mit dem Elektronenstrahl werden die nun löslichen Stellen des Resists in einem Entwickler, der aus einem 1:3 Verhältnis von Isopropanol und Methylisobutylketon (MIBK) besteht, entfernt. Mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas werden anschließend mögliche unerwünschte Reste des Fotolacks und des beim Entwicklungsprozess verwendeten Isopropanols bei einer Leistung von 50 % und einer Dauer von einer Minute entfernt. Beim Auslassen der Behandlung mit dem Sauerstoffplasma im Plasmaverascher *PICO-UHP*, *Diener Electronic* führen nämlich Lackreste dazu, dass das jeweilige Evaporat (Metall) nicht haften bleibt. Ein Nachteil ist jedoch, dass der Fotolack im Plasma isotrop abgetragen wird, was ebenfalls zu einer Vergrößerung der lithografierten Strukturen führt.

Aufdampfprozess

Für das Aufdampfen von Gold und Silber wird die Elektronenstrahl-Aufdampf-anlage *Pfeiffer Classic 500 L* des Nano Structuring Centers verwendet. Während des Aufdampfprozesses wird bei konstanten Parametern (Schwingquarz) die gewünschte Schichtdicke evaporiert, wobei der Aufdampfdruck bei $3,0 - 5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar liegt (Schritt 3 in Abb. 3.2).

Lackentfernung (engl. Lift-off)

Da die gesamte Probe großflächig bedampft wird, befindet sich auch auf dem unbelichteten Resist eine Metallschicht. Um sowohl den unbelichteten Lack als auch das sich darauf befindliche Evaporat zu entfernen, wird die Probe ca. 3-4 Stunden in Aceton gelegt und das Gefäß mit einem Parafilm verschlossen, um ein Verdunsten des Acetons zu verhindern (Schritt 4 in Abb. 3.2). Anschließend wird die Probe bei einer Leistung von 50 % wenige Sekunden dem Ultraschallbad ausgesetzt, um den nicht belichteten Lack 'wegzuspülen'. Eine Qualitätskontrolle der Proben erfolgt mit dem Lichtmikroskop *Zeiss Axioskop 2 MAT*.

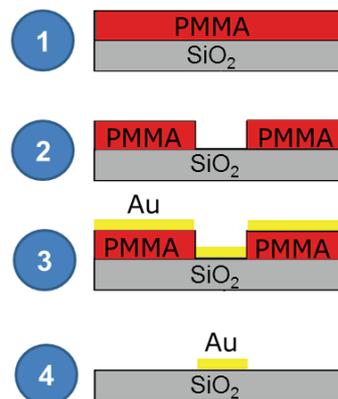


Abbildung 3.2: Prozessierungsschritte zur Herstellung von Nanostrukturen auf SiO_2 . Zuerst wird das Substrat mit PMMA beschichtet. Anschließend erfolgt die Belichtung mit dem Elektronenstrahl, gefolgt vom Aufdampfprozess eines Metalls (exemplarisch Au). Im letzten Schritt werden die im Lift-off Prozess nicht beleuchteten Stellen im PMMA durch Aceton entfernt.

3.2 Photoelektronenspektroskopie (1PPE)

Die Photoemissionsexperimente erfolgen im Ultrahochvakuum (UHV) um den Prozess der Oberflächenkontamination zu verlangsamen. Weiterhin ist im UHV die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFW) der Elektronen, die ein Maß für die wechselwirkungsfreie zurückgelegte Weglänge ist, größer, sodass bei der Photoemission und inversen Photoemission inelastische Stöße mit Gasteilchen auf ein Minimum reduziert werden. Somit weisen die im Experiment ermittelten Spektren einen geringeren Sekundärelektronenuntergrund auf. Die IMFW hängt von der kinetischen Energie der Ladungsträger ab und wird bei Metallen oft mit Hilfe einer Universalcurve [123] beschrieben.

Die mit einer Heliumlampe des Typs *UVS-10/35* von der Firma *Leybold* aus der Probe ausgelösten Photoelektronen werden mit dem hemisphärischen Analysator (HSA) *Phoibos 150 MCD9* der Firma *Specs* detektiert, der prinzipiell aus zwei hemisphärischen Elektroden mit den Krümmungsradien $1,25 R_0$ und $0,75 R_0$ besteht. $R_0 = 150$ mm ist der zentrale Krümmungsradius des Analysators, siehe Abb. 3.3.

Nachdem die Elektronen die Irisblende, welche die sphärische Aberration korrigiert, durchquert haben, folgt ein elektrostatisches Linsensystem. Dieses besteht aus zehn Linsen, die die Ladungsträger auf die Passenergie E_{Pass} bremsen bzw. beschleunigen. Die Passenergie ist diejenige Energie der Elektronen, die im Spektrum zur Zählrate beitragen. Im Linsensystem wird ebenfalls die detektierbare Probenfläche, die sich beim *räumlich aufgelösten* Modus aus dem Quotienten der Größe des Eingangsspaltes und der Vergrößerung M ergibt und die Winkelabweichung der Elektronen definiert. Weitere Linsenmodi sind der *transmissionsoptimierte* und der *winkelaufgelöste*, mit denen beispielsweise die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und die zweidimensionale Aufnahme von Fermiflächen möglich sind.

Im HSA werden die Ladungsträger im elektrischen Feld zwischen den beiden hemisphärischen Elektroden auf eine elliptische Bahn abgelenkt. Der entsprechende elektrische Feldgradient filtert die Elektronen nach ihrer Energie, sodass nur diejenigen Elektronen das Feld passieren, die im vorgegebenen Energieintervall ΔE_{Pass} liegen. Ladungsträger mit $E < \Delta E_{Pass}$ werden von der inneren Elektrode und jene mit $E > \Delta E_{Pass}$ von der äußeren Elektrode absorbiert. Der Absolutwert E_{Pass} , für den

$$E_{Pass} = eK\Delta V \quad (3.3)$$

gilt, entspricht der Energie der Elektronen, die den Analysator auf der zentralen Trajektorie durchqueren mit der Potentialdifferenz ΔV zwischen den hemisphärischen Elektroden R_{in} und R_{out} und der Kalibrierungskonstanten $K = \frac{R_{in}R_{out}}{2R_0(R_{out}-R_{in})} = 0,9375$.

Die energetische Auflösung, die mit Hilfe der Messung der Fermikante eines Metalls bestimmt werden kann, liegt bei ungefähr 100 meV [39]. Für ein Gaussprofil ergibt sich für die Auflösung

$$FWHM = \sqrt{\Delta E_{|\Psi\rangle}^2 + \Delta E_{an}^2 + \Delta E_{\lambda}^2} \quad (3.4)$$

mit der natürlichen Linienbreite ΔE_λ der anregenden elektromagnetischen Strahlung, der natürlichen Linienbreite $\Delta E_{|\Psi\rangle}$ des Zustands Ψ sowie der Auflösung ΔE_{an} der transmittierten Linie, wenn die Winkelakzeptanz des HSA in Dispersionsrichtung $\alpha/2$ beträgt. Für die winkelabhängige Energieauflösung des Analysators ergibt sich

$$\frac{\Delta E_{an}}{E_{Pass}} = \frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (3.5)$$

mit der Schlitzbreite w , die die Intensität der registrierten Elektronen regelt, sowie der Winkelakzeptanz α . Die Intensität I der detektierten Elektronen, für die

$$I \sim \frac{E_{Pass}^2}{E_{kin}} \quad (3.6)$$

gilt, entspricht der Fläche unter dem Photoemissionspeak, welche vorher bezüglich des Untergrunds korrigiert werden muss. E_{kin} ist hierbei die kinetische Energie der Elektronen.

Zur Messung der besetzten Zustände der metallischen Referenzsysteme sowie organisch-anorganischen Hybridsysteme wurde der Analysator im FAT-Modus (engl. Fixed Analyser Transmission) bei einer konstanten Pass-Energie von 20 eV betrieben.

Im Anschluss an den Analysator folgt der Detektor, der die Elektronenzählrate mit Hilfe von neun in einer Reihe angeordneter Kanalelektronenvervielfacher (engl. Channeltrons) registriert. Dabei wird eine Erhöhung der registrierten Intensität und die Akzeptanz des Winkelbereichs der eintreffenden Elektronen erreicht, indem ein Energiebereich um die nominelle Passenergie festgelegt wird. Folglich verringert sich die energetische Auflösung des Detektors. Das Auslesen einzelner Signale der jeweiligen Channeltrons wird durch den Multi Channel Detector (MCD) ermöglicht, wobei das Summensignal ein Maß für die gesamte Intensität des Spektrums darstellt, die proportional zur Zustandsdichte der Probe ist.

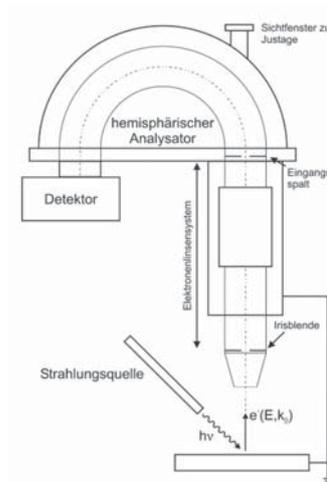


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des *Phoibos 150 MCD9* der Firma *Specs* aus [71].

3.3 Lasersystem

Die Untersuchung von plasmonischen Anregungen in organisch-anorganischen Hybridsystemen erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe eines modengekoppelten Femtosekundenlasers ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) vom Typ *Tsunami* von der Firma *Spectra-Physics*. Es handelt sich dabei um einen Titan:Saphir-Oszillator. Dieser Laser wird von einem frequenzverdoppelten diodengepumpten Nd:YVO₄-Laser vom Typ *Millenia pro* mit einer Leistung von 6,5 W gepumpt. Bei einer zentralen Emissionswellenlänge von 795 nm (1. Harmonische) beträgt die durchschnittliche Ausgangsleistung 700 mW - 800 mW. Weiterhin liefert der Laser eine Repetitionsrate von 80 MHz sowie eine Pulslänge von 30 fs. Die Pulsleistung pro Fläche beträgt ca. 10 MW/cm² und wurde aus der Ausgangsleistung, der Pulslänge, der Repetitionsrate sowie der Querschnittsfläche des Strahlprofils berechnet. Aus der Pulsleistung pro Fläche kann die elektrische Feldstärke berechnet werden und ergibt $E_{\text{Laser}} = 9,0 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Innerhalb dieser Arbeit wurde die Grundmode (1. Harmonische) verwendet, um Plasmonen in Gold anzuregen.

Der für die Untersuchungen verwendete Wellenlängenbereich des *Femtos* ist jedoch nicht auf die Grundmode limitiert. Durch die Ausnutzung nichtlinearer Effekte ist es mit Hilfe eines Beta-Bariumborat Kristalls möglich aus der ersten Harmonischen des Lasers die zweite Harmonische zu generieren [124], [125], [126]. Somit können plasmonische Anregungen, die bei Silber im blauen Spektralbereich liegen, adressiert werden. Die zweite Harmonische wird unter anderem auch für die Molekülspektroskopie verwendet [127], [128].

3.4 Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)

Bei der IPES unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei Betriebsmodi:

- Spektrometerbetrieb (CIS)
- Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie (UV-BIS).

Beim CIS verwendet man monochromatische Elektronen bestimmter Energie, die mit dem zu untersuchenden System wechselwirken, indem sie freie Zustände überhalb der Fermienergie E_F besetzen.

Bei der UV-BIS-Methode wird die Probe dagegen mit Elektronen variabler kinetischer Energie bestrahlt und die emittierten Photonen bei einer konstanten Energie detektiert. Die Detektion bei einer konstanten Energie wird durch einen Bandpass in Form einer Festkörper-Photokathode in Kombination mit einem Channeltron realisiert.

Innerhalb dieser Arbeit wird ausschließlich die UV-BIS Methode verwendet, da sie bei geringen Probenströmen eine hohe Photonenausbeute und dementsprechend geringe Messzeiten aufweist, die insbesondere für Messungen an organisch/anorganischen Hybridsystemen vorteilhaft sind, da ein längerer Elektronenbeschuss destruktiv auf die organische Schicht wirkt.

3.4.1 Elektronenkanone

Die Population der unbesetzten Zustände in der inversen Photoemission erfolgt mit der Elektronenkanone *ELG-2* der Firma *Kimball Physics Inc.*. Basierend auf der UV-BIS-Methode (UV-Bremsstrahlungsisochromat-Spektroskopie) wird die kinetische Energie der einfallenden Elektronen in einem vorgegebenen Energieintervall variiert, sodass nur Photonen in einem Bereich von 0 eV - 50 eV detektiert werden. Aufgrund des Edison-Richardson-Effekts [129] überwinden die thermisch aktivierten Elektronen die Austrittsarbeit der Bariumkathode. Die hierfür notwendige Energie ist relativ gering, woraus sich eine kleinere Energieunschärfe der Ladungsträger ergibt.

3.4.2 Bandpassdetektor

Die Detektion der Photonen erfolgt mit einem Bandpassdetektor, der in Abb. 3.4 dargestellt ist. Dabei orientiert sich der Detektoraufbau an dem Modell von Schedin *et al.* [130]. Die durch das SrF₂-Fenster transmittierten Photonen mit der Energie $h\nu$ erzeugen am NaCl beschichteten Edelstahlkonus Elektronen, die von einem Channeltron detektiert werden. Während die Austrittsarbeit von NaCl (9,2 eV) die Bandpass-Untergrenze bildet, ergibt sich die obere Grenze durch das SrF₂-Fenster (Transmissionslimit bei 9,8 eV). Dieses ist mit Wolframnetzen abgeschirmt, um unerwünschte Signale durch gestreute Elektronen zu vermeiden. Somit liegt die nominelle Energiebandbreite des Detektors bei 0,6 eV, ist jedoch aufgrund der Energieunschärfe der Elektronen auf 1 eV verbreitert.

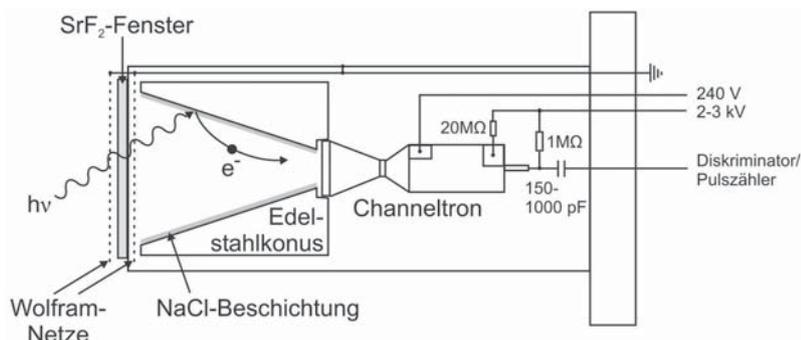


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Bandpassdetektors zur Photonendetektion bei der IPES in Anlehnung an [71].

3.5 Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)

3.5.1 Aufbau und Funktionsweise

Die Beschreibungen innerhalb dieses Abschnitts orientieren sich größtenteils an Ausführungen aus [100]. Die Photoelektronen-Emissionsmikroskopie basiert auf dem Prinzip der Photoemission. Dabei werden bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einer Probe, bei geeigneten Bedingungen, Photoelektronen aus der Probe erzeugt. In dieser Arbeit werden als Lichtquellen optional eine Quecksilberdampfampe (Hg-Lampe) mit der Wellenlänge 253 nm (4,90 eV) sowie der Laser bei den Wellenlängen 800 nm (1,55 eV) und 400 nm (3,10 eV) verwendet. Die Hg-Lampe weist eine kurze Kohärenzlänge auf und wird innerhalb dieser Arbeit zur Charakterisierung der Topographie einer Probe verwendet. Um kohärente Effekte wie plasmonische Anregungen zu beobachten, sind dagegen Lichtquellen mit größeren Kohärenzlängen notwendig. Bezüglich der Anregung von Plasmonen wird deshalb ein Laser verwendet. Eine detaillierte Beschreibung zum Lasersystem erfolgte bereits in diesem Kapitel.

Nachdem die Elektronen die Probe verlassen haben werden sie durch ein elektrisches Feld zwischen der Probe und der Extraktorelektrode beschleunigt. Dabei hängt die mit dem Mikroskop erzielte Auflösung maßgeblich von der angelegten Beschleunigungsspannung und damit verknüpft von der Wellenlänge der Elektronen ab, siehe Gl. 2.12 in Kapitel 2. Nach der Extraktorlinse folgt im Aufbau die Fokusslinse, die zur Einstellung der Bildschärfe verwendet wird. Zusammen mit der Säule bilden die Extraktorlinse und die Fokusslinse das Objektiv des Elektronenmikroskops, welches in der ersten Bildebene ein Zwischenbild der Probe erzeugt. Die Projektiveinheit, die aus mehreren Projektivlinsen besteht, sorgt für die vergrößerte Abbildung des Zwischenbildes. Die Oktupol-Stigmatoren sorgen für die Korrektur des Astigmatismus. Die durch das elektrostatische Linsensystem geführten Elektronen erreichen schließlich die Bildgebungseinheit, die aus einer signalverstärkenden Mikrokanalplatte (MCP), einem Phosphorschirm und einer sensitiven CCD-Kamera besteht. Dabei werden die auf den Phosphorschirm auftreffenden Elektronen mit der Kamera aufgenommen. Der Durchmesser des Gesichtsfelds (engl. Field of view, Fov) der vergrößerten Abbildung der Kameraaufnahme rangiert je nach Einstellung der Linsenspannungen zwischen 1,4 mm bis hin zu 2,5 μm für hochaufgelöste Bilder [131].

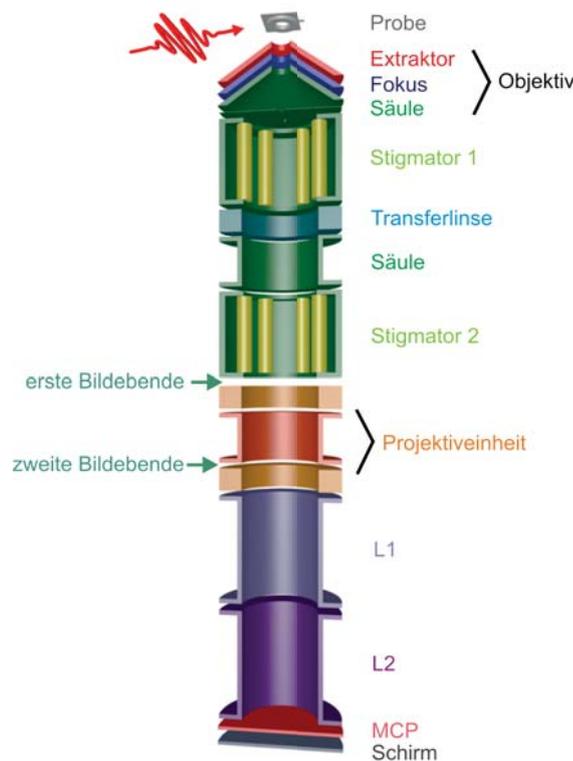


Abbildung 3.5: Prinzipieller Aufbau des PEEM. Das Objektiv mit Probe als integralem Element besteht weiterhin aus der Extraktorelektrode, die die Elektronen nach Austritt aus der Probe beschleunigt. Danach folgt die Fokuselektrode, mit deren Potential die Fokallänge des Mikroskops eingestellt und damit maßgeblich die Bildschärfe beeinflusst wird. Die Säule bildet als letztes Bauteil des Objektivs den Anschluss an die Transferoptik. Es folgt der erste Oktupol-Stigmator zur Korrektur des Astigmatismus. Weiter im Strahlengang ist die Projektiveinheit zu erkennen, die als Zoom-Optik eine weitere Vergrößerung des Zwischenbildes bewirkt. Ein zweiter Oktupol-Stigmator dient zur zusätzlichen Korrektur des Astigmatismus. Bild aus [100].

3.5.2 Anregungsgeometrien und Feldpolarisation

Anregungsgeometrien

Ein experimenteller Zugang zur Beobachtung des reinen Plasmonensignals erfolgt durch die Realisierung eines neuartigen PEEM der Firma *Focus GmbH*. Durch einen im Objektiv integrierten Spiegel, der senkrecht zur optischen Achse positioniert werden kann, wird der auf diesen Spiegel treffende Laser in einem Winkel von 4° relativ zur Oberflächennormalen der Probe reflektiert. Die beiden Anregungsgeometrien unter 65° und 4° sind in Abb. 3.6 dargestellt [132].

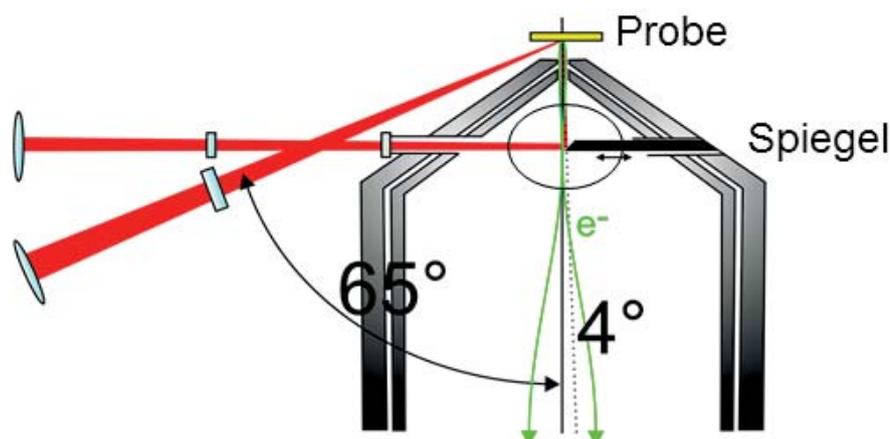


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der beiden Anregungsgeometrien im 65°- sowie 4°-Einfall [132].

Feldpolarisation

Die Kenntnis über die Orientierung einzelner Komponenten des elektrischen Feldes bei unterschiedlichen Polarisierungen sowie Anregungsgeometrien (65° und 4°) ermöglicht die Deutung der Messdaten zu plasmonischen Anregungen in organisch-anorganischen Hybridsystemen. Dies ist insbesondere wichtig bei der Interpretation von Messdaten zu propagierenden Oberflächenplasmonen. Aufgrund dessen sind in Abb. 3.7 exemplarisch unterschiedliche Anregungsmöglichkeiten anhand einer Bowtie-Antenne illustriert.

In Abb. 3.7 a) und b) erfolgt die Anregung des Systems unter einem Winkel von 65° relativ zur Oberflächennormalen \vec{n} mit p-polarisiertem Licht bzw. in b) mit s-polarisiertem Licht. Bei p-Polarisation kann der elektrische Feldvektor vektoriell zerlegt werden in eine Komponente parallel sowie senkrecht zur Oberfläche. Bei s-Polarisation dagegen existiert lediglich eine Komponente, die in der Probenebene liegt.

Der Modus des 4°-Einfalls (fast senkrechter Einfall) mit Hilfe des im PEEM integrierten Spiegels ist in Abb. 3.7 c) als näherungsweise senkrechter Einfall dargestellt. Für die beiden Polarisationsrichtungen \vec{E}_1 und \vec{E}_2 des elektrischen Feldes existieren unter der Vernachlässigung von plasmoneninduzierten Nahfeldeffekten ausschließlich Komponenten in der Probenebene, die senkrecht zueinander orientiert sind. Berücksichtigt man dagegen das durch plasmonische Anregungen modulierte lokale Nahfeld, so sind die Komponenten aufgrund von Interferenzeffekten mit dem lokalen Nahfeld nicht mehr senkrecht zueinander orientiert [15].

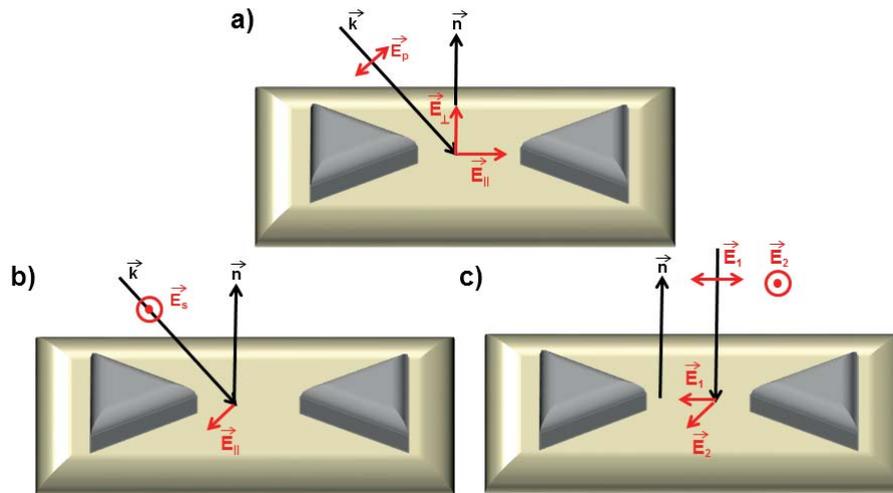


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der beiden Anregungsgeometrien im 65°-Einfall (a) und b)) sowie 4°-Einfall. Der 4°-Einfall ist in c) in guter Näherung als senkrechter Einfall dargestellt.

Schwebungssignal bei schrägem Einfall

PEEM-Resultate zu propagierenden Oberflächenplasmonen werden zeigen, dass das beobachtete Schwebungssignal, bei einem Einfallswinkel von 65° zwischen dem anregenden Lichtfeld und der Oberflächennormalen der Probe, aus der Superposition des Lichtfelds und des SPP-Nahfelds resultiert. Bei dem Einfallswinkel handelt es sich dabei um den Winkel zwischen dem Wellenvektor \vec{k}_0 der anregenden elektromagnetischen Strahlung im Vakuum und der Oberflächennormalen der Probe. Anhand von Abb. 3.8 aus [133] soll das Zustandekommen des Schwebungsmusters erklärt werden.

Das System besteht aus einem Ag-Film auf einem Mica-Substrat. Der Film weist eine topographische Diskontinuität auf, welche beim Eintreffen der ebenen Wellenfront mit dem Wellenvektor im Vakuum \vec{k}_0 im 65°-Winkel zur Oberflächennormalen eine zusätzliche Impulskomponente $\Delta\vec{k}_x$ in x-Richtung streut. Dies führt dazu, dass die Lichtlinie die plasmonische Dispersionsrelation schneidet, siehe Abb. 2.20 b) in Kapitel 2, und propagierende Oberflächenplasmonen an der Vakuum/Ag - Grenzfläche angeregt werden können. Das Oberflächenplasmon wandert als gedämpfte Anregung, welche senkrecht zur Oberfläche als evaneszente Welle in die angrenzenden Medien abklingt, in x-Richtung entlang Pfad 1. Simultan propagiert die anregende Wellenfront entlang Pfad 2 im Vakuum, bis sie auf den Ag-Film trifft und dort eine lokale Polarisation induziert. Aufgrund des Gangunterschiedes $\Delta\vec{k} = \vec{k}_{SPP} - \vec{k}_0$ erzeugt das Plasmon im selben Punkt zeitlich verzögert ebenfalls eine lokale Polarisation. Für die gesamte Polarisation als Funktion des Ortes x und der Zeit t gilt somit $P_{total}(x,t) = P_{SPP} + P_L$. Sie ist aufgrund der unterschiedlichen Wellenlängen des anregenden Laserlichtes und des SPPs mit der Schwebungsperiode $\lambda_B = 2\pi/\Delta k$ moduliert. Messungen mit dem PEEM liefern Informationen über die Einhüllende (gestrichelte Kurve) von $P_{total}(x,t)$, siehe Abb. 3.8.

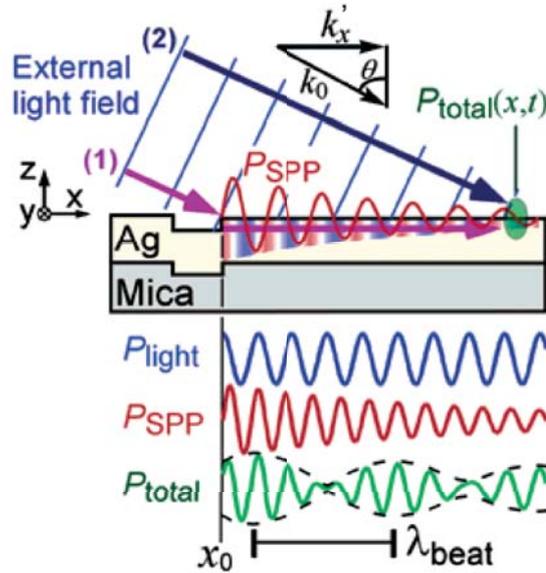


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Zustandekommens des Schwebungssignals exemplarisch beim 65° -Einfall des anregenden Feldes relativ zur Oberflächennormalen. Die resultierende Polarisation $P_{total}(x,t)$ ergibt sich als Überlagerung der durch das Oberflächenplasmon sowie Lichtfeld induzierten Teilpolarisationen. $P_{total}(x,t)$ ist aufgrund des Unterschieds in den Wellenlängen vom Plasmon und anregenden Lichts mit der Schwebungsperiode λ_B moduliert. Grafik entnommen aus [133].

Allgemeine Winkelabhängigkeit der Anregung

Für die Wellenlänge des Schwebungsmusters als Funktion des Einfallswinkels des anregenden Lichtfeldes (Wellenlänge λ_0 im Vakuum) relativ zur Oberflächennormalen gilt nach [134], [100]

$$\lambda_B = \left(\frac{1}{\lambda_{SPP}} - \frac{1}{\lambda_0} \sin(\Theta) \right)^{-1}. \quad (3.7)$$

Aus Gl. 3.7 ist auch ersichtlich, dass die Schwebungswellenlänge in die reine plasmomische Wellenlänge übergeht, falls propagierende Oberflächenplasmonen unter senkrechtem Einfall angeregt werden.

Innerhalb dieser Arbeit wird auch untersucht, ob es möglich ist, das rein plasmomische Signal mit der Wellenlänge λ_{SPP} im Experiment zu ermitteln. Hierzu wird ein im PEEM-Objektiv eingebauter zusätzlicher Spiegel verwendet, der einen fast senkrechten Einfall des Laserlichtes auf die Probe, bei einem Einfallswinkel von $\Theta = 4^\circ$, erlaubt. Bezüglich detaillierter Informationen zur Beobachtung von plasmomischen Anregungen beim 4° -Einfall wird an dieser Stelle auf [100] hingewiesen.

3.5.3 Energieaufgelöste Messungen mit dem Delayline-Detektor

Durch die Integration eines Delayline-Detektors der Firma *Surface Concept GmbH*, der optional in die optische Achse des PEEM eingebracht werden kann, ist es möglich orts- und energieaufgelöste Spektren aufzunehmen. Beim Detektor handelt es sich dabei um die Kombination aus einem Time-of-Flight Spektrometer und einer integrierten Delayline.

Das Funktionsprinzip der Ortsauflösung ist in Abb. 3.9 dargestellt. Elektronen, die auf die Delayline treffen oder an ihr vorbeifliegen, induzieren am Ort des Auftreffens zwei Strompulse mit einer gewissen Verteilungsfunktion. Die beiden Strompulse propagieren in entgegengesetzte Richtungen zum jeweiligen Ende der Delayline. Eine Elektronik an den Leiterenden registriert die ankommenden Pulse, denen die Zeitpunkte t_{x1} und t_{x2} zugeordnet werden. Aus der Differenz dieser Zeiten $\Delta t_x = |t_{x2} - t_{x1}|$ wird die x-Koordinate des zweidimensionalen Ortsvektors $\vec{r} = (x,y)$ bestimmt. Mit Hilfe einer zweiten Delayline, die um 90° relativ zur ersten Delayline versetzt angeordnet ist, erfolgt über die Zeitdifferenz $\Delta t_y = |t_{y2} - t_{y1}|$ die Bestimmung der y-Koordinate des Ortsvektors \vec{r} .

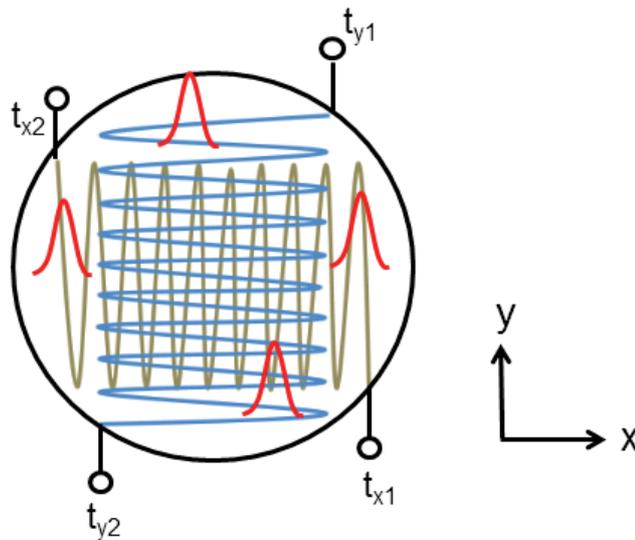


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau einer Delayline, die aus zwei um 90° gegeneinander rotierten mäanderförmigen Leitern besteht, an deren Enden über die Laufzeitdifferenzen die Bestimmung des Ortsvektors $\vec{r} = (x,y)$ erfolgt. Die Strompulse sind durch eine Verteilungsfunktion dargestellt (rot).

Für die Energieauflösung ist eine gepulste Lichtquelle unter anderem in Form des in dieser Arbeit verwendeten Femtosekundenlasers notwendig. Dies beruht auf der Tatsache, dass die energieaufgelösten Messungen auf dem Prinzip eines Flugzeitmassenspektrometers basieren. Für die Messungen werden daher im Experiment die MCP und der Schirm durch den Delayline-Detektor ausgetauscht. Elektronen mit der Geschwindigkeit v durchlaufen eine Driftstrecke der Länge L parallel zur optischen Achse im PEEM und benötigen für das Durchlaufen die Zeit τ . Die gesamte

Driftstrecke entspricht dabei der Summe der Längen der Linsen L1 und L2, siehe Abb. 3.5. Nach dem Durchlaufen der Driftstrecke beträgt die gesamte kinetische Energie der Elektronen

$$E_{kin,ges} = E_{kin,0} + E_{Drift} = E_{kin,0} + eU_{Drift} = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{l}{\tau} \right)^2. \quad (3.8)$$

U_{Drift} stellt dabei die Potentialdifferenz zwischen der Probe und der Driftsäule dar. $E_{kin,0}$ ist die kinetische Energie der Photoelektronen unmittelbar nach dem Verlassen der Probe. Aus Gl. 3.8 ist ersichtlich, dass je nach kinetischer Energie der Elektronen die Driftstrecke in unterschiedlichen Zeiten τ durchquert wird. Da der Laser als gepulste Lichtquelle das Referenzsignal (Triggersignal) darstellt, lässt sich aus den Laufzeitdifferenzen t_{x1} und t_{x2} die Zeit τ bestimmen und daraus nach Gl. 3.8 auch die kinetische Energie der Elektronen.

Liegt eine Driftspannung $U_{Drift} = 50$ V an, so beträgt die Flugzeit- bzw. Energieauflösung ca. 133 ps bzw. 150 meV [135]. Für detailliertere Informationen zur Funktionsweise des Delayline-Detektors und technische Aspekte wird auf [136] hingewiesen.

4 Resultate

Die Präsentation der Resultate zu Messungen an den organisch-anorganischen Hybridsystemen Alq_3/Au sowie Alq_3/Ag gliedert sich in folgende drei Schwerpunkte:

- Kombination von UPS- sowie IPES-Messungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur besetzter sowie unbesetzter Zustände von Alq_3/Au sowie Alq_3/Ag
- Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von propagierenden Oberflächenplasmonen in Au bzw. Ag durch Alq_3 mit PEEM
- Untersuchung der Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von lokalisierten Oberflächenplasmonen in Au bzw. Ag durch Alq_3 mit PEEM

Aus der Kombination von UPS- und IPES-Messungen werden Energiediagramme abgeleitet, die die energetische Position relevanter Zustände in den Hybridsystemen beinhalten. Die Energiediagramme sollen zum Verständnis aller möglichen laserinduzierten Anregungen in PEEM-Messungen beitragen und helfen die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von plasmonischen Anregungen durch Alq_3 zu deuten.

Die Anregung von Plasmonen in Au erfolgt mit dem Laser bei einer Wellenlänge von 800 nm und in Ag bei 400 nm. Die dielektrischen Funktionen von Alq_3 bei diesen Energien beträgt $\epsilon_{\text{Alq}_3}(800 \text{ nm}) = 2,75$ und $\epsilon_{\text{Alq}_3}(400 \text{ nm}) = 3,30 + 0,60i$ [84], [85]. Demnach absorbiert Alq_3 die einfallende elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 800 nm nicht, während Strahlung mit einer Wellenlänge von 400 nm teilweise absorbiert wird. Dieser signifikante Unterschied in den dielektrischen Funktionen soll in Kombination mit den unterschiedlichen Anregungsenergien für Plasmonen in Au und Ag dazu beitragen ein besseres Verständnis über die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von Plasmonen durch Alq_3 zu erhalten.

Neben dem Unterschied in den dielektrischen Funktionen und somit auch den optischen Eigenschaften, unterscheidet sich das Adsorptionsverhalten von Molekülen auf Au bzw. Ag. Während Moleküle auf Au aufgrund der inerten Eigenschaften dieses Metalls physisorbieren, kann es auf Ag eventuell zu einer Chemisorption kommen, die die elektronischen Eigenschaften des Hybridsystems stark beeinflussen könnte. Dies kann beispielsweise zur Ausbildung von neuartigen Hybridzuständen führen. Deshalb werden im Folgenden sämtliche UPS- sowie IPES-Spektren auf die Existenz von Hybridzuständen untersucht.

4.1 Besetzte und unbesetzte Zustände von Alq₃/Au

Die Präparation der Proben umfasst die schichtdickenabhängige Sublimation von Alq₃-Filmen auf einen Au(111)-Einkristall. Vor der Sublimation von Alq₃ wurde der Au(111)-Einkristall mehreren Sputter- sowie Heizzyklen unterzogen und mit Hilfe von UPS-Messungen bezüglich seiner Qualität untersucht. Dabei wurde der Kristall so lange präpariert, bis der Oberflächenzustand (OF) von Au sichtbar war, siehe Abb. 4.2. Der Peak des Oberflächenzustands befindet sich bei einer Bindungsenergie von $(0,4 \pm 0,1)$ eV und stimmt somit gut mit der Literatur überein, in welcher die Position mit 0,3 eV angegeben wird [65]. Für detaillierte Informationen bezüglich der Kristallpräparation wird auf Kapitel 3 hingewiesen. An jeder präparierten Schicht wurden sowohl UPS- als auch IPES-Messungen vorgenommen, bevor die nächste Alq₃-Schicht aufgebracht wurde.

Zuerst werden experimentelle Resultate zu besetzten sowie unbesetzten Zuständen von Alq₃ auf einem Au(111)-Einkristall mittels UPS und IPES vorgestellt. Dabei sollen schichtdickenabhängig wichtige elektronische Parameter ermittelt und aus diesen Energiediagramme erstellt werden. Weiterhin werden die UPS- und IPES-Spektren auf die Existenz von Hybridzuständen untersucht.

Untersuchung der Einsatzkante

Um Informationen über Änderungen in der Austrittsarbeit zu erhalten, muss die energetische Position der Einsatzkante (SECO) in Abhängigkeit von der Alq₃-Schichtdicke κ untersucht werden. Der Durchmesser von Alq₃ beträgt 1,30 nm [80]. Dieser Wert entspricht damit bei gleichmäßiger Bedeckung nominell einer Monolage (ML).

Aus Abb. 4.1 und Tabelle 4.1 ist zu entnehmen, dass mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke die Einsatzkante in Richtung größerer Bindungsenergien verschiebt. Das heißt die Austrittsarbeit verringert sich. Die Abnahme der Austrittsarbeit beträgt bei einer Schichtdicke von 30,0 nm $(2,2 \pm 0,1)$ eV. Es könnte jedoch sein, dass sich der reale Wert von Φ von dem hier angegebenen unterscheidet, da Aufladungseffekte, die durch den Photoionisationsprozess induziert werden, bei dicken Schichten nicht auszuschließen sind. Aufgrund der geringen Beweglichkeit der Ladungsträger (Alq₃-Leitfähigkeit $10^{-5} \frac{cm^2}{Vs}$ [137]) resultiert eine Verarmung an Elektronen und die Probe lädt sich positiv auf. Das gesamte Spektrum verschiebt sich somit in Richtung größerer Bindungsenergien. Um die Austrittsarbeit bei dicken Schichten bezüglich der Aufladungseffekte zu korrigieren, müssen in Zukunft XPS-Messungen zur Untersuchung der Verschiebung der Rumpfniveaus durchgeführt werden.

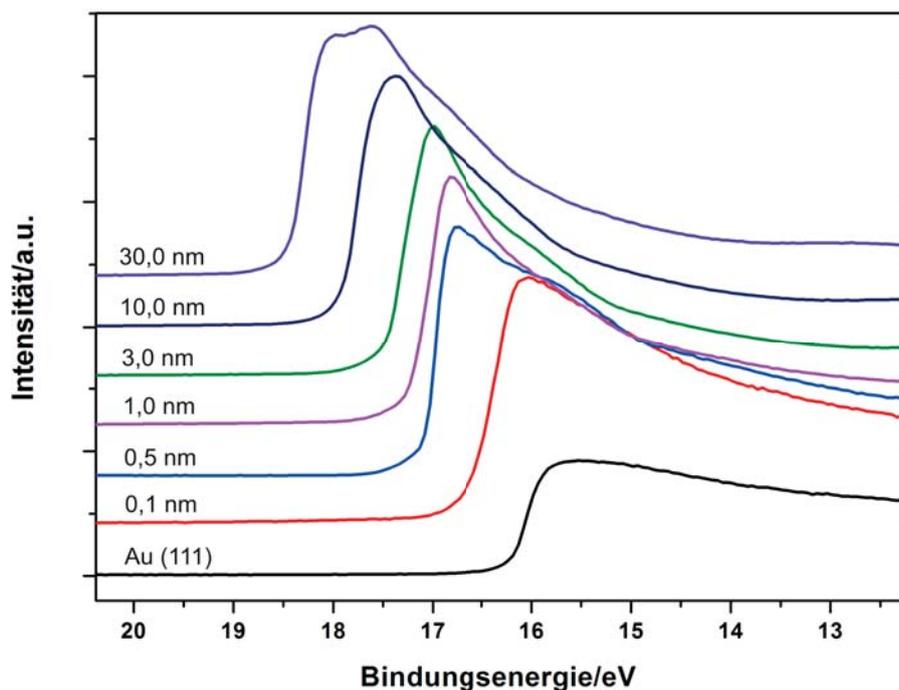


Abbildung 4.1: Änderung der energetischen Position der Einsatzkante von Alq_3 auf $\text{Au}(111)$ bei Schichtdicken von 0,1 nm - 30,0 nm.

κ/nm	SECO/eV	$\Delta E/\text{eV}$	Φ/eV	$\Delta\Phi/\text{eV}$
0	(16,2±0,1)	0	(5,0±0,1)	0
0,1	(16,7±0,1)	(0,5±0,1)	(4,5±0,1)	(0,5±0,1)
0,5	(17,1±0,1)	(0,9±0,1)	(4,1±0,1)	(0,9±0,1)
1,0	(17,3±0,1)	(1,1±0,1)	(3,9±0,1)	(1,1±0,1)
3,0	(17,5±0,1)	(1,3±0,1)	(3,7±0,1)	(1,3±0,1)
10,0	(17,9±0,1)	(1,7±0,1)	(3,3±0,1)	(1,7±0,1)
30,0	(18,4±0,1)	(2,2±0,1)	(2,8±0,1)	(2,2±0,1)

Tabelle 4.1: Tabellarische Darstellung relevanter energetischer Signaturen. Schichtdickenabhängige Positionsänderung der Einsatzkante (SECO) und Verschiebung ΔE relativ zum Substrat $\text{Au}(111)$ sowie Verringerung der Austrittsarbeit mit zunehmender Schichtdicke κ .

Besetzte und unbesetzte Zustände

Im Folgenden wird mit UPS die schichtdickenabhängige Entwicklung der besetzten Zustände, insbesondere des HOMO, untersucht. Analog werden die Ergebnisse für die unbesetzten Zustände präsentiert, deren energetischen Positionen mit der inversen Photoemission (IPES) ermittelt wurden. Aus dem energetischen Abstand des HOMO-Onsets und des LUMO-Onsets ergibt sich die Transportlücke E_t . Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, stellt die Transportlücke einen oberen Grenzwert der optischen Bandlücke dar und muss klar von dieser differenziert werden [50], [68], [75].

Aus Abb. 4.2 b) ist aufgrund der charakteristischen Au-Peaks (u.a. d-Bänder) zwischen 2,5 eV und 7,0 eV und des Au-Oberflächenzustands bei E_F zu erkennen, dass für Schichtdicken bis zu 0,5 nm Alq_3 die elektronische Struktur des Au(111)-Substrats ausgeprägt vorhanden ist (rote Kurve). Die besetzten Zustände des Au(111)-Substrats ohne Alq_3 sind zum Vergleich in Abb. 4.2 a) dargestellt. Bei einer Schichtdicke von 1,0 nm (0,8 ML) sind der Oberflächenzustand (OF) von Au(111) an der Fermikante sowie das Alq_3 -HOMO sichtbar, siehe Abb. 4.2 c). Dies spricht für eine erfolgreiche Kalibrierung der Schichtdicke von Alq_3 , siehe Kapitel 3. Bei 3,0 nm (2,3 ML) verschwindet der Oberflächenzustand und das HOMO bildet sich zunehmend aus. Der HOMO-Onset liegt für 3,0 nm bei $(1,6 \pm 0,1)$ eV und liegt damit in der Nähe des Literaturwerts 1,9 eV [90]. Allgemein kann festgestellt werden, dass bei dicker werdenden Alq_3 -Schichten die energetischen Positionen des HOMO-Peakmaximums sowie des HOMO-Onsets zu größeren Energien verschieben. Dieser Sachverhalt ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Im Folgenden werden in sämtlichen Tabellen, die energetische Positionen aus UPS- bzw. IPES-Messungen enthalten, das HOMO mit 'H', das LUMO mit 'L', die jeweiligen Onsets mit 'O' und die Peaks mit 'P' abgekürzt.

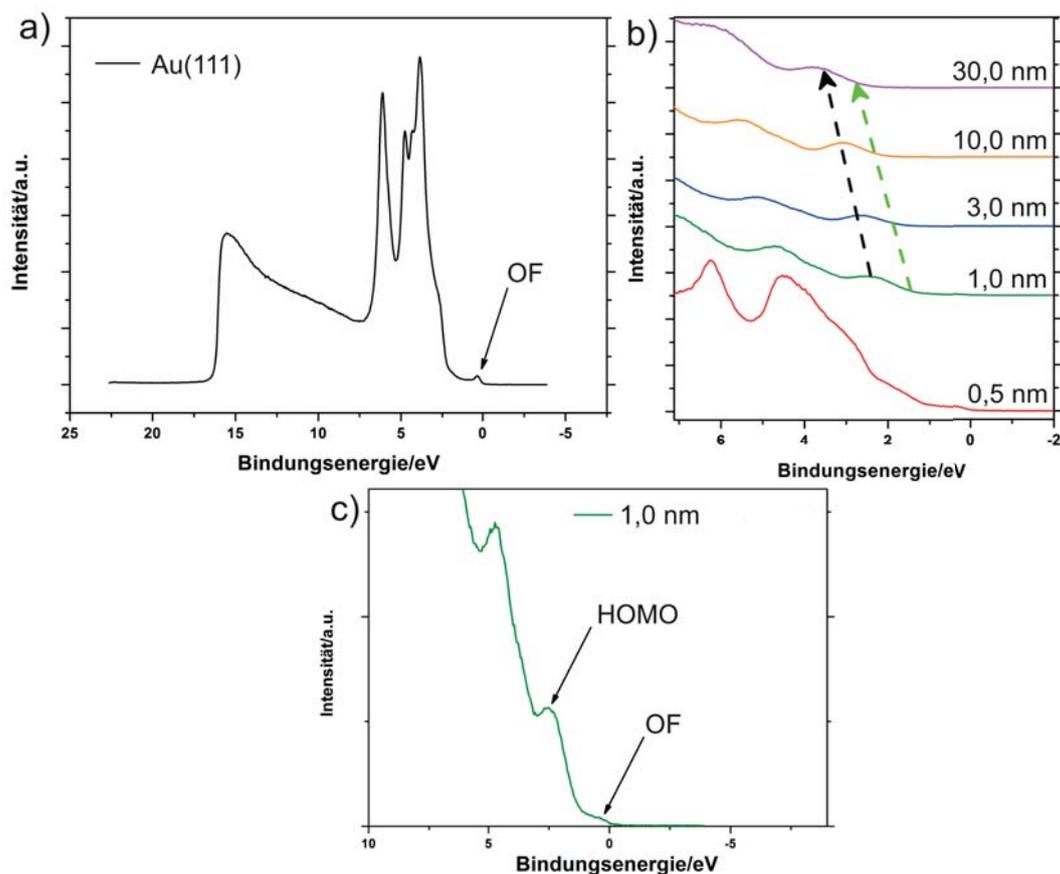


Abbildung 4.2: Darstellung der schichtdickenabhängigen Änderung besetzter Zustände. a) Referenzspektrum des Au(111)-Substrats mit dem Oberflächenzustand (OF) an der Fermikante. b) Es ist eindeutig die zunehmende Ausbildung des HOMO für größere Alq_3 -Schichtdicken sowie dessen Peak-Verschiebung (gestrichelter schwarzer Pfeil) sichtbar. Auch der HOMO-Onset (gestrichelter hellgrüner Pfeil) schiebt zu höheren Bindungsenergien. c) Besetzte Zustände in der Nähe der Fermikante bei einer nominellen Schichtdicke von 1,0 nm. Hier ist neben dem OF-Zustand des Au-Substrats auch das HOMO zu erkennen. Das Spektrum zeigt, dass die Schichtdicke erfolgreich kalibriert wurde und sich im Submonolagenbereich befindet.

κ/nm	H-O/eV	H-P/eV
0	E_F	-
0,1	E_F	-
0,5	E_F	-
1,0	$(1,3 \pm 0,1)$	$(2,6 \pm 0,1)$
3,0	$(1,6 \pm 0,1)$	$(2,7 \pm 0,1)$
10,0	$(2,1 \pm 0,1)$	$(3,1 \pm 0,1)$
30,0	$(2,5 \pm 0,1)$	$(3,9 \pm 0,1)$

Tabelle 4.2: Mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke erfolgt die Verschiebung des HOMO-Onsets sowie des HOMO-Peakmaximums zu größeren Bindungsenergien. Erst ab einer Schichtdicke von 1,0 nm (0,8 ML) beginnt sich das HOMO langsam auszubilden.

In der Literatur [80] wurde anhand von Messungen am System $\text{Alq}_3/\text{Cobalt}$ gezeigt, dass die Wechselwirkung des metallischen Substrats mit dem organischen Adsorbat bei einer Alq_3 -Schichtdicke von 1,3 nm (1,0 ML) zur Ausbildung von Hybridzuständen an der Grenzfläche führt. In den jeweiligen UPS-Spektren konnte ein besetzter Hybridzustand (oHIS) sowie in den 2PPE-Spektren ein unbesetzter Hybridzustand (uHIS) identifiziert werden. Das oHIS ist bei einer Bindungsenergie von 0,8 eV lokalisiert und das uHIS bei -1,5 eV. Für dickere Schichten verschwinden die energetischen Signaturen in den entsprechenden Spektren. Bezüglich der besetzten Zustände ist aus den UPS-Spektren in Abb. 4.2 b) zu erkennen, dass mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke das Spektrum des Substrats gedämpft wird und in der Darstellung aus Abb. 4.2 c) bei einer Schichtdicke von 1,0 nm das HOMO und der OF-Zustand von Au(111) zu sehen sind, jedoch kein oHIS. Das Ausbleiben des oHIS kann mit der inerten Eigenschaft von Au erklärt werden, weshalb die Adsorption von Alq_3 hauptsächlich auf der Physisorption beruht und die Hybridisierung nicht effizient genug ist, um zum Spektrum beizutragen. Die Diskussion, ob es zur Ausbildung des uHIS im System Alq_3/Au kommt, erfolgt in diesem Abschnitt innerhalb der IPES-Messungen. Die mit Hilfe der inversen Photoemission ermittelten Spektren für die unbesetzten Zustände für Schichtdicken von 3,0 nm, 10,0 nm sowie 30,0 nm sind in Abb. 4.3 dargestellt. Während der Messung wurde insbesondere darauf geachtet den Emissionsstrom und die Energie der emittierten Elektronen gering zu halten, um eine Zerstörung der sensitiven Organik zu minimieren.

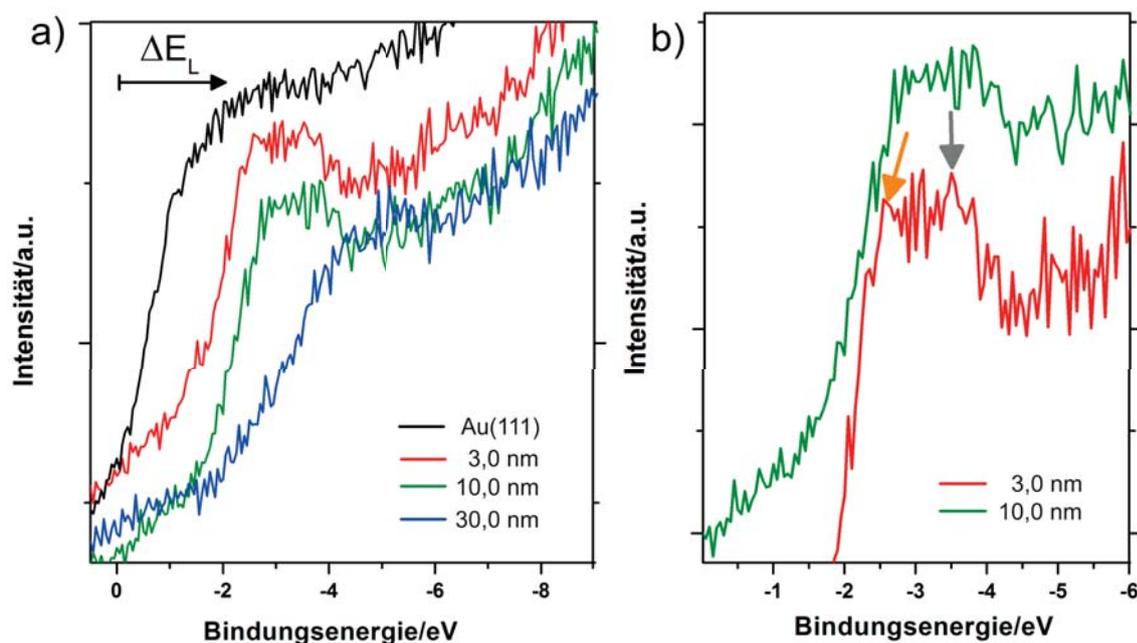


Abbildung 4.3: a) Schichtdickenabhängige Änderung der Position unbesetzter Zustände für drei unterschiedliche Alq_3 -Schichtdicken. Das IPES-Spektrum des Au(111)-Substrats dient als Referenz (schwarze Kurve). b) Vergrößerte Darstellung der energetischen Signatur unbesetzter Zustände aus a) für Alq_3 -Schichtdicken von 3,0 nm (rote Kurve) sowie 10,0 nm (grüne Kurve) für Bindungsenergien zwischen -2 eV und -6 eV. Die beiden Pfeile (orange und grau) weisen jeweils auf einen Peak. Bei einer Schichtdicke von 10,0 nm sind die beiden Peaks nicht mehr eindeutig zu erkennen.

Im Gegensatz zu den besetzten Zuständen erfolgt die energetische Verschiebung der unbesetzten Zustände mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke in die entgegengesetzte Richtung, siehe ΔE_L (schwarzer Pfeil) in Abb. 4.3 a). Die Bestimmung der Verschiebung des LUMO-Onsets ist in Abb. 4.4 b) aus Gründen der Anschaulichkeit für Schichtdicken von 3,0 nm sowie 10,0 nm dargestellt. Alle anderen Werte sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Zur Bestimmung der Positionen des LUMO-Onsets werden Tangenten an das Spektrum gelegt. Der Schnittpunkt mit der Waagrechten ergibt die Position des Onsets, siehe Abb. 4.4 b). Es wird darauf hingewiesen, dass für alle Spektren in Abb. 4.3 sowie Abb. 4.4 das IPES-Signal unmittelbar in der Nähe der Fermikante E_F einen erhöhten Untergrund aufweist, der ein Artefakt zu sein scheint. Dies ist gut am Referenzspektrum des Au(111)-Einkristalls in Abb. 4.4 a) zu erkennen. Die mit dem blauen Pfeil markierte erhöhte spektrale Intensität (Untergrundsignal) ist unphysikalisch und dürfte nicht vorhanden sein. Deshalb wird in Abb. 4.4 b) der LUMO-Onset auf zwei unterschiedliche Arten anhand von jeweils zwei Waagrechten pro Schichtdicke bestimmt. Dabei berücksichtigt beispielsweise bei einer Schichtdicke von 3,0 nm der Schnittpunkt 1 den Untergrund, während dies bei Schnittpunkt 1' nicht der Fall ist. Die beiden möglichen Schnittpunkte sind in Tabelle 4.3 als L-O bzw. L-O' vermerkt.

Weiterhin sind in Abb. 4.3 im Bereich zwischen -2 eV und -4 eV zwei Peaks erkennbar. In Abb. 4.3 b) entspricht die rote Kurve genau wie in Abb. 4.3 a) einer Alq₃-Schichtdicke von 3,0 nm. Die grüne Kurve entspricht einer Schichtdicke von 10,0 nm. Der erste Peak der roten Kurve in b) befindet sich bei $(-2,5 \pm 0,3)$ eV und ist mit einem orangenen Pfeil markiert. Der zweite mit einem grauen Pfeil markierte Peak ist bei $(-3,5 \pm 0,3)$ lokalisiert. Für 10,0 nm Alq₃ können die energetischen Positionen der beiden Peaks nicht eindeutig bestimmt werden. Tabelle 4.3 enthält ebenfalls Daten zu Alq₃-Schichtdicken unter 3,0 nm. Die dazugehörigen Spektren sind in Abb. 4.3 a) nicht dargestellt, da die unbesetzten Zustände von Alq₃ erst ab 3,0 nm im Spektrum zu erkennen sind.

Bei einer Schichtdicke von 30,0 nm ist die elektronische Signatur der unbesetzten Zustände stark verbreitert, siehe Abb. 4.3 a). Die Verbreiterung bzw. die fehlende Ausprägung der Peaks könnte aus Aufladungseffekten, die ab einer bestimmten Schichtdicke eintreten, resultieren.

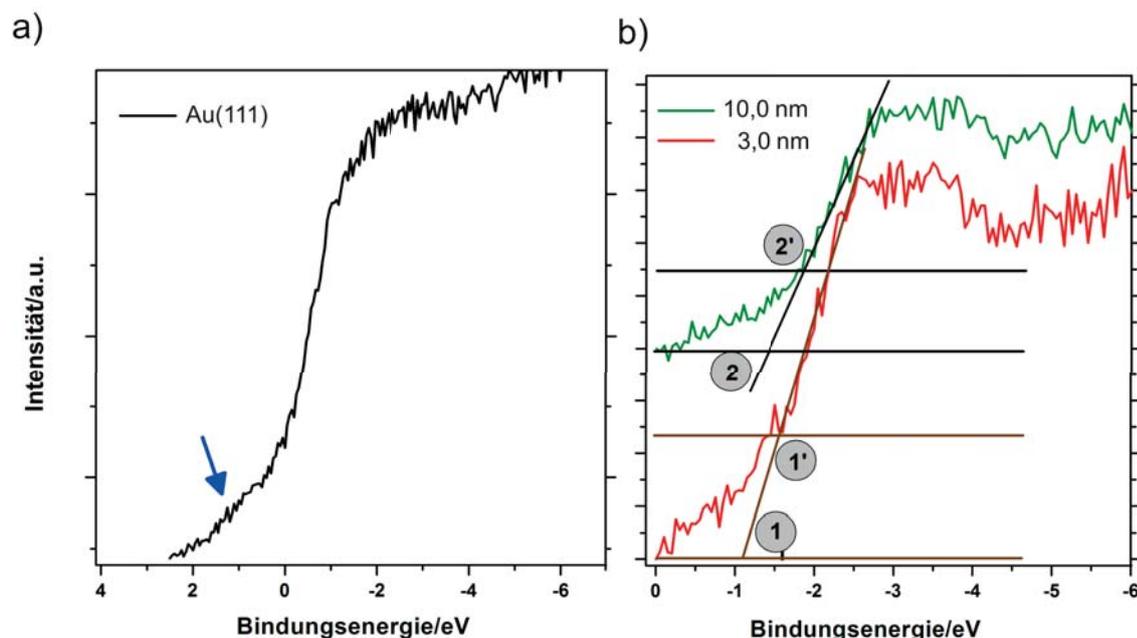


Abbildung 4.4: a) Spektrum für die unbesetzten Zustände des Au(111)-Einkristalls. Das Untergrundsignal unterhalb der Fermikante (blauer Pfeil) ist ein Artefakt. b) Darstellung der Bestimmung des LUMO-Onsets für Schichtdicken von 3,0 nm sowie 10,0 nm. Für die jeweilige Schichtdicke werden die Onsets sowohl unter Berücksichtigung des erhöhten Untergrundsignals nahe E_F (Schnittpunkte 1 und 2) als auch bei Vernachlässigung des Untergrunds (Schnittpunkte 1' und 2') bestimmt. Die zur Bestimmung der Onsets verwendeten Tangenten bzw. Waagrechtens sind für 3,0 nm in Braun und für 10,0 nm in Schwarz dargestellt.

κ/nm	L-O/eV	L-O'/eV	P1/eV	P2/eV
0	E_F	-	-	-
0,1	E_F	-	-	-
0,5	E_F	-	-	-
1,0	E_F	-	-	-
3,0	$(-1,1 \pm 0,3)$	$(-1,5 \pm 0,3)$	$(-2,5 \pm 0,3)$	$(-3,5 \pm 0,3)$
10,0	$(-1,4 \pm 0,3)$	$(-1,9 \pm 0,3)$	-	-
30,0	$(-1,7 \pm 0,3)$	$(-2,2 \pm 0,3)$	-	-

Tabelle 4.3: Die energetische Position des ersten (P1) sowie zweiten Peaks (P2) kann für eine Schichtdicke von 3,0 nm bestimmt werden. Weiterhin ist eine zu den besetzten Zuständen entgegengesetzte Verschiebung der unbesetzten Zustände sichtbar.

Aus den nun bekannten schichtdickenabhängigen Onset-Positionen kann die Transportlücke als Energiedifferenz zwischen dem HOMO-Onset sowie dem LUMO-Onset bestimmt werden. In Abb. 4.5 sind die Transportlücken für Schichtdicken in Höhe von 3,0 nm, 10,0 nm sowie 30,0 nm dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Onset-Positionen für das LUMO, siehe Tab. 4.3, wird zwischen den beiden Transportlücken E_t sowie E_t' unterschieden. In Abb. 4.5 wird die Unterscheidung zwischen

E_t sowie E_t' exemplarisch für eine Schichtdicke von 30,0 nm veranschaulicht, wobei für alle Schichtdicken stets gilt $E_t' > E_t$.

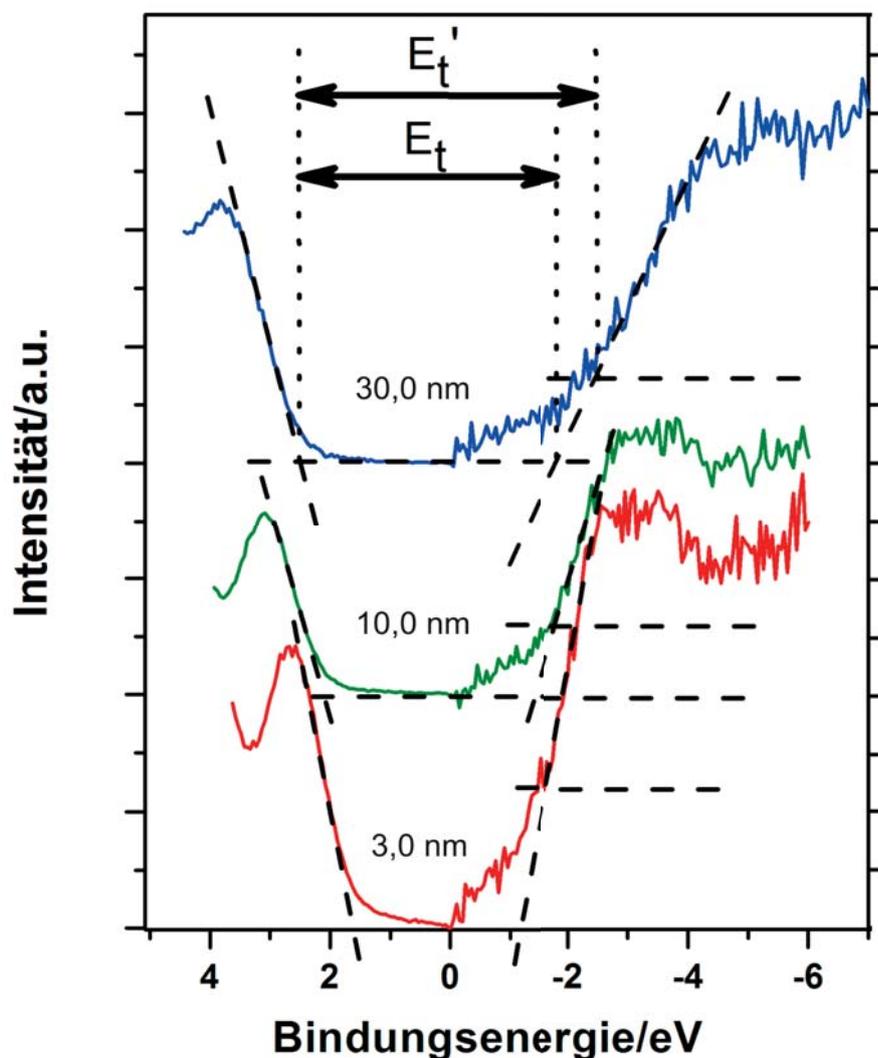


Abbildung 4.5: Entwicklung der Transportlücke in Abhängigkeit von der Alq_3 -Schichtdicke. Es wird zwischen der Transportlücke E_t , welche das Untergrundsignal nahe E_F für die unbesetzten Zustände berücksichtigt, sowie der Transportlücke E_t' , die den Untergrund vernachlässigt, differenziert. Die Differenzierung ist exemplarisch für eine Schichtdicke von 30,0 nm dargestellt. Für die unbesetzten Zustände sind deshalb neben den Tangenten (gestrichelt) auch pro Schichtdicke zwei Waagrechten gestrichelt eingezeichnet. Bei einer Schichtdicke von 3,0 nm ist nur eine Waagrechte zu erkennen, da die Waagrechte, die den Untergrund nahe E_F berücksichtigt, der Abszissenachse entspricht.

κ/nm	Transportlücke E_t/eV	Transportlücke E_t'/eV
3,0	$(2,7\pm 0,3)$	$(3,1\pm 0,3)$
10,0	$(3,5\pm 0,3)$	$(4,0\pm 0,3)$
30,0	$(4,2\pm 0,3)$	$(4,7\pm 0,3)$

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der Transportlücken E_t sowie E_t' als Funktion der Alq_3 -Schichtdicke. Die jeweiligen Transportlücken nehmen mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke zu, wobei stets $E_t' > E_t$ gilt.

In der Literatur [68] wird für die Transportlücke von Volumen- Alq_3 der Wert 4,1 eV angegeben. Dieser Wert liegt im Wertebereich, der für die Transportlücke in dieser Arbeit ermittelt wurde.

Aus den schichtdickenabhängigen Positionen der HOMO-Onsets, den Austrittsarbeiten sowie Transportlücken kann nach dem Bänderschema in Abb. 2.12 aus Kapitel 2 die Ionisierungsenergie E_{ion} und die Elektronenaffinität χ nach Gl. 2.22 sowie Gl. 2.26 bestimmt werden. Die Werte für die schichtdickenabhängigen Ionisierungsenergien E_{ion} sowie Elektronenaffinitäten sind aus den Tabellen 4.5 und 4.6 zu entnehmen.

κ/nm	Ionisierungsenergie E_{ion}/eV
0	$(5,0\pm 0,1)$
0,1	$(4,5\pm 0,1)$
0,5	$(4,1\pm 0,1)$
1,0	$(5,2\pm 0,1)$
3,0	$(5,3\pm 0,1)$
10,0	$(5,4\pm 0,1)$
30,0	$(5,3\pm 0,1)$

Tabelle 4.5: Schichtdickenabhängige Ionisierungsenergien.

Bei den Werten für E_{ion} ist zu erkennen, dass bis zu einer Bedeckung von 0,5 nm E_{ion} der Austrittsarbeit Φ aus Tab. 4.1 entspricht, da die elektronische Struktur des Goldsubstrats überwiegt. Ab 1,0 nm nimmt die Gewichtung der Merkmale der elektronischen Struktur von Alq_3 immer mehr zu und E_{ion} kann anhand eines nun im Spektrum vorhandenen HOMO-Onsets bestimmt werden. Die Ionisierungsenergie bleibt zwischen 1,0 nm und 30,0 nm nahezu konstant und beträgt ca. $(5,4\pm 0,1)$ eV. Sie kann in guter Näherung mit Werten aus der Literatur verglichen werden, die für dicke Alq_3 -Schichten (Volumen- Alq_3) auf einer Au-Folie einen Wert von 5,8 eV angibt [138].

κ/nm	Elektronenaffinität χ/eV	Elektronenaffinität χ'/eV
3,0	$(2,6\pm 0,3)$	$(2,2\pm 0,3)$
10,0	$(1,9\pm 0,3)$	$(1,4\pm 0,3)$
30,0	$(1,1\pm 0,3)$	$(0,6\pm 0,3)$

Tabelle 4.6: Elektronenaffinität für Bedeckungen von 3,0 nm, 10,0 nm und 30,0 nm. Unterscheidung zwischen den beiden Elektronenaffinitäten χ sowie χ' aufgrund der unterschiedlichen Transportlücken E_t sowie E_t' .

Die Werte für χ nehmen, aufgrund der Zunahme der Transportlücke unter Annahme eines konstanten Vakuumniveaus (keine Bandverbiegung $e\Delta V_s$), mit zunehmender Bedeckung ab. Bildet man die Differenz zwischen $E_{ion} = 5,8$ eV aus [138] sowie der Transportlücke $E_t = 4,1$ eV aus [68], so erhält man nach Gl. 2.26 für die Elektronenaffinität χ den Literaturwert 1,7 eV. Dieser stimmt gut mit dem Wert für χ aus Tab. 4.6 bei einer Schichtdicke von 10,0 nm überein. Abweichungen bezüglich anderer Werte aus Tab. 4.6 könnten aus dem Untergrundsignal nahe E_F für die unbesetzten Zustände resultieren. Dies führt zur Ungenauigkeit in der Bestimmung des LUMO-Onsets, siehe Abb. 4.4, und damit verknüpft auch der Transportlücke, siehe Abb. 4.5. Aus den Positionen signifikanter elektronischer Signaturen wurden Energiediagramme für die beiden Schichtdicken 3,0 nm sowie 10,0 nm erstellt, siehe Abb. 4.6. Hier entspricht der blau eingezeichnete besetzte Zustand bei 1,9 eV der Position des HOMO-Onsets aus der Literatur [90], siehe schwarzer Pfeil im oberen Spektrum aus Abb. 4.7 b). Der hellblau markierte Energiebereich von $-(2,4-3,5)$ eV gibt die aus [90] entnommene energetische Breite des ersten Peaks für die unbesetzten Zustände wieder (orangener Pfeil in Abb. 4.7 b)). Die dazugehörigen Alq₃-Schichtdicken aus der Literatur sind in Abb. 4.7 angegeben. Zudem wurde aus den Spektren in Abb. 4.2 b) die energetische Breite des HOMO-Zustands extrahiert und in Abb. 4.6 mit einem roten Kasten abgeschätzt. Die grünen Balken sind die in dieser Arbeit ermittelten LUMO-Onsets (L-O') und für eine Schichtdicke von 3,0 nm sind die Positionen der beiden Peaks für die unbesetzten Zustände aus Abb. 4.3 b) aufgetragen (graue Balken in Abb. 4.6).

Das Energiediagramm wird in nachfolgenden Kapiteln zur Interpretation von laserinduzierten Photoemissionsprozessen verwendet, um das Photoemissionsverhalten von plasmonischen Anregungen in organisch-anorganischen Hybridsystemen zu untersuchen. Hierbei erfolgt die Diskussion vereinfacht in der Näherung des Einelektronen-Bilds der Photoemission, welches in stark korrelierten Systemen wie Alq₃ strenggenommen nicht gilt. Dennoch soll anhand dieser Annahme in einer Näherung ein Einblick in mögliche laserinduzierte Anregungsprozesse gewährt und diskutiert werden.

Ein genauer Vergleich der gemessenen Spektren mit Hill *et al.* [90] ist in Abb. 4.7 dargestellt. Betrachtet man die besetzten Zustände, so erkennt man, dass die in dieser Arbeit mit UPS ermittelten energetischen Positionen gut mit Hill *et al.* übereinstimmen. Die Alq₃-Schichtdicke rangiert nach Angabe von Hill *et al.* zwischen 5,0 nm und 10,0 nm. Die Position des HOMO-Onsets beträgt in dieser Arbeit bei einer vergleichbaren Schichtdicke von 3,0 nm $(1,6\pm 0,1)$ eV und der HOMO-Peak liegt bei $(2,7\pm 0,1)$ eV. Extrahiert man entsprechende Bindungsenergien von Hill *et al.* aus dem oberen Spektrum in Abb. 4.7 b), so erhält man für den Onset 1,9 eV und für den Peak 2,6 eV. Somit stimmen die Werte gut überein. Die Spektren für die besetzten Zustände unterscheiden sich im dargestellten Energiebereich an der mit dem blauen Pfeil gekennzeichneten Stelle. Während in Abb. 4.7 b) im oberen Graph der markierte Peak eine ausgeprägte Substruktur aufweist, die auf einen zweiten Peak deutet, ist dieser in Abb. 4.7 a) schwächer ausgeprägt. Dies kann mit dem höheren Sekundärelektronenuntergrund erklärt werden. In den Abb. 4.7 a) und b) wurde zur

Anregung der Elektronen eine Heliumlampe (He I-Linie 21,22 eV) verwendet. Die Auflösung, die in UPS-Messungen dieser Arbeit erreicht wurde, liegt bei 130 meV - 150 meV und ist vergleichbar mit der von Hill *et al.*

Weiterhin können die im unteren Graph in Abb. 4.7 b) berechneten drei höchsten besetzten Zustände HOMO, HOMO-1, HOMO-2 experimentell nicht aufgelöst werden und erscheinen bei beiden gemessenen Spektren als ein Peak. Dies ist mit dem geringen energetischen Abstand und der Verbreiterung der Zustände durch die experimentelle Auflösung zu begründen. Dabei unterscheiden sich die mit der INDO-Methode berechneten HOMO-Werte energetisch minimal voneinander und sind auf den Liganden von Alq_3 lokalisiert [91], siehe Abb. 2.18.

Bezüglich der IPES-Spektren für die unbesetzten Zustände in Abb. 4.7 a) fällt auf, dass das Untergrundsignal in Abb. 4.7 a) größer als in b) ist. Sowohl in a) als auch in b) sind zwei Peaks erkennbar, die mit einem orangenen bzw. grauen Pfeil markiert sind. Berechnungen von Hill *et al.* ergeben, dass sowohl der erste als auch der zweite Peak aus jeweils drei unbesetzten Zuständen besteht, siehe Abb. 4.7 b) unteres Spektrum. Die in a) ermittelten Positionen für die beiden Peaks sind $(-2,5 \pm 0,3)$ eV bzw. $(-3,5 \pm 0,3)$ eV und unterscheiden sich merklich von den beiden gemessenen Peak-Positionen aus Abb. 4.7 b) (oberes Spektrum). Hier ist nämlich der erste Peak bei ca. 3,4 eV und der zweite Peak bei ca. 4,6 eV lokalisiert. Der gemessene LUMO-Onset (L-O') in a) unter Vernachlässigung des Untergrundsignals, siehe Abb. 4.4, beträgt nach Tab. 4.3 $(1,5 \pm 0,3)$ eV. Der extrahierte Wert aus Abb. 4.7 beträgt dagegen 2,4 eV. Ein Vergleich der Daten zeigt, dass sowohl der LUMO-Onset als auch die beiden Peaks bei Hill *et al.* betragsmäßig stets bei größeren Werten positioniert sind. Dies lässt sich durch den Verlauf der beiden gemessenen IPES-Spektren aus Abb. 4.7 a) und b) erklären. Während in 4.7 a) der LUMO-Onset unmittelbar nach der Fermikante zu beobachten ist, ist im oberen Graphen aus Abb. 4.7 b) erst bei betragsmäßig größeren Bindungsenergien positioniert.

Berechnungen von Hill *et al.* zeigen zudem, dass der erste Peak der unbesetzten Zustände genauso wie der erste Peak der besetzten Zustände aus drei Zuständen besteht, die in den Messungen unter anderem aufgrund der experimentellen Auflösung nicht detektiert werden können. Die Auflösung des in dieser Arbeit verwendeten IPES-Aufbaus liegt nämlich bei 800 meV, während sie bei Hill *et al.* 500 meV beträgt.

Bezüglich der Ausbildung von Hybridzuständen an der Grenzfläche zwischen Alq_3 und Au ist zu erwähnen, dass der in [80] in den 2PPE-Spektren beobachtete uHIS bei einer Bindungsenergie von -1,5 eV sowohl für Alq_3 -Schichtdicken unter 3,0 nm (Abbildungen nicht gezeigt) als auch für 3,0 nm, siehe Abb. 4.3, nicht zu beobachten ist. Dies könnte mit der inerten Eigenschaft von Au zusammenhängen, sodass die Alq_3 -Adsorption hauptsächlich auf der Physisorption basiert und eine Hybridisierung der elektronischen Zustände nicht effizient genug ist, um zum Spektrum beizutragen. Die Detektion des uHIS könnte weiterhin durch die geringe IPES-Auflösung von 800 meV sowie das Untergrundsignal in der Nähe der Fermikante, siehe Abb. 4.4, beeinflusst sein.

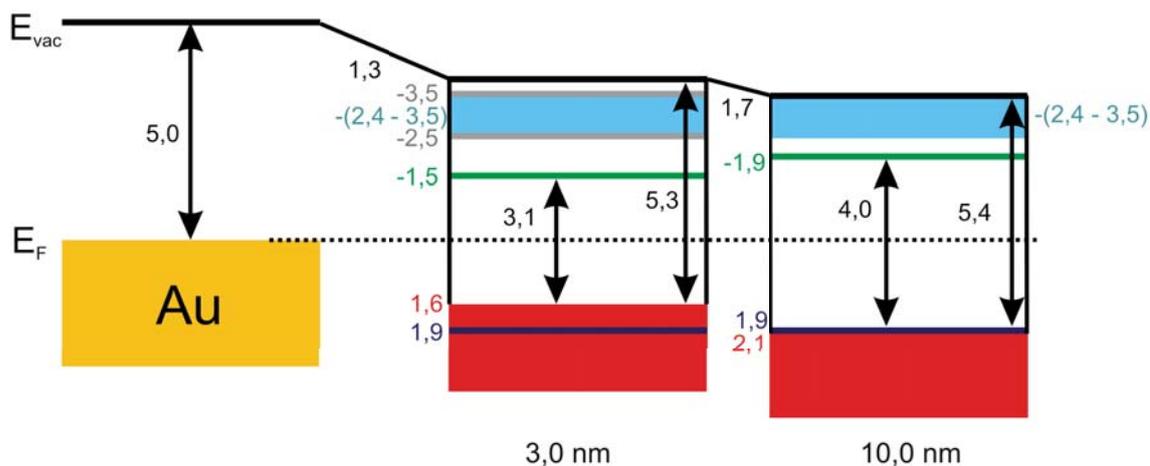


Abbildung 4.6: Anordnung der energetischen Positionen für besetzte sowie unbesetzte Zustände relativ zur Fermikante von Au(111) für die Schichtdicken 3,0 nm sowie 10,0 nm. Die grünen Linien entsprechen der energetischen Position des LUMO-Onsets' (L-O') unter Vernachlässigung des Untergrundsignals nahe E_F , siehe Abb. 4.4 und Tabelle 4.3. Für eine Schichtdicke von 3,0 nm sind zudem die Positionen des ersten Peaks bei $-(2,5 \pm 0,3)$ eV sowie des zweiten Peaks bei $-(3,5 \pm 0,3)$ eV für die unbesetzten Zustände aus Abb. 4.3 b) eingezeichnet. Die beiden Peaks sind in Abb. 4.3 b) jeweils mit einem orangenen bzw. grauen Pfeil markiert. Die roten Quadrate stellen schematisch die energetische Breite des HOMO aus dieser Arbeit dar, siehe Tab. 4.2

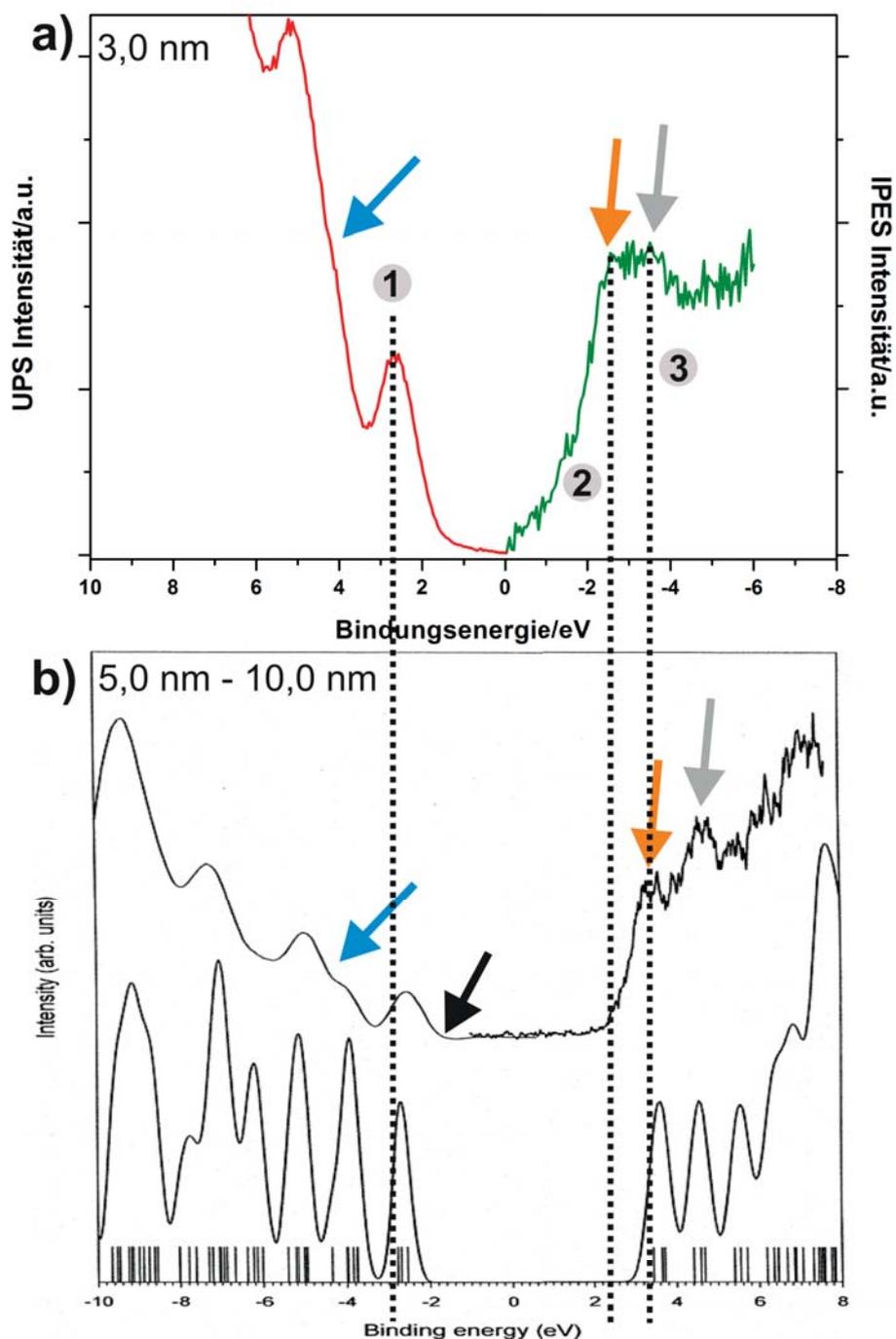


Abbildung 4.7: Vergleich der UPS- und IPES-Spektren mit Hill *et al.* [90]. a) In dieser Arbeit gemessene Spektren für besetzte und unbesetzte Zustände bei 3,0 nm Alq₃. b) Das von Hill *et al.* gemessene Alq₃/Au Spektrum bei einer angegebenen Schichtdicke von 5,0 nm - 10,0 nm (oberer Graph). Der untere Plot zeigt die mit der INDO (Intermediate Neglect Of Differential Overlap)-Methode berechnete elektronische Struktur desselben Systems. Die gestrichelten Hilfslinien 1-3 verdeutlichen die relative Verschiebung von signifikanten Peakmaxima der besetzten sowie unbesetzten Zustände zueinander. Der schwarze Pfeil in b) markiert die Position des gemessenen HOMO-Onsets aus [90].

4.2 PEEM-Untersuchungen an Alq₃/Au-Mikrostrukturen

Die Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen an einer Vakuum/Silber - Grenzfläche [14], [20], [100], [136], [16], [133] sowie an einer Vakuum/Gold - Grenzfläche [100], [136], [139], [140] wurde in der Literatur ausgiebig untersucht. Auch gibt es Beispiele, in denen Oberflächenplasmonen an Grenzflächen zwischen Metallen und anderen dielektrischen Medien untersucht wurden. Zu diesen gehören unter anderem der indirekte Nachweis von Oberflächenplasmonen an einer Polymer/Ag - Grenzfläche durch die Fluoreszenz, der in einer Polymermatrix eingebetteten Moleküle [141] sowie der strahlende Energietransfer von Alq₃-Molekülen zu Rhodamin 6G in dielektrischen Multilagensystemen durch gekoppelte Plasmonenmoden [8].

Die hier aufgeführten Referenzen untersuchen entweder das plasmonische Nahfeld an einer Vakuum/Metall - Grenzfläche in Photoemission [14], [20], [100], [136], [16], [133] oder das entsprechende Fernfeld in Systemen, in denen ein vom Vakuum abweichendes dielektrisches Medium an das Metall angrenzt [141], [8]. Jedoch gibt es nur sehr wenige Arbeiten [24], [25], die das plasmonische Nahfeld in Systemen anhand der Photoemission untersuchen und bei denen gleichzeitig das angrenzende dielektrische Medium vom Vakuum abweicht.

Deshalb sollen nachfolgende Nahfeldmessungen an der Alq₃/Au - Hybridgrenzfläche in Photoemission einen weiteren Beitrag zu diesem noch wenig beleuchteten Forschungsbereich liefern. Im Fokus der Untersuchungen dieses Abschnitts steht dabei die Klärung der Fragestellung, ob und wie das Photoemissionsverhalten plasmonischer Anregungen im Referenzsystem ohne Alq₃ durch die schichtdickenabhängige Deposition der Organik beeinflusst wird und welche Mechanismen zugrunde liegen könnten.

Die untersuchten Alq₃/Au-Hybridssysteme gliedern sich wie folgt:

- Alq₃-Quadrate auf Au-Film
- Alq₃-Film auf Au-Quadraten

4.2.1 Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂ - Eine Vorstudie

Dieser Abschnitt behandelt eine Vorstudie zu Alq₃ auf einem rauen Au-Film. Das untersuchte Schichtsystem besteht aus einem SiO₂-Substrat sowie einem 40 nm dicken polykristallinen Au-Film, auf den eine 13,0 nm dicke Schicht des organischen Halbleiters Alq₃ (Volumen-Alq₃) in Form von Quadraten sublimiert wurde. Um Informationen über das Photoemissionsverhalten der Organik bei Bestrahlung mit Laserlicht unterschiedlicher Wellenlängen zu erhalten, wurden vor der Sublimation 4 Kupfernetze (Stegbreite jeweils 6 µm, Quadrate jeweils (20x20) µm²) auf die polykristalline Goldschicht aufgebracht, siehe Abb. 4.8. Die Netze dienten während der Sublimation als Maske, mit deren Hilfe Alq₃-Quadrate im Ultrahochvakuum erzeugt wurden. Nach der Sublimation wurde die Probe aus dem Vakuum ausgeschleust und die Cu-Netze entfernt. Anschließend wurde die Probe zur Analyse im PEEM wieder in die Anlage eingeschleust.

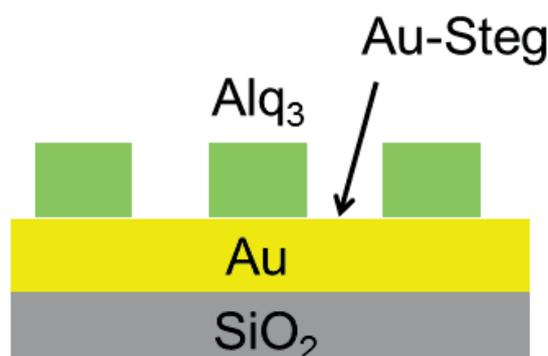


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau des untersuchten Systems, bestehend aus Alq₃-Quadraten/Au-Film/raues SiO₂.

Die Messungen wurden mit dem Laser bei den beiden Wellenlängen 400 nm sowie 800 nm durchgeführt. Dabei erfolgt die Anregung von Plasmonen in Au in einem optischen Spektralbereich um 800 nm und bei Silber in einem Bereich um 400 nm. Weiterhin gibt es einen maßgeblichen Unterschied der optischen Eigenschaften von Alq₃ bei diesen beiden Wellenlängen. Während bei 400 nm die dielektrische Funktion komplex ist, weist sie bei 800 nm lediglich einen Realteil auf. In diesem Zusammenhang soll untersucht werden, ob und wie der organische Halbleiter das Photoemissionsverhalten plasmonischer Anregungen in Au modifiziert. Bevor die Beeinflussung der Photoemissionseigenschaften von Plasmonen durch Alq₃ untersucht werden kann, muss jedoch zuerst das isolierte Photoemissionsverhalten von Alq₃ in einem Testsystem untersucht werden. Hierzu wird die unpolierte Seite eines einseitig polierten SiO₂-Substrats verwendet. Zwar können auch auf der unpolierten Seite des mit Au beschichteten SiO₂-Substrats Oberflächenplasmonen prinzipiell an jedem Defekt angeregt werden, jedoch werden diese aufgrund der großen Defektdichte auf der Oberfläche durch Streuprozesse instantan vollständig weggedämpft.

Aufnahmen mit der Hg-Lampe

Die Aufnahmen mit der Hg-Lampe in Abb. 4.9 a) und b) zeigen, dass die Abbildung der Cu-Netze (TEM-Netze) auf dem Au-Film erfolgreich war. Der Photoemissionskontrast zwischen Alq₃-Quadraten und Au-Bereichen ist anhand der markierten Bereiche in b) deutlich zu erkennen. Die hellen Flächen stellen polykristallines Gold dar, während die Alq₃-Quadrate dunkel erscheinen.

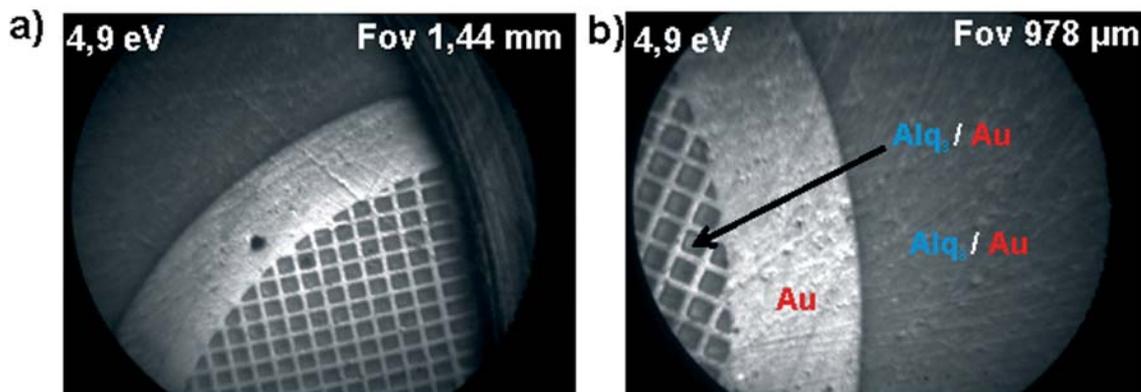


Abbildung 4.9: 13,0 nm dicke Alq₃-Quadrate/Au-Film/raues SiO₂: PEEM-Aufnahmen bei zwei unterschiedlichen Gesichtsfeldern, die demonstrieren, dass die Netzstruktur erfolgreich auf die Oberfläche abgebildet wurde. b) Kennzeichnung der verschiedenen Bereiche.

Anregung mit dem Laser

Die Untersuchungen mit dem Laser erfolgen bei Zentralwellenlängen von 800 nm (1,55 eV) sowie 400 nm (3,10 eV) im 65°-Einfall. Der anregende elektrische Feldvektor ist entweder p-polarisiert (p-pol) oder s-polarisiert (s-pol). Bezüglich der Orientierungen des elektrischen Feldvektors bei unterschiedlichen Polarisierungen in der 65°-Anregungsgeometrie sei auf Abb. 3.7 in Kapitel 3 hingewiesen. Die Resultate sind in Abb. 4.10 a) - c) dargestellt. In Abb. 4.10 a) ist die Topographie der Struktur unter Beleuchtung mit der Hg-Lampe illustriert. Hier ist der Kontrast zwischen den Alq₃-Quadraten und den Au-Stegen nur sehr schwer zu erkennen. Eine Abgrenzung zwischen den beiden Bereichen ist mit einem weißen Kreis markiert. Dabei ist die helle Fläche der Bereich, auf dem das Cu-Netz auflag.

Die Anregung mit rotem Laserlicht (800 nm) liefert lokale Intensitätsüberhöhungen (Hotspots), die über das gesamte Gesichtsfeld verteilt sind. Betrachtet man dagegen die Wechselwirkung an derselben Stelle mit blauem Laserlicht (400 nm), ist der Kontrastunterschied zwischen den Alq₃-Quadraten und den Au-Stegen sehr groß. Die Organikquadrate weisen im Kontrast eine starke Gewichtung auf. Exemplarisch sind jeweils ein Au- und Alq₃-Bereich bezeichnet.

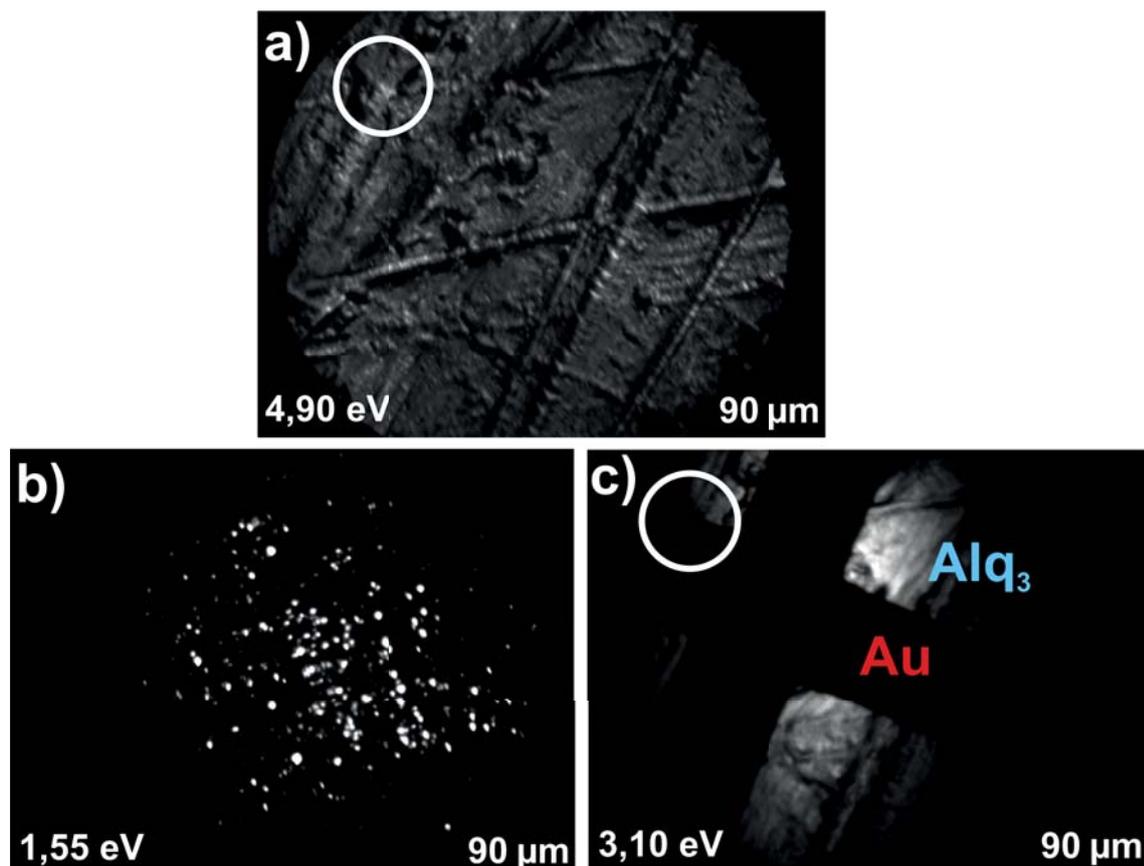


Abbildung 4.10: 13,0 nm dicke Alq₃-Quadrate/Au-Film/raues SiO₂: PEEM-Aufnahmen der Probe an einer identischen Stelle bei einem Gesichtsfeld von jeweils 90 μm. Anregung mit a) Hg-Lampe, b) Laser 800 nm und c) Laser 400 nm. In b) dominieren Hotspot-Anregungen den Kontrast, während in c) die Alq₃-Quadrate in der Photoemission sehr prominent sind.

Diskussion und Interpretation

Anregung bei 800 nm p-pol und 65°-Einfall

Die Beobachtung des Photoemissionssignals von Au in Form der Hotspot-Anregungen durch einen 13,0 nm dicken Film kann folgendermaßen erklärt werden:

1. Optische Transparenz von Alq₃

Aus dem energieabhängigen Verlauf der dielektrischen Funktion von Alq₃ aus Abb. 2.19 in Kapitel 2 kann abgeleitet werden, dass der Realteil um einen Wellenlängenbereich von 800 nm eine flache Dispersion aufweist und bei 800 nm ca. 2,75 beträgt. Der Imaginärteil verschwindet dagegen. Für die dielektrische Funktion gilt also $\epsilon_{Alq_3}(800 \text{ nm}) = 2,75$. Das heißt, die einfallende elektromagnetische Strahlung wird aufgrund des fehlenden Imaginärteils von Alq₃ nicht absorbiert und kann somit Elektronen aus den besetzten Zuständen der Organik nicht anregen. Die optische Transparenz wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass die Anregungsenergie innerhalb der optischen Bandlücke von Alq₃ in Höhe von 2,7 eV liegt [87], [88], sodass keine Exzitonen angeregt werden können. Weiterhin gilt für die Eindringtiefe des Lasers in der Organik $\delta_{p,Alq_3}(1,55 \text{ eV}) \rightarrow \infty$, siehe Gl. 2.56 in Kapitel 2. Demnach erreicht der Laser die organisch-anorganische Hybridgrenzfläche.

2. Elektronische Anregungen in Au-Stege/SiO₂

Die in dieser Arbeit anhand von UPS-Messungen ermittelte Austrittsarbeit von Au beträgt $(5,0 \pm 0,1) \text{ eV}$. Dementsprechend wäre bei der Laseranregung mit einer Photonenenergie von 1,55 eV die Absorption von 4 Photonen aus dem Strahlungsfeld nötig, um Photoelektronen aus den Au-Stege zu generieren, siehe Abb. 4.11. Da das Übergangsmatrixelement in der Photoemission für einen 4PPE-Prozess klein ist, ist auch die Elektronenausbeute gering. Daher wird auf den Au-Stege die Photoemission durch topographisch raue Bereiche mit entsprechenden Feldüberhöhungen dominiert, siehe Abb. 4.10 b).

3. Elektronische Anregungsmechanismen in Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂

Nachdem die elektromagnetische Strahlung die Alq₃/Au-Grenzfläche erreicht hat, werden in Au Anregungsprozesse induziert. Im Folgenden betrachten wir das Energieniveauschema in Abb. 4.6 für 3,0 nm Alq₃/Au(111) für den hier vorliegenden Fall von 13,0 nm, um einen besseren Vergleich zu nachfolgenden Experimenten an Au-Nanostrukturen mit einer nominell flächig sublimierten Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm ziehen zu können. Die aus vorangegangenen UPS-Messungen ermittelte Austrittsarbeit des Gesamtsystems beträgt bei einer Alq₃-Schichtdicke von 3,0 nm $\Phi = (3,7 \pm 0,1) \text{ eV}$. Bei einer Photonenenergie von 1,55 eV wäre somit die Absorption von drei Photonen notwendig, um Elektronen aus den besetzten Au-Zuständen über das Vakuumniveau des Gesamtsystems anzuregen. In Abb. 4.11 ist ein modifiziertes Energieniveauschema von Abb. 4.6 dargestellt, aus welchem mögliche Anregungsprozesse im Hybridsystem hervorgehen. Im Folgenden werden in Abb. 4.11 verschiedene elektronische Anregungsmechanismen dargestellt. Die Interpretation orientiert sich dabei am Einelektronen-Bild, welches in erster Näherung exzitonische Anregungen in Alq₃ und damit verknüpft starke Korrelationseffekte

fekte vernachlässigt und daher strenggenommen nicht bei organischen Halbleitern verwendet werden darf.

Auf Pfad 1 werden Elektronen aus besetzten Au-Zuständen in reale oder virtuelle unbesetzte Zwischenzustände angeregt und über diese in das Alq₃-LUMO injiziert. Von dort führt die Absorption zweier weiterer Photonen zur Anregung über das Vakuumniveau (indirekter Prozess).

Dagegen erfolgt entlang Pfad 2 die direkte Anregung von Au-Elektronen in das Alq₃-LUMO durch die Absorption des ersten Photons. Anschließend werden Elektronen durch die Absorption zweier weiterer Photonen über das Vakuumniveau angeregt (direkter Prozess).

Pfad 3 beschreibt die Anregung von Elektronen aus besetzten Au-Zuständen ausschließlich über reale bzw. virtuelle unbesetzte Au-Zwischenzustände, d.h. ohne die Beteiligung energetischer Zustände von Alq₃ innerhalb des gesamten Anregungsprozesses. Nachdem das dritte und somit letzte Photon absorbiert wurde, kommt es zur Anregung in einen Endzustand. Dabei werden Ladungsträger durch die Grenzfläche in die Organik injiziert. Der Endzustand befindet sich über dem Vakuumniveau und ist im Ortsraum innerhalb der Alq₃-Schicht lokalisiert, siehe in Anlehnung an das Drei-Schritt Modell aus Abb. 2.5.

Sämtliche Anregungsmechanismen in Abb. 4.11 werden durch das im Vergleich zum anregenden Laserfeld verstärkte resultierende interne Nahfeld getrieben. Dabei resultiert die lokale Feldverstärkung hauptsächlich aus den topographischen Inhomogenitäten des rauen Au-Films.

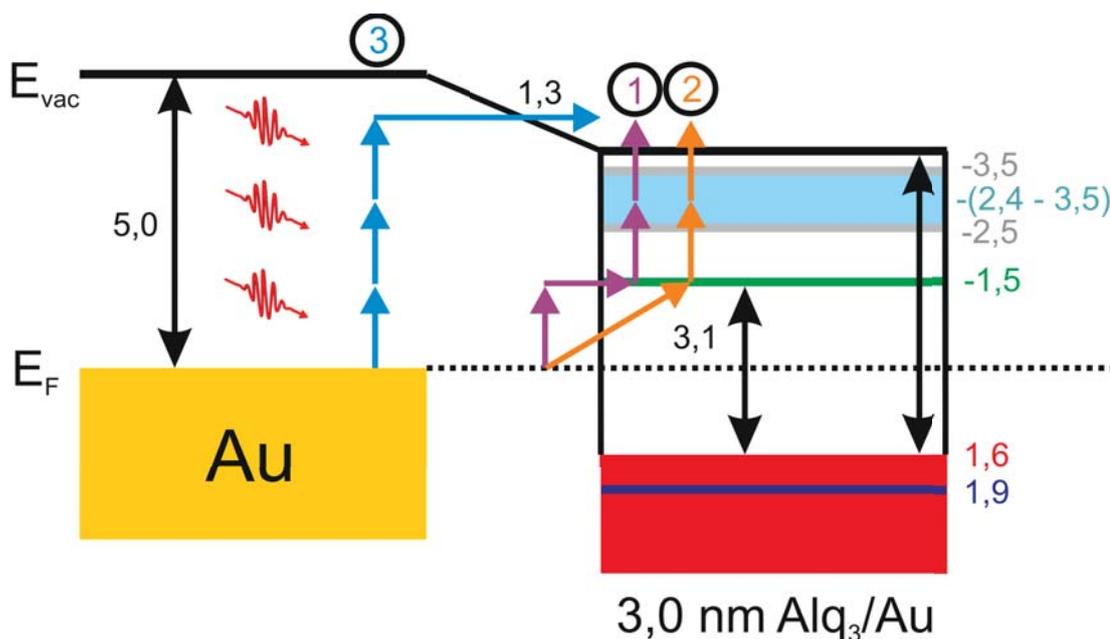


Abbildung 4.11: Alq_3/Au : Vereinfachte Darstellung möglicher elektronischer Anregungsmechanismen bei einer Photonenenergie von 1,55 eV im Einelektronen-Bild. Korrelationseffekte im elektronischen System von Alq_3 , die zur Renormierung der energetischen Positionen von Zuständen führen, werden vernachlässigt. Auf Pfad 1 werden Au-Elektronen indirekt über reale bzw. virtuelle Au-Zwischenzustände in die Organik injiziert. Auf Pfad 2 dagegen erfolgt die direkte Injektion von Au-Elektronen in das Alq_3 -LUMO. Pfad 3 beschreibt die Anregung von Elektronen aus besetzten Au-Zuständen ausschließlich über unbesetzte reale bzw. virtuelle Au-Zwischenzustände. Die Absorption des dritten Photons führt zur Anregung in einen Endzustand über dem Vakuumniveau. Dabei tunneln Ladungsträger durch die Grenzfläche in die Organik.

4. Ladungstransport in Volumen- Alq_3 - Alq_3 -Quadrate/ Au -Film/ SiO_2

Wie aus Abb. 4.11 ersichtlich wird, erfolgt die Anregung von Elektronen aus besetzten Au-Zuständen entweder indirekt (Pfad 1) oder direkt (Pfad 2) in unbesetzte Alq_3 -Zustände. Diese energetisch gebundenen Zustände sind im Ortsraum auf den Liganden einzelner Moleküle lokalisiert [142]. Um zum PEEM-Detektor zu gelangen müssen die Elektronen durch die 13,0 nm dicke Alq_3 -Schicht (Volumen- Alq_3) transportiert werden. Im Folgenden werden mögliche Transportmechanismen im Einelektronen-Bild vorgeschlagen, welches starke Korrelationseffekte im elektronisch angeregten organischen Halbleiter vernachlässigt.

'Hopping'-Transport - Alq_3 -Quadrate/ Au -Film/ SiO_2

Innerhalb des indirekten (Pfad 1) bzw. direkten (Pfad 2) Anregungsmechanismus aus Abb. 4.11 führt die Absorption des ersten Photons zur Anregung in das LUMO, welches auf dem Liganden eines Alq_3 -Moleküls lokalisiert ist. Um vom LUMO eines Moleküls zum LUMO eines anderen Moleküls zu gelangen, müssen die Ladungsträger lokale Potentialbarrieren überwinden. Dies erfolgt bei endlichen Temperaturen innerhalb eines thermisch aktivierten Prozesses ('Hopping-Transport'). Im Ortsraum betrachtet 'hüpfen' die Elektronen zwischen Liganden

einzelner Moleküle [142]. Aufgrund der Anwesenheit des resultierenden internen Nahfelds \vec{E}_{int} sowie des PEEM-Extraktorfelds \vec{E}_{Extr} beträgt die resultierende 'Hopping'-Potentialbarriere $\Delta_{res} = \Delta - \beta \sqrt{E_{ges,z}}$ mit der Barriere Δ ohne die Anwesenheit eines elektrischen Feldes. Somit ist die resultierende Potentialbarriere durch die Komponente des Gesamtfeldes senkrecht zur Probenoberfläche $\vec{E}_{ges,z} = \vec{E}_{int,z} + \vec{E}_{Extr,z}$ reduziert [53], [54], siehe Gl. 2.17 in Kapitel 2. Durch die herabgesetzte Potentialbarriere steigt die 'Hopping'-Wahrscheinlichkeit und damit verknüpft auch die Beweglichkeit der Elektronen. Der intramolekulare 'Hopping'-Transport über unbesetzte Zustände einzelner Moleküle erfolgt so lange, bis das dritte Photon absorbiert wird und Photoelektronen generiert werden, siehe Abb. 4.11. Diese Photoelektronen unterliegen anschließend dem im nächsten Abschnitt beschriebenen 'Drift'-Transport.

'Drift'-Transport - Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂

Nach der Absorption des dritten und somit letzten Photons werden die Elektronen entlang Pfad 1 und Pfad 2 in einen Endzustand über das Vakuumniveau angeregt. Folglich existieren sie als Photoelektronen in der Organikschicht und unterliegen nicht mehr dem intramolekularen 'Hopping'-Transport. Aufgrund der Überlagerung der jeweiligen Komponenten des resultierenden internen Nahfelds sowie des elektrischen Feldes zwischen der Probe und dem PEEM-Extraktor in z-Richtung $\vec{E}_{ges,z} = \vec{E}_{int,z} + \vec{E}_{Extr,z}$ werden sie entlang der elektrischen Feldlinien in Richtung des Extraktors beschleunigt.

Die elektrische Feldstärke des Extraktorfelds $|\vec{E}_{Extr,z}|$ kann bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen in Höhe von 10 kV und einem Extraktor-Proben-Abstand von 1,9 mm nach einem einfachen Kondensatormodell zu $5,0 \cdot 10^6$ V/m abgeschätzt werden. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass für das Gesamtfeld gilt $|\vec{E}_{ges,z}| > 5,0 \cdot 10^6$ V/m. Durch das sehr hohe Gesamtfeld senkrecht zur Probenoberfläche werden die Photoelektronen trotz ihrer geringen mittleren freien Weglänge von 0,13 nm - 0,45 nm [76] in Alq₃ regelrecht aus der Organik 'herausgesaugt' und erreichen den Detektor. Das Erreichen des Detektors wird durch die Beobachtung des Hotspot-Signals aus Abb. 4.10 bestätigt.

Für die beiden Pfade 1 und 2 wird eine Kombination aus 'Hopping'-Transport und 'Drift'-Transport vorgeschlagen, für Pfad 3 dagegen ein reiner 'Drift'-Transport, da die Elektronen aus besetzten Au-Zuständen ausschließlich über reale bzw. virtuelle Au-Zwischenzustände direkt in einen Endzustand über dem Vakuumniveau angeregt werden. Folglich existieren sie im Ortsraum als Photoelektronen, die in der Alq₃-Schicht lokalisiert sind.

Anregung bei 400 nm p-pol und 65°-Einfall

Die dielektrische Funktion von Alq₃ bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (3,10 eV) lautet: $\tilde{\epsilon}_{Alq_3}(400nm) = 3,30 + 0,60i$. Da die Photonenenergie größer ist als die optische Bandlücke von Alq₃ (2,7 eV) wird ein Teil des Laserlichts von Alq₃ absorbiert und kann Exzitonen anregen. Weiterhin beträgt die Eindringtiefe des Lasers in der Organik 53 nm (siehe Gl. 2.56), sodass das Laserlicht bei einer Alq₃-Schichtdicke

von 13,0 nm die Hybridgrenzfläche erreicht. Die dielektrische Funktion von Au bei 400 nm lautet: $\tilde{\epsilon}_{\text{Au}}(400\text{nm}) = -1,65 + 5,74i$ [143]. Aufgrund des großen Imaginärteils $\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{\text{Au}}(400\text{nm}))$ wird die an der Grenzfläche ankommende elektromagnetische Strahlung durch Absorption in Au stark gedämpft. Das im Kontrast prominente Photoemissionssignal der Alq_3 -Quadrate aus Abb. 4.10 orientiert sich wie bei der Anregung mit 800 nm am Energieniveauschema aus Abb. 4.11.

Bei der Anregung mit 400 nm ist die Anregungsenergie von 3,10 eV größer als die Schwellwertenergie (optische Bandlücke) in Höhe von 2,7 eV, die zur Erzeugung von Alq_3 -Exzitonen notwendig ist [87], [88]. Bei den Alq_3 -Exzitonen handelt es sich um stark korrelierte Elektron-Loch-Paare mit einer Bindungsenergie von 1,4 eV [68]. Im Folgenden orientiert sich die Interpretation möglicher elektronischer Anregungsmechanismen im System Alq_3/Au aus Gründen der Übersichtlichkeit am Einelektronen-Bild unter Vernachlässigung starker Korrelationseffekte.

1. Elektronische Anregungen in Au-Stege/ SiO_2

Der Anteil des in Au absorbierten Laserlichtes regt Elektronen aus besetzten Zuständen an. Zuerst wird der Photoemissionsprozess in den Au-Stege (dunkel) aus Abb. 4.10 c) betrachtet und angenommen, dass sich entweder kein Alq_3 oder lediglich eine vernachlässigbar kleine Menge auf den Au-Stege befindet. Die Austrittsarbeit von Au ist $(5,0 \pm 0,1)$ eV, siehe Tab. 4.1. Um Photoelektronen aus den besetzten Zuständen zu generieren, ist die Absorption von zwei Photonen mit einer Energie von jeweils 3,10 eV notwendig. Dabei kann die Anregung über einen realen oder virtuellen Zwischenzustand von Au erfolgen, siehe Pfad 1 in Abb. 4.12. Dabei befindet sich der Endzustand im Bezug auf den Ortsraum im Vakuum.

2. Elektronische Anregungen in Alq_3 -Quadrate/ Au -Film/ SiO_2

Betrachtet man dagegen den Alq_3/Au -Bereich in Form der Quadrate, so handelt es sich bei einer Schichtdicke von 13,0 nm um Volumen- Alq_3 . Folglich ist die spektrale Signatur des Au-Substrats durch die Ausbildung von besetzten Alq_3 -Zuständen vollständig gedämpft. Dies haben bereits Photoemissionsmessungen in Kap. 4.1 gezeigt. Der Beitrag von Au-Elektronen zum UPS-Spektrum aus Abb. 4.2 b) nimmt mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke ab und das Spektrum wird durch den Emissionsbeitrag besetzter Zustände der Organik dominiert.

In Abb. 4.12 sind elektronische Anregungsmöglichkeiten von Elektronen aus besetzten Au-Zuständen (Pfad 1, Pfad 3 und Pfad 4) sowie besetzten Alq_3 -Zuständen (Pfad 2) bei einer Photonenenergie von 3,10 eV dargestellt.

Um Photoelektronen aus besetzten Alq_3 -Zuständen zu erzeugen (Pfad 2), muss die Ionisierungsenergie in Höhe von $(5,3 \pm 0,1)$ eV überwunden werden, weshalb die Absorption von zwei Photonen notwendig ist. Die Absorption des ersten Photons (3,10 eV) führt zur Anregung von Elektronen aus dem HOMO in das LUMO. Die Absorption des zweiten Photons regt das Elektron vom LUMO in einen Endzustand über dem Vakuumniveau an, der sich im Ortsraum in der Alq_3 -Schicht befindet.

Dagegen kann die Anregung von Elektronen aus besetzten Au-Zuständen auf unterschiedliche Arten erfolgen. Auf Pfad 1 werden die Ladungsträger ausschließlich über unbesetzte reale bzw. virtuelle Au-Zustände in einen Endzustand über dem Vakuumniveau angeregt. Im Gegensatz zu den oben betrachteten elektronischen Anregungen auf den Au-Stegen, befindet sich der Endzustand im Ortsraum nicht im Vakuum, sondern in der Alq₃-Schicht. Auf Pfad 3 bzw. Pfad 4 werden Elektronen durch die Absorption des ersten Photons direkt bzw. indirekt in das Alq₃-LUMO angeregt. Dabei werden die Ladungsträger durch die Grenzfläche in die Organik injiziert. Die Absorption eines zweiten Photons führt zur Anregung in einen Endzustand über dem Vakuumniveau. Dieser befindet sich im Ortsraum in der Alq₃-Schicht.

Zur Erklärung des prominenten Signals der Alq₃-Quadrate aus Abb. 4.10 c) müssen sämtliche Pfade aus Abb. 4.12 berücksichtigt werden. Alle tragen zum beobachteten Photoemissionssignal bei, sind jedoch unterschiedlich gewichtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Beitrag von Photoelektronen aus besetzten Alq₃-Zuständen den Beitrag von Ladungsträgern aus besetzten Au-Zuständen überwiegt. Dies könnte unter anderem damit begründet werden, dass die anregende Strahlung aufgrund des großen Imaginärteils der dielektrischen Funktion von Gold bei 400 nm (3,10 eV) $\tilde{\epsilon}_{Au}(400nm) = -1,65 + 5,74i$ [143] in Au stark gedämpft wird. Weiterhin ist die Anregungsenergie von 3,10 eV größer als die optische Bandlücke von Alq₃ (2,7 eV), sodass das Übergangsmatrixelement für die Anregung von Exzitonen groß ist und den größten Beitrag zum Photoemissionssignal aus Abb. 4.10 c) liefert.

3. Ladungstransport in Volumen-Alq₃

Um zum PEEM-Detektor zu gelangen, müssen die Ladungsträger zuerst die 13,0 nm dicke Alq₃-Schicht durchqueren. Analog zur Interpretation bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm werden folgende Vorschläge für mögliche Transportmechanismen im Einelektronen-Bild ohne die Berücksichtigung starker Korrelationseffekte (Exzitonen-Anregung) gemacht.

'Drift'-Transport von Photoelektronen aus Au-Stegen/SiO₂

Nachdem Elektronen aus besetzten Au-Zuständen durch die Absorption eines zweiten Photons in einen Endzustand über dem Vakuumniveau angeregt wurden (Pfad 1 in Abb. 4.12), befinden sie sich bezüglich des Ortsraums im Vakuum und haben eine gewisse kinetische Energie E_{kin} . Die Feldkräfte des externen PEEM-Extraktorfeldes beschleunigen die Ladungsträger zusätzlich. Es resultiert eine Driftbewegung im Extraktorfeld.

Transport von Photoelektronen im Bereich Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂

Es wird erneut Pfad 1 aus Abb. 4.12 betrachtet. Jetzt handelt es sich jedoch im Vergleich zu den Au-Stegen (Vakuum/Au) um eine Anregung von Elektronen aus besetzten Au-Zuständen im System Alq₃/Au. Die Absorption des zweiten Photons führt zur Anregung in einen Endzustand (Erzeugung von Photoelektronen), der sich in der Alq₃-Schicht befindet. Die Photoelektronen werden durch das PEEM-

Extraktorfeld \vec{E}_{Extr} beschleunigt und aufgrund der hohen Feldstärke senkrecht zur Probenoberfläche $|\vec{E}_{Extr,z}| \sim 5,0 \cdot 10^6$ V/m regelrecht aus der Organik 'herausgesaugt'.

Entlang der Pfade 2-4 werden die Ladungsträger entweder aus besetzten Au-Zuständen direkt (Pfad 3), indirekt (Pfad 4) entlang der Grenzfläche in das Alq₃-LUMO angeregt bzw. die Anregung in das LUMO erfolgt intramolekular direkt aus den besetzten Alq₃-Zuständen in das LUMO (Pfad 2). Bevor das zweite Photon absorbiert wird, werden die Elektronen durch den 'Hopping'-Mechanismus zwischen einzelnen Molekülliganden in der Alq₃-Schicht transportiert. Nach der Absorption des zweiten Photons in einen Endzustand liegen die Ladungsträger als Photoelektronen in der Alq₃-Schicht vor und unterliegen dem 'Drift'-Transport im PEEM-Extraktorfeld.

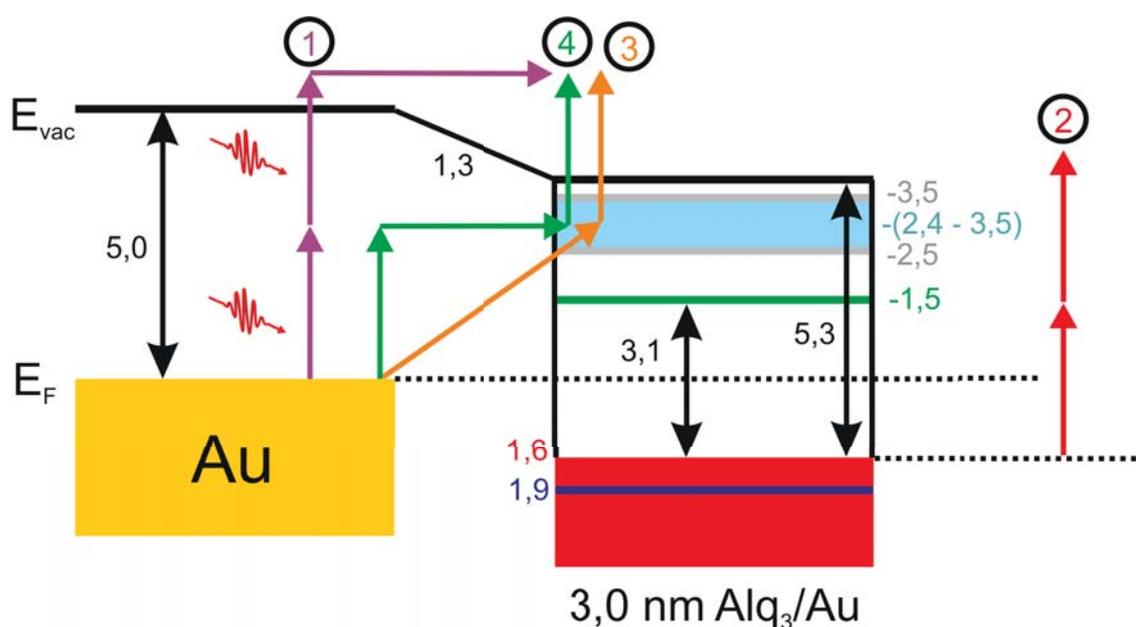


Abbildung 4.12: Alq₃/Au: Vereinfachte Darstellung zu Anregungsmöglichkeiten von Elektronen bei einer Photonenenergie von 3,10 eV im Einelektronen-Bild und ohne Berücksichtigung starker Korrelationseffekte, die zur Renormierung der energetischen Positionen von Zuständen führen. Das Photoemissionssignal von den Au Stegen resultiert aus einem 2PPE-Prozess ausschließlich über reale bzw. virtuelle Zwischenzustände von Au (Pfad 1). In den Alq₃/Au-Quadraten tragen die Pfade 2-4 zum beobachteten Photoemissionssignal bei.

4.2.2 Alq₃-Quadrate/Au-Film - Propagierende Oberflächenplasmonen

Im Gegensatz zur Vorstudie des vorangegangenen Abschnitts wird die polierte, glatte Seite eines SiO₂-Substrats verwendet. Der schematische Aufbau des Systems entspricht Abb. 4.8. Aufgrund einer geringen Dichte von topographischen Inhomogenitäten ist die Streuwahrscheinlichkeit von Plasmonen an beispielsweise Defekten und damit verbunden die Wahrscheinlichkeit einer instantanen sowie vollständigen Dämpfung geringer als bei einer unpolierten SiO₂-Probe. Dies ermöglicht es nun den Einfluss von Alq₃ auf das Photoemissionsverhalten plasmonischer Anregungen zu untersuchen.

Die Prozessierung von Alq₃-Quadraten auf einem flächigen Au-Film erfolgt wie im vorangegangenen Abschnitt durch das Aufbringen von TEM-Netzen. Exemplarisch wird in Abb. 4.13 eine Messung mit dem Rasterkraftmikroskop dargestellt, welche in diesem Fall für die Alq₃-Quadrate eine Schichtdicke von 55 nm liefert, siehe Liniennprofil an einer Alq₃/Au-Stufenkante in Abb. 4.13.

Die PEEM-Analyse des Photoemissionsverhaltens von Alq₃-Quadraten auf einem Au-Film erfolgt in Abhängigkeit der Schichtdicke der Organik.

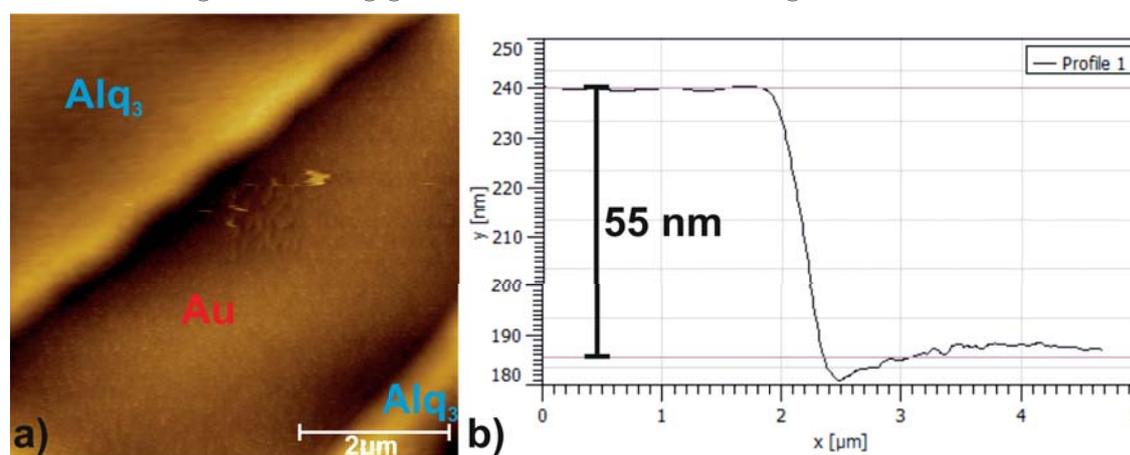


Abbildung 4.13: 55 nm dicke Alq₃-Quadrate/Au-Film/glattes SiO₂: Rasterkraftmikroskopische Untersuchung zur Schichtdickenkalibrierung von Alq₃. a) Aufnahme eines Au-Stegs zwischen zwei Alq₃-Quadraten. b) Das Liniennprofil liefert für die Stufenkante einen Wert von 55 nm.

Das Verhalten des Systems wird in Abb. 4.14 a) - c) für verschiedene Anregungsquellen sowie Wellenlängen verdeutlicht. Die Laser-Anregung erfolgt beim 65°-Einfall sowie p-Polarisation des elektrischen Feldvektors mit den Wellenlängen 400 nm bzw. 800 nm. In a) wird bei der Aufnahme mit der Hg-Lampe deutlich, dass die Sublimation von Alq₃-Quadraten auf einen polykristallinen Au-Film über das TEM-Netz erfolgreich war, da die Netzstruktur gleichmäßig auf der Oberfläche abgebildet ist.

Das Photoemissionsverhalten unter Anregung mit Laserlicht der Zentralwellenlänge von 400 nm (3,10 eV) und beim Anregungswinkel von 65° ist aus c) zu entnehmen. Die Alq₃-Quadrate sind im Kontrast aufgrund der Elektronenemission aus den besetzten Zuständen sehr prominent, während die Au-Stege dunkel erscheinen. Diese

Beobachtung ist analog zu Abb. 4.10 c). Die gelben Pfeile in Abb. 4.14 c) deuten auf Intensitätsmodulationen in Form von dunklen Streifen an den Kanten der Alq_3 -Quadrate. Eine Möglichkeit für das Zustandekommen der dunklen Streifen könnte in der Wechselwirkung der out-of-plane Komponente des p-polarisierten Feldes mit den Kanten der Quadrate begründet liegen. Ein ähnlicher 'Schatteneffekt' wurde in [144] an selbstorganisierten Ag-Nanostrukturen mit p-polarisiertem Laserlicht bei einem Anregungswinkel von 74° relativ zur Oberflächennormalen des Systems beobachtet.

Regt man das System mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm (1,55 eV) an, so ist ein Schwebungsmuster zu beobachten, welches aus der Überlagerung der einfallenden elektromagnetischen Strahlung und der an den Kanten der Alq_3/Au -Grenzfläche angeregten propagierenden Oberflächenplasmonen resultiert, siehe Abb. 4.14 b). Die Wellenfronten, die jeweils von den beiden Kanten ausgehen, sind exemplarisch mit einem blauen Pfeil gekennzeichnet. Der helle horizontale Intensitätsverlauf, der in einem Schweif ausläuft (orangener Pfeil), ist die Superposition der an den beiden Kanten angeregten Wellenfronten des Schwebungssignals. Auffallend in Abb. 4.14 b) ist zudem das hohe sowie auf den Au-Stegen homogen verteilte Photoemissionssignal (grüner Pfeil). Dieser Effekt könnte ebenfalls aus der Wechselwirkung der out-of-plane Komponente des Feldes mit der Oberfläche resultieren.

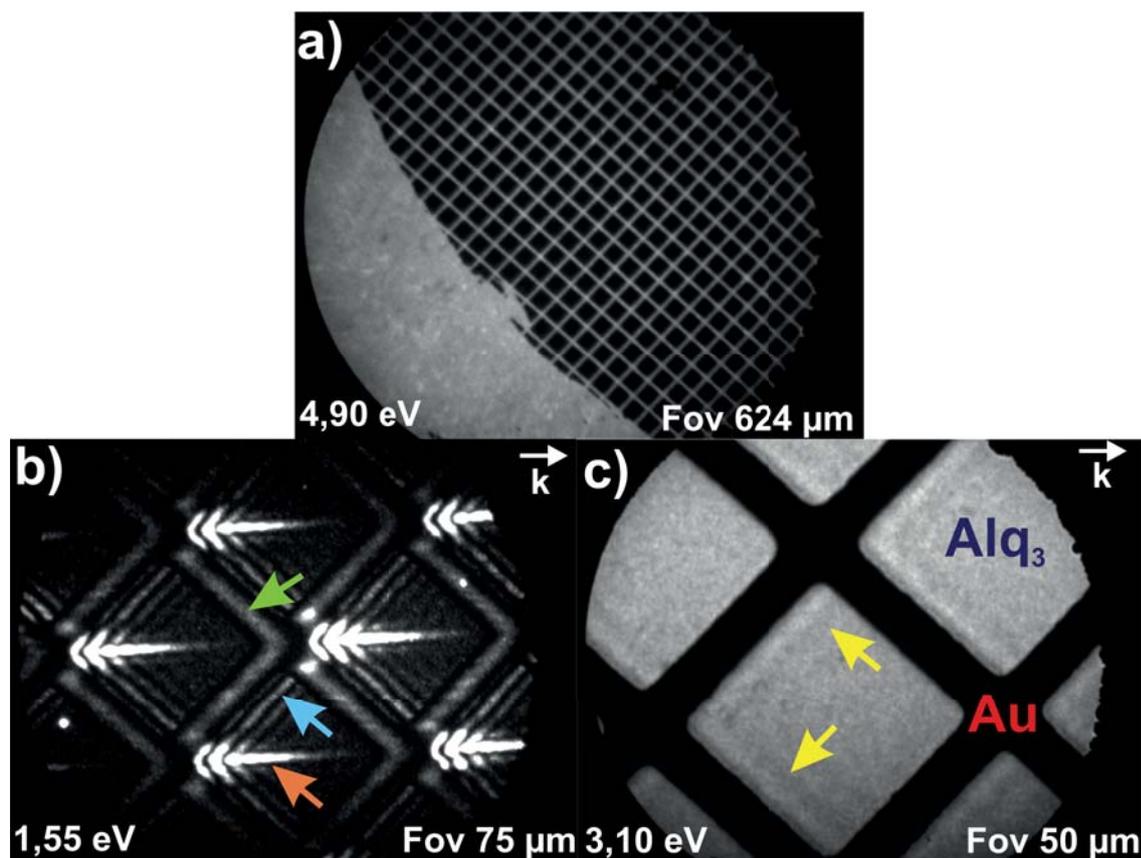


Abbildung 4.14: 55 nm dicke Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂: a) Die Hg-Aufnahme zeigt, dass die Netzstruktur erfolgreich generiert wurde. b) Die Anregung von Oberflächenplasmonen mit Laserlicht der Wellenlänge 800 nm an den jeweiligen Grenzflächen zwischen dem Au-Film und den Organikquadraten ist deutlich an den ausgebildeten Wellenfronten (blauer Pfeil) sowie der konstruktiven Interferenz der von den jeweiligen Kanten ausgehenden Schwebungssignale erkennbar (orangener Pfeil). Auffällig ist zudem das homogen verteilte Photoemissionssignal auf den Au-Stegen (grüner Pfeil). c) Anregung des organisch-anorganischen Hybridsystems mit Laserlicht der Wellenlänge 400 nm. Der k -Vektor zeigt die Einfallsrichtung des Laserlichts, welches von links auf die Quadrate trifft. Die Alq₃-Quadrate weisen im Vergleich zu den Au-Stegen eine sehr hohe Photoemission auf. Die gelben Pfeile zeigen auf Intensitätsmodulationen des Photoemissionssignals in Form von dunklen Streifen.

Diskussion und Interpretation

Anregung mit 800 nm p-pol und 65°-Einfall

Bei der Anregung des Systems mit 1,55 eV ergeben sich Schwebungsmuster, welche eine Überlagerung aus den an den Alq₃/Au-Grenzflächen angeregten Oberflächenplasmonen und der einfallenden Strahlung darstellen, siehe Abb. 4.14 b).

Im Theoriekapitel wurde bereits erwähnt, dass Oberflächenplasmonen an Grenzflächen zwischen Metallfilmen und angrenzenden Dielektrika in x-Richtung propagierende Wellen mit einem longitudinalen Charakter sind. Senkrecht zur Oberfläche dagegen sind sie gebunden und klingen als evaneszente Welle exponentiell in die angrenzenden dielektrischen Medien ab. Für die Existenz von propagierenden Oberflächenplasmonen müssen nach Kapitel 2 folgende Anregungsbedingungen erfüllt werden:

- Passende Anregungsenergie,
- Existenz einer Anregungskante für die k-Einkopplung,
- $\text{Re}(\epsilon_M)$ und $\text{Re}(\epsilon_D)$ haben entgegengesetztes Vorzeichen,
- $|\text{Re}(\epsilon_M)| > |\text{Re}(\epsilon_D)|$.

Die k-Einkopplung ist als Bedingung für eine in x-Richtung propagierende longitudinale Welle durch die Anregung an der Grenzfläche zwischen dem Alq₃-Quadrat und dem Au-Film gegeben. Dabei sorgt die Grenzfläche für den notwendigen Symmetriebruch und streut Impulskomponenten in verschiedene Raumrichtungen.

Die komplexen dielektrischen Funktionen von Au und Alq₃ bei einer Energie von 1,55 eV (800 nm) lauten: $\epsilon_{Au}(800 \text{ nm}) = -23,90 + 1,50i$ sowie $\epsilon_{Alq_3}(800 \text{ nm}) = 2,75$ [143], [84]. Damit sind die restlichen Bedingungen bezüglich der Realteile der dielektrischen Funktionen ebenfalls erfüllt und unterstützen die Ausbildung einer in z-Richtung an die Oberfläche gebundenen evaneszenten Welle.

Die Erklärung zur Beobachtung des Schwebungssignals durch einen 55 nm dicken Alq₃-Film erfolgt analog zum Hotspot-Signal aus Abb. 4.10 b). Wie bereits erwähnt, ist Alq₃ bei 800 nm (1,55 eV) ein optisch transparentes dielektrisches Medium, welches nicht zum detektierten Signal aus seinen besetzten Zuständen beiträgt, da die Anregungsenergie innerhalb der optischen Bandlücke liegt, d.h. Exzitonen werden in Alq₃ nicht angeregt. Im Folgenden erfolgt die Interpretation für die Beobachtung des Schwebungssignals durch einen 55 nm dicken Alq₃-Film aus Gründen der Übersichtlichkeit im Einelektronen-Bild unter der Vernachlässigung starker Korrelationseffekte im organischen Halbleiter.

1. Elektronische Anregungen in Alq₃/Au - Pfad 1 und 2

Die Absorption des ersten Photons der Energie 1,55 eV führt zur Anregung der kollektiven Elektronenoszillation in Form des propagierenden Oberflächenplasmons mit der Wellenfunktion $|\Psi_P\rangle$ und damit zu sehr hohen lokalen Feldstärken auf der Probenoberfläche. Die starken Felder treiben den gesamten Photoemissionsprozess und sind in Abb. 4.15 schematisch anhand des rot eingezeichneten, im Vergleich zum eingestrahnten externen Laserfeld überhöhten Verlaufs, demonstriert.

Die elektronische Anregung kann analog zu Abb. 4.11 entlang Pfad 1 (lila Pfeile) indirekt über reale oder virtuelle unbesetzte Au-Zwischenzustände mit anschließender Injektion der Elektronen in das Alq₃-LUMO erfolgen. Auch ist entlang Pfad 2 (orangene Pfeile) die direkte elektronische Anregung aus einem besetzten Au-Zustand in das Alq₃-LUMO möglich. Bei beiden Pfaden führt die Absorption eines zweiten Photons jeweils zur Anregung vom LUMO in einen energetisch höher gelegenen unbesetzten Zustand. Bevor es zur Detektion von Photoelektronen (Anregung in einen Endzustand über dem Vakuumniveau durch Absorption des dritten Photons) kommt, werden die Ladungsträger in der Alq₃-Schicht intramolekular durch den Hopping-Mechanismus zwischen gebundenen unbesetzten Energiezuständen, die im Ortsraum auf den einzelnen Alq₃-Liganden lokalisiert sind, transportiert. Der Hopping-Ladungstransfer, und damit verknüpft die Beweglichkeit der Elektronen, wird im Falle der SPP-Anregung durch die senkrecht zur Probenoberfläche orientierten Komponente des resultierenden Gesamtfeldes $\vec{E}_{ges,z} = \vec{E}_{int,z} + \vec{E}_{extr,z}$ getrieben bzw. erhöht. Die Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit basiert dabei auf der feldinduzierten Herabsetzung der Hopping-Potentialbarrieren zwischen zwei Alq₃-Molekülen [53], [54]. Dabei beschreibt $\vec{E}_{int,z} = \vec{E}_{ext,z} \times G_z$ das resultierende interne Nahfeld, welches sich aus der Faltung des externen anregenden Laserfeldes $\vec{E}_{ext,z}$ sowie der optischen Antwortfunktion G_z in Form der SPP-Anregung ergibt, siehe Kapitel 2.

Nach der Absorption des dritten Photons erfolgt die Anregung in einen Endzustand über dem Vakuumniveau (Photoelektronen), der sich im Ortsraum in der Alq₃-Schicht befindet. Die nun vorliegenden Photoelektronen werden ausschließlich durch die elektrische Komponente $\vec{E}_{ges,z} = \vec{E}_{int,z} + \vec{E}_{extr,z}$ senkrecht zur Probenoberfläche in Richtung des PEEM-Detektors beschleunigt und erreichen diesen trotz der 55 nm dicken Schicht aufgrund des sehr großen Betrags von $\vec{E}_{ges,z}$.

2. Elektronische Anregungen in Alq₃/Au - Pfad 3

In Pfad 3 aus Abb. 4.15 erfolgt die Anregung aus besetzten Au-Zuständen ausschließlich über reale bzw. virtuelle unbesetzte Au-Zwischenzustände, d.h. ohne die Beteiligung elektronischer Zustände von Alq₃. Dabei führt die Absorption des ersten Photons wie oben erwähnt zur Anregung des SPPs. Die anschließende Absorption zweier weiterer Photonen führt zur Anregung in einen Endzustand über dem Vakuumniveau. Dabei erfolgt ein Elektronentransfer entlang der Alq₃/Au-Grenzfläche, sodass in der Alq₃-Schicht Photoelektronen vorliegen. Diese unterliegen nicht wie Elektronen, die gebundene Zustände bevölkern, einem Hopping-Transport, sondern aufgrund der elektrischen Komponente des Gesamtfeldes $\vec{E}_{ges,z} = \vec{E}_{int,z} + \vec{E}_{extr,z}$ ausschließlich einem Drift-Transport. Dabei ist $|\vec{E}_{ges,z}|$ so groß, dass sogar Ladungsträger aus einer 55 nm dicken Alq₃-Schicht detektiert werden.

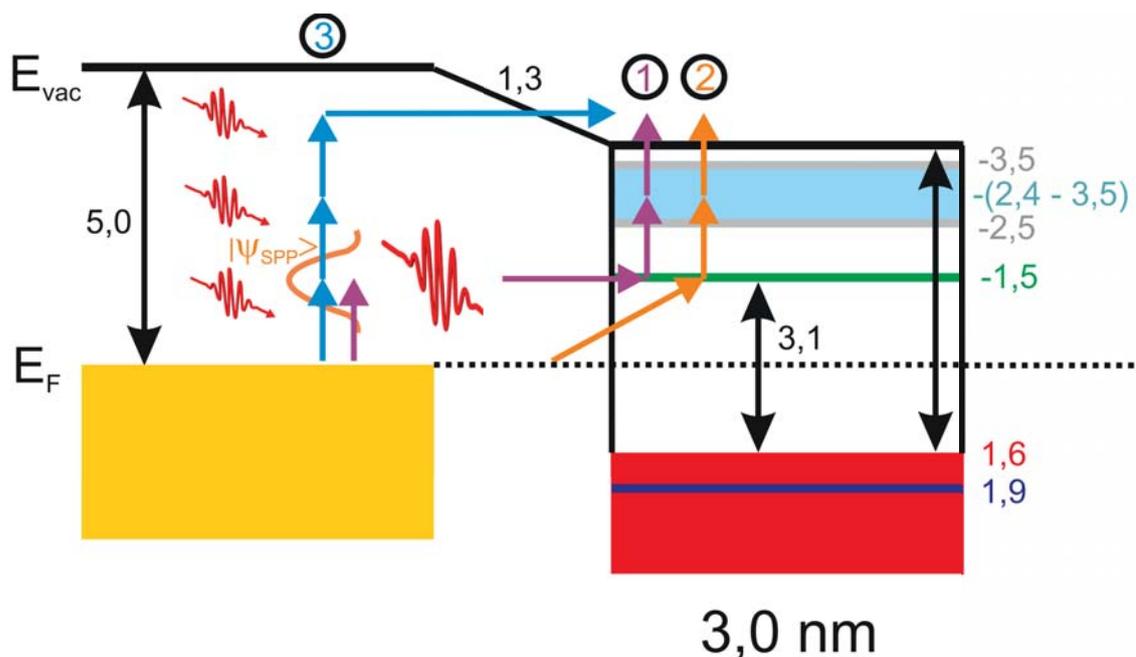


Abbildung 4.15: Alq₃/Au: Vereinfachte Darstellung zu Anregungsmöglichkeiten von Elektronen bei einer Photonenenergie von 1,55 eV im Einelektronen-Bild und ohne Berücksichtigung starker Korrelationseffekte, die zur Renormierung der energetischen Positionen von Zuständen führen. Die Absorption des ersten Photons mit der Energie von 1,55 eV führt zur Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen mit der Wellenfunktion $|\Psi_{SPP}\rangle$. Die plasmoneninduzierte Feldverstärkung (schematisch als überhöhtes resultierendes internes Nahfeld in Rot eingezeichnet) treibt den gesamten Photoemissionsprozess. Die durch das resultierende interne Nahfeld getriebene elektronische Anregung aus besetzten Au-Zuständen kann entweder entlang Pfad 1 indirekt (lila Pfeile), entlang Pfad 2 direkt (orangene Pfeile) oder ausschließlich über reale bzw. virtuelle Zwischenzustände von Au mit anschließender Injektion in die Organik erfolgen (Pfad 3).

Experimentelles Schwebungsmuster

Die Beobachtung des Schwebungsmusters in Abb. 4.14 b) ist ein Effekt, der an der anorganisch-organischen Grenzfläche zwischen dem Au-Film und den Kanten der Alq₃-Quadrate auftritt. Die Deposition der Alq₃-Quadrate auf den Au-Film führt dazu, dass sich, ein im Vergleich zum reinen Au-Film mit entsprechendem Brechungsindex, modifizierter effektiver Brechungsindex des organisch-anorganischen Gesamtsystems ausbildet. Dieser führt in Kombination mit einer topographischen Inhomogenität (Kante des Alq₃-Quadrats) dazu, dass zusätzliche Impulskomponenten parallel zur Grenzfläche gestreut werden und sich die Lichtlinie aus Abb. 2.20 b) in Kapitel 2 mit der Plasmonendispersion schneidet. Folglich können propagierende Oberflächenplasmonen angeregt werden.

In Abb. 4.16 b) und c) sind Linienprofilverläufe entlang verschiedener Bereiche mit maximaler Intensität (konstruktive Interferenz zweier Wellenfronten des Schwebungssignals) und senkrecht zu vier verschiedenen Anregungskanten dargestellt. Die Position des Linienprofils senkrecht zu einer möglichen Anregungskante ist in Abb. 4.16 a) rot bzw. entlang der Bereiche maximaler Intensität hellblau eingezeichnet.

Die Breite der Masken ist ein Maß für die Breite des Linienprofils, also die Mittelung des Signals orthogonal zur Masken-Orientierung. Für den über die Alq_3 -Quadrate 1-4 (Masken hellblau eingezeichnet in a)) gemittelten Wert der Schwebungswellenlänge ergibt sich $\lambda_{B1} = (2,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Senkrecht zu den vier Anregungskanten der Quadrate (Maske für eine Anregungskante exemplarisch rot eingezeichnet in a)) ein kleinerer Wert von $\lambda_{B2} = (1,7 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Um eine Abschätzung über die Plasmonenwellenlänge zu erhalten, wird aufgrund von Interferenzeffekten in den blau markierten Regionen von Interesse λ_{B2} verwendet und daraus nach Gl. 3.7 aus Kapitel 3 λ_{SPP} zu $\lambda_{SPP} = (544 \pm 89) \text{ nm}$ bestimmt.

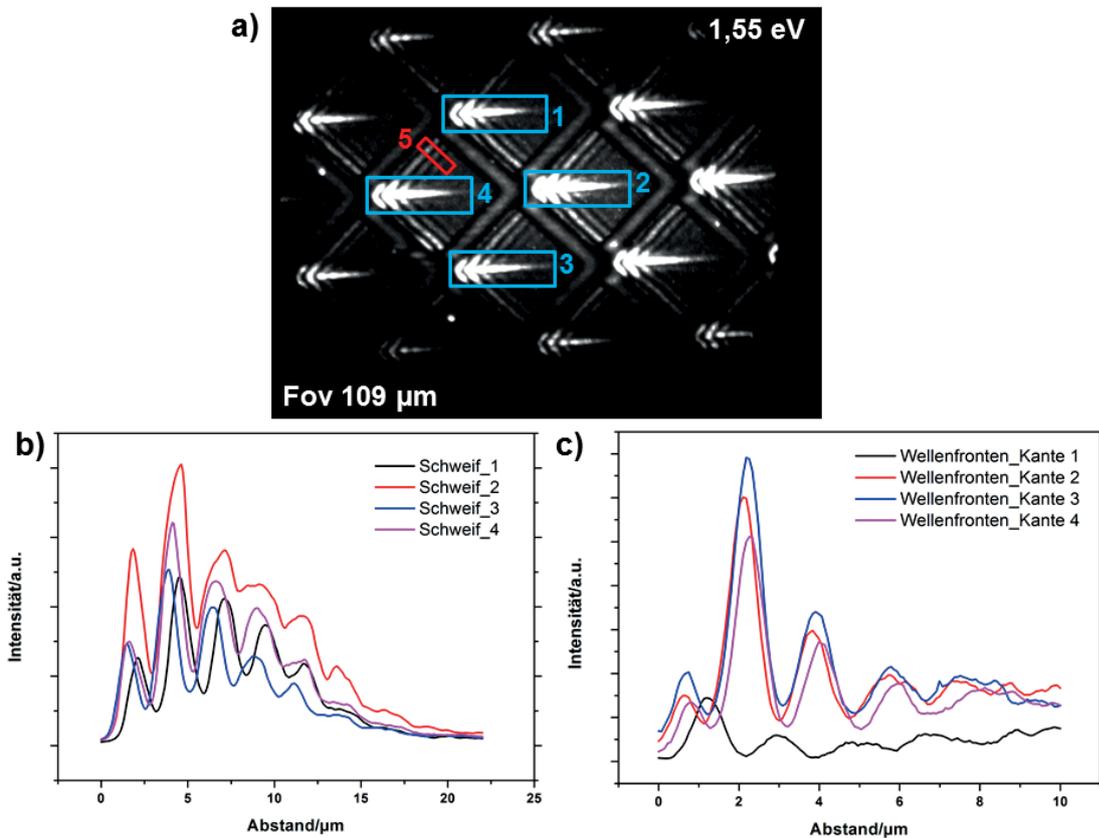


Abbildung 4.16: 55 nm dicke Alq_3 -Quadrate/ Au -Film/ SiO_2 : Anregung des Systems bei p-polarisiertem Laserlicht mit einer Wellenlänge von 800 nm. a) Definierte Masken 1 - 4 für Linienprofile bezüglich des hellen, horizontalen Intensitätsverlauf (hellblaue Masken) sowie eine exemplarisch ausgewählte Anregungskante (Maske 5, rot) für Wellenfronten, die von den 4 Anregungskanten ausgehen. Der ortsabhängige Intensitätsverlauf ergibt für den Intensitätsschweif Schwebungswellenlängen $\lambda_{B1} = (2,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$ und für die Profile entlang der Anregungskanten $\lambda_{B2} = (1,7 \pm 0,1) \mu\text{m}$.

Vergleich mit der Theorie

Wir betrachten ein Modellsystem, welches aus einem Au -Film mit topographischen Überhöhungen in Form von Kanten besteht. An den Kanten werden Oberflächenplasmonen angeregt. Das an den Au -Film angrenzende dielektrische Medium sei das Vakuum. Die dielektrische Funktion von Au beträgt bei einer Anregungswel-

lenlänge von 800 nm $\epsilon_{Au}(800 \text{ nm}) = -23,90 + 1,50i$ [143]. Daraus ergibt sich eine theoretische Schwebungswellenlänge von 6,9 μm ($\lambda_{SPP} = 717 \text{ nm}$).

Nimmt man nun als angrenzendes dielektrisches Medium einen Alq₃-Film mit $\epsilon_{Alq_3}(800 \text{ nm}) = 2,75$ [84], so ergibt sich die berechnete Schwebungswellenlänge zu $\lambda_B = 0,9 \mu\text{m}$ ($\lambda_{SPP} = 430 \text{ nm}$). Die theoretischen Werte für die Plasmonenwellenlängen sind kleiner als die experimentell bestimmten Werte und legen einen unteren Grenzwert fest, da in den Maxwell-Gleichungen von unendlich ausgedehnten dielektrischen Medien ausgegangen wird. Bei endlich ausgedehnten Schichtsystemen im Experiment liegt somit eine näherungsweise gute Übereinstimmung mit den Lösungen der Maxwell-Gleichungen vor.

Anregung mit 400 nm und 65°-Einfall p-pol

Regt man das System bei einer Zentralwellenlänge von 400 nm (3,10 eV) an, so ist in Abb. 4.14 c) der starke Photoemissionskontrast zwischen den Alq₃-Quadraten (hell) und den Au-Stegen (dunkel) erkennbar. Ein Schwebungssignal und damit verknüpft die Anregung von SPPs ist nicht zu beobachten.

Der Grund hierfür liegt sowohl in den dielektrischen Funktionen von Au und Alq₃ bei 400 nm als auch den zugrunde liegenden elektronischen Anregungsmöglichkeiten innerhalb des Gesamtsystems begründet. Die dielektrischen Funktionen für Au und Alq₃ lauten $\epsilon_{Au}(400 \text{ nm}) = -1,65 + 5,73i$ bzw. $\epsilon_{Alq_3}(400 \text{ nm}) = 3,30 + 0,60i$. Zwar weisen die Realteile ein entgegengesetztes Vorzeichen auf, jedoch ist der Betrag des Realteils der dielektrischen Funktion von Alq₃ größer als von Au. Somit ist die oben genannte Anregungsbedingung $|\text{Re}(\epsilon_M)| > |\text{Re}(\epsilon_D)|$ nicht erfüllt.

Weiterhin ist die Anregung mit 400 nm (3,1 eV) im Hinblick auf die Anregung von SPPs in Au stark off-resonant. Das in Abb. 4.14 c) Photoemissionssignal resultiert hauptsächlich aus der Anregung von Alq₃-Exzitonen, da die Anregungsenergie größer ist als die optische Bandlücke des organischen Halbleiters (2,7 eV). Im Bezug auf die elektronischen Anregungsmöglichkeiten im Einelektronen-Bild dominiert damit Pfad 2 aus Abb. 4.12 den Beitrag zum gesamten Photoemissionssignal.

Um die elektronische Anregung von einem besetzten Au-Zustand in das LUMO bzw. vom HOMO in das LUMO anhand seiner spektralen Signatur in den Photoemissionsspektren zu überprüfen, wurden mittels des im PEEM integrierten Delayline-Detektors ortsabhängige Energiespektren auf den Alq₃-Quadraten bei einer Anregungsenergie von 3,10 eV aufgenommen. Die Regionen von Interesse sowie die daraus extrahierten Spektren für die Au-Stege sind ebenfalls in Abb. 4.17 dargestellt. Die Spektren aus Abb. 4.17 b) beziehen sich auf die mit 1-4 bezeichneten Organikquadrate, während in c) die Spektren für die beiden Au-Bereiche 1 und 2 abgebildet sind. Sämtliche Spektren in b) und c) liefern ein Sekundärelektronensignal. Der LUMO-Zustand ist in den Bereichen mit Alq₃ nicht zu beobachten. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass alle Messungen mit dem Laser als Anregungsquelle basieren. Dabei ist die energetische Differenz der in einem nPPE-Prozess in das System eingebrachten Gesamtenergie $E_{ges} = nh\nu$ und der Austrittsarbeit bzw. Ionisierungsenergie sehr gering, was die energetische Informationstiefe aus den Spektren limitiert und zu den schmalen Spektren aus Abb. 4.17 b) und c) führt.

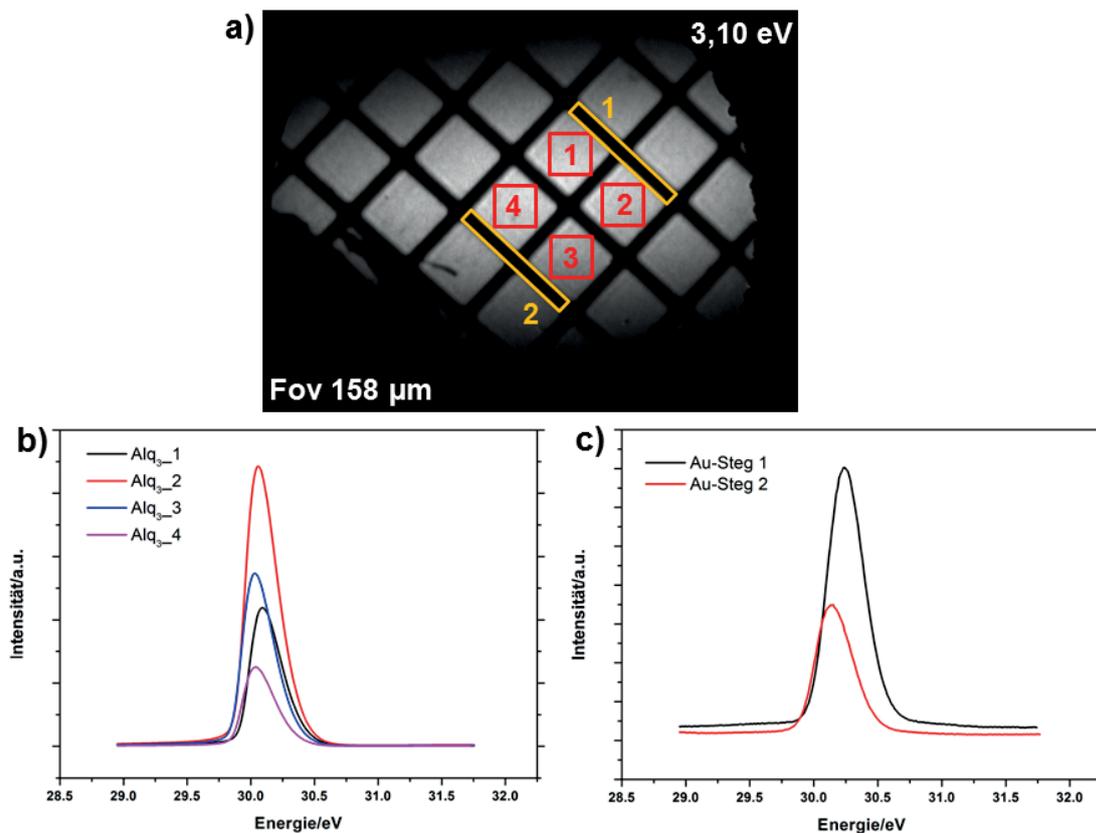


Abbildung 4.17: 55 nm dicke Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂: Mit dem im PEEM integrierten Delayline-Detektor aufgenommene energie- sowie ortsaufgelöste Spektren. a) Die Regionen von Interesse betrachten vier Alq₃-Quadrate sowie zwei Au-Stege. b) Energiespektren für die vier ausgewählten Alq₃-Quadrate (rot) sowie c) für zwei Au-Bereiche (orange). Die Spektren sind als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen aufgetragen.

7,8 nm Alq_3 -Quadrate/ Au -Film/ SiO_2

Um ein besseres Verständnis über das Zustandekommen des Schwebungssignals aus Abb. 4.16 bei 800 nm zu bekommen, wird im Folgenden ein lediglich 7,8 nm (6,0 ML) dicker Molekülfilm in Form von $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ großen Quadraten auf einen 40 nm dicken Au-Film mit Hilfe eines TEM-Netzes aufgebracht. Die Resultate sind in Abb. 4.18 einzusehen.

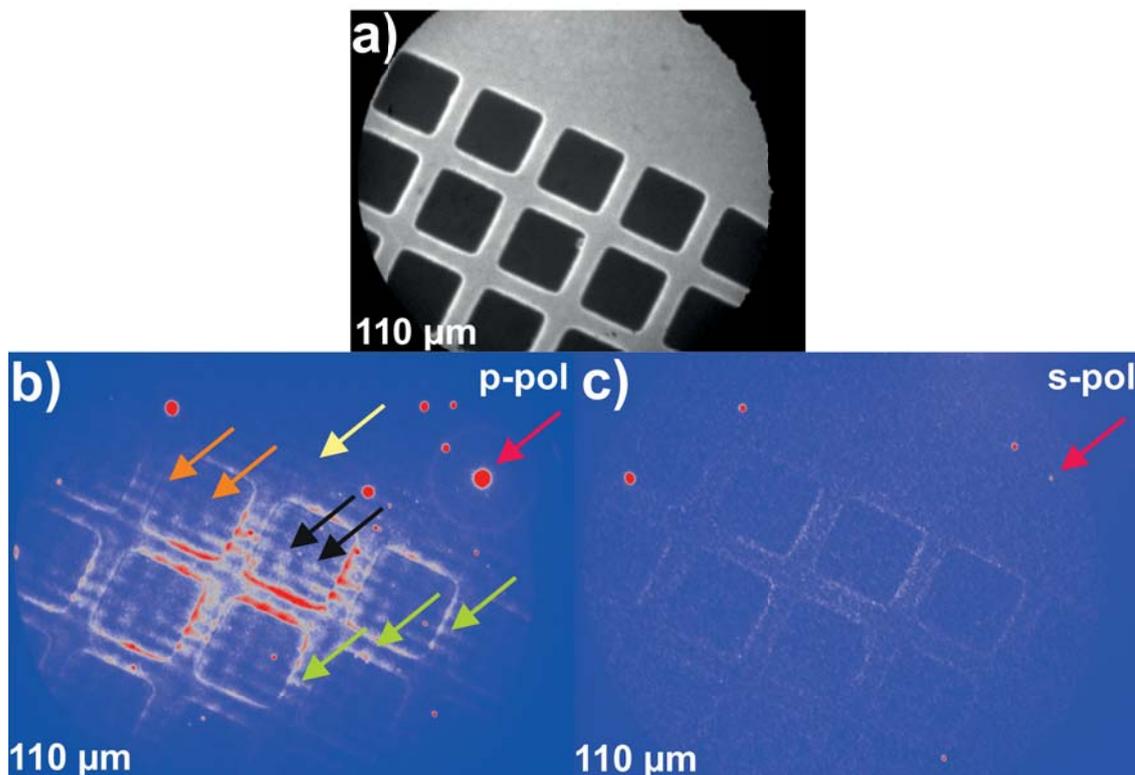


Abbildung 4.18: 7,8 nm dicke Alq_3 -Quadrate/ Au -Film/ SiO_2 : a) PEEM-Aufnahme einer ausgewählten Position mit der Hg-Lampe. Das Gesichtsfeld beträgt $110 \mu\text{m}$. b) **65°-Einfall, 800 nm p-pol:** Anregung mit p-polarisiertem Laserlicht bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Die Anregung von Hotspots (rote Pfeile) sowie Schwebungsmustern in den Quadraten (orangene Pfeile), die auch außerhalb der Alq_3 -Quadrate auf den Au-Stegen verlaufen (grüne Pfeile), ist erkennbar. Schwebungsmuster benachbarter Quadrate superponieren, sodass sich Zentren erhöhter Intensitäten ergeben (schwarze Pfeile). Weiterhin laufen auch Oberflächenplasmonen von den Quadraten in Richtung des breiten Randes des TEM-Netzes (gelber Pfeil). c) **65°-Einfall, 800 nm s-pol:** Neben der Anregung von Hotspots (roter Pfeil) ist lediglich ein sehr schwaches Photoemissionssignal des TEM-Netzes (Au-Bereich) erkennbar. Ein Schwebungssignal ist nicht vorhanden.

Auch hier werden wie in Abb. 4.16 Oberflächenplasmonen an Grenzflächen zwischen Alq_3 -Quadraten und dem Au-Film angeregt (orangene Pfeile). Dabei verläuft das Schwebungssignal zusätzlich in den Au-Stegen zwischen zwei Organik-Quadraten (grüne Pfeile), sodass es in benachbarten Alq_3 -Bereichen zu Interferenzen von Schwebungssignalen in horizontaler sowie vertikaler Richtung kommt. Die durch diese Interferenzen bedingten erhöhten Intensitätszentren sind exemplarisch für zwei Bereiche dargestellt (schwarze Pfeile).

In jedem Quadrat bilden sich vier Wellenfronten aus. Das Schwebungsmuster ist asymmetrisch. Dies liegt an der Orientierung der Quadrate relativ zum anregenden elektrischen Feld. Die horizontalen bzw. vertikalen Schwebungswellenlängen betragen $(6,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$ bzw. $(3,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Die Anzahl von drei sichtbaren Schwebungsperioden ist somit bei der angegebenen horizontalen Schwebungswellenlänge konsistent mit der Kantenlänge der Quadrate in Höhe von $20 \mu\text{m}$.

Auch im Randbereich des TEM-Netzes (Au-Bereich) sind Schwebungssignale und ihre entsprechenden Überlagerungen sichtbar (gelber Pfeil). Unter der Annahme, dass eine gewisse Menge Alq_3 während des Sublimationsprozesses unter das TEM-Netz in die Au-Bereiche diffundiert ist, kann in diesem Bereich die Schwebungswellenlänge von $(3,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$ durch die Existenz einer organisch-anorganischen Grenzfläche erklärt werden. Auch wäre es denkbar, dass es sich hier um Oberflächenplasmonen handelt, die an der Vakuum/Au-Grenzfläche existieren. Jedoch ist nicht davon auszugehen, da für diesen Fall die Schwebungswellenlänge $6,9 \mu\text{m}$ betragen würde und der aus Abb. 4.18 b) ermittelte Wert deutlich davon abweicht. Außerdem werden folgende Experimente in dieser Arbeit an cäsierten Au-Quadraten zeigen, dass der theoretische Wert von $6,9 \mu\text{m}$ sehr gut mit den Messungen übereinstimmt, siehe Abb. 4.27.

Vorhandene Defektanregungen sind stellvertretend mit einem roten Pfeil markiert. Die Anregung mit s-polarisiertem Laserlicht bei derselben Wellenlänge liefert aufgrund der fehlenden out-of-plane Komponente des einfallenden elektrischen Feldes nur ein sehr schwaches homogenes Signal. Oberflächenplasmonen werden nicht angeregt. Auch der endliche Beitrag der Anregungskanten zur Impulsstreuung in die out-of-plane-Richtung und somit zu \vec{k}_z des Plasmons ist zu gering bzw. ineffizient. Durch den fehlenden Beitrag zu \vec{k}_z kann das Plasmon nicht als evaneszent abklingende Welle in z-Richtung existieren.

Vergleich mit 55 nm Alq_3 -Quadrate/Au-Film/ SiO_2

Sowohl in Abb. 4.16 a) als auch in Abb. 4.18 b) werden an der Grenzfläche zwischen den Alq_3 -Quadraten und dem Au-Film propagierende Oberflächenplasmonen angeregt. Die unterschiedliche Orientierung der Quadrate in beiden Abbildungen relativ zum elektrischen Feldvektor des anregenden Laserlichts führt zu Abweichungen in der Symmetrie des beobachteten Schwebungsmusters.

Anregung von 7,8 nm Alq_3 -Quadraten/Au-Film/ SiO_2 unter 4°-Einfall

Die bisherigen Messergebnisse bei einer Wellenlänge von 800 nm wurden unter einem Einfallswinkel von 65° bezüglich der Oberflächennormalen ermittelt. Das folgende Experiment wurde im Modus des fast senkrechten Einfalls durchgeführt (4°-Modus). Für die Anregungsgeometrie und die Orientierung der elektrischen Feldkomponenten wird auf Abb. 3.7 in Kapitel 3 hingewiesen. Das Resultat bei p-polarisiertem Licht kann in Abb. 4.19 eingesehen werden. Aufgrund des sehr kleinen sowie zur Anregung von Oberflächenplasmonen nicht ausreichenden Betrags der out-of-plane Komponente des elektrischen Feldes ist kein Schwebungsmuster zu beobachten.

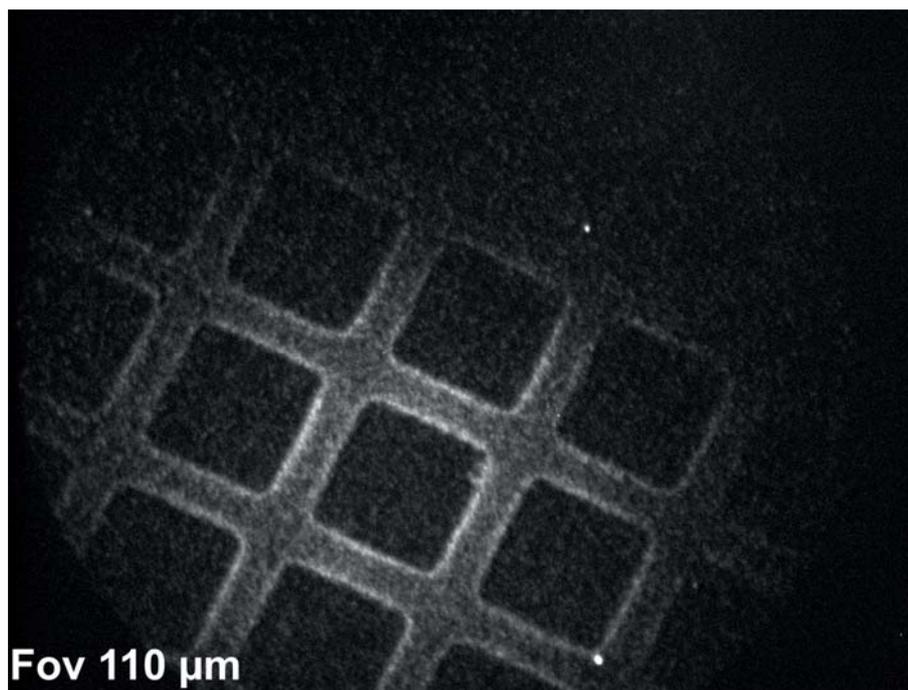


Abbildung 4.19: 7,8 nm dicke Alq₃-Quadrate/Au-Film: Beim 4°-Einfall sind bei p-polarisiertem Laserlicht bei einer Wellenlänge von 800 nm keine Oberflächenplasmonen erkennbar.

4.2.3 Alq₃-Film/Au-Quadrate/SiO₂

Im vorherigen Abschnitt wurde demonstriert, dass an der Grenzfläche zwischen einem Au-Film sowie Alq₃-Quadraten Oberflächenplasmonen angeregt werden können.

Im Folgenden wird das Verhalten von Oberflächenplasmonen in Au-Quadraten betrachtet. Zuerst erfolgt eine Charakterisierung der Photoemissionsignatur der Au-Quadrate ohne Alq₃ und anschließend deren Beeinflussung durch schichtdickenabhängig auf das gesamte Substrat Au-Quadrate/SiO₂ sublimierte Alq₃-Filme.

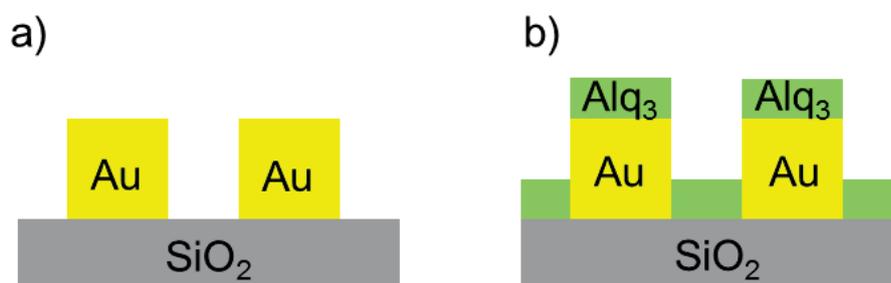


Abbildung 4.20: Schematischer Aufbau der untersuchten Systemkonfigurationen. a) Au-Quadrate auf SiO₂-Substrat. b) Alq₃-Film/Au-Quadrate/SiO₂.

Referenzmessungen an Au-Quadraten

Als Referenzsystem betrachten wir 40 nm dicke sowie $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ große Au-Quadrate auf SiO_2 , siehe Abb. 4.20 a). Aus Abb. 4.21 b) und c) sind die Resultate bei der Anregungswellenlänge von 800 nm und bei Anregungswinkeln von 65° sowie 4° zu entnehmen. Das anregende elektrische Feld ist jeweils p-polarisiert. Obwohl man nach den Maxwell-Gleichungen beim 65° -Einfall ein Schwebungsmuster an der Vakuum/Au-Grenzfläche mit einer Schwebungswellenlänge von $6,9 \mu\text{m}$ erwarten würde, sind lediglich Hotspot-Anregungen an den Kanten der Quadrate zu erkennen. Die UPS-Messungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass Au eine Austrittsarbeit von ca. $(5,0 \pm 0,1) \text{ eV}$ besitzt. Regt man das System Au-Quadrate/ SiO_2 mit einer Photonenenergie von $1,55 \text{ eV}$ (800 nm) an, so sind vier Photonen notwendig, um Photoelektronen aus besetzten Au-Zuständen zu erzeugen. Bei diesem Prozess ist das Übergangsmatrixelement, und somit die Wahrscheinlichkeit im PEEM ein Signal zu beobachten, sehr klein. Aufgrund der durch die Topographie bedingten sehr hohen lokalen Feldverstärkung an den Kanten der Au-Quadrate, sind die Kanten in Form der Hotspots im Photoemissionskontrast stark gewichtet. Dabei werden Signalbeiträge anderer Bereiche unterdrückt. Die Abwesenheit der Oberflächenplasmonen bei der 4° -Anregung in Abb. 4.21 c) resultiert zusätzlich aus dem geringen Beitrag der out-of-plane Komponente des elektrischen Feldes zur Plasmonenanregung.

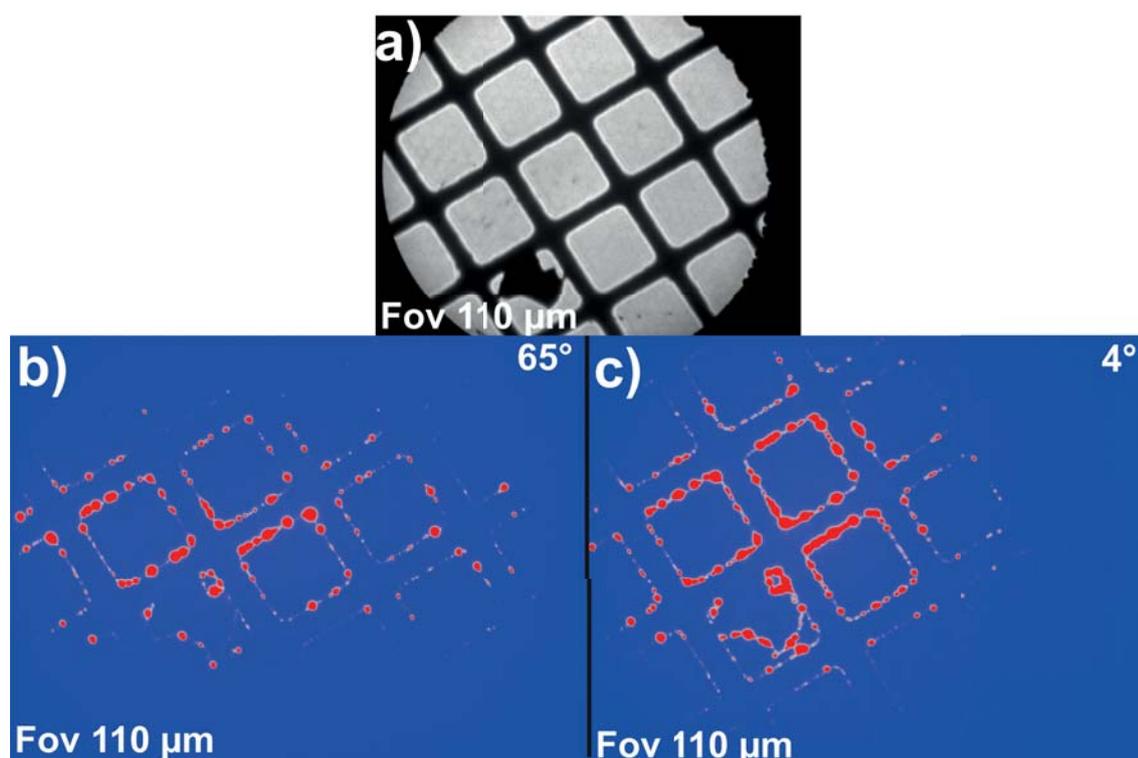


Abbildung 4.21: Au-Quadrate/ SiO_2 : Alle Bilder haben ein Gesichtsfeld von $110 \mu\text{m}$. a) PEEM-Aufnahme mit der Hg-Lampe. b), c) Sowohl für die 65° - als auch die 4° -Anregung bei 800 nm sind lediglich Hotspot-Anregungen und keine Oberflächenplasmonen zu beobachten.

Bedeckung mit Alq_3 -Film

Nun wird das ganze Substrat schichtdickenabhängig und flächig mit einem Alq_3 -Film bedeckt, siehe Abb. 4.20 b). Von Interesse ist dabei die Tatsache, ob die Änderung der Konfiguration der beiden dielektrischen Medien im Vergleich zu den Beobachtungen des vorangegangenen Abschnitts einen unterschiedlichen Einfluss auf das Photoemissionsverhalten des Gesamtsystems haben.

Daher wird im Folgenden an Stelle des Systems Alq_3 -Quadrat/ Au -Film das System Alq_3 -Film/ Au -Quadraten betrachtet.

Anregung bei 800 nm und 65° -Einfall p-pol

Regt man die jeweiligen Systeme Alq_3 -Film/ Au -Quadrat/ SiO_2 mit den Schichtdicken 1,3 nm (1,0 ML), 7,8 nm (6,0 ML) sowie 31,2 nm (24,0 ML) Alq_3 mit p-polarisiertem Laserlicht bei einer Wellenlänge von 800 nm und einem Winkel von 65° bezüglich der Oberflächennormalen an, so sind mehrere Effekte zu beobachten, siehe Abb. 4.22 a) - c). Bei einer Schichtdicke von 1,3 nm sind wie im Referenzsystem ohne Alq_3 aus Abb. 4.21 überwiegend Quadrate mit Hotspot-Anregungen zu beobachten (gelb markiertes Quadrat in Abb. 4.22 a)). Das Photoemissionsverhalten im grün markierten Quadrat unterscheidet sich jedoch. Hier sind Wellenfronten eines Schwebungssignals zu beobachten. In den Systemen mit 7,8 nm bzw. 31,2 nm Alq_3 , siehe Abb. 4.22 b) und c) sind zusätzliche, d.h. bei einer Schichtdicke von 1,3 nm nicht vorhandene, Bereiche zu erkennen, in denen sich SPPs ausbilden. Für die Beobachtung von zusätzlichen Bereichen mit SPPs wird folgendes Modell vorgeschlagen:

- Im Fall ohne Alq_3 können im 65° -Modus zwar prinzipiell Oberflächenplasmonen an den Kanten der Au -Quadrate eingekoppelt werden, jedoch werden diese im PEEM-Kontrast durch die Feldüberhöhungen an den Kanten unterdrückt.
- Das Aufbringen von Alq_3 führt zur Erniedrigung der Austrittsarbeit, zur Modifizierung des PEEM-Kontrastes und zur Ausbildung eines effektiven Brechungsindex des Gesamtsystems, sodass Schwebungswellenlängen resultieren, die vom Vakuum/ Au -Grenzfall abweichen.

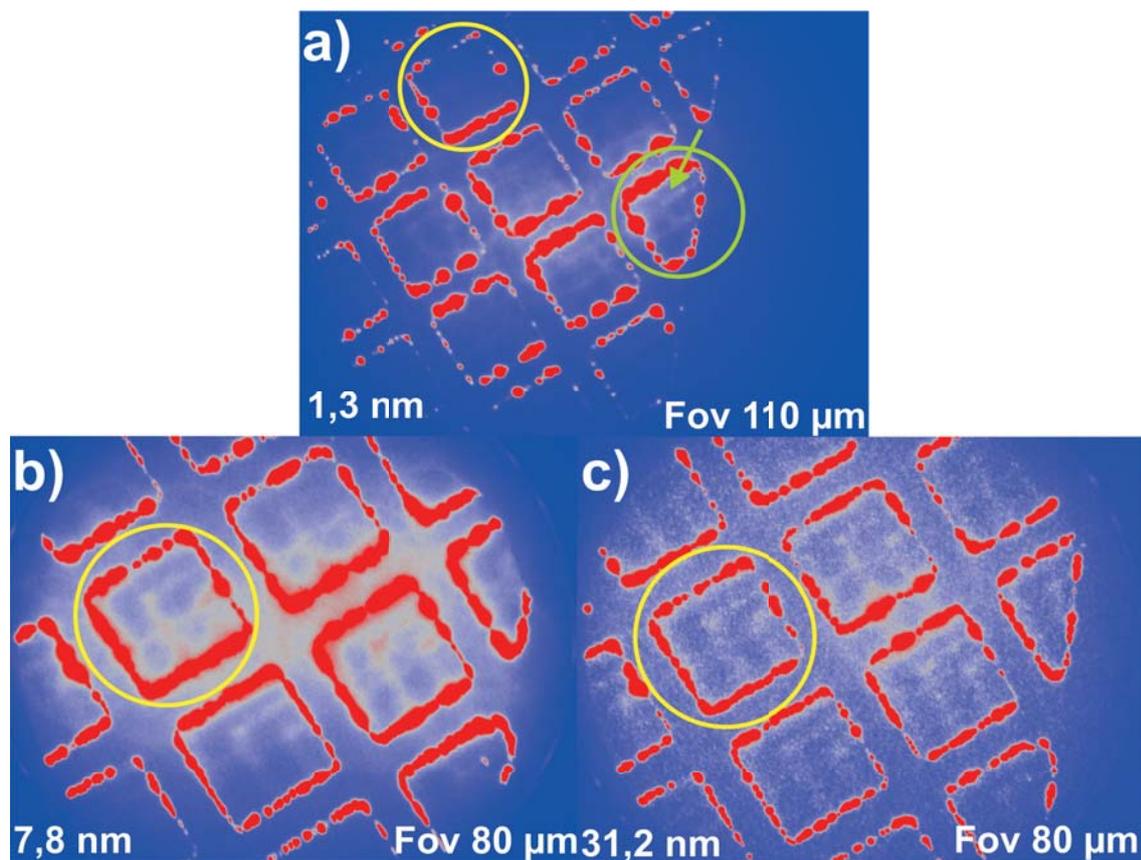


Abbildung 4.22: Alq₃-Film/Au-Quadrate/SiO₂: Schichtdickenabhängiges Verhalten des Systems bei 65°-Anregung mit p-polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge 800 nm. a) **1,3 nm Alq₃**: Hotspot-Anregungen in den meisten Au-Quadraten (exemplarisch gelb markiertes Au-Quadrat). Anregung von Oberflächenplasmonen stellvertretend im grün markierten Quadrat. b) **7,8 nm Alq₃** und c) **31,2 nm Alq₃**: Zunahme der Bereiche in denen Oberflächenplasmonen beobachtet werden. Das identische Quadrat ist in a) - c) mit einem gelben Kreis markiert.

Bei s-polarisiertem Licht ist aufgrund der fehlenden out-of-plane-Komponente des elektrischen Feldes für alle Schichtdicken die Anregung von Oberflächenplasmonen an der organisch-anorganischen Grenzfläche nicht zu beobachten, siehe Abb. 4.23 a) - c).

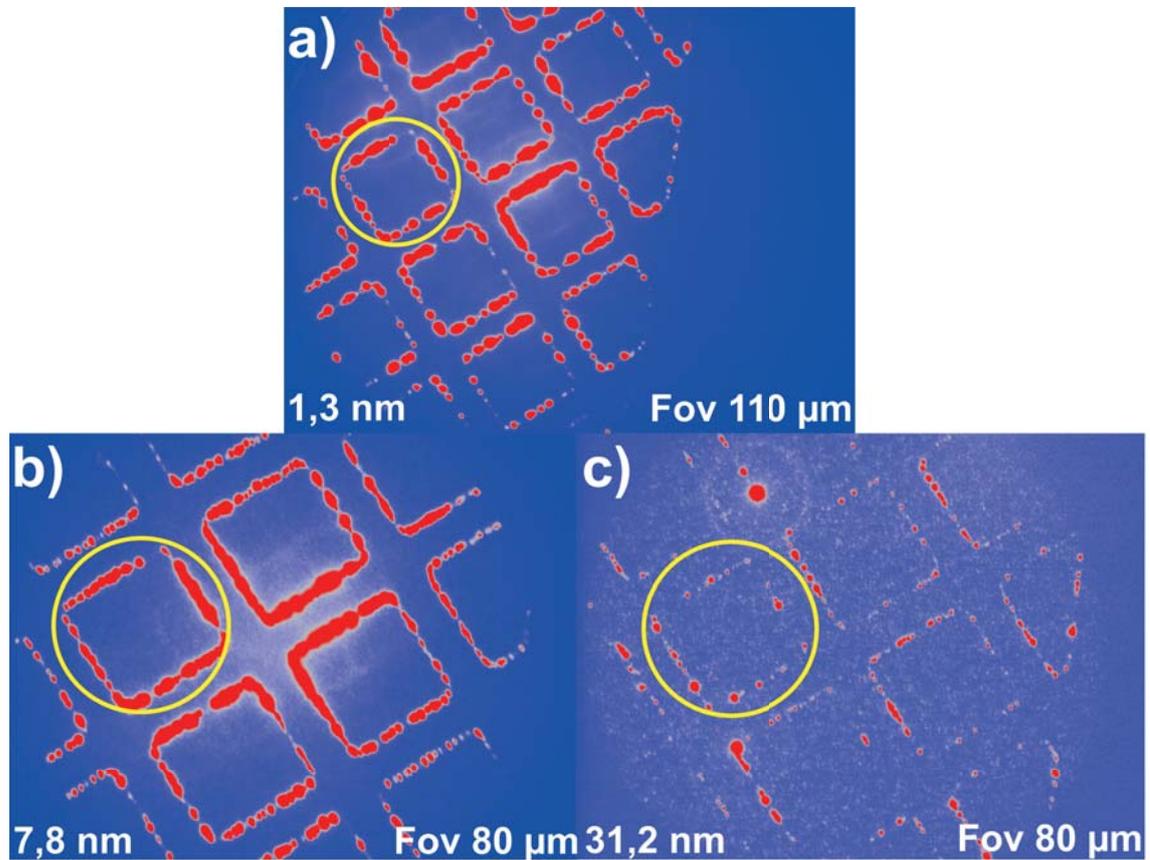


Abbildung 4.23: Alq_3 -Film/ Au -Quadrate/ SiO_2 : Für alle Schichtdicken werden bei der 65° -Anregung sowie s-polarisiertem Feld keine Oberflächenplasmonen beobachtet, da das anregende elektrische Feld bei s-Polarisation keine out-of-plane-Komponente aufweist. Das identische Quadrat ist mit einem gelben Kreis markiert.

Anregung bei 800 nm und 4°-Einfall

Die Anregung der Au-Quadrate mit p-polarisiertem Licht der Wellenlänge 800 nm unter einem Einfallswinkel von 4° äußert sich lediglich jeweils in der Anregung von Hotspots, siehe Abb. 4.24. Eine Anregung von Oberflächenplasmon ist nicht zu beobachten, da bei 4° der Betrag der out-of-plane-Komponente des elektrischen Feldes nicht groß genug ist.

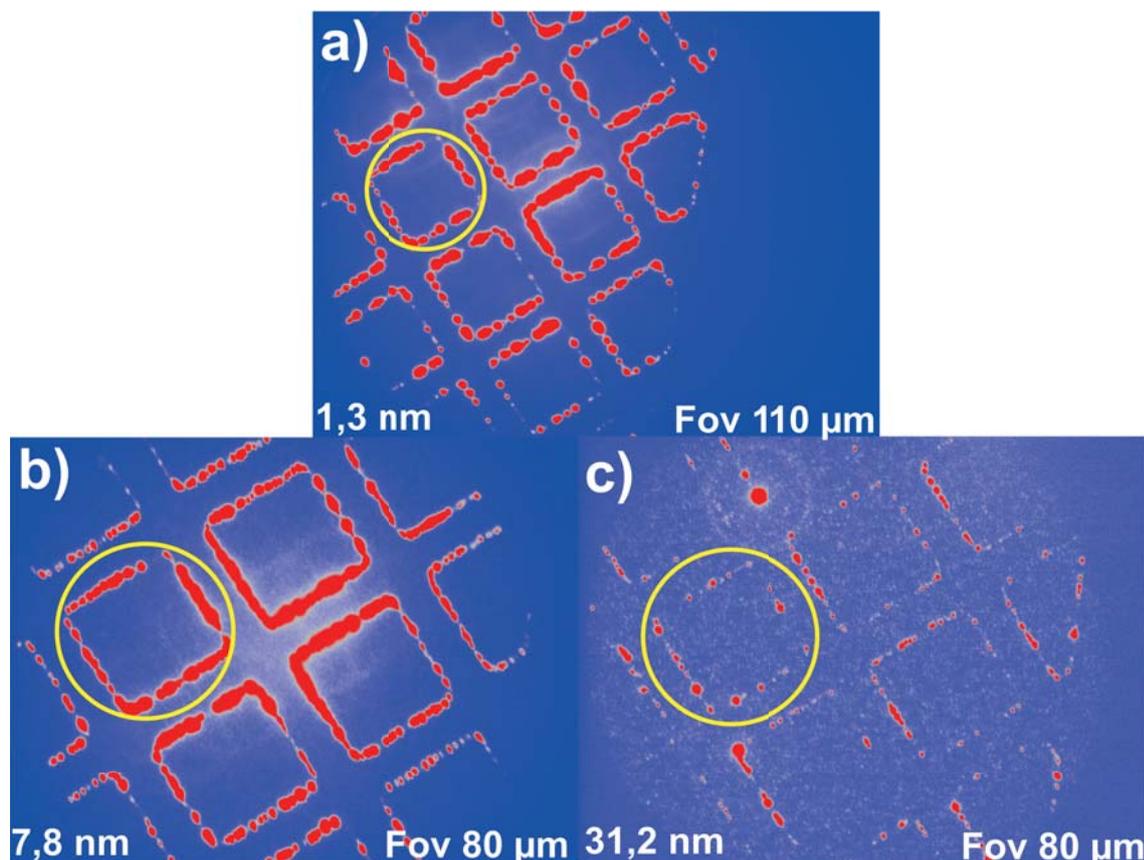


Abbildung 4.24: Alq₃-Film/Au-Quadrate/SiO₂: Es werden bei p-polarisiertem Licht der Wellenlänge 800 nm im 4°-Modus für sämtliche Alq₃-Schichtdicken keine Oberflächenplasmonen beobachtet. Das identische Quadrat ist mit einem gelben Kreis markiert.

Fazit und Vergleich mit SPPs in Alq₃-Quadraten/Au-Film/SiO₂

Es sei darauf hingewiesen, dass im System Vakuum/Au prinzipiell immer Oberflächenplasmonen eingekoppelt werden können. In diesem Fall existiert ein Schnittpunkt zwischen der Lichtlinie mit der Dispersionskurve des Oberflächenplasmons, siehe Abb. 2.20 in Kapitel 2. Damit die Einkopplung erfolgt, müssen für einen Au-Film topographische Inhomogenitäten in Form von beispielsweise Defekten existieren, die für einen zusätzlichen Impulsbeitrag sorgen. Für Au-Quadrate können die Kanten bei geeigneter Geometrie ausreichend für die Einkopplung sein.

Die Sublimation eines Alq₃-Films auf das gesamte Substrat beim System Alq₃-Film/Au-Quadrate/SiO₂, siehe Abb. 4.20 b), führt zur Erniedrigung der Austrittsarbeit des Gesamtsystems, zur Ausbildung eines von der Alq₃-Schichtdicke abhängi-

gen effektiven Brechungsindex und zur Modifizierung des Photoemissionskontrasts im PEEM.

Der Unterschied zwischen den beiden Systemkonfigurationen Alq_3 -Quadrate/ Au -Film/ SiO_2 sowie Alq_3 -Film/ Au -Quadrate/ SiO_2 bezüglich der Beobachtung des Schwebungssignals besteht darin, dass beim System Alq_3 -Film/ Au -Quadrate/ SiO_2 eine bestimmte nominelle Alq_3 -Schichtdicke notwendig ist, damit die SPPs im Kontrast durch die Feldüberhöhungen an den Kanten der Au -Quadrate nicht mehr unterdrückt werden. Ist diese erreicht, so beobachtet man zwar SPPs, deren Schwebungswellenlänge entspricht jedoch nicht mehr derjenigen für das reine Vakuum/ Au -System. Vielmehr setzt sich der effektive Brechungsindex zu bestimmten Anteilen aus dem Brechungsindex für Au sowie Alq_3 zusammen.

Alq_3 -Film/Cäsium/ Au -Quadrate/ SiO_2

Im Folgenden werden die $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ großen Au -Quadrate cäsiiert. Dies resultiert in einer Reduzierung der Austrittsarbeit von Au und führt zu einer Reduzierung der Photoemissionsordnung. Durch die reduzierte Austrittsarbeit ist der Beitrag der Photoemission, der durch die plasmoneninduzierte Feldverstärkung moduliert ist, im Kontrast besser sichtbar. Bezüglich der Abhängigkeit des Photoemissionskontrastes in der Multiphotonen-Photoemission von der Ordnung des Prozesses wird an dieser Stelle auf Gleichung 2.85 in Kapitel 2 hingewiesen. Anschließend wird schichtdickenabhängig ein Alq_3 -Film auf das gesamte Substrat mit den cäsiierten Au -Quadraten aufgebracht, siehe schematische Systemkonfiguration in Abb. 4.25.

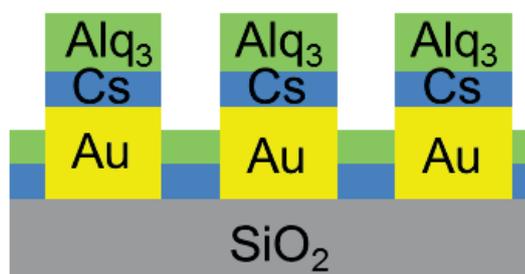


Abbildung 4.25: Schematischer Aufbau des untersuchten Gesamtsystems.

In Abb. 4.26 a) - d) sind Aufnahmen von Au -Quadraten auf SiO_2 bei drei unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen mit der Hg-Lampe dargestellt. Betrachtet man das Au -Referenzsystem in a), so fällt auf, dass die Kanten eine stark erhöhte Photoemission aufweisen. Die Kanten zweier benachbarter Quadrate sind exemplarisch rot markiert. Das erhöhte Photoemissionssignal resultiert aus der durch die Topographie bedingten Feldstärkenüberhöhung an den Kanten. Die Rauheit der polykristallinen Au -Quadrate spiegelt sich in der Intensitätsverteilung der Photoemission, siehe grün markierter Bereich. Weiterhin fällt auf, dass das Signal im gelb gekennzeichneten Au -Bereich, bei dem es sich um SiO_2 handelt, sehr schwach ist.

Anschließend wird eine geringe Menge Cäsium (Submonolagenbereich) auf das System deponiert. Es fällt auf, dass der Photoemissionskontrast zwischen Kanten und Au -Quadraten invertiert ist. Während die Kanten nur noch eine schwache Ausbeute im Signal liefern, erscheinen die Au -Bereiche heller. Durch das Cäsium wird die

Austrittsarbeit des Systems verringert und der Photoemissionskontrast im PEEM modifiziert. Der gelb markierte Außenbereich erscheint aufgrund des höheren Signals ebenfalls heller.

Sublimiert man 1,3 nm Alq_3 auf das cäsiierte Au-System, so wird die Photoemissionverteilung aus verschiedenen Bereichen der Probe erneut verändert, siehe Abb. 4.26 c). Analog zu a) weisen die Kanten eine hohe Elektronenausbeute auf, sodass der Kontrast zwischen den Kanten und Au-Quadraten wieder größer ist. Dies könnte darauf schließen lassen, dass analog wie in den vorhergehenden Messungen an Alq_3 -Filmen auf uncäsiierten Au-Quadraten die Kanten für geringe Bedeckungen möglicherweise als bevorzugte Depositionszentren für den organischen Halbleiter angesehen werden können. Weiterhin erscheint der Außenbereich (gelber Kasten) noch heller.

Bei einer Schichtdicke von 7,8 nm Alq_3 , siehe Abb. 4.26 d), ist der Photoemissionskontrast zwischen den Kanten und Quadraten kleiner. Die Bereiche zwischen zwei Quadraten (rot) erscheinen dunkler. Ein Blick auf den gelb markierten Bereich in d) verdeutlicht einen noch größeren Photoemissionsbeitrag als in c).

Um genaue Aussagen über die Auswirkung von Alq_3 -Schichten variabler Dicke auf den Photoemissionskontrast machen zu können, müssen in Zukunft begleitende schicht-dickenabhängige Wachstumsstudien mit Rastersondenverfahren vorgenommen werden.

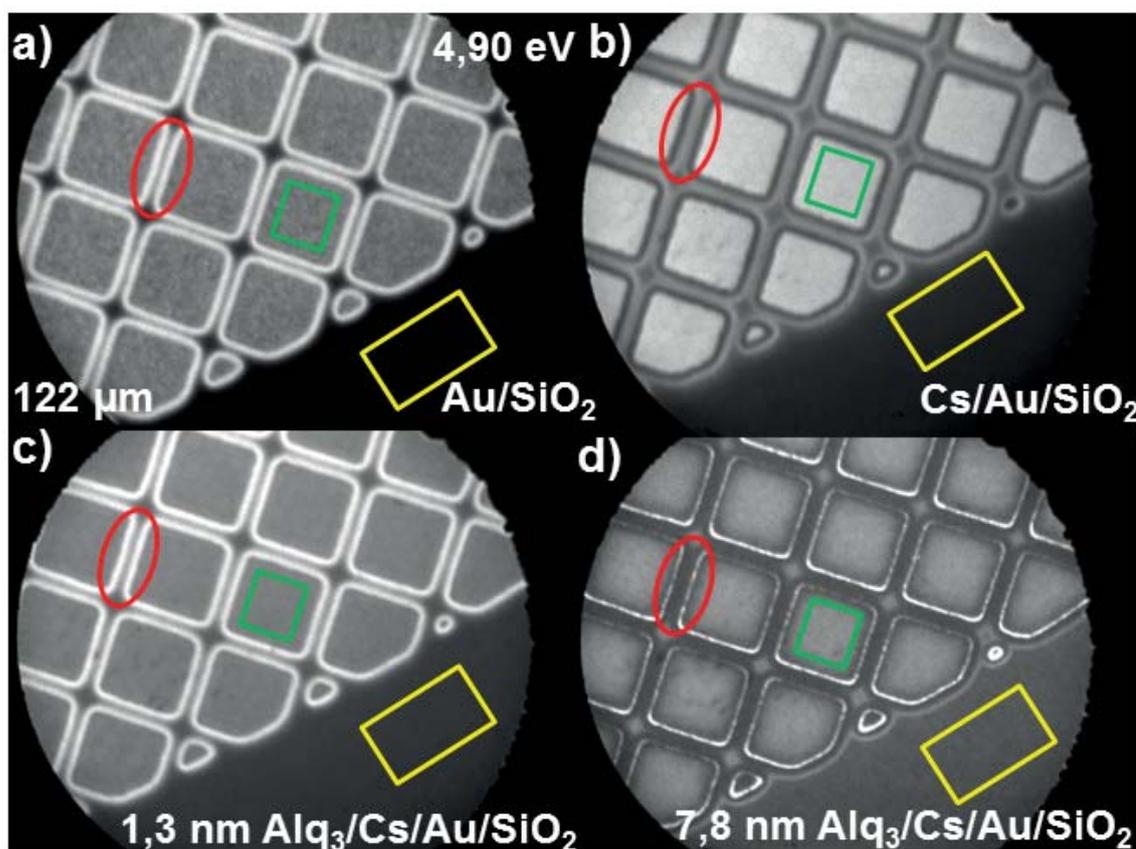


Abbildung 4.26: PEEM-Bilder mit der Hg-Lampe von a) Au-Quadrate/ SiO_2 , b) Cs/Au-Quadrate/ SiO_2 , c) 1,3 nm Alq_3 -Film/Cs/Au-Quadrate/ SiO_2 sowie d) 7,8 nm Alq_3 -Film/Cs/Au-Quadrate/ SiO_2 .

Anregung bei 800 nm und 65° -Einfall p-pol

Im Folgenden werden die Au-Quadrate aus Abb. 4.26 mit unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen bei einem Einfallswinkel von 65° und mit einer Wellenlänge von 800 nm angeregt, siehe Abb. 4.27 a) - d). Die elektromagnetische Strahlung ist p-polarisiert, besitzt also eine out-of-plane-Komponente des elektrischen Feldes, die zur Anregung von Oberflächenplasmonen notwendig ist. Beim Substrat in Abb. 4.27 handelt es sich wie in Abb. 4.26 ebenfalls um SiO_2 .

Das uncäsierte Referenzsystem weist unter Laseranregung lediglich Hotspots auf. Die schichtdickenabhängigen Photoemissionsmessungen in diesem Kapitel ergaben für Au eine Austrittsarbeit in Höhe von $(5,0 \pm 0,1)$ eV. Nimmt man diesen Wert als Referenz für den polykristallinen Au-Film, so wären bei einer Photonenenergie in Höhe von 1,55 eV insgesamt vier Photonen notwendig, um Photoelektronen zu generieren. Es handelt sich also um einen Prozess vierter Ordnung. Nach Gleichung 2.85 in Kapitel 2 skaliert der Photoemissionskontrast in diesem Fall mit der achten Potenz des resultierenden internen Nahfelds. Das heißt Bereiche auf der Probe, die lokal ein sehr großes Nahfeld aufweisen (Kanten der Au-Quadrate), sind im Kontrast stärker gewichtet.

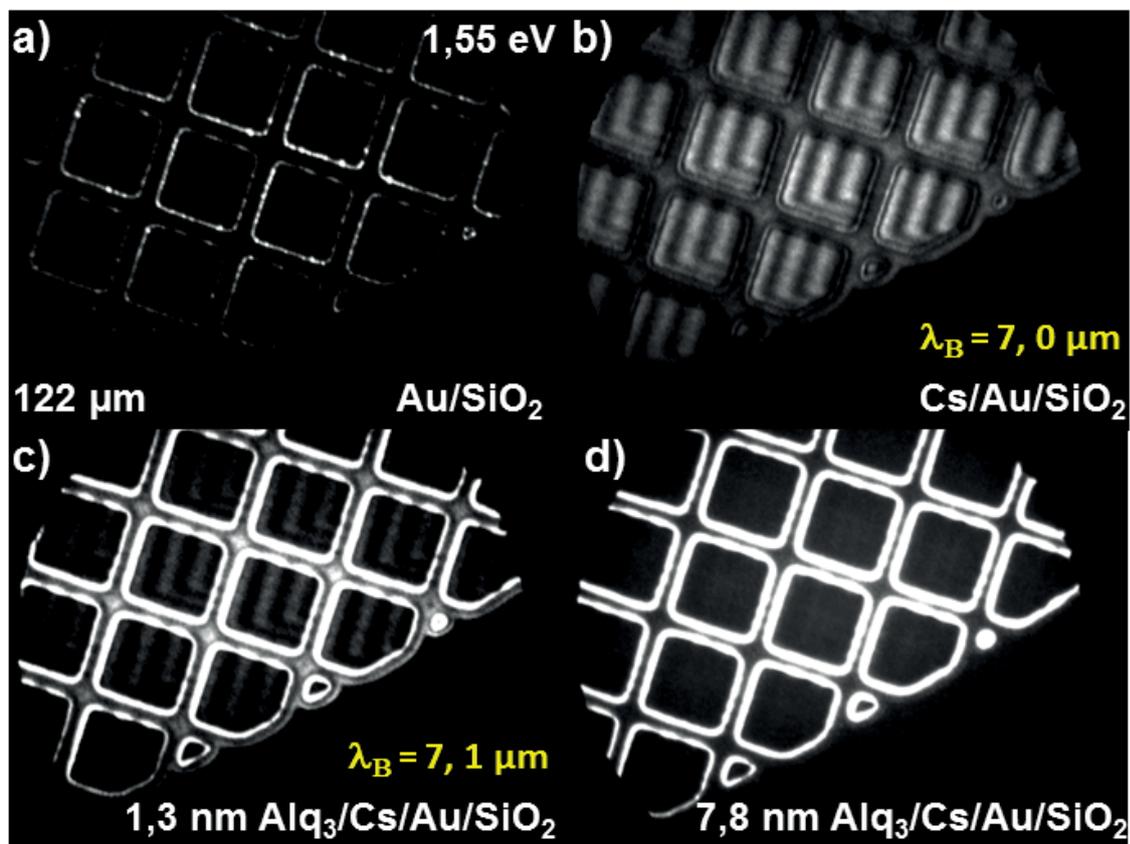


Abbildung 4.27: Entwicklung des Kontrastverhältnisses sowie der Schwebungswellenlänge in Abhängigkeit der Veränderung der dielektrischen Funktion des Gesamtsystems durch Cäsium- sowie Alq₃-Deposition. a) **Au-Quadrate/SiO₂**: Uncäsierte Au-Quadrate weisen aufgrund topographischer Effekte sehr hohe Feldstärken an den Kanten auf, was zur Beobachtung von HotSpots im PEEM-führt. b) **Cs/Au-Quadrate/SiO₂**: Eine geringe Menge an Cäsium (Submonolage) reduziert die Austrittsarbeit des Systems und die Ordnung des Photoemissionsprozesses. Der Kontrast wird innerhalb der Photoemission derart modifiziert, dass das Schwebungssignal beobachtet werden kann. c) **1,3 nm Alq₃-Film/Cs/Au-Quadrate/SiO₂**: Bringt man 1,3 nm Alq₃ auf, so führt dies zu einem erhöhten Signalbeitrag durch die Kanten der Au-Quadrate. Die Schwebungswellenlänge ändert sich im Vergleich zu b) nicht. d) **7,8 nm Alq₃-Film/Cs/Au-Quadrate/SiO₂**: Hier dominiert die Kantenemission den Kontrast, sodass die vorhandenen Oberflächenplasmonen nicht mehr sichtbar sind.

Bei einer geringen Depositionsmenge an Cäsium resultiert aus der damit verbundenen Absenkung der Austrittsarbeit ebenfalls eine Reduzierung der Photoemissionsordnung. Diese wird aus Fits der Photoemissionsintensität in Abhängigkeit von der Laserleistung ermittelt. Dabei werden die Daten doppellogarithmisch aufgetragen und geeignete Datenbereiche linear mit der Gleichung $y = b + m \cdot x$ gefittet. Aus der Steigung m des Fits erfolgt die Bestimmung der Ordnung des Photoemissionsprozesses. Die Ordnungen m sind aus den Legenden der Graphen in Abb. 4.28 b) - d) zu entnehmen. Die definierten Bereiche von Interesse (ROIs), aus denen die Intensität extrahiert wurde, sind in Abb. 4.28 a) und die Kurven für vier unterschiedliche Quadrate in b) abgebildet. Aus den Steigungen kann für alle vier Bereiche

ein Photoemissionsprozess zweiter Ordnung abgeleitet werden. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit bewirkt eine stärkere Gewichtung des plasmonenmodulierten Photoemissionssignals im Kontrast. Für das cäsiierte System, d.h. ohne Alq_3 -Bedeckung (Cs/Au), sind die sichtbaren Wellenfronten des Schwebungsmusters in den Abb. 4.28 a) und 4.27 b) einzusehen. Weiterhin ergibt sich der experimentell bestimmte Wert der Schwebungswellenlänge für das cäsiierte System (Cs/Au) zu $\lambda_B = (7,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$ und stimmt somit gut mit dem theoretischen Wert an einer Vakuum/ Au -Grenzfläche überein.

Aus den Abb. 4.28 c) und d) ist ersichtlich, dass für zusätzlich auf das Cäsium aufgebrauchte Alq_3 -Schichtdicken in Höhe von 1,3 nm bzw. 7,8 nm sich die Ordnung des Photoemissionsprozesses nicht mehr nennenswert ändert. Die größte Änderung in der Austrittsarbeit wird also durch das Cäsium bewirkt. Der Grund für diese Beobachtung könnte darin liegen, dass das Cäsium an die Oberfläche von Alq_3 wandert. Dies muss jedoch durch zusätzliche schichtdickenabhängige Untersuchungen mit der Rastertunnelmikroskopie (Analyse der Topographie) sowie Rastertunnelspektroskopie (Analyse der lokalen Zustandsdichte) bestätigt werden.

Weiterhin ist diese Beobachtung analog zu den Ergebnissen in [145], wo Alq_3 bis zu Schichtdicken von 4 - 5 nm auf Cobalt aufgebracht wurde. Die Untersuchungen mit 1PPE- und 2PPE-Messungen zeigen, dass die Absenkung der Austrittsarbeit aufgrund des induzierten Grenzflächendipols in beiden Fällen am größten ist für Schichten im Submonolagenbereich. Eine anschließende Erhöhung der Alq_3 -Schichtdicke bewirkt keine nennenswerte Änderung der Austrittsarbeit.

Bedeckt man das System Cs/Au -Quadrate/ SiO_2 mit 1,3 nm Alq_3 , so fällt in Abb. 4.27 c) deutlich auf, dass ähnlich wie in der Aufnahme mit der Hg-Lampe in Abb. 4.26 c) die Kanten der Quadrate einen sehr großen Beitrag zur gesamten Photoemission beitragen. Innerhalb der Quadrate bleibt das Schwebungsmuster erhalten. Die Schwebungswellenlänge ist im Vergleich zum cäsiierten System in Abb. 4.27 b) unverändert und beträgt $\lambda_B = (7,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Nach der Theorie müsste die Schwebungswellenlänge sukzessive mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke abnehmen. Jedoch ist davon auszugehen, dass bei einer nominellen Schichtdicke von 1,3 nm kein geschlossener Alq_3 -Film auf den Au-Quadraten liegt. Somit kommt es zu keiner großflächigen Ausbildung einer Alq_3/Au -Hybridgrenzfläche, weshalb der Effekt der Erniedrigung der Schwebungswellenlänge zu klein ist, um beobachtet zu werden.

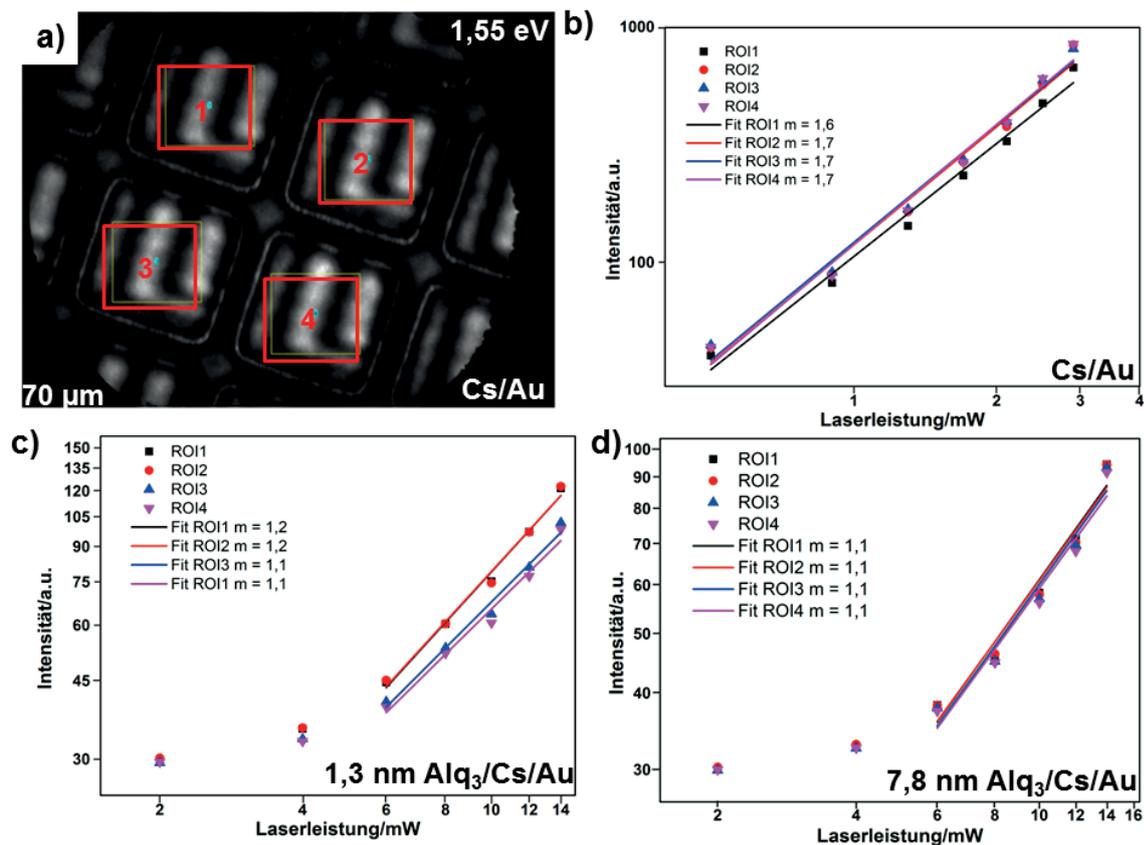


Abbildung 4.28: Eine geringe Menge an Cäsium resultiert in einer Absenkung der Austrittsarbeit im Vergleich zum Au-Referenzsystem. Die damit verbundene Erniedrigung des Photoemissionsprozesses vierter Ordnung auf einen Prozess zweiter Ordnung führt dazu, dass das Schwebungssignal im Kontrast besser sichtbar ist. a) **Cs/Au-Quadrate:** Definierte Bereiche von Interesse zur Ermittlung der Ordnung beim cäsiierten System und b) entsprechende Fits zu den aus a) extrahierten Intensitäten, die auf einen Prozess zweiter Ordnung hinweisen. Für c) **1,3 nm Alq₃-Film/Cs/Au-Quadrate/SiO₂** und d) **7,8 nm Alq₃-Film/Cs/Au-Quadrate/SiO₂** ändert sich die Ordnung des Prozesses durch die zusätzliche Bedeckung mit Alq₃ nicht. Die Ordnungen für c) und d) wurden aus anderen Bereichen der Probe bestimmt, die nicht abgebildet sind.

Abb. 4.27 d) stellt die Photoemissionverteilung bei der Laseranregung im entsprechenden Gesichtsfeld bei einer nominellen Schichtdicke von 7,8 nm dar. Hier ist das Photoemissionssignal von den Kanten so stark ausgeprägt, dass die angeregten Oberflächenplasmonen und damit verknüpft die Wellenfronten des Schwebungssignals innerhalb der Quadrate im Kontrast unterdrückt sind. Betrachtet man bei einer Alq₃-Schichtdicke von 7,8 nm dagegen eine andere Stelle auf derselben Probe, siehe Abb. 4.29, so können Quadrate identifiziert werden, die eine schwache (rot markiert) sowie eine starke (grün markiert) Kantenemission aufweisen. Wichtig ist hierbei vor allem, dass das Schwebungsmuster in diesen Bereichen im Vergleich zu Abb. 4.27 d) sichtbar ist. Somit kann der Wert für die Wellenlänge des Schwebungsmusters zu $\lambda_B = (6,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$ bestimmt werden. Dieser ist kleiner als bei den Systemen Cs/Au-Quadrate/SiO₂ sowie 1,3 nm Alq₃-Film/Cs/Au-Quadrate/SiO₂. Dies unterstreicht deutlich den Trend, den die Theorie vorhersagt. Demnach liefert

die Lösung der Maxwellgleichungen einen unteren Grenzwert für die Schwebungswellenlängen, dem man sich im Experiment mit größeren Schichtdicken immer mehr annähert (Maxwell-Theorie: Annahme von unendlich ausgedehnten dielektrischen Medien).

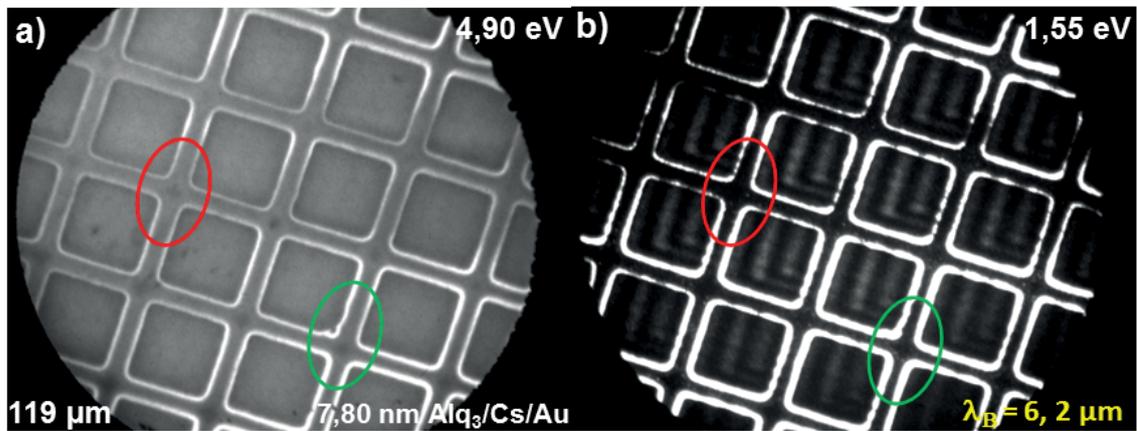


Abbildung 4.29: 7,8 nm Alq_3 -Film/Cs/Au-Quadrate/ SiO_2 :Die Aufnahme mit der a) Hg-Lampe zeigt deutlich Bereiche mit schwächerer (rot) sowie stärkerer (grün) Kantenemission. b) Das Schwebungsmuster hat eine Wellenlänge von $\lambda_B = (6,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$.

4.3 PEEM-Untersuchungen an Alq₃-Film/Au-Nanostrukturen

4.3.1 Alq₃-Film/Au-Nanodots/SiO₂

Im Folgenden werden Au-Nanodots, deren nomineller Durchmesser im Bereich von 50 nm - 500 nm variiert, jeweils ohne und bei einer Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm untersucht. Das Alq₃ wird auf das gesamte Substrat sublimiert. Der Aufbau des jeweiligen Systems ist schematisch in Abb. 4.30 dargestellt. Die Anregung der Systeme erfolgt sowohl mit der Hg-Lampe als auch mit dem Laser (800 nm, 4°-Einfall).

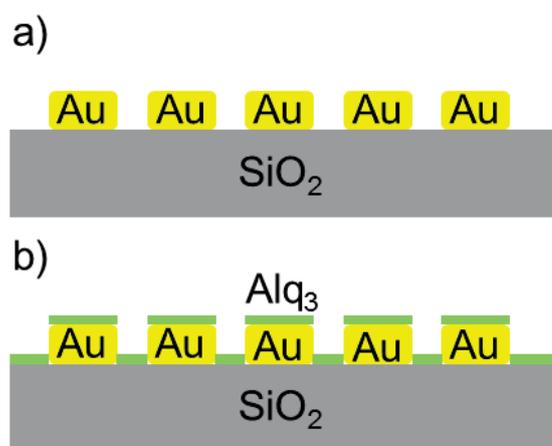


Abbildung 4.30: Schematische Darstellung des Referenzsystems, bestehend aus a) Au-Nanodots/SiO₂ und b) Alq₃-Film/Au-Nanodots/SiO₂.

Aufnahmen mit der Hg-Lampe

In Abb. 4.31 sind Aufnahmen mit der Hg-Lampe von Au-Nanodots in a) ohne und in b) mit einer nominellen Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm dargestellt. Nanodots mit dem gleichen nominellen Durchmesser liegen auf einer Diagonalen. Die Änderung des Durchmessers von Nanodots benachbarter Diagonalen beträgt 50 nm, siehe Beschreibung in Abb. 4.31 a). Der Vergleich zwischen a) und b) zeigt, dass aufgrund der Absenkung der Austrittsarbeit des Referenzsystems durch die Organik die Intensität der Photoemission allgemein zunimmt. Dies ist mit einem an der Grenzfläche induzierten Dipol zu begründen.

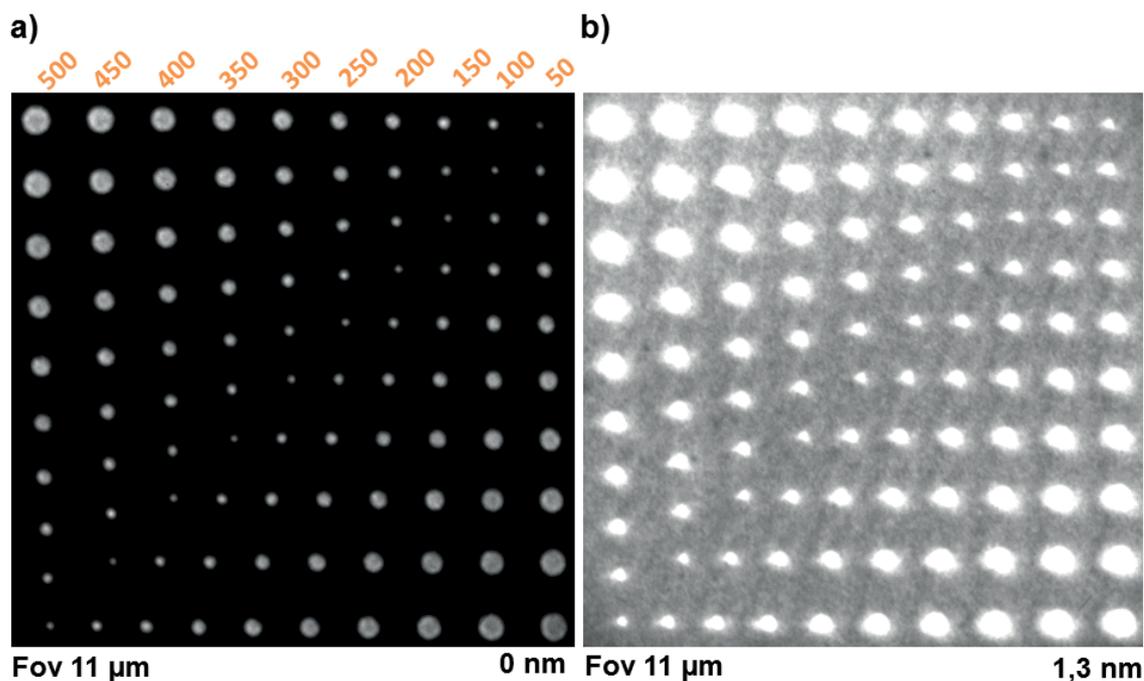


Abbildung 4.31: Alq₃-Film/Au-Nanodots/SiO₂: a) PEEM-Aufnahmen von Au-Dots mit entsprechender Größenbezeichnung auf dem Substrat SiO₂ mit der Hg-Lampe (4,90 eV). Dots mit gleichem nominellen Durchmesser liegen auf derselben Diagonalen. b) **1,3 nm Alq₃-Film/Au-Nanodots/SiO₂:** Erhöhung des Photoemissionssignals aufgrund der Absenkung der Austrittsarbeit durch die Organik.

Anregung mit Hg-Lampe und Laser bei 800 nm

Da die Photoemissionswahrscheinlichkeit für einen vom Laser induzierten 4PPE-Prozess in Au bei einer Austrittsarbeit von $\Phi_{Au} = (5,0 \pm 0,1)$ eV und damit auch die Signalausbeute im PEEM gering ist, wird die Probe zusätzlich mit der Hg-Lampe (4,90 eV) beleuchtet. Diesbezüglich ist in Abb. 4.32 a) eine PEEM-Aufnahme von Au-Nanodots/SiO₂ mit der Hg-Lampe und gleichzeitiger Laseranregung (800 nm, horizontale Polarisation) dargestellt. Dies ist nützlich um die Position einzelner Strukturen auf der Probe zu identifizieren. Die Anregung mit dem Laser findet bei fast senkrechtem Einfall (4°) statt.

Es ist ersichtlich, dass entlang der beiden rot eingerahmten Rechtecke nur Au-Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm eine prominente Photoemission bezüglich der Laseranregung zeigen. Nanodots, bei denen der Laser nicht resonant in lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSPs) einkoppeln kann, weisen dagegen ein geringeres Photoemissionssignal auf, welches von der Hg-Lampe resultiert (weißer Pfeil in Abb. 4.32 a)). Aus der Literatur [104] kann entnommen werden, dass sich beim 4°-Einfall Laserlicht der Wellenlänge 806 nm am effizientesten in die Dipolmoden von Au-Nanodots mit Durchmessern kleiner als 238 nm einkoppeln lässt. Im Gegensatz zu dieser Arbeit können in [104] Dipolmoden für Nanodots mit variablen Durchmessern beobachtet werden und nicht nur für Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm. Dies könnte damit begründet werden, dass die Nanodots in [104] mit Cäsium bedampft wurden, um einen 2PPE-Prozess hervorzurufen und somit den

Nahfeldkontrast im PEEM derart zu beeinflussen, dass die Dipolmoden angeregter LSPs im Kontrast prominenter erscheinen. Dagegen handelt es sich in dieser Arbeit bei der Anregung von Au-Nanodots mit einer Wellenlänge von 800 nm um einen 4PPE-Prozess und beim System Alq_3 -Film/Au-Nanodots um einen 3PPE-Prozess. Folglich könnte die effizienteste Einkopplung der anregenden Strahlung in LSPs von Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm eine Unterdrückung weniger effizient angeregter LSPs in Nanodots mit abweichenden Durchmessern im Kontrast bewirken. Weiterhin ist in Abb. 4.32 die laserinduzierte Anregung von Defekten sichtbar (orangener Pfeil). Hierbei könnte es sich um Restfotolack handeln, der während des Lift-off Prozesses nicht vollständig entfernt wurde.

Deponiert man einen 1,3 nm dicken Alq_3 -Film auf das System, so ist das im Vergleich zu a) allgemein viel größere Photoemissionssignal aufgrund der Herabsetzung der Austrittsarbeit durch Alq_3 zu beobachten. Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm liefern auch in diesem Fall den größten Beitrag zur Photoemission.

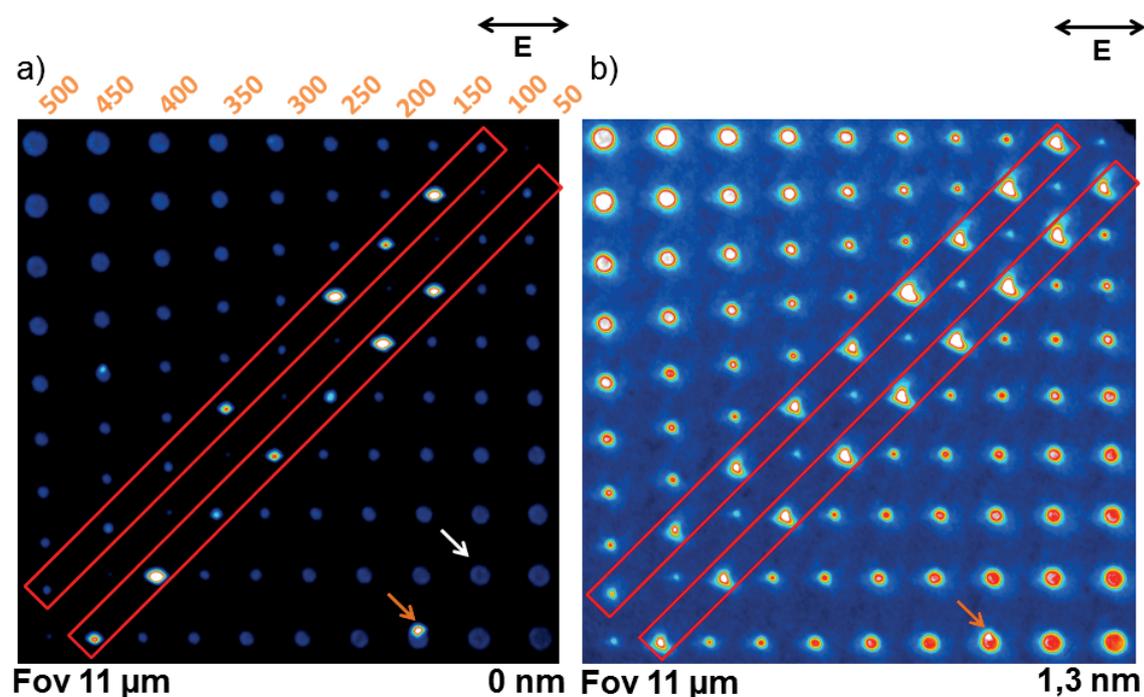


Abbildung 4.32: PEEM-Aufnahmen von Nanodots mit entsprechender Größenbezeichnung auf SiO_2 bei simultaner Beleuchtung mit der Hg-Lampe (4,90 eV) sowie dem Laser (800 nm). a) **Au-Nanodots/ SiO_2 :** Dots mit einem Durchmesser von 100 nm (rot markiert) weisen ein durch den Laser induziertes erhöhtes Photoemissionssignal auf. b) **1,3 nm dicker Alq_3 -Film/Au-Nanodots/ SiO_2 :** Die Herabsetzung der Austrittsarbeit von Au durch Alq_3 führt allgemein zu einem größeren Photoemissionssignal. Die laserinduzierte Photoemission von Dots mit einem Durchmesser von 100 nm ist auch hier am prominentesten. Signale, die durch Defekte auf den Strukturen zustande kommen, sind orange markiert.

Interpretation und Diskussion

Optische Transparenz von Alq₃

Die dielektrische Funktion von Alq₃ lautet bei 800 nm $\epsilon_{Alq_3}(800 \text{ nm}) = 2,75$ [85]. Aufgrund des fehlenden Imaginärteils werden Photonen aus dem Strahlungsfeld des Lasers von Alq₃ nicht absorbiert. Um elektronische Anregungen in Alq₃ in Form von Exzitonen zu erzeugen, wäre eine Schwellwertenergie (optische Bandlücke) in Höhe von 2,7 eV notwendig [87], [88]. Jedoch beträgt die Anregungsenergie bei 800 nm lediglich 1,55 eV und liegt somit innerhalb der optischen Bandlücke. Somit existiert kein laserinduzierter Beitrag aus besetzten Zuständen von Alq₃ zum Signal aus Abb. 4.32 b).

Nachdem der Laser die nominell 1,3 nm dicke Alq₃-Schicht durchdrungen und die Grenzfläche zu den Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm erreicht hat, wird die Strahlung resonant in lokalisierte Oberflächenplasmonen eingekoppelt, siehe rot markierte Bereiche aus Abb. 4.32 b). Vergleicht man Abb. 4.32 a) und b), so scheint Alq₃ aufgrund seiner optischen Transparenz die resonante Einkopplung des Lichts in LSPs nicht merklich zu beeinflussen. Dies konnte auch in Messungen zu SPPs im System Alq₃/Au beobachtet werden, siehe u.a. Abb. 4.14 b).

Elektronische Anregungsmechanismen und Ladungstransport

Unter der Annahme eines homogenen sowie geschlossenen Alq₃-Films auf den Nanodots mit einer Schichtdicke von 1,3 nm wird analog zu den Betrachtungen von SPPs im System Alq₃/Au ein Modell zum Ladungstransport vorgeschlagen, welches auf den elektronischen Anregungsmechanismen aus Abb. 4.15 im Einelektronenbild basiert, siehe Abb. 4.33. Demnach wäre bei einer Austrittsarbeit des Gesamtsystems Alq₃/Au von $(3,7 \pm 0,1)$ eV die Absorption von drei Photonen mit einer Energie von jeweils 1,55 eV notwendig, um Photoelektronen zu generieren. Die elektronischen Anregungsprozesse, die zum Ladungstransport entlang der Grenzfläche führen, hängen dabei von der Art der durch den Laser induzierten Anregungen in den Nanodots ab. Es besteht unter anderem die Möglichkeit der Einzelelektronen-Anregung (off-resonant bezüglich der Plasmonenanregung) sowie der Anregung von Plasmonen. Für Dots mit einem Durchmesser von 100 nm wird die laserinduzierte Anregung von lokalisierten Plasmonen (LSPs) vorgeschlagen, deren induzierte Feldverstärkung zum erhöhten Photoemissionssignal aus Abb. 4.32 führt.

Die elektronischen Anregungsmechanismen, die zur Photoemission führen, sind in Abb. 4.33 dargestellt. Demnach führt die Absorption des ersten Photons zur resonanten Anregung von LSPs in Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm. Die LSP-Anregung führt lokal zu einer Feldverstärkung, siehe Gl. 2.84 in Kapitel 2, die aufgrund der auf die Ladungsträger wirkenden Feldkräfte die einzelnen elektronischen Anregungsmöglichkeiten (Pfad 1-3) treibt. Entlang Pfad 1 werden Ladungsträger nach der Absorption zweier weiterer Photonen aus dem Strahlungsfeld des Lasers indirekt über unbesetzte reale bzw. virtuelle Au-Zustände entlang der Grenzfläche in unbesetzte Alq₃-Zustände injiziert und von dort aus in Endzustände über dem Vakuumniveau angeregt. Die Endzustände befinden sich im Ortsraum in der

Alq₃-Schicht. Entlang Pfad 2 erfolgt die Anregung der Ladungsträger in Endzustände analog zu Pfad 1. Nur werden hier Elektronen aus besetzten Au-Zuständen direkt in unbesetzte Alq₃-Zustände injiziert. Bei Pfad 3 erfolgt die Anregung ausschließlich über reale bzw. virtuelle Au-Zustände in die Endzustände, d.h. ohne die Beteiligung von unbesetzten Alq₃-Zuständen. Dabei werden die Elektronen ebenfalls entlang der Grenzfläche in die Organik injiziert.

Bezüglich des Ladungstransportes wird für die Pfade 1 und 2 eine Möglichkeit vorgeschlagen und für Pfad 3 ein alternativer Mechanismus. Bei Pfad 1 und 2 werden Elektronen als gebundene Ladungsträger in unbesetzte Zustände Alq₃-Zustände injiziert, die auf den Liganden einzelner Moleküle lokalisiert sind. Demnach erfolgt der Ladungstransport zur Oberfläche der Alq₃-Schicht mit Hilfe des Hopping-Mechanismus. Die Hopping-Potentialbarrieren, die u.a. von der relativen Orientierung einzelner Moleküle zueinander abhängen und von den Ladungsträgern überwunden werden müssen, werden sowohl durch die senkrecht zur Probenoberfläche orientierten Komponenten des resultierenden internen Nahfelds als auch des PEEM-Extraktorfelds stark herabgesetzt, siehe Gl. 2.17 in Kapitel 2 [53], [54]. Demnach steigt die Hopping-Wahrscheinlichkeit und damit auch die Beweglichkeit der Ladungsträger. Der Hopping-Prozess findet so lange statt, bis das dritte Photon absorbiert wird und somit Photoelektronen erzeugt werden, siehe Abb. 4.33. Die nun in der Alq₃-Schicht vorliegenden Photoelektronen unterliegen ausschließlich den Feldkräften des elektrischen Gesamtfelds, welches eine Überlagerung aus dem resultierenden internen Nahfeld und PEEM-Extraktorfeld darstellt und beschreiben bis zum Erreichen des PEEM-Detektors eine Driftbewegung.

Für Pfad 3 wird für den Ladungstransport eine Driftbewegung im Gesamtfeld ohne Hopping-Mechanismus vorgeschlagen, da die Ladungsträger direkt als Photoelektronen in der Alq₃-Schicht vorliegen.

bestimmten Randbedingungen unter Berücksichtigung der im System vorhandenen dielektrischen Funktionen gelöst werden. Für die Simulationen wurden die dielektrischen Funktionen vom SiO_2 -Substrat aus [148] und von Au aus [143] verwendet. Alq_3 wurde für den simulierten Wellenlängenbereich von 700 nm - 900 nm als dielektrisches Medium mit $\text{Re}(\epsilon_{\text{Alq}_3}(800 \text{ nm})) = 2,75$ [85] angenommen und wurde in erster Näherung als flächig sowie geschlossener Film auf den Au-Nanodots modelliert. Bei der Anregungsgeometrie handelt es sich in der Simulation um einen senkrechten Einfall mit entsprechender horizontaler Polarisation des anregenden Feldes, siehe Abb. 4.34 a). Die Daten werden von einem Monitor extrahiert, der sich 20 nm über der Oberfläche des Au-Nanodots befindet.

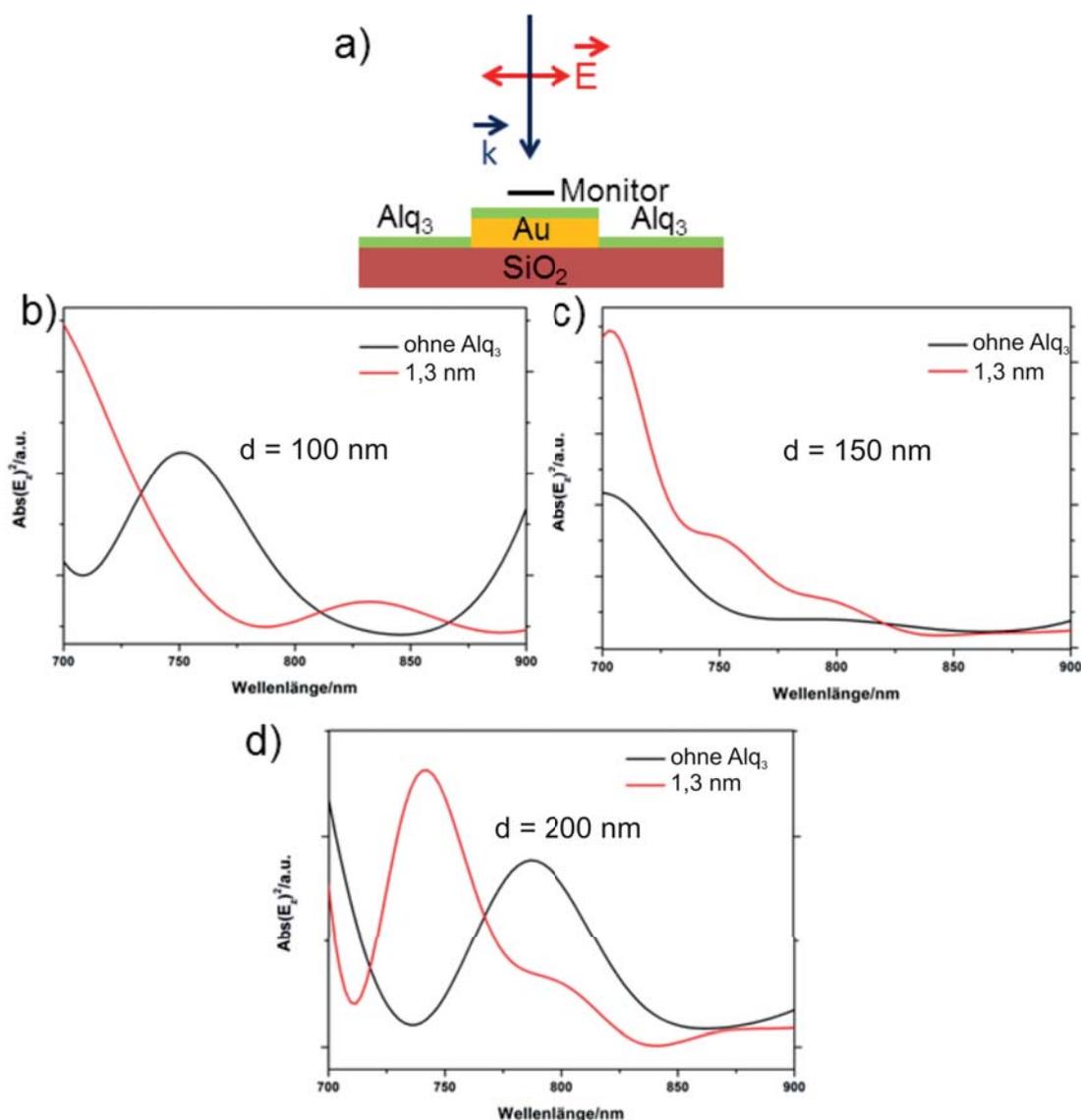


Abbildung 4.34: Alq_3 -Film/ Au -Nanodots/ SiO_2 : FDTD Simulationen zur Beeinflussung des Nahfelds von Au-Nanodots mit unterschiedlichen Durchmessern durch Alq_3 . a) Anregungsgeometrie, b) - d): Modifizierung von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ für Nanodots mit den Durchmessern $d = 100 \text{ nm}$, 150 nm sowie 200 nm durch einen $1,3 \text{ nm}$ dicken Alq_3 -Film.

Aus Abb. 4.34 b) - d) ist ersichtlich, dass das Nahfeld sämtlicher Nanodots durch Alq₃ beeinflusst wird. Ein Vergleich mit der Messung aus Abb. 4.32 b) lässt vermuten, dass die Beeinflussung des Nahfelds durch die Organik nicht groß genug ist, um das laserinduzierte sowie durch das Nahfeld modulierte Photoemissionssignal signifikant zu beeinflussen. So sind beispielsweise in Abb. 4.32 b) keine zusätzlichen Nanodots identifizierbar, die durch das Aufbringen von Alq₃ ein laserinduziertes Photoemissionssignal aufweisen, welches im Fall ohne Alq₃ nicht vorhanden war. Eine Begründung hierfür könnte sein, dass die Alq₃-Bedeckung auf dem gesamten Substrat nicht homogen ist. Die Tatsache, dass die Resultate der Simulation nicht mit den Beobachtungen im Experiment korrelieren, könnte auch damit verknüpft sein, dass die im Experiment untersuchten Strukturen bezüglich ihrer nominellen Größen von der Simulation abweichen. Weiterhin weichen die Nanostrukturen bezüglich der topographischen Eigenschaften ihrer Oberflächen (Rauheit, Defekte etc.) von der Simulation ab, was zur Beeinflussung der Lasereinkopplung führen kann.

4.3.2 Al₃-Film/Au-Bowties/SiO₂

Im Folgenden werden Au-Bowties untersucht, die aus zwei gleichseitigen Dreiecken bestehen, deren Abstand (Gap) ca. 30 nm - 40 nm beträgt. In der Anordnung wird jeweils die Seitenlänge einzelner Dreiecke zwischen 100 nm und 700 nm in Schrittin-tervallen von 100 nm variiert, um zu untersuchen, welche Bowties auf das anregende Feld resonant sind.

Aufnahmen mit der Hg-Lampe

Vergleicht man die beiden PEEM-Aufnahmen ohne und mit einer nominellen Schichtdicke von 1,3 nm Al₃, so ist das in b) allgemein deutlich erhöhte Photoemissionssignal als Folge der Herabsetzung der Austrittsarbeit durch die Organik erkennbar. Der Grund hierfür liegt in der Induzierung eines Grenzflächendipols durch Al₃. Weiterhin geht aus Abb. 4.35 a) hervor, dass das Gap der Größe 30 nm - 40 nm gut erkennbar ist, was das Auflösungsvermögen des PEEM demonstriert.

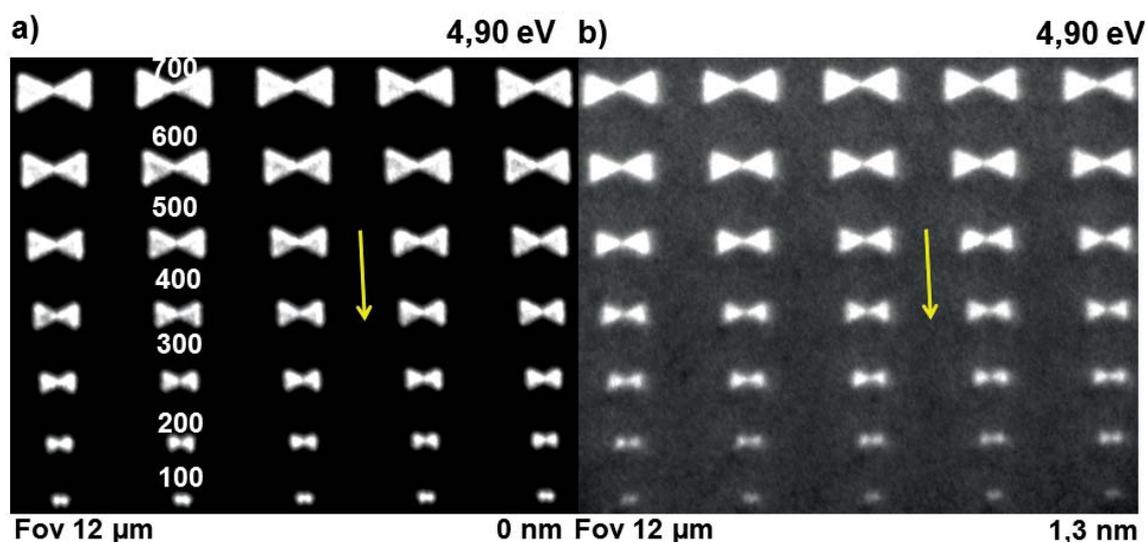


Abbildung 4.35: 1,3 nm dicker Al₃-Film/Au-Bowties/SiO₂: Aufnahmen mit der Hg-Lampe. a) Ohne Al₃ und b) mit 1,3 nm dickem Al₃-Film. Durch die Deponierung von 1,3 nm Al₃ kommt es zur Reduzierung der Austrittsarbeit des Gesamtsystems, was zum erhöhten Photoemissionssignal in b) führt.

Simultane Anregung mit Hg-Lampe und Laser bei 800 nm

In Abb. 4.36 a) ist eine Anordnung von Au-Bowties ohne Al₃ unter simultaner Beleuchtung mit der Hg-Lampe und dem Laser bei einer Wellenlänge von 800 nm

dargestellt. Die Polarisation des Lasers ist horizontal orientiert und der Anregungswinkel relativ zur Oberflächennormalen beträgt 4°. Es kann lediglich für Strukturen mit einer Größe von 100 nm ein laserinduziertes Photoemissionssignal aus dem Bowtie-Gap beobachtet werden. Diesbezüglich äußert sich die resonante Einkopplung der anregenden Strahlung in LSPs in der Photoemission unter anderem anhand einer starken Feldüberhöhung im Bowtie-Gap mit einer entsprechend hohen Photoemissionsausbeute. Bei allen anderen Bowties koppelt das anregende Laserfeld nicht resonant in LSPs.

Deponiert man in Anlehnung an Abb. 4.30 b) eine nominell 1,3 nm dicke Alq₃-Schicht flächig auf das gesamte Substrat, so ist aus Abb. 4.36 b) zu erkennen, dass Bowties mit 100 nm immer noch ein hohes Signal im Gap aufweisen (roter Kasten). Bei diesen Strukturen scheint die resonante Einkopplung in LSPs durch Alq₃ nicht merklich beeinflusst worden zu sein, um in den Messungen beobachtet werden zu können. Zusätzlich beobachtet man Photoemissionsbeiträge aus Gaps von Strukturen der Größen 300 nm sowie 500 nm, die im System ohne Alq₃ nicht vorhanden waren (orangener und grauer Kasten). Dies lässt darauf schließen, dass Alq₃ bei Strukturen mit 300 nm und 500 nm die resonante Einkopplung der anregenden Strahlung in LSPs unterstützt. Die zusätzlich auftretenden Feldüberhöhungen aus den Gaps, verknüpft mit den hohen Photoemissionsausbeuten, lässt darauf schließen, dass das Nahfeld der Bowties durch die Organik beeinflusst wird. Anhand von Simulationen zum resultierenden internen Nahfeld von Bowties unterschiedlicher Größen und zur Nahfeld-Beeinflussung durch Alq₃ wird im Folgenden untersucht, ob zwischen den Simulationen und den Beobachtungen aus Abb. 4.36 b) Korrelationen existieren.

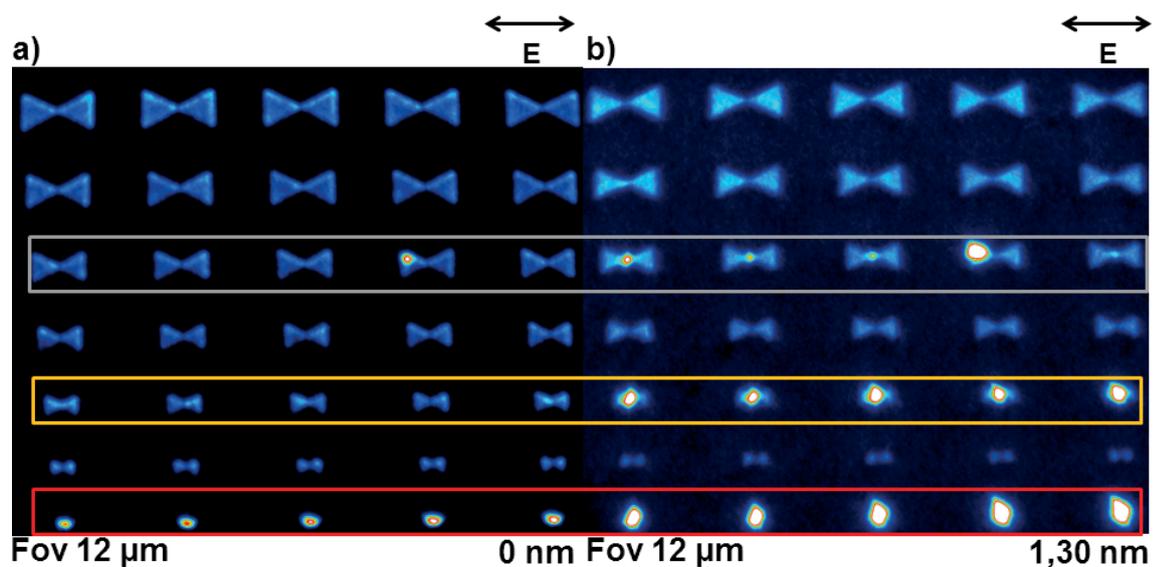


Abbildung 4.36: 1,3 nm dicker Alq₃-Film/Au-Bowties/SiO₂: PEEM-Aufnahmen von Au-Bowties variierender Größe auf SiO₂ a) ohne Alq₃ und b) mit 1,3 nm Alq₃. Die Beleuchtung der Strukturen erfolgt simultan mit der Hg-Lampe und dem Laser bei 800 nm sowie horizontaler Polarisation. a) **Au-Bowties/SiO₂**: Lediglich Bowties der Größe 100 nm zeigen ein laserinduziertes Signal im Gap (roter Kasten). b) **1,3 nm Alq₃/Au-Bowties/SiO₂**: Es resultieren zusätzliche laserinduzierte Photoemissionssignale aus den Gaps für Strukturen der Größen 300 nm sowie 500 nm, die im System ohne Alq₃ nicht zu beobachten waren.

Interpretation und Diskussion

Die Tatsache, dass Bowties der Größen 300 nm sowie 500 nm bei einer Deponierung von 1,3 nm Alq₃ auf das gesamte Substrat plötzlich ein erhöhtes Photoemissionssignal im Gap zeigen, welches im Fall ohne Alq₃ nicht vorhanden war, könnte an der Beeinflussung des resultierenden internen Nahfelds durch die Organik liegen. Aus diesem Grund wird der wellenlängenabhängige Verlauf des Betragsquadrats der Komponente des Nahfelds senkrecht zur Oberfläche $|\vec{E}_{int,z}|^2$ untersucht, da sie das Photoemissionssignal im PEEM und damit den Kontrast in der Detektionsrichtung moduliert. Bei der Anregungsgeometrie handelt es sich in der Simulation um einen senkrechten Einfall mit horizontal polarisiertem Laserlicht, siehe Abb. 4.37 a).

Elektronische Anregungsmechanismen und Ladungstransport

Für die möglichen elektronischen Anregungsmechanismen im System Alq₃-Film/Au-Bowties/SiO₂ bei einer Anregungsenergie von 1,55 eV wird derselbe Vorschlag wie im System Alq₃-Film/Au-Nanodots/SiO₂ gemacht, da es sich um dasselbe Materialsystem handelt, siehe Abb. 4.33. Der Hauptunterschied zwischen Au-Nanodots und Au-Bowties besteht im Falle einer resonanten Einkopplung des anregenden Felds in LSPs im Wesentlichen in der räumlichen Verteilung und der Stärke des resultierenden internen Nahfelds. Dementsprechend wird das Photoemissionsverhalten der jeweiligen Nanostrukturen durch die Nahfelder unterschiedlich beeinflusst.

Beeinflussung des Signals durch das Nahfeld

Um die direkte Beeinflussung des Nahfelds durch die Organik zu untersuchen, wurde das System analog zu den Au-Nanodots ohne und mit einer Bedeckung von 1,3 nm Alq₃ simuliert. Die Daten werden von einem Monitor extrahiert, der im Abstand von 20 nm relativ zur Oberfläche der Nanostrukturen über dem Gap-Zentrum positioniert ist, siehe Abb. 4.37 a). In Abb. 4.37 sind Simulationen des Betragsquadrats der Komponente des Nahfelds senkrecht zur Oberfläche $|\vec{E}_{int,z}|^2$ von Bowties der Größen 100 nm, 300 nm, 400 nm sowie 500 nm dargestellt. Die Untersuchungen zur Modifizierung des Nahfelds durch Alq₃ erfolgen anhand von $|\vec{E}_{int,z}|^2$, da diese Komponente das Photoemissionssignal in der Detektionsrichtung (ebenfalls senkrecht zur Probenoberfläche) moduliert.

Bei Bowties mit 100 nm ist in der Simulation aus Abb. 4.37 b) durch das Aufbringen von 1,3 nm Alq₃ kein signifikanter Unterschied im Vergleich zum Referenzsystem ohne Organik zu erkennen. Dies deckt sich mit dem Vergleich des Photoemissionsverhaltens der Bowties aus den Abbildungen 4.36 a) und b). Das in Abb. 4.36 b) beobachtete allgemein größere Photoemissionssignal für Bowties mit 100 nm resultiert aus der Absenkung der Austrittsarbeit durch Alq₃. Für Bowties mit 400 nm ist der Verlauf des Nahfelds in Abb. 4.37 d) mit und ohne Organik ebenfalls fast identisch. Dies lässt darauf schließen, dass das Nahfeld durch Alq₃ nicht merklich beeinflusst und weiterhin kein Photoemissionssignal beobachtet wird.

Bei den Größen 300 nm sowie 500 nm (Abb. 4.37 c) und e)) bilden sich aufgrund von Alq₃ jeweils neue spektrale Intensitäten in Form von Peaks bei einer Wellenlänge von ca. 800 nm aus. Diese sind in dieser Form in den Systemen ohne Alq₃ nicht

vorhanden. Die jeweils neu ausgebildeten Signaturen könnten in Zusammenhang mit der Absenkung der Austrittsarbeit für die Beobachtung von zusätzlichen Signalen aus den Gaps verantwortlich sein, die im Fall ohne Alq₃ nicht vorhanden waren.

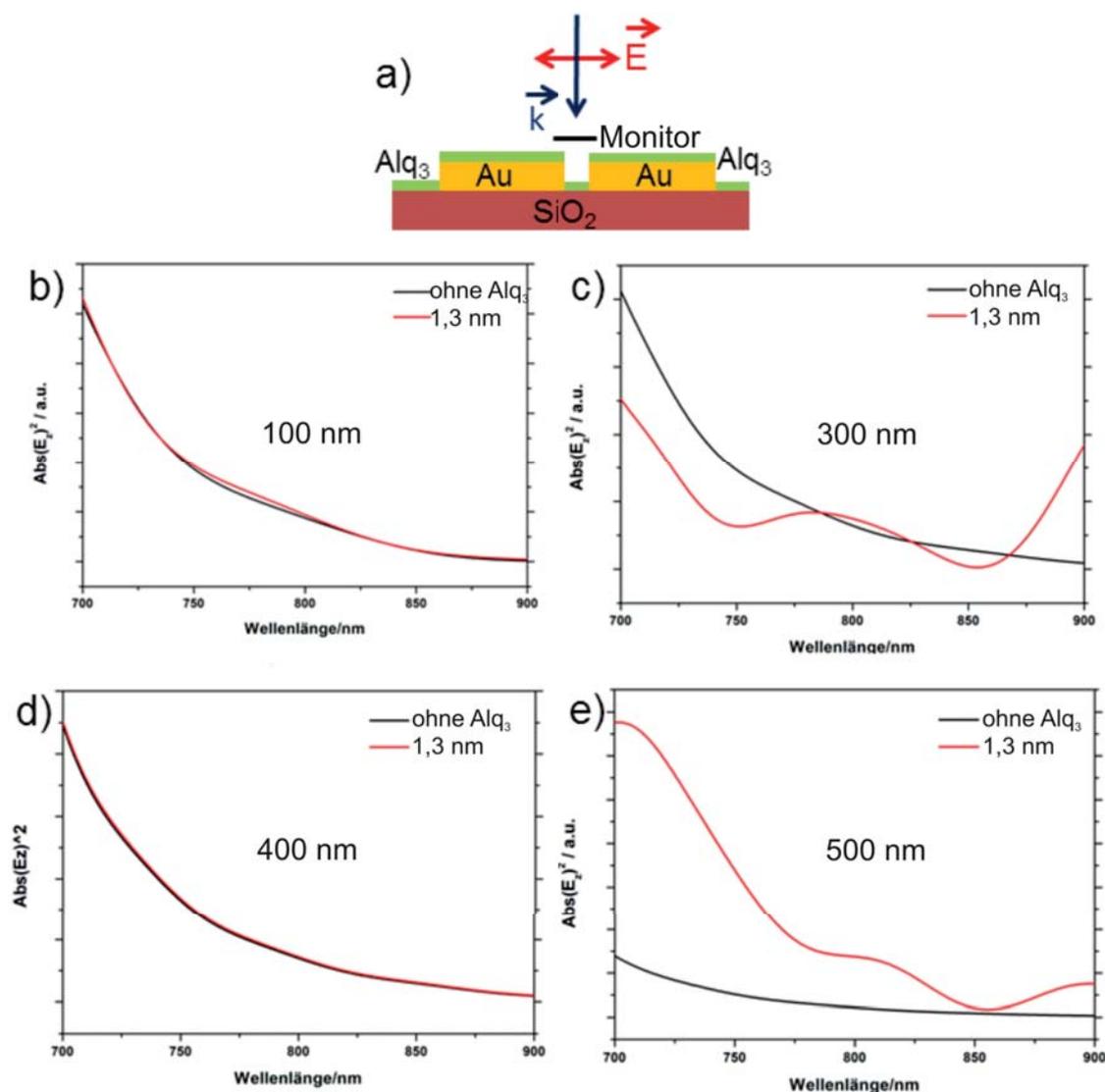


Abbildung 4.37: 1,3 nm dicker Alq₃-Film/Au-Bowties/SiO₂: Simulationen zu $|\vec{E}_{int,z}|^2$ als Funktion der anregenden Laserwellenlänge für Bowties ohne und mit einer Bedeckung von 1,3 nm Alq₃. In a) ist die Anregungsgeometrie mit entsprechender Polarisation des einfallenden Lichts dargestellt. b) und d): Bei einer Deponierung von 1,3 nm Alq₃ ändert sich für Bowties der Größen 100 nm sowie 400 nm nicht viel im Verlauf von $|\vec{E}_{int,z}|^2$. c) und e): Während die Kurve ohne Alq₃ um eine Zentralwellenlänge von 800 nm ein abfallendes Verhalten aufweist, kommt es im Fall mit Alq₃ zur Ausbildung von neuen Peaks bei Bowties der Größen 300 nm sowie 500 nm.

Fazit

Die Beobachtung des zusätzlichen Photoemissionssignals nach dem Aufbringen von Alq₃ aus Gaps von Bowties mit 300 nm sowie 500 nm resultiert sehr wahrscheinlich aus der direkten Modifizierung der dielektrischen Umgebung des Systems durch die Organik. Die Simulationen zu den Bowties lassen darauf schließen, dass die Effizienz der Modulation des Nahfeldverlaufs von den Bowtie-Dimensionen abhängt. Diesbezüglich konnte in Simulation die Ausbildung von neuen spektralen Signaturen (Peaks) für Bowties mit 300 nm sowie 500 nm beobachtet werden, die im Fall ohne Alq₃ nicht vorhanden waren.

Vergleich zu Alq₃/Au-Nanodots

Während bei Alq₃/Au-Bowties das Aufbringen von Alq₃ zur zusätzlichen laserinduzierten Photoemission aus Gaps von Bowties bestimmter Größen führt, die im Fall ohne Alq₃ nicht vorhanden war, ist dies bei Au-Nanodots nicht der Fall. Die zusätzliche Photoemission könnte im Fall der Bowties aus der Modifizierung des Nahfelds durch die Organik resultieren. Dies wurde durch Simulationen bestätigt. Dagegen ist bei Au-Nanodots im Experiment keine signifikante Beeinflussung des laserinduzierten Photoemissionssignal durch Alq₃ zu beobachten, obwohl Simulationen zum Nahfeld der Nanodots eine entsprechende Beeinflussung zeigen. Dies könnte darauf schließen lassen, dass die Modifizierung des Nahfelds von Bowties durch Alq₃ aufgrund der sehr hohen Feldverstärkung im Gap einen größeren Einfluss auf das Photoemissionsverhalten hat als bei Nanodots.

4.4 Besetzte und unbesetzte Zustände von Alq₃/Ag

Im Folgenden erfolgt die Untersuchung der besetzten sowie unbesetzten Zustände des Systems Alq₃/Ag mit Hilfe der UPS- und IPES-Methode. Im Fokus der Untersuchungen liegt die Ermittlung relevanter energetischer Positionen von Zuständen zur Erstellung von Energiediagrammen. Die Diagramme sollen als Grundlage dafür dienen das Photoemissionsverhalten plasmonischer Anregungen im System Alq₃/Ag besser zu verstehen. Weiterhin soll die Fragestellung geklärt werden, ob es im System Alq₃/Ag zur Ausbildung von Hybridzuständen kommt.

Bezüglich der Ausbildung von Hybridzuständen konnten in Photoemissionsmessungen zu Alq₃/Au innerhalb dieser Arbeit keine Hinweise gefunden werden. Die Erklärung liegt in der inerten Eigenschaft von Au begründet, weshalb die meisten Moleküle auf diesem Edelmetall physisorbieren.

In der Literatur [149] wurde nachgewiesen, dass beispielsweise die Wechselwirkung zwischen adsorbierten PTCDA-Molekülen auf Ag auf der Chemisorption beruht. Auf dieser Basis soll untersucht werden, ob es bei Alq₃/Ag zur Ausbildung von Hybridzuständen kommt, die in den UPS- bzw. IPES-Spektren sichtbar sind.

Die Präparation der Proben umfasst das thermische Aufdampfen eines 150 nm dicken polykristallinen Ag-Films auf ein SiO₂-Substrat im Ultrahochvakuum. Anschließend wird Alq₃ im Ultrahochvakuum schichtdickenabhängig auf den Ag-Film sublimiert. An jeder präparierten Schicht werden sowohl UPS- als auch IPES-Messungen vorgenommen, bevor die nächste Alq₃-Schicht aufgebracht wird. Die Bestimmung der elektronischen Parameter erfolgt analog wie beim System Alq₃/Au(111).

Untersuchung der Einsatzkante

Die Messdaten, die die Verschiebung der Einsatzkante (SECO) zu größeren Bindungsenergien mit größer werdender Alq_3 -Schichtdicke verdeutlichen, sind in Abb. 4.38 dargestellt. Die Verschiebungen und die Änderungen der Austrittsarbeit sind in Tab. 4.7 dokumentiert.

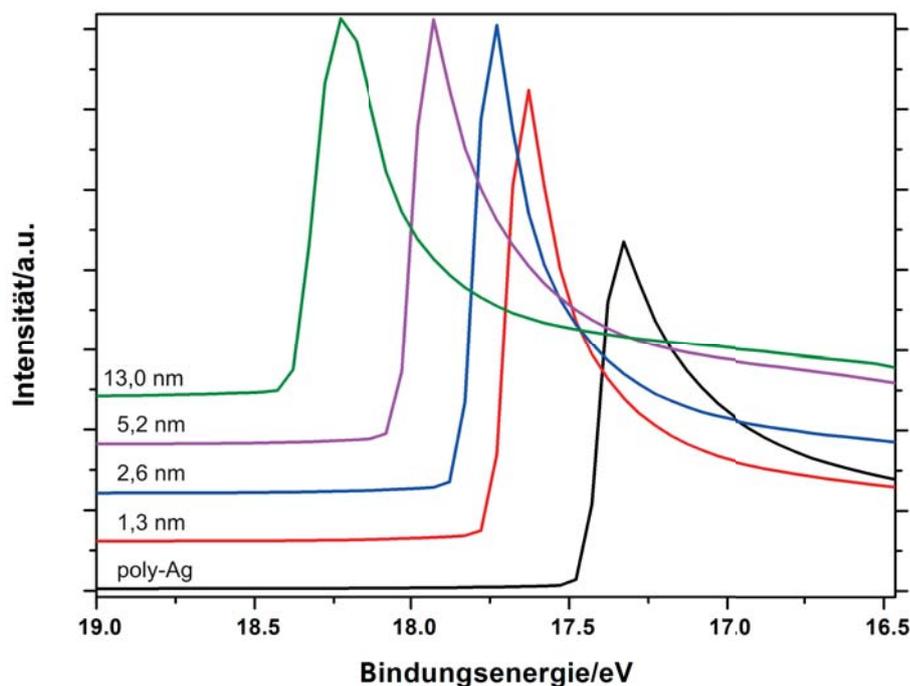


Abbildung 4.38: Änderung der energetischen Position der Einsatzkante von Alq_3 auf poly-Ag bei unterschiedlichen Schichtdicken.

κ/nm	SECO/eV	$\Delta E/\text{eV}$	Φ/eV	$\Delta\Phi/\text{eV}$
0	$(17,4\pm 0,1)$	0	$(3,8\pm 0,1)$	0
1,3	$(17,7\pm 0,1)$	$(0,3\pm 0,1)$	$(3,5\pm 0,1)$	$(0,3\pm 0,1)$
2,6	$(17,8\pm 0,1)$	$(0,4\pm 0,1)$	$(3,4\pm 0,1)$	$(0,1\pm 0,1)$
5,2	$(18,0\pm 0,1)$	$(0,6\pm 0,1)$	$(3,2\pm 0,1)$	$(0,2\pm 0,1)$
13,0	$(18,4\pm 0,1)$	$(1,0\pm 0,1)$	$(2,8\pm 0,1)$	$(0,4\pm 0,1)$

Tabelle 4.7: Schichtdickenabhängige Positionsänderung der Einsatzkante (SECO) und Verschiebung ΔE relativ zum Substrat poly-Ag-Film sowie Verringerung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ mit zunehmender Schichtdicke κ .

In der Literatur [150] rangieren die Austrittsarbeiten je nach kristalliner Orientierung der Ag-Oberfläche zwischen 4,26 eV (polykristalliner Ag-Film auf Quarz) und 4,74 eV für Ag(111). Die in dieser Arbeit bestimmte Austrittsarbeit eines 150 nm dicken polykristallinen Ag-Films auf SiO_2 liegt mit 3,8 eV jedoch weit unterhalb des angegebenen Bereichs. Dies könnte an einer mäßigen Qualität des Films liegen, bedingt durch Adsorbate auf der Oberfläche, die die Austrittsarbeit des Systems

zusätzlich herabsetzen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Einsatzkante mit größerer Alq₃-Schichtdicke kontinuierlich zu größeren Bindungsenergien schiebt, was auf induzierte Aufladungseffekte schließen lässt.

Besetzte und unbesetzte Zustände

Anhand der in diesem Abschnitt ermittelten energetischen Positionen für besetzte und unbesetzte Zustände wird ein Energiediagramm für Alq₃-Schichtdicken von 2,6 nm sowie 5,2 nm erstellt. Dabei sollen die Energiediagramme zum besseren Verständnis über das laserinduzierte Photoemissionsverhalten von plasmonischen Anregungen im organisch-anorganischen Hybridsystem Alq₃/Ag beitragen.

Analog zu den Messungen am System Alq₃/Au werden UPS- mit IPES-Messungen kombiniert, um einen umfassenden Einblick in die elektronische Struktur an der Fermienergie E_F zu erhalten. Die schichtdickenabhängige Entwicklung der Spektren für die besetzten Zustände ist in Abb. 4.39 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass das HOMO mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke zu größeren Bindungsenergien schiebt. Der schwarze Pfeil zeigt die Verschiebung der HOMO-Peakposition und der hellgrüne Pfeil die Verschiebung des HOMO-Onsets. Bei einer Schichtdicke von 1,3 nm ist die elektronische Struktur von poly-Ag in Form der d-Bänder noch zu erkennen, siehe schwarze Kurve in Abb. 4.39 im Energiebereich von ca. 4,0 eV - 8,0 eV.

Im Inset ist das UPS-Referenzspektrum des Substrats (150 nm dicker poly-Ag-Film auf SiO₂) dargestellt, aus welchem die Fermikante sowie die d-Bänder hervorgehen. Mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke wird die spektrale Signatur der besetzten Zustände des metallischen Substrats stärker gedämpft und das ausgebildete HOMO verschiebt zu größeren Bindungsenergien, siehe Abb. 4.39. Das HOMO ist schon bei einer Schichtdicke von 1,3 nm (1,0 ML) im Spektrum sichtbar und bei der Bindungsenergie (2,2±0,1) eV lokalisiert (HOMO-Onset), siehe Tabelle 4.8. Der ermittelte Onset-Wert stimmt gut mit Literaturwerten überein [151], [80]. Weiterhin wurden in [80] Hybridzustände an der Grenzfläche zwischen Alq₃ mit einer Schichtdicke von 1,3 nm (1,0 ML) und dem Substrat Cobalt beobachtet. Dabei ist der besetzte Hybridzustand (oHIS) im UPS-Spektrum bei einer Bindungsenergie von 0,8 eV lokalisiert und der aus 2PPE-Messungen ermittelte unbesetzte Hybridzustand (uHIS) bei -1,5 eV. Die UPS-Spektren in Abb. 4.39 zeigen für eine Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm lediglich ein HOMO. Eine zusätzliche spektrale Signatur zwischen dem HOMO und der Fermikante in Form eines oHIS-Zustands ist nicht zu beobachten. Das Ausbleiben der Ausbildung eines oHIS könnte mit der mäßigen Qualität des Ag-Films zusammenhängen, siehe niedrige Austrittsarbeit in Höhe von (3,8±0,1) eV aus Abb. 4.38. Somit könnte die Wechselwirkung zwischen Alq₃ und Ag durch zusätzliche Adsorbate so beeinflusst werden, dass die Hybridisierung nicht effizient genug ist, um zur Ausbildung von Zuständen im Photoemissionsspektrum beizutragen. Die Diskussion, ob es zur Beobachtung des uHIS im System Alq₃/Ag kommt, erfolgt in diesem Abschnitt innerhalb der Messungen der unbesetzten Zustände mittels IPES.

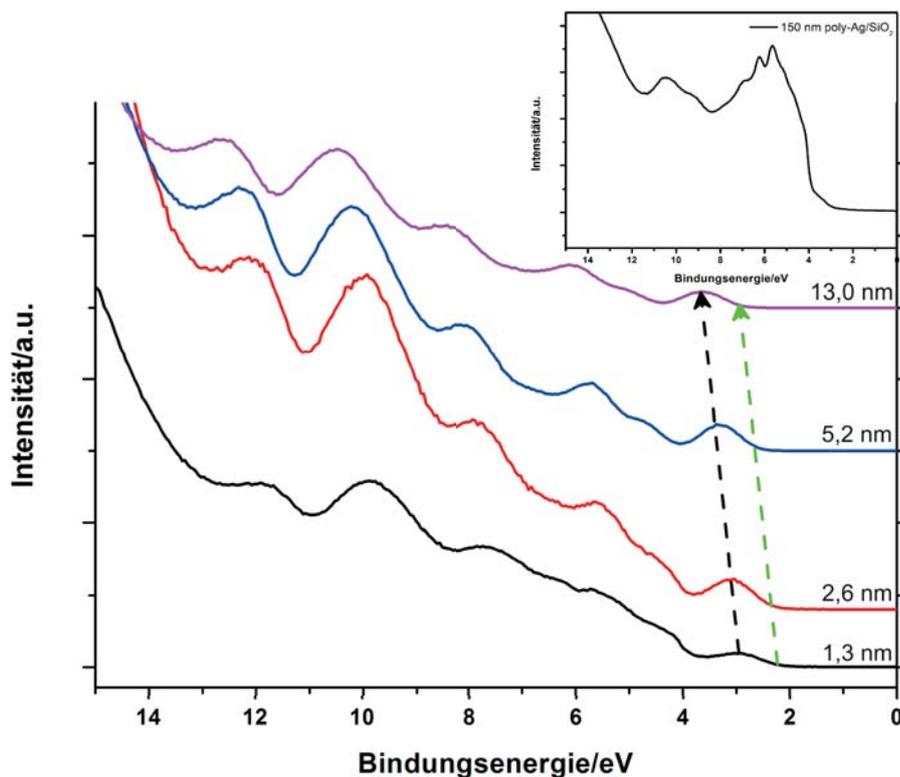


Abbildung 4.39: Änderung der energetischen Positionen des HOMO-Peaks (schwarz gestrichelter Pfeil) sowie des HOMO-Onsets (hellgrün gestrichelter Pfeil) von Alq₃ auf poly-Ag bei den Schichtdicken 1,3 nm, 2,6 nm, 5,2 nm und 13,0 nm. Im Inset sind die besetzten Zustände von poly-Ag dargestellt.

In Tabelle 4.8 sind die für alle Schichtdicken extrahierten Werte aus Abb. 4.39 für das HOMO-Peakmaximum sowie das HOMO-Onset aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass sämtliche Werte für die energetischen Positionen mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke zu größeren Bindungsenergien verschieben. Im Folgenden werden in sämtlichen Tabellen, die energetische Positionen aus UPS- bzw. IPES-Messungen enthalten, das HOMO mit 'H', das LUMO mit 'L', die jeweiligen Onsets mit 'O' und die Peaks mit 'P' abgekürzt.

κ/nm	H-O/eV	H-P/eV
0	E_F	-
1,3	(2,2±0,1)	(3,0±0,1)
2,6	(2,3±0,1)	(3,1±0,1)
5,2	(2,6±0,1)	(3,3±0,1)
13,0	(2,9±0,1)	(3,7±0,1)

Tabelle 4.8: Mit größer werdender Alq₃-Schichtdicke verschiebt der HOMO-Onset (H-O) sowie der HOMO-Peak (H-P) zu größeren Bindungsenergien.

Die elektronische Signatur der unbesetzten Zustände, die mit IPES ermittelt wurde, ist in Abb. 4.40 dargestellt. Die energetischen Positionen der unbesetzten Zustände können in Tab. 4.9 eingesehen werden. Die Spektren schieben mit zunehmender

Alq_3 -Schichtdicke zu kleineren Bindungsenergien, siehe Abb. 4.40 a). Die Verschiebung könnte aus Aufladungseffekten resultieren, die beim Beschuss der Probe mit Elektronen hervorgerufen werden. Für eine Schichtdicke von 13,0 nm (grünes Spektrum) ist eine zusätzliche spektrale Signatur in der Nähe der Fermikante sichtbar, die aus Aufladungseffekten resultiert (brauner Pfeil). Die Position des LUMO-Onsets (L-O), in der das Untergrundsignal nahe der Fermikante berücksichtigt ist, sowie die Position des LUMO-Onsets' (L-O'), die das Untergrundsignal nicht berücksichtigt, ist in Tab. 4.9 aufgelistet.

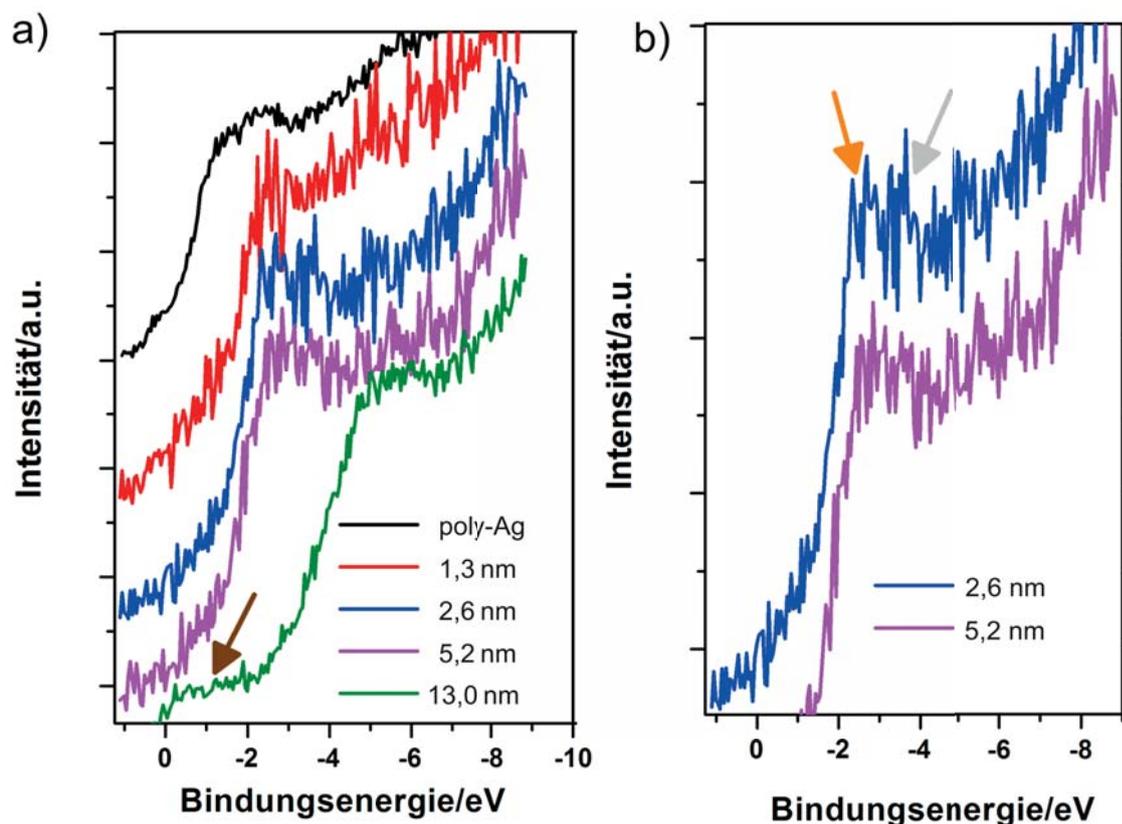


Abbildung 4.40: a) Änderung der energetischen Positionen der unbesetzten Zustände mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke. Für eine Schichtdicke von 13,0 nm (grünes Spektrum) ist in der Nähe der Fermikante ein zusätzliches Signal zu erkennen, welches aus Aufladungseffekten resultiert (brauner Pfeil). b) Vergrößerte Darstellung der Spektren bei Schichtdicken von 2,6 nm sowie 5,2 nm. Für eine Bedeckung von 2,6 nm sind zwei Peaks erkennbar (orangener und grauer Pfeil).

Zur Erläuterung der Bestimmung der LUMO-Onsets wird auf Abb. 4.41 hingewiesen. Hier sind exemplarisch zwei Spektren für die unbesetzten Zustände des Systems Alq_3/Ag für Schichtdicken in Höhe von 1,3 nm sowie 2,6 nm dargestellt. Für jede Schichtdicke wurden die beiden Positionen des LUMO-Onsets aus den Schnittpunkten der Tangente an das Spektrum mit den beiden Waagrechten bestimmt. Bei einer Schichtdicke von beispielsweise 2,6 nm berücksichtigt Schnittpunkt 1 das zusätzliche Untergrundsignal in der Nähe der Fermikante, während dies bei Schnittpunkt 1' nicht der Fall ist. Die Bestimmung der Onset-Positionen für eine Schichtdicke von 1,3 nm erfolgt analog mit Hilfe der schwarzen Hilfsgeraden (gestrichelt).

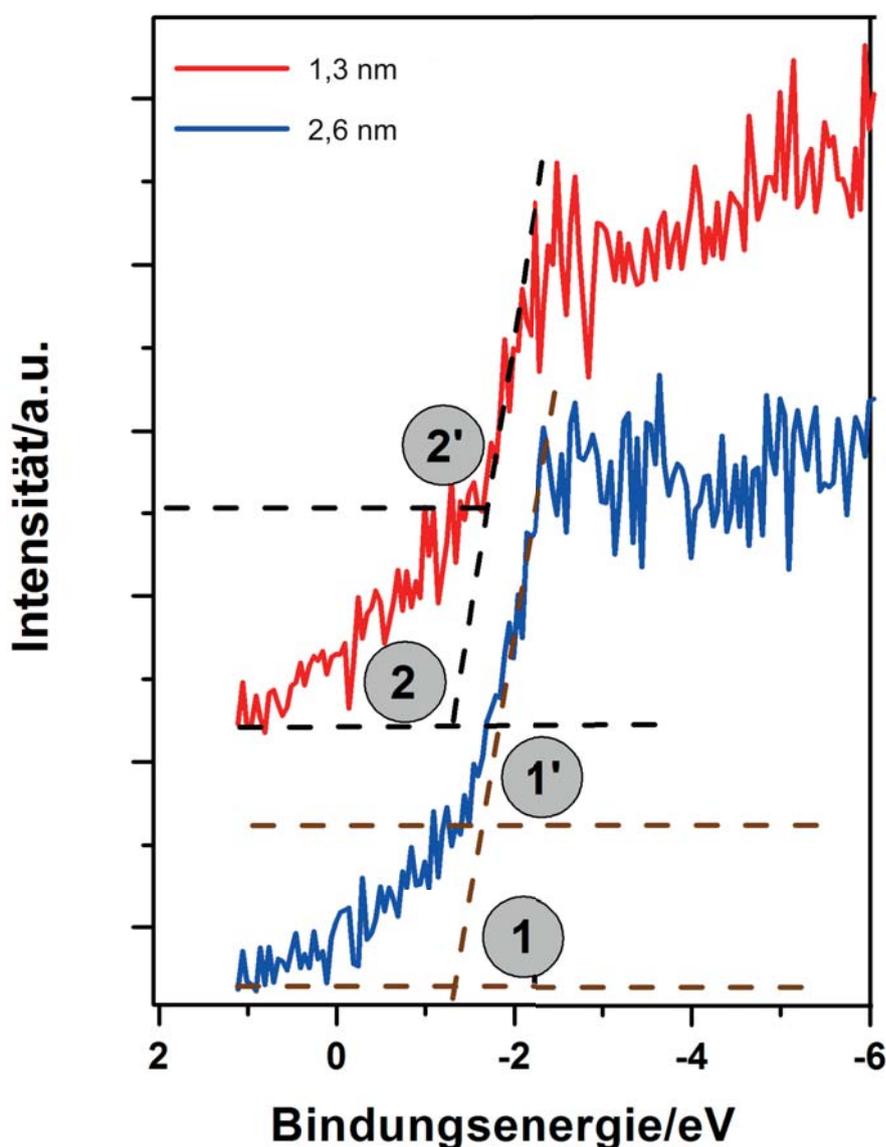


Abbildung 4.41: Vorgehensweise zur Bestimmung der Onset-Positionen der unbesetzten Zustände des Systems Alq_3/Ag . Für jede Schichtdicke existieren zwei Schnittpunkte der Tangenten an das Spektrum mit den beiden Waagrechten. Schnittpunkt 1 (L-O) berücksichtigt bei einer Schichtdicke von 2,6 nm das Untergrundsignal in der Nähe der Fermikante, während dies bei Schnittpunkt 1' (L-O') nicht der Fall ist. Analog werden die Schnittpunkte bei einer Schichtdicke von 1,3 nm mit Hilfe der schwarzen Hilfsgeraden bestimmt.

Weiterhin fällt in Abb. 4.40 a) für eine Alq_3 -Schichtdicke von 2,6 nm auf, dass bei den unbesetzten Zuständen zwei Peaks prominent sind. Diesbezüglich ist der erste Peak in Abb. 4.40 b) mit einem orangenen Pfeil markiert und der zweite Peak mit einem grauen Pfeil. Die energetische Position von Peak 1 (orangener Pfeil) beträgt $(-2,6 \pm 0,3)$ eV und von Peak 2 $(-3,7 \pm 0,3)$ eV, siehe Tabelle 4.9. Die Positionen stimmen somit gut mit der Literatur [151] überein. Hier ist der erste Peak bei -2,4 eV und der zweite Peak bei -3,5 eV lokalisiert. Bezüglich der Existenz eines uHIS, der in

den 2PPE-Messungen aus [80] für eine Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm bei einer Bindungsenergie von -1,5 eV lokalisiert ist, kann das uHIS weder für eine Schichtdicke von 1,3 nm noch für 2,6 nm identifiziert werden. Dies kann mit der mäßigen Qualität des Ag-Substrats erklärt werden, siehe Austrittsarbeit in Höhe von $(3,8 \pm 0,1)$ eV aus Tab. 4.7. Weitere Faktoren sind die geringe IPES-Auflösung von 800 meV und das zusätzliche Untergrundsignal für die unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermikante, siehe Abb. 4.41.

κ/nm	L-O/eV	L-O'/eV	P1/eV	P2/eV
0	E_F	E_F	-	-
1,3	$(-1,3 \pm 0,3)$	$(-1,7 \pm 0,3)$	-	-
2,6	$(-1,3 \pm 0,3)$	$(-1,7 \pm 0,3)$	$(-2,6 \pm 0,3)$	$(-3,7 \pm 0,3)$
5,2	$(-1,4 \pm 0,3)$	$(-1,8 \pm 0,3)$	-	-
13,0	-	-	-	-

Tabelle 4.9: Energetische Positionen der LUMO-Onsets unter Berücksichtigung des Untergrundsignals nahe E_F (L-O) und ohne entsprechenden Untergrund (L-O'). Für eine Schichtdicke von 2,6 nm können zusätzlich die Positionen von zwei Peaks angegeben werden. Aufgrund von Aufladungseffekten können bei 13,0 nm Alq₃/Ag keine zuverlässigen Angaben über energetische Positionen gemacht werden.

Um eine Gesamtdarstellung der besetzten sowie unbesetzten Zustände zu erhalten, wurden die UPS- sowie IPES-Spektren in Abb. 4.42 für Schichtdicken von 1,3 nm, 2,6 nm und 5,2 nm zusammengefügt. Somit lässt sich die schichtdickenabhängige Entwicklung der Transportlücke als energetische Differenz des LUMO-Onsets sowie HOMO-Onsets bestimmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Schichtdicke der Wert für die Transportlücke ebenfalls zunimmt. Dies gilt sowohl für den Wert E_t , der das Untergrundsignal für die unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermikante berücksichtigt, als auch für E_t' . Aufgrund von Aufladungseffekten bei 13,0 nm Alq₃, siehe braun markierter Peak (Pfeil) in Abb. 4.40 a), wird die Auswertung der Transportlücke in diesem Fall nicht vorgenommen. Sämtliche Werte für E_t und E_t' können aus Tabelle 4.10 entnommen werden. Ein Vergleich mit der Literatur [68], in der die Transportlücke mit 4,1 eV angegeben wird, zeigt, dass die Werte aus Tab. 4.10 gut übereinstimmen.

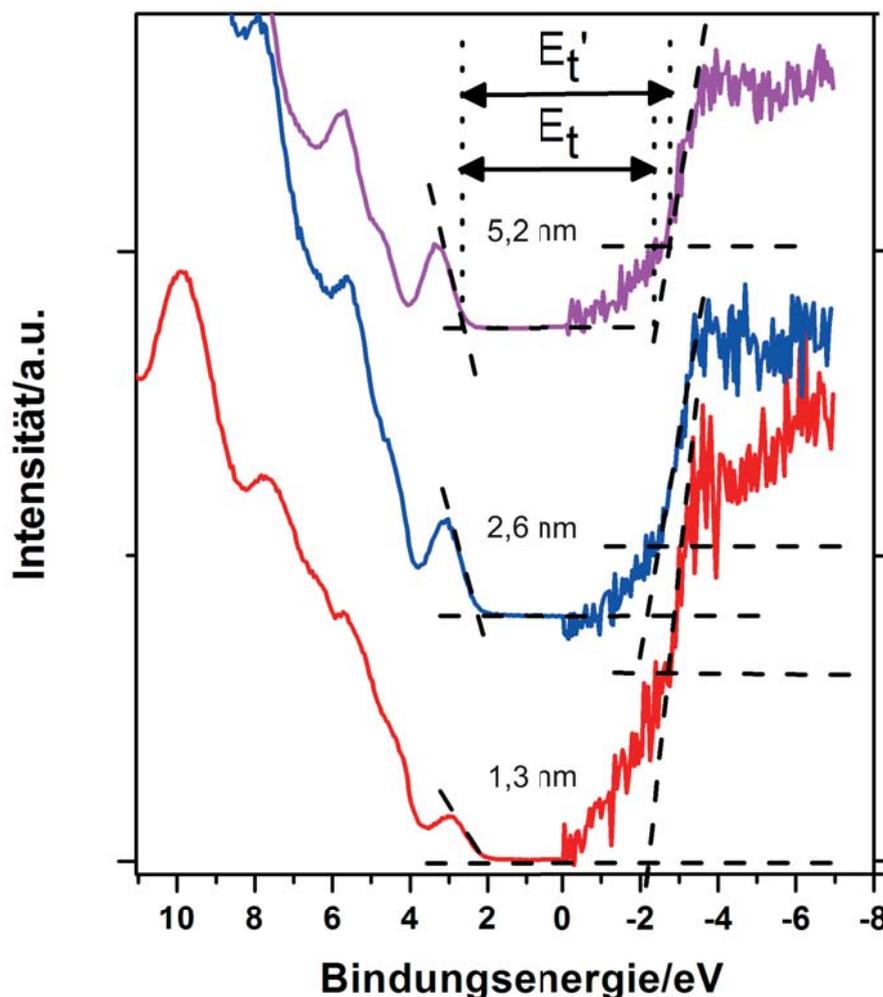


Abbildung 4.42: Entwicklung der Transportlücke des Gesamtsystems in Abhängigkeit von der Alq₃-Schichtdicke. Differenzierung zwischen dem Wert E_t , der das zusätzliche Untergrundsignal nahe E_F bei den unbesetzten Zuständen enthält und E_t' wo dies nicht der Fall ist. Die Bestimmung von E_t sowie E_t' aus den Onsets ist exemplarisch für eine Schichtdicke von 5,2 nm eingezeichnet.

κ/nm	E_t/eV	E_t'/eV
1,3	$(3,5 \pm 0,3)$	$(3,9 \pm 0,3)$
2,6	$(3,6 \pm 0,3)$	$(4,0 \pm 0,3)$
5,2	$(4,0 \pm 0,3)$	$(4,4 \pm 0,3)$

Tabelle 4.10: Vergrößerung der Transportlücke mit zunehmender Alq₃-Bedeckung. Differenzierung zwischen E_t und E_t' , wobei stets gilt $E_t' > E_t$.

Für die Bestimmung der Ionisierungsenergie E_{ion} sowie der Elektronenaffinität χ nach Gl. 2.22 sowie Gl. 2.26 aus Kapitel 2 werden die Werte für die Transportlücken E_t sowie E_t' verwendet, die sich aus den verschiedenen LUMO-Onsets aus Abb. 4.41 ergeben. Die entsprechenden Werte für E_{ion} und χ sind in den Tabellen 4.11 und 4.12 aufgelistet.

In der Literatur [138] wird die Ionisierungsenergie E_{ion} von Volumen-Alq₃ mit 5,8 eV angegeben. Sie stimmt somit gut überein mit den Werten, die in dieser Arbeit ermittelt wurden. Weiterhin liefert die Literatur für die Transportlücke E_t einen Wert von 4,1 eV [68]. Bildet man die Differenz aus den beiden Literaturwerten für E_{ion} sowie E_t , siehe Gl. 2.26, so erhält man $\chi = E_{ion} - E_t = 1,7$ eV. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit den Werten für χ aus Tab. 4.12 überein. Weiterhin ist aus Tab. 4.12 zu entnehmen, dass aufgrund der Zunahme der Transportlücke unter Annahme eines konstanten Vakuumniveaus (keine Bandverbiegung $e\Delta V_s$), siehe Tab. 4.10, χ mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

κ/nm	E_{ion}/eV
0	(5,0±0,1)
1,3	(5,7±0,1)
2,6	(5,7±0,1)
5,2	(5,8±0,1)

Tabelle 4.11: Schichtdickenabhängige Ionisierungsenergien E_{ion} .

κ/nm	χ/eV	χ'/eV
1,3	(2,2±0,3)	(1,0±0,3)
2,6	(2,1±0,3)	(0,9±0,3)
5,2	(1,8±0,3)	(0,7±0,3)

Tabelle 4.12: Schichtdickenabhängige Entwicklung der Elektronenaffinität χ . Unterscheidung zwischen χ und χ' . In χ ist der zusätzliche Untergrund in der Nähe von E_F bei den unbesetzten Zuständen berücksichtigt, siehe Abb. 4.41. Dagegen wird der Untergrund bei χ' nicht betrachtet.

Energiediagramme für Alq₃/poly-Ag-Film

In Abb. 4.43 sind die Energiediagramme für die beiden Schichtdicken 2,6 nm sowie 5,2 nm dargestellt. Für den Maßstab gilt $1 \text{ cm} \hat{=} 1 \text{ eV}$. Die Breite des HOMOs wurde aus den Positionen des HOMO-Onsets und des HOMO-Peaks ermittelt.

Die hier präsentierten Energiediagramme werden für die Interpretation der Ordnungen in laserinduzierten Photoemissionsprozessen verwendet. Diese werden ausführlich in nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit im Bezug auf PEEM-Messungen zur Plasmonik in organisch-anorganischen Hybridsystemen behandelt. Somit soll ein Einblick in mögliche Anregungsprozesse bei der Photoemission gegeben werden.

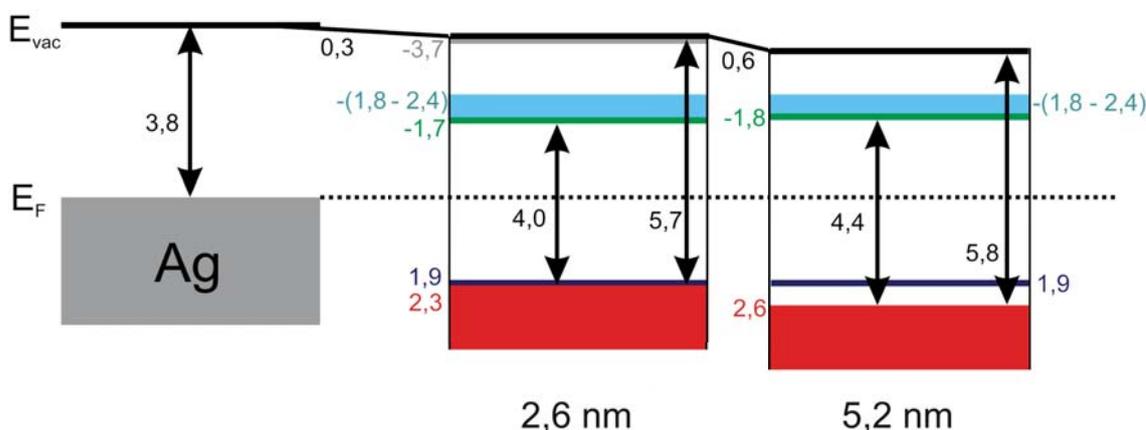


Abbildung 4.43: Anordnung der energetischen Positionen für besetzte sowie unbesetzte Zustände für die Schichtdicken 2,6 nm (2,0 ML) sowie 5,2 nm (4,0 ML) relativ zur Fermikante von poly-Ag. Die grünen Linien entsprechen der energetischen Position des LUMO-Onsets' (L-O'), siehe Abb. 4.41 und Tabelle 4.9. Für 2,6 nm ist die Position des zweiten Peaks (grau) aus Abb. 4.40 b) eingezeichnet. Dieser ist bei $-(3,7 \pm 0,3) \text{ eV}$ lokalisiert. Die roten Quadrate stellen schematisch die energetische Breite des gemessenen HOMO dar. Die hellblau markierten energetischen Positionen sind Vergleichswerte aus der Literatur, die aus Spektren von [90] extrahiert wurden. Die aus [90] mit der IPES-Methode ermittelten Werte für das LUMO $-1,8 \text{ eV} - 2,4 \text{ eV}$ bezieht sich auf Alq₃-Schichtdicken zwischen 5,0 nm und 10,0 nm (Volumen-Alq₃). Die dunkelblauen Linien wurden ebenfalls aus [90] entnommen und repräsentieren die energetische Position des HOMO-Onsets.

Vergleich mit Alq₃/Au

Vergleicht man signifikante Parameter der elektronischen Struktur für die besetzten sowie unbesetzten Zustände bei dicken Alq₃-Schichten (Volumen-Alq₃), so müssten diese für Alq₃/Au sowie Alq₃/Ag übereinstimmen. Unter der Annahme einer homogenen sowie gleichmäßigen Bedeckung der Oberfläche mit Alq₃ dürften nämlich sowohl Grenzflächeneffekte als auch Eigenschaften des metallischen Substrats keinen Beitrag zum Photoemissionsspektrum liefern. Zum Vergleich werden exemplarisch die in dieser Arbeit ermittelten Werte relevanter energetischer Positionen besetzter sowie unbesetzter Zustände für 3,0 nm Alq₃/Au(111) mit 2,6 nm Alq₃/poly-Ag gegenübergestellt. In der jeweils letzten Spalte von Tab. 4.13 sowie Tab. 4.14 sind

die entsprechenden aus [90] sowie [151] extrahierten Werte bei einer nominell angegebenen Schichtdicke von 5,0 - 10,0 nm Alq₃/Au bzw. 13,0 - 26,0 nm Alq₃/Ag aufgeführt.

	3,0 nm Alq ₃ /Au(111)	5,0 - 10,0 nm Alq ₃ /Au [90]
H-O/eV	(1,6±0,1)	(1,9±0,1)
H-P/eV	(2,7±0,1)	(2,6±0,1)
L-O'/eV	(-1,5±0,3)	(-2,4±0,2)
P1/eV	(-2,5±0,3)	(-3,4±0,2)
P2/eV	(-3,5±0,3)	(-4,6±0,2)

Tabelle 4.13: Vergleich energetischer Positionen des in dieser Arbeit gemessenen Systems 3,0 nm Alq₃/Au mit 5,0 - 10,0 nm Alq₃/Au aus [90].

	2,6 nm Alq ₃ /poly-Ag	13,0 - 26,0 nm Alq ₃ /Ag [151]
H-O/eV	(2,3±0,1)	(2,3±0,1)
H-P/eV	(3,1±0,1)	(3,0±0,1)
L-O'/eV	(-1,7±0,3)	(-1,5±0,2)
P1/eV	(-2,6±0,3)	(-2,4±0,2)
P2/eV	(-3,7±0,3)	(-3,4±0,2)

Tabelle 4.14: Vergleich energetischer Positionen des in dieser Arbeit gemessenen Systems 2,6 nm Alq₃/Ag mit 13,0 - 26,0 nm Alq₃/Ag aus [151].

Allgemein lässt sich feststellen, dass das Aufbringen von Alq₃ dazu führt, dass aufgrund des induzierten Grenzflächendipols die Austrittsarbeit des Gesamtsystems stets kleiner ist als die Austrittsarbeit des metallischen Substrats. Weiterhin ist zu beobachten, dass in beiden Systemen mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke die besetzten Zustände zu höheren Bindungsenergien verschieben und die unbesetzten Zustände zu niedrigen Bindungsenergien.

Betrachtet man die besetzten Zustände, so befindet sich der HOMO-Onset bei Alq₃/Au bei (1,6±0,1) eV und der HOMO-Peak bei (2,7±0,1) eV. Beide Werte stimmen gut mit der Literatur [90] überein. Bei Alq₃/Ag ergeben sich für die entsprechenden spektralen Signaturen die Werte (2,3±0,1) eV und (3,1±0,1) eV und stimmen ebenfalls gut mit der Literatur [151] überein. Der Vergleich zwischen den in dieser Arbeit gemessenen Werte für die Onsets und Peakpositionen von 3,0 nm Alq₃/Au(111) mit 2,6 nm Alq₃/poly-Ag zeigen jedoch, dass diese voneinander abweichen. Ein Grund hierfür könnte darin liegen, dass trotz der nominell ähnlichen Schichtdicke von Alq₃ das Wachstum auf dem jeweiligen metallischen Substrat voneinander abweicht. Diesbezüglich muss das Wachstumsverhalten der Organik in zukünftigen Experimenten schichtdickenabhängig charakterisiert werden. Bereits in der Literatur wurde beispielsweise in [66] gezeigt, dass das Wachstum von Molekülen auf Oberflächen in Abhängigkeit von der Schichtdicke die elektronische Signatur und damit verknüpft energetische Positionen von Zuständen signifikant beeinflussen kann. Im Hinblick auf die unbesetzten Zustände ist erwähnenswert, dass für

beide Materialsysteme jeweils zwei Peaks erkennbar sind, die nach Berechnungen von [90] sowie [91] unbesetzten Zuständen von Alq_3 entsprechen. Die experimentell ermittelten Peaks im Spektrum bestehen jeweils aus drei Zuständen, die mit der Molekülsymmetrie verknüpft sind und unter anderem aufgrund der experimentellen Verbreiterung nicht aufgelöst werden können. Ein Vergleich der Werte für das LUMO-Onset' (L-O') sowie die Peaks P1 und P2 für das in dieser Arbeit gemessene System $\text{Alq}_3/\text{Au}(111)$ zeigt Abweichungen im Vergleich zu [90]. Dies könnte mit dem zusätzlichen Untergrundsignal für die in dieser Arbeit ermittelten unbesetzten Zustände nahe E_F begründet werden, welches zur Verschiebung der energetischen Positionen zu kleineren Bindungsenergien führt, siehe Abb. 4.41. Für die innerhalb dieser Arbeit ermittelten Werte für $\text{Alq}_3/\text{poly-Ag}$ liegt jedoch für (L-O'), P1 sowie P2 eine gute Übereinstimmung mit [151] vor. Eine Möglichkeit wäre, dass in den Messungen aus dieser Arbeit bei entsprechenden Schichtdicken keine oder vernachlässigbar kleine Aufladungseffekte vorhanden waren, die die energetischen Positionen von Zuständen signifikant beeinflussen.

4.5 PEEM-Untersuchungen an Alq₃/Ag-Mikrostrukturen

Die Anregung des Grenzflächensystems Alq₃/Ag erfolgt mit dem Laser bei einer Zentralwellenlänge von 400 nm (3,10 eV). Die entsprechende dielektrische Funktion von Alq₃ lautet $\epsilon_{Alq_3}(400 \text{ nm}) = 3,30 + 0,60i$. Die Organik absorbiert somit einen Teil der einfallenden elektromagnetische Strahlung, siehe Gl. 2.52 in Kapitel 2. Weiterhin werden Plasmonen in Ag resonant in einem Wellenlängenbereich um 400 nm angeregt. Im Folgenden soll die Auswirkung von Alq₃ auf das Photoemissionsverhalten von plasmonischen Anregungen in Ag untersucht und interpretiert werden.

Die untersuchten Alq₃/Ag-Hybridssysteme gliedern sich wie folgt:

- Alq₃-Quadrate auf Ag-Film
- Alq₃-Film auf Ag-Quadraten

4.5.1 Alq₃-Quadrate/Ag-Film/SiO₂

Es werden (20x20) μm² große Alq₃-Quadrate mit einer Schichtdicke von 7,8 nm ($\hat{=}$ 6,0 ML) auf einen 40 nm dicken Ag-Film sublimiert, siehe Abb. 4.44.

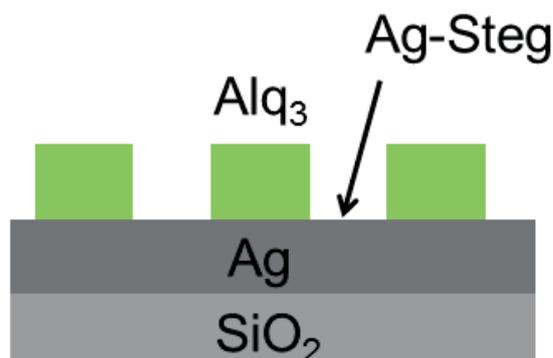


Abbildung 4.44: Schematischer Aufbau des untersuchten Systems, bestehend aus Alq₃-Quadraten/Ag-Film/SiO₂.

Die Aufnahmen des identischen Bereichs auf der Probe sowohl bei Beleuchtung mit der Hg-Lampe als auch mit dem Laser beim 65°-Einfall und einer Wellenlänge von 400 nm sind in Abb. 4.45 a) und b) dargestellt. Bei der Anregung mit dem Laser erscheinen die Alq₃-Quadrate hell, sind also im Photoemissionskontrast stark gewichtet, während von den Ag-Stegen nur ein sehr schwaches Signal ausgeht, siehe Abb. 4.45. Diese Beobachtung ist analog zu Abb. 4.10 c) des Systems 13,0 nm Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂ und kann anhand des Energiediagramms aus Abb. 4.46 erklärt werden. Das Energiediagramm wurde aus Daten von UPS- und IPES-Messungen an 2,6 nm Alq₃/poly-Ag erstellt, siehe Abb. 4.39 und Abb. 4.40. Diese Schichtdicke weicht von der hier betrachteten nominellen Alq₃-Schichtdicke in Höhe von 7,8 nm ab. Der Grund für die Verwendung des Energiediagramms von 2,6 nm Alq₃/poly-Ag liegt in der besseren Vergleichbarkeit der hier vorliegenden Resultate mit Resultaten aus späteren Messungen an 1,3 nm Alq₃/Ag-Nanostrukturen begründet. Das Photoemissionsverhalten in Abb. 4.45 b) kann wie folgt durch das Energiediagramm, welches die im Anregungsprozess dominierenden Mechanismen zeigt, aus Abb. 4.46 erklärt werden:

1. Elektronische Anregungen in $\text{Ag-Stege}/\text{SiO}_2$

In Pfad 1 (lila Pfeile) werden Elektronen aus besetzten Zuständen von Ag durch Absorption von zwei Photonen über unbesetzte reale bzw. virtuelle Zwischenzustände des Metalls über das Vakuumniveau befördert und anschließend als Photoelektronen detektiert. Diese Möglichkeit tritt unter der Annahme ein, dass die Ag-Stege in Abb. 4.45 keine oder nur vernachlässigbare geringe Alq_3 -Bedeckungen aufweisen.

2. Elektronische Anregungen in $\text{Alq}_3\text{-Quadraten}/\text{Ag-Film}/\text{SiO}_2$

In Pfad 2 (rote Pfeile) erfolgen intramolekulare Übergänge aus den besetzten Zuständen der Organik. Um Ladungsträger aus den besetzten Zuständen von Alq_3 in einen Endzustand über dem Vakuumniveau anzuregen ist im Einelektronenbild, unter der Vernachlässigung starker Korrelationseffekte in Alq_3 , die Absorption von zwei Photonen aus dem Strahlungsfeld des Lasers notwendig. Im Bezug auf den Ortsraum befinden sich die durch den Anregungsprozess generierten Photoelektronen in der Alq_3 -Schicht. Berücksichtigt man dagegen starke Korrelationseffekte in der Organik, so führt die Absorption des ersten Photons zur Anregung von Exzitonen, da die Photonenenergie (3,1 eV) größer ist als die optische Bandlücke von Alq_3 (2,7 eV). Die Absorption eines zweiten Photons führt zur Exzitonen-Dissoziation und Erzeugung von Photoelektronen, die sich im Ortsraum in der Alq_3 -Schicht befinden.

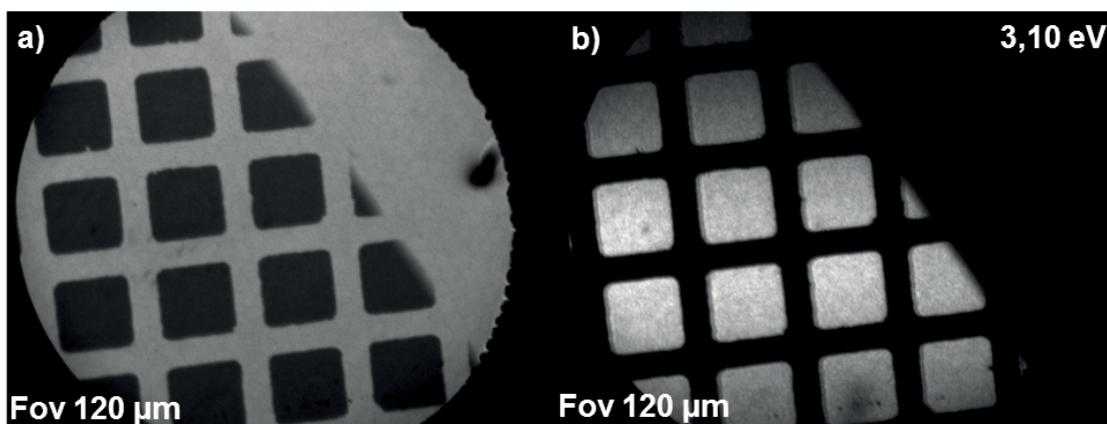


Abbildung 4.45: 7,8 nm dicke $\text{Alq}_3\text{-Quadrat}/\text{Ag-Film}/\text{SiO}_2$: PEEM-Aufnahmen von $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ großen Alq_3 -Quadraten auf einem polykristallinen Ag-Film. a) Aufnahme mit der Hg-Lampe und b) mit dem Laser beim 65° -Einfall, der Wellenlänge von 400 nm (3,10 eV) sowie p-polarisiertem Licht.

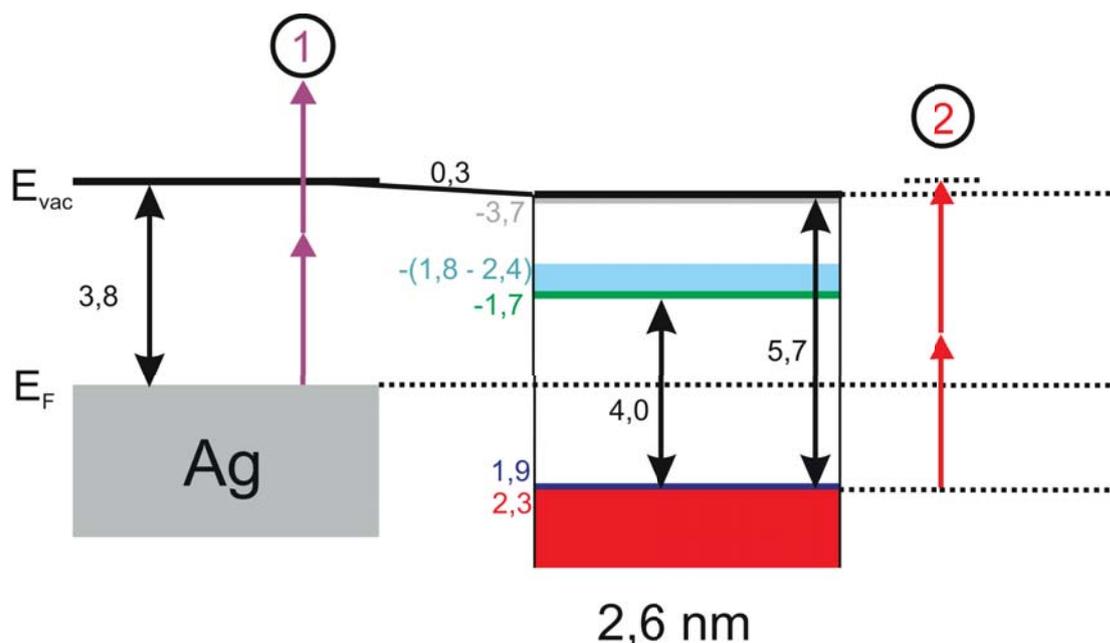


Abbildung 4.46: Alq₃/Ag: Vereinfachte Darstellung zu Anregungsmöglichkeiten von Elektronen bei einer Photonenenergie von 3,10 eV im Einelektronen-Bild und ohne Berücksichtigung starker Korrelationseffekte, die zur Renormierung der energetischen Positionen von Zuständen führen. Pfad 1 betrachtet die Anregung von Elektronen in den Ag-Stege aus besetzten Ag-Zuständen über reale bzw. virtuelle Zwischenzustände innerhalb eines 2PPE-Prozesses. Pfad 2 beschreibt die Anregung von Elektronen aus dem Alq₃-HOMO. Die Absorption von zwei Photonen führt zur Anregung in einen Endzustand über dem Vakuumniveau und zur Erzeugung von Photoelektronen, die sich im Ortsraum in der Alq₃-Schicht befinden.

3. Ladungstransport in Ag-Stege/SiO₂

Nachdem die Ladungsträger aus den besetzten Ag-Zuständen innerhalb eines 2PPE-Prozesses in einen Endzustand über dem Vakuumniveau angeregt wurden, liegen sie im Ortsraum als Photoelektronen im Vakuum vor und sind den elektrischen Feldkräften des PEEM-Extraktorfelds ausgesetzt. Die Feldkräfte verrichten an den Ladungsträgern Arbeit und beschleunigen sie in Richtung des Extraktors. Die Ladungsträger beschreiben im Feld eine Driftbewegung und erreichen nach Durchlaufen der PEEM-Optik den PEEM-Detektor.

4. Ladungstransport in Alq₃-Quadraten/Ag-Film/SiO₂

Die Absorption des ersten Photons mit 3,1 eV führt im Einelektronen-Bild zur Anregung eines Elektrons aus dem Alq₃-HOMO in das Alq₃-LUMO. Bevor das zweite Photon absorbiert wird, erfolgt der 'Hopping'-Transport des angeregten Ladungsträgers zwischen einzelnen Alq₃-Molekülen innerhalb der Alq₃-Schicht. Dabei wird die Hopping-Wahrscheinlichkeit und damit verknüpft die Beweglichkeit der Elektronen durch das PEEM-Extraktorfeld erhöht. Dies liegt in der feldinduzierten Herabsenkung der 'Hopping'-Potentialbarriere zwischen einzelnen Alq₃-Molekülen begründet [53], [54]. Die anschließende Absorption des zweiten Photons führt zur Anregung des Elektrons vom LUMO des Alq₃-Moleküls (im Ortsraum auf dem

Liganden eines Alq₃-Moleküls lokalisiert [142]), an dem es sich gerade befindet, in einen Endzustand über dem Vakuumniveau. Das erzeugte Photoelektron befindet sich in der Alq₃-Schicht und beschreibt nun im PEEM-Extraktorfeld eine Driftbewegung. Dabei sind die Feldkräfte so stark, dass das Elektron regelrecht aus der Alq₃-Schicht herauskatapultiert wird und den PEEM-Detektor erreicht.

Propagierende Oberflächenplasmonen - Vergleich mit Theorie und dem System Alq₃/Au

Die dielektrischen Funktionen von Ag und Alq₃ lauten bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm $\epsilon_{Ag}(400 \text{ nm}) = -4,22 + 0,21i$ bzw. $\epsilon_{Alq_3}(400 \text{ nm}) = 3,30 + 0,60i$ [143], [84], [85]. Betrachtet man die dielektrischen Funktionen und die Tatsache, dass an der Grenzfläche zwischen einem Alq₃-Quadrat und dem Ag-Film die für die Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen relevante k-Einkopplung gewährleistet ist, siehe Anregungsbedingungen aus Kapitel 2, so müssten propagierende Oberflächenplasmonen angeregt werden. Nach der Maxwell-Theorie beträgt die Wellenlänge des Schwebungsmusters 0,2 μm , was einer Plasmonenwellenlänge von 109 nm entspricht.

Im Vergleich zum System Alq₃-Quadrate/Au-Film/SiO₂ sind bei Alq₃-Quadrate/Ag-Film/SiO₂ die Alq₃-Quadrate bei der Anregung mit 400 nm im Photoemissionskontrast ebenfalls prominent. Das Ausbleiben der Beobachtung von Oberflächenplasmonen in den jeweiligen Systemen hat jedoch unterschiedliche Ursachen. Während im System Alq₃/Au die Anregung mit 400 nm im Hinblick auf die SPP-Anregung off-resonant ist, siehe Abb. 4.14 c), können SPPs im System Alq₃/Ag theoretisch angeregt werden. Das Schwebungssignal wird jedoch möglicherweise im PEEM-Kontrast durch die starke Photoemission der Alq₃-Quadrate unterdrückt und ist deshalb in den PEEM-Aufnahmen nicht sichtbar.

4.5.2 Alq₃-Film/Ag-Quadrate/SiO₂

Analog zum System Alq₃/Au wird auch bei Alq₃/Ag die Konfiguration der dielektrischen Medien geändert, um zu analysieren, ob die Änderung einen unterschiedlichen Einfluss auf das durch Alq₃ beeinflusste Photoemissionsverhalten hat. Daher wird im Folgenden das System Alq₃-Film/Ag-Quadrate/SiO₂ im Vergleich zum System Alq₃-Quadrate/Ag-Film/SiO₂ des vorangegangenen Abschnitts betrachtet, siehe Abb. 4.47.

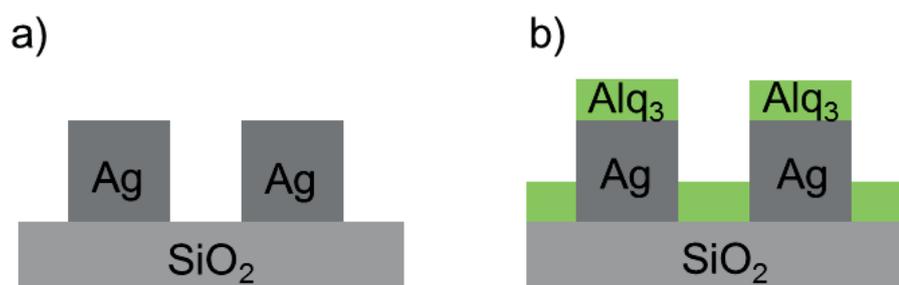


Abbildung 4.47: Schematischer Aufbau der untersuchten Systemkonfigurationen. a) Ag-Quadrate auf SiO₂-Substrat. b) Alq₃-Film/Ag-Quadrate/SiO₂.

Referenzmessungen an Ag-Quadraten

Zunächst erfolgen Referenzmessungen an Ag-Quadraten/SiO₂, siehe Abb. 4.47 a). Das Photoemissionsverhalten des Systems wird bei der Laseranregung sowohl unter einem Anregungswinkel von 65° bezüglich der Oberflächennormalen als auch im 4°-Modus untersucht. Im Falle der 65°-Anregung erfolgt zusätzlich eine Studie des Anregungsverhaltens in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des einfallenden elektrischen Lichtfelds.

Das System besteht aus einem SiO₂-Substrat, auf welches mittels eines TEM-Netzes mit einer Stegbreite von 6 μm und quadratförmigen Maschen mit den Kantenlängen 20 μm Ag-Quadrate thermisch aufgedampft werden. Die Dicke der aufgedampften Ag-Quadrate beträgt 150 nm. Nach dem Entfernen des Netzes *ex-situ* wird die Probe zur PEEM-Messung erneut in die UHV-Kammer eingeschleust.

Aufnahmen mit der Hg-Lampe

PEEM-Aufnahmen mit der Hg-Lampe (4,90 eV) sind in Abb. 4.48 a) und b) dargestellt. Der Kontrast zwischen den Ag-Quadraten (hell) und dem SiO_2 -Substrat (dunkel) ist deutlich erkennbar. Die Abbildung der Netzstruktur auf die SiO_2 -Oberfläche war erfolgreich.

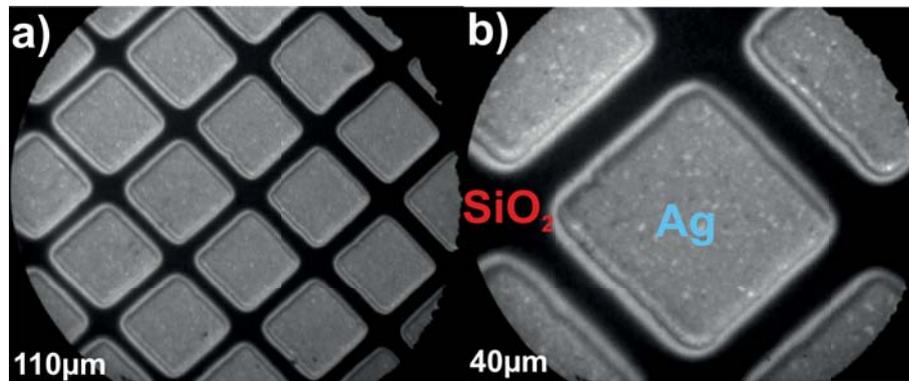


Abbildung 4.48: Ag-Quadrate/ SiO_2 : a) PEEM-Aufnahmen von polykristallinen Ag-Quadraten der Kantenlänge 20 μm auf SiO_2 . b) Vergrößerte Abbildung bei einem Gesichtsfeld von 40 μm .

Laser-Anregung bei 400 nm p-pol

Anschließend wird das System Ag-Quadrate/SiO₂ statisch mit der 2. Harmonischen des Ti:Sa Femtosekundenlasers im Modus des fast senkrechten Einfalls (4°) und bei einem Einfallswinkel von 65° bezüglich der Oberflächennormalen der Probe bei 400 nm angeregt. Das jeweilige Photoemissionsverhalten des identischen Bereichs auf der Probe ist in Abb. 4.49 a) und b) dargestellt.

Der nahezu senkrechte Einfall (4° zur Oberflächennormalen) der Laserstrahlung auf die Probe führt zu einer homogenen Photoemissionsverteilung auf den Ag-Quadraten sowie SiO₂-Bereichen, siehe Abb. 4.49 a).

Beträgt der Winkel, mit dem das System angeregt wird, dagegen 65°, so ergibt sich ein deutlich differenziertes Photoemissionsverhalten, siehe Abb. 4.49 b). Bei p-Polarisation werden an den beiden linken Kanten eines Ag-Quadrats propagierende Oberflächenplasmonen angeregt. Die Begründung liegt in der experimentellen Anregungsgeometrie, siehe Abb. 3.7 in Kapitel 3. Das p-polarisierte Laserlicht besitzt bei einem Anregungswinkel von 65° sowohl eine in-plane- als auch eine out-of-plane-Komponente. Oberflächenplasmonen sind in Richtung der Oberflächennormalen (z-Richtung) evaneszente elektromagnetische Wellen. Die evaneszente Eigenschaft in der z-Richtung wird durch den Beitrag der out-of-plane Komponente des einfallenden elektrischen Feldes ermöglicht. Der Einfallswinkel von 65° bewirkt einen Symmetriebruch, der an den Anregungskanten Impulskomponenten in die Ausbreitungsrichtung (parallel zur Oberfläche) streut. Die Kanten sorgen somit für den zusätzlichen Impulsbeitrag, der notwendig ist, um propagierende Plasmonen anzuregen. Ist eine zusätzliche Impulskomponente durch Streuung nicht vorhanden, so schneiden sich die Kurven für die Plasmonendispersion und die Lichtlinie nicht, siehe Abb. 2.20 b) aus Kapitel 2.

Die Lösung der Maxwellgleichungen unter bestimmten Randbedingungen zeigt zudem, dass zur Anregung von Oberflächenplasmonen an dielektrischen Grenzflächen die Realteile der entsprechenden dielektrischen Funktionen ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen müssen, siehe Anregungsbedingungen für SPPs aus Kapitel 2. Nur in diesem Fall existiert eine zusätzliche Impulskomponente senkrecht zur Probenoberfläche, die die Plasmonen als evaneszente Welle an die Oberfläche bindet. Dies ist im Fall einer Anregung mit 400 nm bei Ag $\epsilon_{Ag}(400 \text{ nm}) = -4,22 + 0,21i$ und dem Vakuum $\epsilon_{vac} = 1$ erfüllt.

Eine Wellenfront des von der oberen linken Kante ausgehenden Schwebungssignals ist exemplarisch in Abb. 4.49 b) mit einem blauen Pfeil markiert. Wie bereits im Theoriekapitel zu den propagierenden Oberflächenplasmonen verdeutlicht, siehe Gl. 3.7 in Kapitel 3, setzt sich das Messsignal bei einem Anregungswinkel von 65° aus dem einfallenden Lichtfeld und der angeregten Plasmonenmode zusammen, was in einer Schwebung resultiert. Die Amplitude der Wellenfronten klingt ins Innere des Quadrats exponentiell ab, sodass die Wellenfronten nach einem bestimmten Abstand zur Anregungskante nicht mehr beobachtet werden können. Weiterhin kann die Superposition der Schwebungssignale, die von den beiden Anregungskanten herrühren, innerhalb des grün markierten Bereichs beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Plasmonenwellenlänge aus der Schwebungswellenlänge, nach Gl. 3.7 in Kapitel 3, wurden in Abb. 4.49 b) zwei Linienschnitte (gelb) gelegt. Die entsprechenden Plots zu den Linienprofilen als Funktion des Abstands zur Anregungskante sind mit den zugehörigen Nummerierungen in c) dargestellt. Aus dem Verlauf der Linienprofile ergibt sich die Periodizität des Schwebungsmusters zu $\lambda_B = (1,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$, was einer Plasmonenwellenlänge von $(311 \pm 80) \text{ nm}$ entspricht.

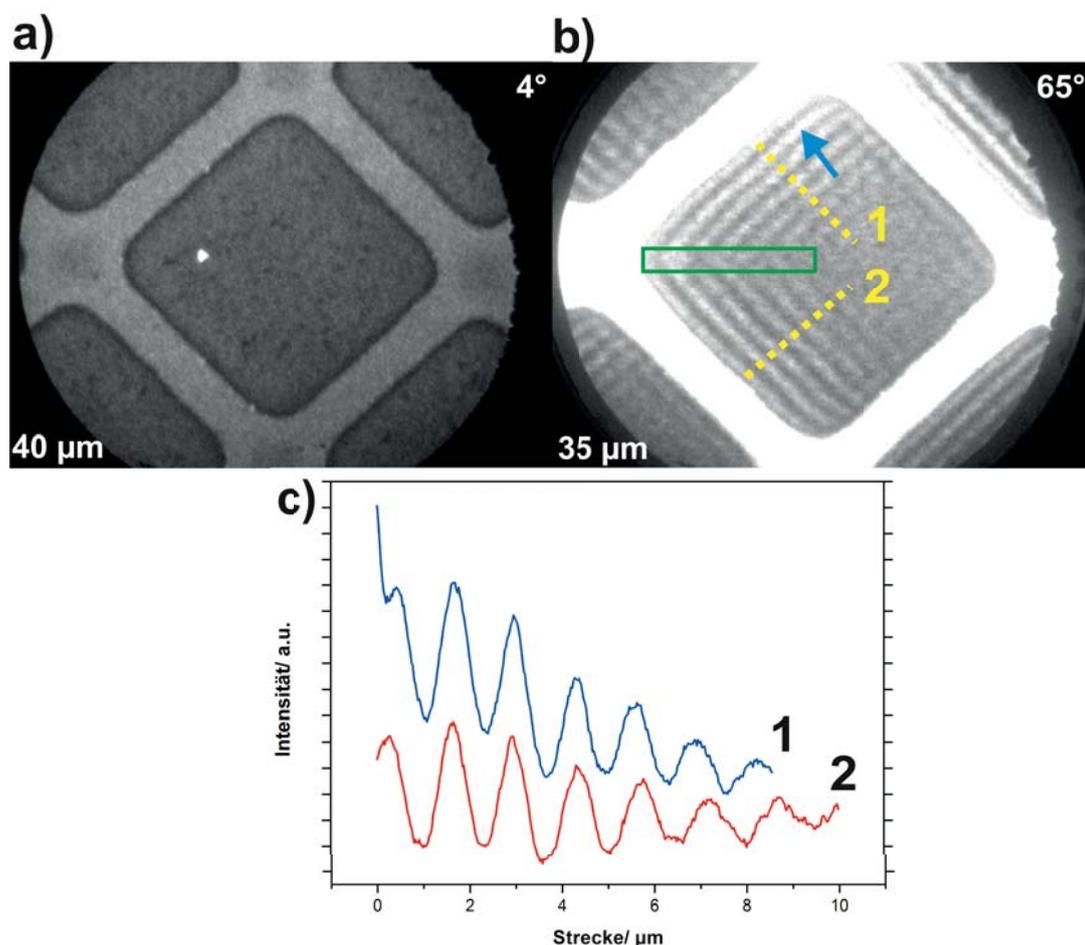


Abbildung 4.49: Ag-Quadrate/ SiO_2 : a) Anregung beim 4° -Einfall. b) Der Anregungswinkel beträgt 65° . Bei p-Polarisation werden an den beiden linken Kanten propagierende Oberflächenplasmonen angeregt. Markierung einer Wellenfront des Schwebungssignals des an der oberen Kante angeregten SPPs mit einem blauen Pfeil. Das grüne Rechteck markiert den Bereich der Superposition der Schwebungssignale von propagierenden Oberflächenplasmonen. Linienschnitte zur Bestimmung der Plasmonenwellenlänge (gelb). c) Plots zu den beiden in b) gelb dargestellten Linienprofilen als Funktion des Abstands zur Anregungskante mit entsprechender Nummerierung.

Vergleich mit der Theorie

Vergleicht man die Wellenlänge des Schwebungsmusters λ_B bzw. des SPPs (λ_{SPP}) mit der Theorie, indem man die jeweiligen dielektrischen Funktionen für die Vakuum/Ag-Grenzfläche in die Formel für die Plasmonendispersion, siehe Gl. 2.68 aus Kapitel 2 einsetzt, so liegt eine gute Übereinstimmung vor. Die dielektrische Funktion von Ag lautet bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm $\epsilon_{Ag}(400 \text{ nm}) = -4,22 + 0,21i$ [143]. Der experimentell ermittelte Wert der Schwebungswellenlänge ergibt sich zu $\lambda_B = (1,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$ ($\lambda_{SPP} = 311 \text{ nm}$) und stimmt gut mit dem theoretischen Wert von $1,7 \mu\text{m}$ ($\lambda_{SPP} = 323 \text{ nm}$) überein. Abweichungen können unter anderem durch Adsorbate auf der Oberfläche sowie topographische Eigenschaften (Rauheit, lokale Inhomogenitäten) resultieren, die die Effizienz der Einkopplung der anregenden Laserstrahlung in SPPs lokal beeinflussen.

Polarisationsabhängigkeit

Im Folgenden werden an den SPPs bei der Laseranregung mit 400 nm Polarisations-scans im Modus des 65° -Einfalls durchgeführt, um ihr Verhalten in Photoemission zu beobachten. Die bisher gezeigten Abbildungen wurden mit p-polarisiertem Licht aufgenommen. Bezüglich der Orientierung der elektrischen Feldkomponenten bei p- bzw. s-Polarisation im 65° -Einfall wird auf Abb. 3.7 in Kapitel 3 hingewiesen. In Abb. 4.50 a) - c) wird die Polarisation des anregenden Laserlichts gedreht. Bei a) handelt es sich um p-polarisiertes Licht. In b) wurde eine Polarisationsrichtung zwischen p- und s-polarisiert gewählt und c) beschreibt den Fall der s-Polarisation. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Ausprägung des Schwebungsmusters mit zunehmender Abweichung des Polarisationswinkels von der p-Polarisation abnimmt. Dies liegt daran, dass mit zunehmender Abweichung des Polarisationswinkels von der p-Polarisation der Anteil der out-of-plane-Komponente abnimmt und derjenige der in-plane-Komponente zunimmt, bis er bei s-Polarisation maximal ist. Somit nimmt der Impulsbeitrag des elektrischen Lichtfeldes in die out-of-plane-Richtung sukzessive ab und das SPP verliert zunehmend die Eigenschaft einer evaneszent an die Oberfläche gebundenen Welle, welche schließlich in Abb. 4.50 c) nicht mehr existiert.

Betrachtet man die Anregungskante als Objekt, welches eine endliche Ausdehnung in die out-of-plane-Richtung aufweist, so müsste sie aufgrund dieser Eigenschaft im Falle der in-plane-Polarisation (s-Polarisation) des anregenden Lichtfeldes auch einen gewissen Impulsbeitrag in die out-of-plane-Richtung streuen. Eine Beobachtung von SPPs bleibt jedoch aus, wie in Abb. 4.50 c) zu sehen ist, da wahrscheinlich die Effizienz, mit der Impulskomponenten durch die Kanten in relevante Raumrichtungen gestreut werden, sehr gering ist. Eine schematische Darstellung bezüglich der Impulstreue durch die Kanten ist schematisch in Abb. 2.21 b) aus Kapitel 2 dargestellt. Eine Beobachtung von Oberflächenplasmonen wäre nur möglich, wenn die Kanten, an denen angeregt wird, so beschaffen sind, dass sie die Impulsvektoren effizient in Richtung der Oberflächennormalen streuen.

Dies wurde bereits in der Arbeit von C. Schneider [100] festgestellt. Hier wurde beobachtet, dass durch die Modifizierung der Geometrie des Systems bei einer rei-

nen in-plane-Polarisation Oberflächenplasmonen angeregt werden können. Es wurde eine so genannte Trogstruktur aus Silber verwendet, die mittels Elektronenstrahlithographie hergestellt wurde.

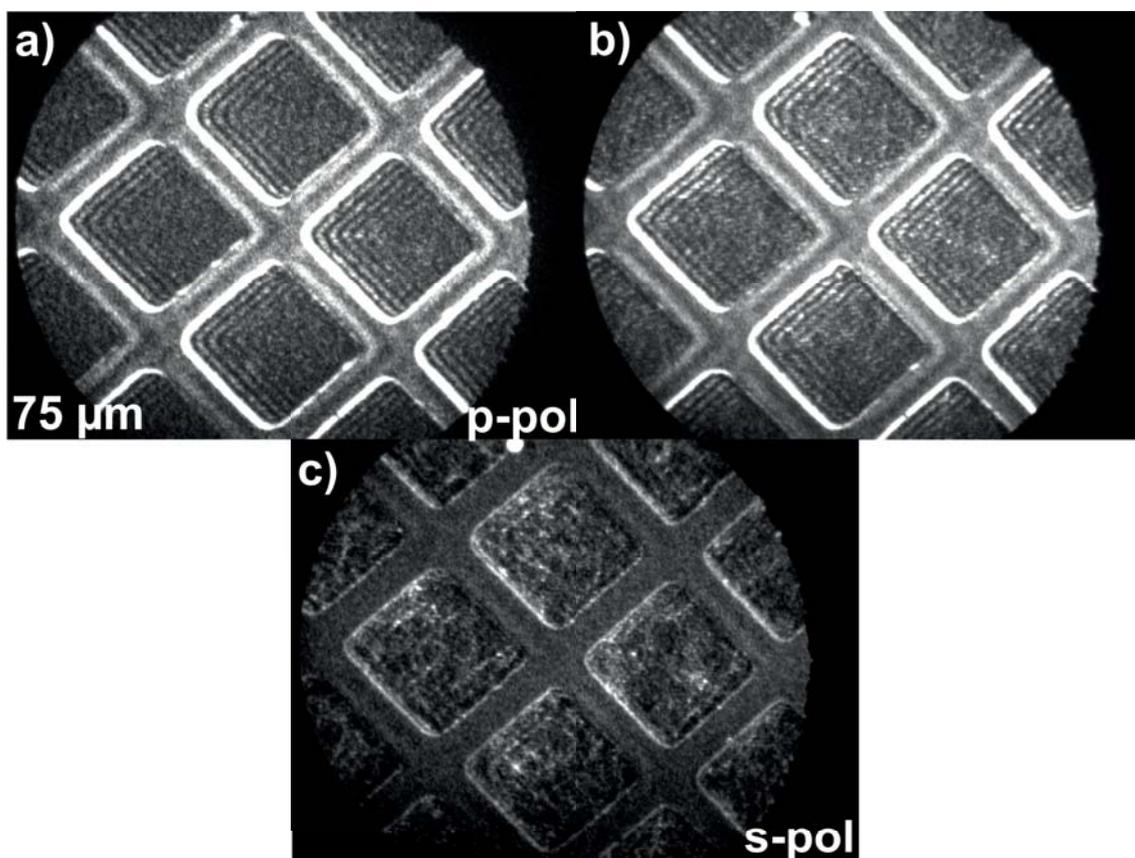


Abbildung 4.50: Ag-Quadrate/SiO₂: a) - c) Drehung der Polarisation der anregenden elektromagnetischen Strahlung von a) p-polarisiertem Licht zu c) s-polarisiertem Licht. b) stellt einen Polarisationswinkel dazwischen dar.

Aufbringen und Beeinflussung durch Alq_3 -Film - Alq_3 -Film/ Ag -Quadrate/ SiO_2

Im Folgenden wird der organische Halbleiter Alq_3 schichtdickenabhängig (1,3 nm, 5,2 nm) flächig als Film auf das gesamte Substrat sublimiert, siehe Abb. 4.47 b). Anhand von ortsaufgelösten Energiespektren, die mit dem Delayline-Detektor im PEEM aufgenommen wurden, lässt sich eine lokale Änderung der Austrittsarbeit durch das Aufbringen von Alq_3 ermitteln. Anschließend erfolgt eine Analyse zur Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens der Ag-Quadrate durch Alq_3 bei der Anregung mit p-polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge 400 nm und im Modus des 65°-Einfalls.

Alle in Abb. 4.51 dargestellten 2PPE-Spektren bei einer Photonenenergie von 3,10 eV sind auf die Fermikante des Ag-Quadrats referenziert. Für Ag lässt sich die Austrittsarbeit aus der Position der Einsatzkante (SECO) zu $(4,4 \pm 0,1)$ eV bestimmen, was gut mit der Literatur übereinstimmt [150]. Deponiert man eine 1,3 nm dicke Alq₃-Schicht flächig auf das gesamte Substrat, so führt dies in c) zu einem energetisch breiterem Spektrum. Dies ist mit der Tatsache verknüpft, dass das Aufbringen von Alq₃ zur Ausbildung eines Grenzflächendipols führt, der die Austrittsarbeit um 1,2 eV herabgesetzt. Das Energiespektrum für das System 5,2 nm Alq₃-Film/Ag-Quadrate/SiO₂ ist in Abb. 4.51 d) einzusehen. Es ist lediglich ein sehr schmales Spektrum zu erkennen, welches folgendermaßen erklärt werden kann:

Bei einer Alq₃-Schichtdicke von 5,2 nm handelt es sich um Volumen-Alq₃. Die von der Organik absorbierte Strahlung führt zu intramolekularen elektronischen Anregungen aus den besetzten Alq₃-Zuständen. Betrachtet man das Energieniveauschema aus Abb. 4.43, so ist zu erkennen, dass für die Erzeugung von Photoelektronen aus der Organik mindestens die Ionisierungsenergie als Schwellwertenergie aufgebracht werden muss. Diese beträgt nach Abb. 4.43 $E_{ion} = (5,7 \pm 0,1)$ eV. Die Breite des detektierbaren Bereichs des Spektrums beträgt bei einem 2PPE-Prozess mit einer Photonenenergie von 3,1 eV somit 0,4 eV, was mit der Breite des Spektrums in Abb. 4.51 d) gut übereinstimmt.

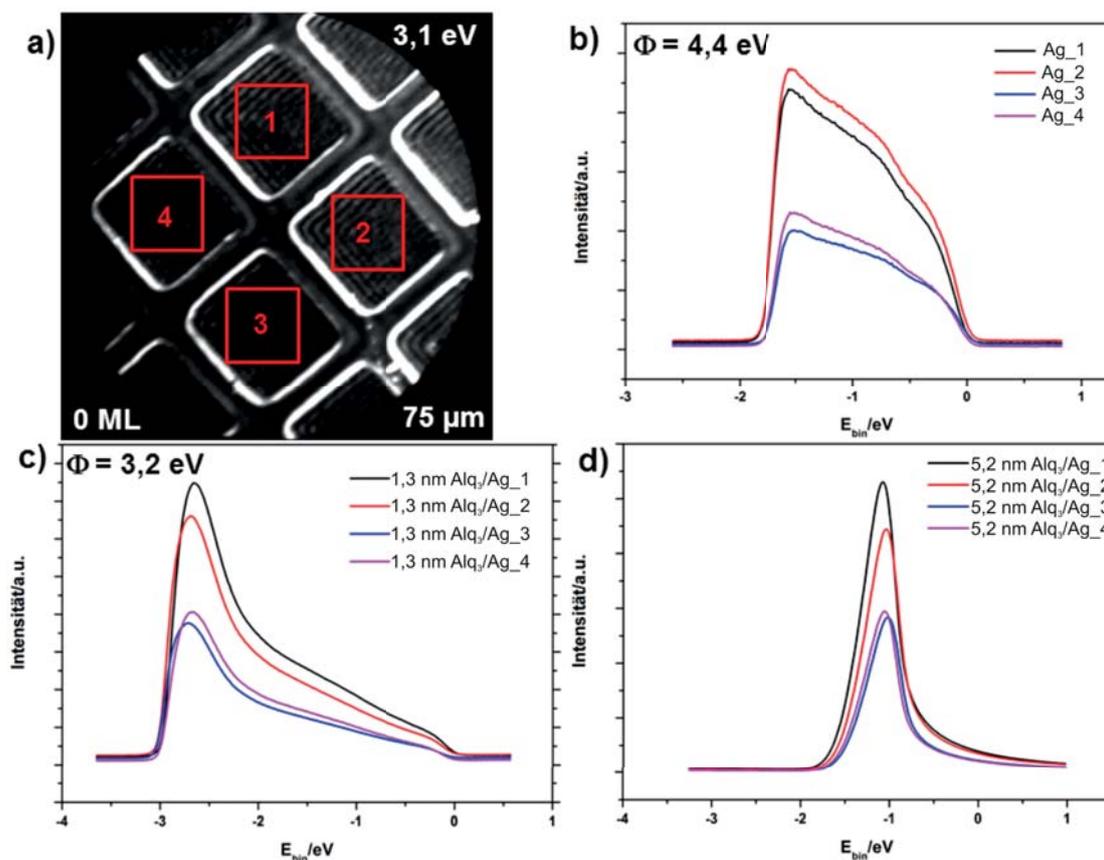


Abbildung 4.51: Ag-Quadrate/SiO₂: a) Regionen von Interesse, aus denen die Spektren 1-4 für das Referenzsystem ohne Alq₃ und für Alq₃-Schichtdicken von 1,3 nm bzw. 5,2 nm extrahiert wurden. Die Masken sind stellvertretend im Bild für den Fall ohne Alq₃ eingezeichnet. b) **Ag-Quadrate/SiO₂:** 2PPE-Spektren von Ag-Quadraten mit einer Austrittsarbeit Φ von ca. $(4,4 \pm 0,1) \text{ eV}$. c) **1,3 nm Alq₃-Film/Ag-Quadrate/SiO₂:** Die Austrittsarbeit wird durch den induzierten Grenzflächendipol auf $(3,2 \pm 0,1) \text{ eV}$ herabgesenkt. d) **5,2 nm Alq₃-Film/Ag-Quadrate/SiO₂:** Es ist nur noch ein sehr schmales Signal im Spektrum zu beobachten. Sämtliche Spektren sind auf die Position der Fermikante von Ag referenziert.

Anregung mit p-polarisiertem Laserlicht bei 400 nm und 65°-Einfall

Im Folgenden wird die Beeinflussung des Photoemissionssignals von Ag-Quadraten durch schichtdickenabhängiges Aufbringen eines Alq₃-Films auf das gesamte Substrat untersucht, siehe Abb. 4.47. Der Einfallswinkel des p-polarisierten Laserlichts relativ zur Oberflächennormalen beträgt 65°. In Abb. 4.52 a) - c) ist die Beeinflussung des Schwebungsmusters durch das schichtdickenabhängige Aufbringen der Organik dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke die Anzahl der sichtbaren und von den Kanten ausgehenden Wellenfronten abnimmt.

Weiterhin reduziert sich die Wellenlänge des Schwebungsmusters, was mit einer Modulation des effektiven Brechungsindex des Gesamtsystems zu erklären ist. Demnach müsste der effektive Brechungsindex größer werden, da $\lambda' = \lambda/n_{eff}$ gilt.

Die Reduzierung der Anzahl sichtbarer Wellenfronten mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke kann unter anderem mit Hilfe von Abb. 4.53 erklärt werden. Hier sind die Peakmaxima der Linienprofile der Schwebungssignale als Funktion des Abstands von der Anregungskante (Peakposition) für das Referenzsystem ohne Alq₃ und für Alq₃-Schichtdicken von 1,3 nm sowie 5,2 nm dargestellt. Die Daten werden mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion der Form $y = y_0 + A \cdot \exp(-x/t)$ angefitet, wobei y_0 eine Konstante und t eine Zerfallskonstante ist, die die Dämpfung des Schwebungssignals durch die Organik beschreibt. Aus Abb. 4.53 ist ersichtlich, dass der Wert für t mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke abnimmt und dementsprechend die Dämpfung zunimmt.

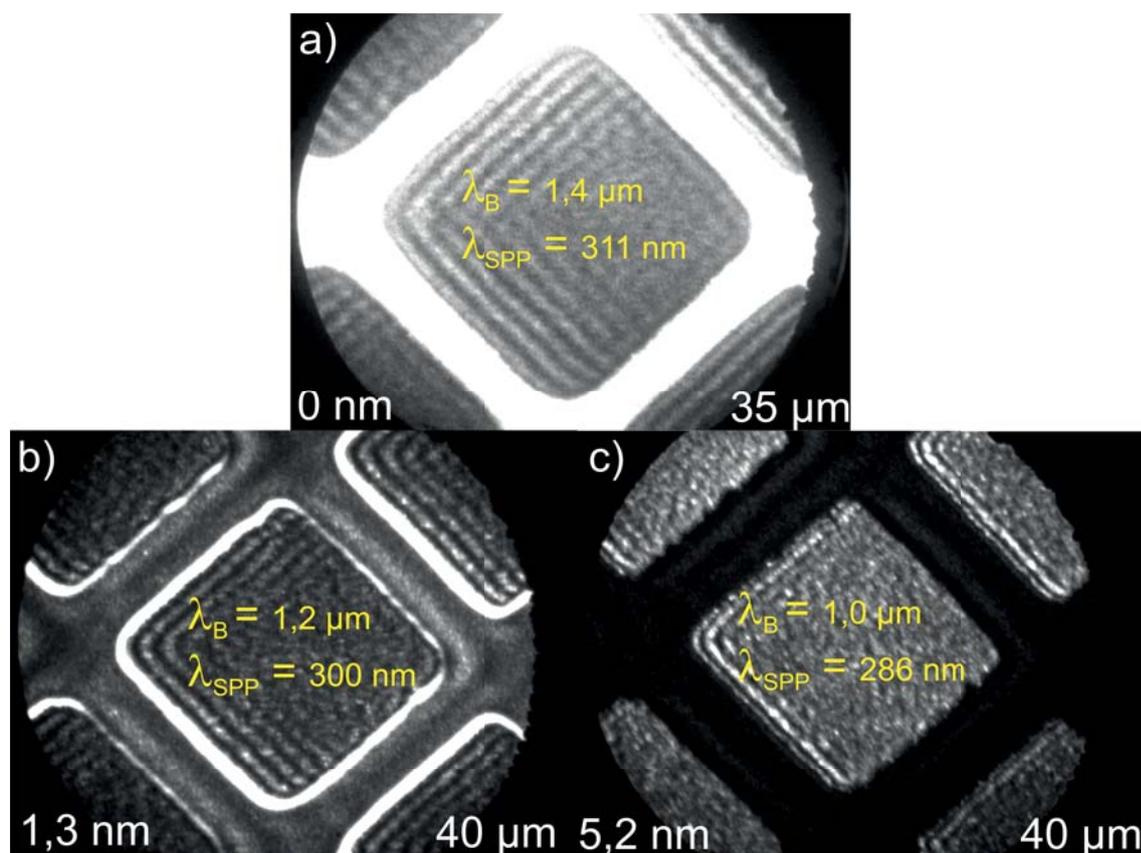


Abbildung 4.52: Schichtdickenabhängige Modulation des Photoemissionsverhaltens von Ag-Quadraten durch Alq₃. a) **Ag-Quadrat/SiO₂:** Schwebungssignal bei Laseranregung mit 400 nm im 65°-Einfall und p-Polarisation. b) **1,3 nm Alq₃-Film/Ag-Quadrat/SiO₂:** Reduzierung der Anzahl sichtbarer Wellenfronten des Schwebungssignals und Änderung der Schwebungswellenlänge. c) **5,2 nm Alq₃-Film/Ag-Quadrat/SiO₂:** Weitere Reduzierung der Anzahl sichtbarer Wellenlängen und Modifizierung der Schwebungswellenlänge. Die Schwebungswellenlängen beziehungsweise entsprechende Plasmonenwellenlängen sind für die jeweiligen Schichtdicken in den PEEM-Aufnahmen aufgeführt.

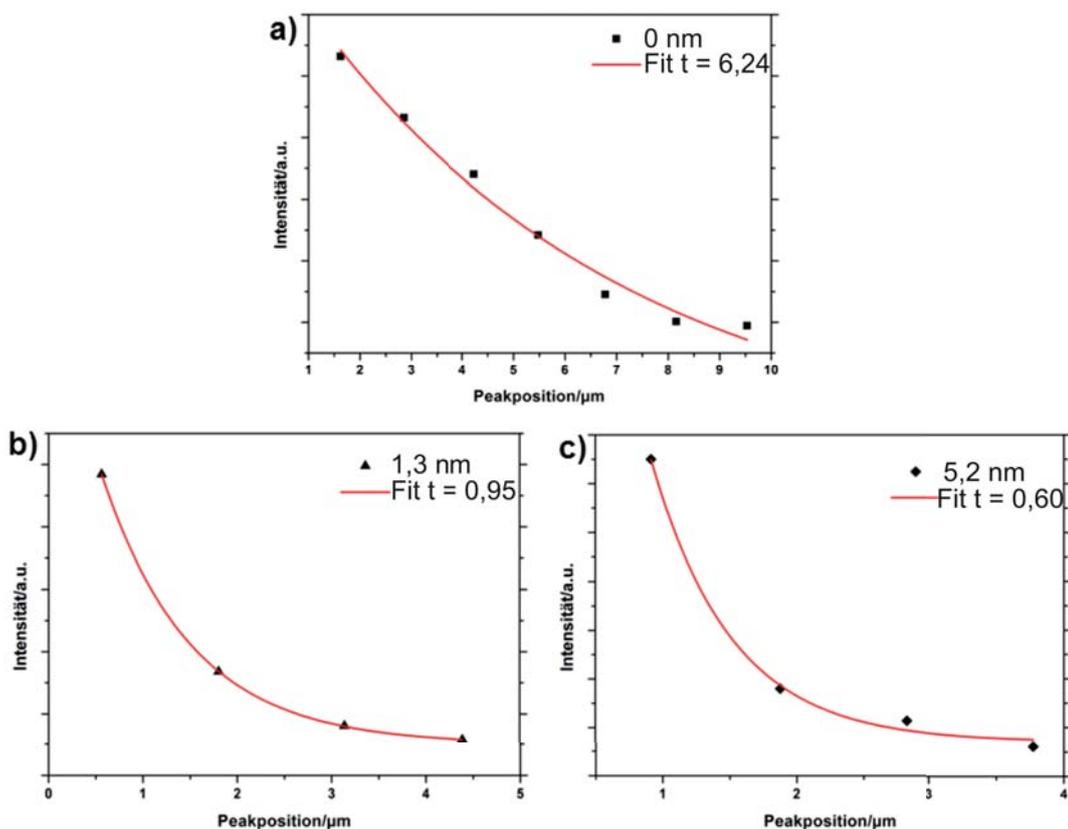


Abbildung 4.53: Auftragung der Peakmaxima der Schwebungssignale als Funktion des Abstands von der Anregungskante (Peakposition). Die Werte wurden mit der Funktion $y = y_0 + A \cdot \exp(-x/t)$ angefitet, wobei t eine Zerfallskonstante darstellt. Mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke nimmt t ab und somit die Dämpfung zu.

Vergleich mit der Theorie

Berechnet man die Schwebungswellenlänge λ_B mit den entsprechenden dielektrischen Funktionen von Ag $\epsilon_{Ag}(400 \text{ nm}) = -4,20 + 0,20i$ sowie von Alq₃ $\epsilon_{Alq_3}(400 \text{ nm}) = 3,30 + 0,60i$ [84] bei einer Anregungsenergie von 3,10 eV, so liefert dies $\lambda_B = 0,2 \mu\text{m}$, was einer Plasmonenwellenlänge von $\lambda_{SPP} = 109 \text{ nm}$ entspricht. Die Messungen ergeben für Alq₃-Schichtdicken von 1,3 nm bzw. 5,2 nm jedoch Schwebungswellenlängen λ_B von $(1,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$ bzw. $(1,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Dies liegt in den Annahmen der Maxwell-Gleichungen begründet. Diese gehen nämlich stets von unendlich ausgedehnten dielektrischen Schichtsystemen aus. Im Experiment handelt es sich jedoch um endliche Alq₃-Schichtdicken, sodass hier von einer effektiven dielektrischen Funktion des Gesamtsystems, welche sich zu bestimmten Anteilen aus ϵ_{Ag} sowie ϵ_{Alq_3} zusammensetzt, ausgegangen werden muss. Übertragen auf die Wellenlängen des Schwebungsmusters bzw. des Plasmons wird also durch die Theorie eine untere Grenze festgelegt. Dies bestätigt auch der Trend, der in den PEEM-Aufnahmen aus Abb. 4.52 beobachtet werden kann. Je dicker nämlich das aufgebrauchte Alq₃ ist, desto kleiner werden die entsprechenden Wellenlängen und nähern sich immer mehr einer unteren Grenze an.

Die Dämpfung des Schwebungssignals könnte folgendermaßen erklärt werden:

1. Dämpfung der elektronischen Signatur von Ag beim Aufbringen von Alq₃

Innerhalb dieser Arbeit wurde anhand von UPS- sowie IPES-Messungen an den Systemen Alq₃/Au bzw. Alq₃/Ag gezeigt, dass die elektronische Signatur des metallischen Substrats für das jeweilige System mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke gedämpft wird, siehe Abb. 4.2 b) (Alq₃/Au(111)) und Abb. 4.39 (Alq₃/poly-Ag), bis ab einer nominellen Schichtdicke die besetzten bzw. unbesetzten Zustände von Alq₃ vollständig ausgebildet sind.

Betrachtet man die mittels UPS (Theorie siehe Kapitel 2) ermittelten besetzten Zustände für nominelle Schichtdicken im Submonolagenbereich, so tragen überwiegend Photoelektronen des Metallsubstrats zum Emissionsspektrum bei, da in Abhängigkeit vom Wachstumsverhalten der Organik Bereiche auf der Oberfläche existieren können, die nicht mit Molekülen bedeckt sind. Dies gilt in erster Näherung sowohl für die Anregung mit der Heliumlampe (UPS) als auch für die Laseranregung im PEEM. Jedoch können sich für beide Anregungsmöglichkeiten bei Schichtdicken im Submonolagenbereich die Photoemissionsbeiträge der metallischen sowie organischen Komponenten des Gesamtsystems zum resultierenden Messsignal unterscheiden. Gründe hierfür sind unter anderem abweichende Substratqualitäten, ein unterschiedliches Wachstumsverhalten von Alq₃ sowie der Bereich der Probe, der mit der Anregungsquelle bestrahlt wird, über den also das Gesamtsignal integriert wird. Unter der Annahme einer homogenen sowie gleichmäßigen Alq₃-Bedeckung tritt bei weiterer Deponierung von Molekülen irgendwann der Fall ein, dass die Metalloberfläche vollständig mit der Organik bedeckt ist. Bei einer Laseranregungsenergie von 3,10 eV liefern somit hauptsächlich Elektronen, die aus besetzten Zuständen der Organik angeregt werden, einen Beitrag zum Photoemissionsspektrum. Die mit zunehmender Schichtdicke induzierte Reduzierung des Photoemissionssignals des Metalls (Anzahl der Wellenfronten des Schwebungsmusters nimmt ab) und die mit gleicher Anregungsenergie erfolgte Zunahme des Signalbeitrags aus besetzten Zuständen von Alq₃ (zunehmend homogene Photoemissionsverteilung innerhalb der Alq₃-Film/Ag-Quadrate) ist in Abb. 4.52 a) - c) einzusehen.

2. Abschwächung des Schwebungssignals durch ineffiziente Einkopplung

Weiterhin wurde im Theoriekapitel zu den SPPs erwähnt, dass diese als propagierende Anregungen entlang der Grenzfläche zweier dielektrischer Medien sowie als senkrecht zur Grenzfläche exponentiell abklingende evaneszente Wellen nur existieren, sofern bei der Anregung unter anderem Impulskomponenten effizient in entsprechende Raumrichtungen gestreut werden (siehe Anregungsbedingungen für SPPs in Kapitel 2).

Eine Möglichkeit der Reduzierung der Streueffizienz durch die Kanten der Ag-Quadrate in Abb. 4.52 wäre der Übertrag der gestreuten Impulskomponenten auf die in Alq₃ angeregten Exzitonen. Mit größer werdender Alq₃-Schichtdicke nimmt die Anzahl der auf der Oberfläche deponierten Alq₃-Moleküle und damit auch der möglichen anregbaren Exzitonen zu. Folglich steigt die Wahrscheinlichkeit für

einen Impulsübertrag der gestreuten Komponenten auf die Exzitonen und die Effizienz der Plasmoneneinkopplung nimmt ab.

Vergleich zwischen SPPs in den Systemen Alq₃/Ag und Alq₃/Au

Es sei darauf hingewiesen, dass sich SPPs in den Systemen Alq₃/Ag sowie Alq₃/Au grundsätzlich im Hinblick auf die SPP-Anregungsenergien unterscheiden. Während SPPs bei Alq₃/Ag in einem Wellenlängenbereich um 400 nm (3,10 eV) angeregt werden, erfolgt die Anregung bei Alq₃/Au in einem Wellenlängenbereich um 800 nm (1,55 eV). Daher bezieht sich der Vergleich der SPP-Anregung in beiden Systemen jeweils ausschließlich auf die verschiedenen in dieser Arbeit vorgestellten Systemgeometrien (Alq₃-Film/Metallquadrate bzw. Alq₃-Quadrate/Metallfilm).

Messungen zu Au-Quadraten/SiO₂ haben gezeigt, dass im PEEM bei einer Laseranregungswellenlänge von 800 nm und einem Anregungswinkel von 65° SPPs in Form von Schwebungssignalen nicht beobachtet werden können. Es zeigt sich lediglich ein erhöhtes Photoemissionssignal von den Kanten der Au-Quadrate. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die elektronischen Anregungen im System Au/SiO₂ durch die starken Feldüberhöhungen an den Kanten getrieben wird, siehe Abb. 4.21 b), und das entsprechende PEEM-Signal nach Gl. 2.85 im Kontrast dominiert. Die Lösung der Maxwellgleichungen zeigt jedoch, dass an der Vakuum/Au-Quadrat-Grenzfläche SPPs angeregt werden können. Die Tatsache, dass diese im System Au-Quadrate/SiO₂ nicht beobachtet werden, liegt in der hohen Austrittsarbeit von Au in Höhe von (5,0±0,1) eV begründet, siehe Tab. 4.1. Demnach wären bei einer Photonenenergie von 1,55 eV (800 nm) vier Photonen notwendig, um Photoelektronen zu erzeugen. Jedoch ist das Übergangsmatrixelement für einen solchen Prozess sehr klein. Ein anderer Grund, wieso SPPs nicht beobachtet werden, könnte daran liegen, dass der Signalbeitrag der Kanten zur Photoemission überwiegt und somit die SPPs im PEEM-Kontrast unterdrückt werden.

Das anschließende schichtdickenabhängige Aufbringen von Alq₃ auf das System Au-Quadrate/SiO₂ führt zur Absenkung der Austrittsarbeit Φ des Gesamtsystems und somit zur Erniedrigung der Ordnung des Photoemissionsprozesses. Dabei hängt die Änderung der Austrittsarbeit unter anderem von der Größe des durch das Aufbringen der Organik induzierten Grenzflächendipols ab. Die Kombination aus der Absenkung von Φ durch Alq₃ und der Erfüllung der Anregungsbedingungen für SPPs an der Alq₃/Au-Quadrat-Grenzfläche führt schließlich zur Beobachtung von Schwebungssignalen (SPPs) im PEEM. Eine andere Möglichkeit, SPPs im System Au-Quadrate/SiO₂ zu beobachten, ist das Aufbringen von geringen Mengen an Cäsium, siehe Abb. 4.27. Auch hier führt die Absenkung der Austrittsarbeit des Gesamtsystems dazu, dass die Ordnung des Photoemissionsprozesses erniedrigt und das Übergangsmatrixelement für die Photoemission größer wird. Folglich ist der SPP-Signalbeitrag im Kontrast besser sichtbar.

Im Vergleich zu Au-Quadraten/SiO₂ werden SPPs in Ag-Quadraten/SiO₂ bei 400 nm und unter einem Anregungswinkel von 65° ohne die Modifizierung des Systems durch das zusätzliche Aufbringen von Adsorbaten wie Alq₃ beziehungsweise Cäsium beobachtet, siehe Abb. 4.49 b). Dies liegt in der Tatsache begründet, dass es sich hierbei um einen Photoemissionsprozess zweiter Ordnung handelt. Zur Erzeugung von Photoelektronen aus besetzten Zuständen von Ag ist bei einer gemessenen Aus-

trittsarbeit von $(3,8 \pm 0,1)$ eV, siehe Tab. 4.7, die Absorption von zwei Photonen notwendig. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen 2PPE-Prozess ist größer als für den bei 800 nm benötigten 4PPE-Prozess in Au.

Ein Vergleich der gemessenen Werte für die Schwebungswellenlängen in Alq₃/Au sowie Alq₃/Ag zeigt, dass diese viel größer sind als von der Theorie vorhergesagt. Die Theorie geht nämlich von unendlich ausgedehnten dielektrischen Medien aus und setzt einen unteren Grenzwert für die Schwebungswellenlänge. Die Abnahme der Schwebungswellenlänge mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke konnte sowohl in Messungen zum System Alq₃-Film/Au-Quadrate, siehe Abb. 4.29 b), als auch in Messungen zum System Alq₃-Film/Ag-Quadrate, siehe Abb. 4.52 bestätigt werden. Die Größe der Abweichung zwischen dem jeweils gemessenen und dem theoretischen Wert hängt dabei unter anderem von der Qualität der Alq₃- sowie Metallfilme und damit verbunden von der Effizienz der Plasmoneneinkopplung an der organisch-anorganischen Grenzfläche ab.

Weiterhin hängen Wechselwirkungsprozesse in den jeweiligen Hybridsystemen maßgeblich von den energieabhängigen dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien ab. Bei der Anregung des Systems Alq₃/Au mit Laserlicht der Wellenlänge 800 nm ist Alq₃ ein nicht absorbierendes sowie optisch transparentes Material, welches nicht direkt zur Photoemission aus seinen besetzten Zuständen beiträgt. Diesbezüglich konnte in Messungen gezeigt werden, dass das von der Hybridgrenzfläche resultierende Schwebungssignal (Plasmonensignal) durch Volumen-Alq₃ beobachtet werden kann, siehe Abb. 4.10 b) und 4.14 b). Dabei erfolgt der Ladungstransport von der Grenzfläche ins Volumen-Alq₃ sowohl über den Hopping-Mechanismus von energetisch gebundenen Elektronen zwischen den LUMOs einzelner Alq₃-Moleküle als auch über eine Driftbewegung von Photoelektronen innerhalb der anwesenden elektrischen Felder (resultierendes internes Nahfeld und PEEM-Extraktorfeld).

Im System Alq₃/Ag wurde dagegen gezeigt, dass das Schwebungssignal (Plasmonensignal) mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke zunehmend gedämpft wird (Reduzierung der Anzahl sichtbarer Wellenfronten), siehe Abb. 4.52 und Abb. 4.53. Im Gegensatz zu den Untersuchungen bei 800 nm (Alq₃/Au) ist Alq₃ bei 400 nm (Alq₃/Ag) ein optisch aktives Medium, da die Photonenenergie in Höhe von 3,10 eV ausreicht, um Elektronen aus den besetzten Zuständen von Alq₃ anzuregen. Die Dämpfung des Schwebungssignals könnte eine Kombination aus der Zunahme des Photoemissionsbeitrags aus besetzten Zuständen der Organik mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke und der Reduzierung der Effizienz der Plasmoneneinkopplung an den Kanten der Ag-Quadrate sein. Die Einkopplung könnte nämlich durch den Übertrag der durch die Ag-Kanten gestreuten Impulskomponenten auf die Alq₃-Exzitonen beeinflusst sein. Zwar ist die Dämpfung der elektronischen Signatur von Au durch Alq₃ ebenfalls gegeben. Die hier verwendete Photonenenergie (1,55 eV) liegt jedoch innerhalb der optischen Bandlücke von Alq₃, sodass Exzitonen nicht angeregt werden können. Folglich kann auch kein Übertrag von Impulskomponenten auf Exzitonen stattfinden.

4.6 PEEM-Untersuchungen an Alq₃-Film/Ag-Nanostrukturen

4.6.1 Alq₃-Film/Ag-Nanodots/SiO₂

In diesem Abschnitt wird ein Alq₃-Film mit einer nominellen Schichtdicke von 1,3 nm (1,0 ML) auf runde Ag-Nanostrukturen aufgebracht und der Einfluss der Organik auf das Photoemissionsverhalten der Strukturen untersucht. Die Anregung erfolgt mit dem Laser bei einer Zentralwellenlänge von 400 nm. Bei dieser Wellenlänge gilt für die komplexe dielektrische Funktion von Alq₃ $\epsilon_{Alq_3}(400 \text{ nm}) = 3,30 + 0,60i$. Aufgrund des endlichen Imaginärteils besitzt die Organik absorbierende Eigenschaften und sorgt bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung für deren Dämpfung, siehe Gleichung 2.52 in Kapitel 2. PEEM-Messungen mit dem Laser erfolgen alle beim fast senkrechten Einfall (4°) der anregenden elektromagnetischen Strahlung relativ zur Oberflächennormalen.

Aufnahmen mit der Hg-Lampe

In Abb. 4.55 a) und b) sind PEEM-Aufnahmen des Referenzsystem (Ag-Nanodots) ohne Alq₃ und mit einer Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm dargestellt. Das Feld besteht aus Dots, deren nomineller Durchmesser 50 nm - 500 nm beträgt. Dots gleicher Größe liegen auf derselben Diagonalen. Der Unterschied im Durchmesser zwischen Nanodots benachbarter Diagonalen beträgt 50 nm. Aufgrund eines nicht optimalen Lift-offs fehlen einige Nanodots mit einem Durchmesser von 50 nm (roter Pfeil).

Bei einer Deposition von 1,3 nm Alq₃ flächig auf das gesamte Substrat, siehe schematische Darstellung in Abb. 4.54 b), fällt in der PEEM-Messung aus Abb. 4.55 b) auf, dass das Photoemissionssignal in allen Bereichen allgemein größer ist. Der gelbe Pfeil in Abb. 4.55 b) zeigt dies anhand des helleren Untergrundsignals des SiO₂-Substrats im Vergleich zu Abb. 4.55 a). Dies liegt an der Reduzierung der Austrittsarbeit von Ag durch Alq₃. Die Energiespektren, die die Herabsenkung der Austrittsarbeit an ausgewählten Nanostrukturen präsentieren, folgen in der Analyse des Systems bei der Laseranregung mit 400 nm.

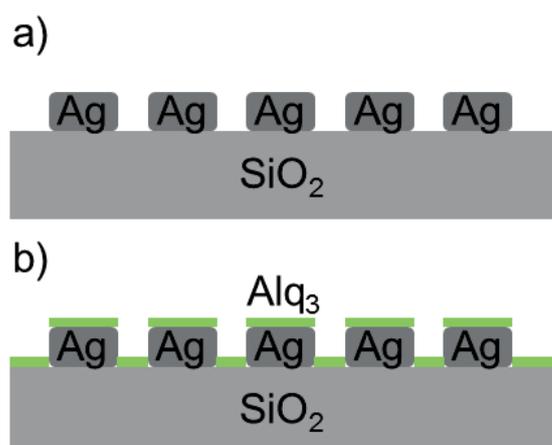


Abbildung 4.54: Ag-Nanodots/SiO₂: Schematische Darstellung des a) Referenzsystems Ag-Nanodots/SiO₂ und b) Alq₃-Film/Ag-Nanodots/SiO₂.

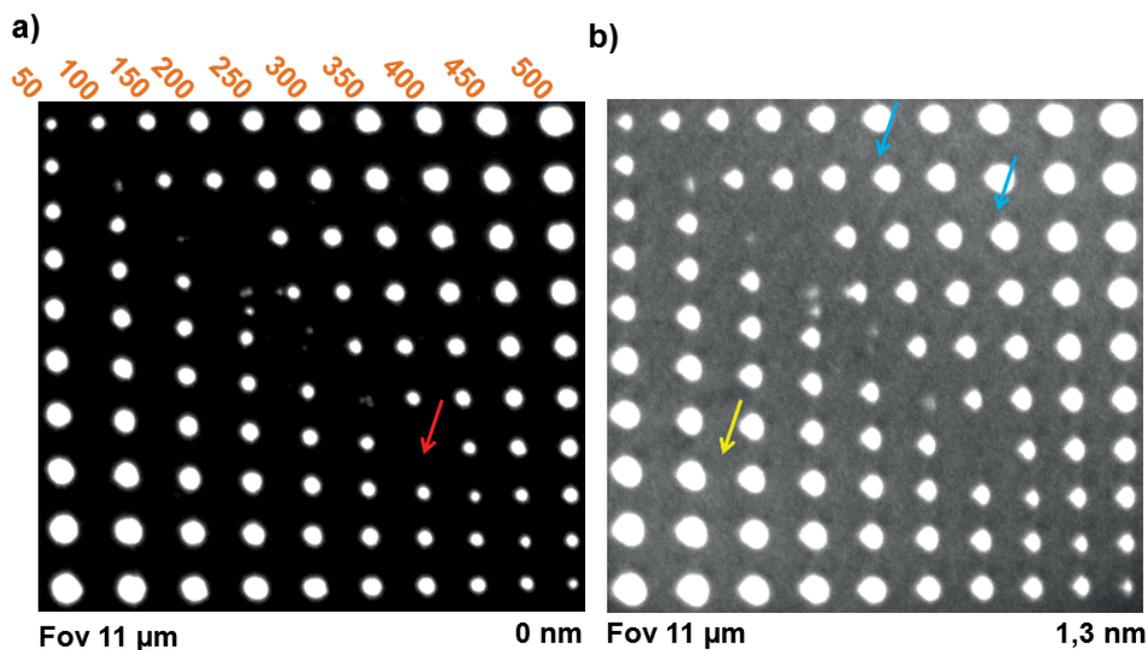


Abbildung 4.55: PEEM-Aufnahmen mit der Hg-Lampe bei einem Gesichtsfeld von jeweils 11 μm . a) **Ag-Nanodots/SiO₂**: Referenzsystem ohne Alq₃. Aufgrund eines nicht optimalen Lift-offs sind einige Nanodots nicht mehr auf der Probenoberfläche vorhanden (roter Pfeil). b) **1,3 nm Alq₃-Film/Ag-Nanodots/SiO₂**: Eine Alq₃-Schichtdicke von 1,30 nm führt zur Herabsetzung der Austrittsarbeit und somit zu einem allgemein größeren Photoemissionssignal (helleres Bild). Der gelbe Pfeil verdeutlicht exemplarisch den helleren Untergrund. Weiterhin sind in der Umgebung der Ag-Dots Schatteneffekte vorhanden (hellblaue Pfeile). In a) und b) handelt es sich um die identische Position auf der Probe.

Anregung mit dem Laser bei 400 nm, p-Polarisation und 65°-Einfall

Änderung der Austrittsarbeit

Das Verhalten der Austrittsarbeitänderung der Ag-Nanodots ohne Alq₃ als Referenzsystem und bei einer Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm kann durch energieaufgelöste Messungen mit dem Delayline-Detektor analysiert werden. Exemplarisch wurde in Abb. 4.56 a) das PEEM-Bild für das Referenzsystem ohne Alq₃ gewählt und für Ag-Dots mit einem Durchmesser von 200 nm aus dem unteren Bereich der Aufnahme (grüne Diagonalen) die Spektren im Modus des 65°-Einfalls bei p-polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge 400 nm extrahiert. Insgesamt liegen sieben Nanodots auf der Diagonalen (weiße Kreise), sodass sich insgesamt sieben Spektren für den Fall ohne und mit 1,3 nm Alq₃ ergeben. Die Spektren können in Abb. 4.56 b) und c) eingesehen werden. Aus c) ist deutlich ersichtlich, dass die Spektren für die einzelnen Nanodots energetisch breiter sind. Bei einer konstanten Photonenenergie des einstrahlenden elektromagnetischen Feldes ist die Bandbreite der detektierten elektronischen Struktur im Fall mit 1,3 nm Alq₃ aufgrund der Absenkung der Austrittsarbeit durch die Organik größer. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit beträgt über alle sieben Dots lokal gemittelt durchschnittlich $(0,5 \pm 0,1)$ eV.

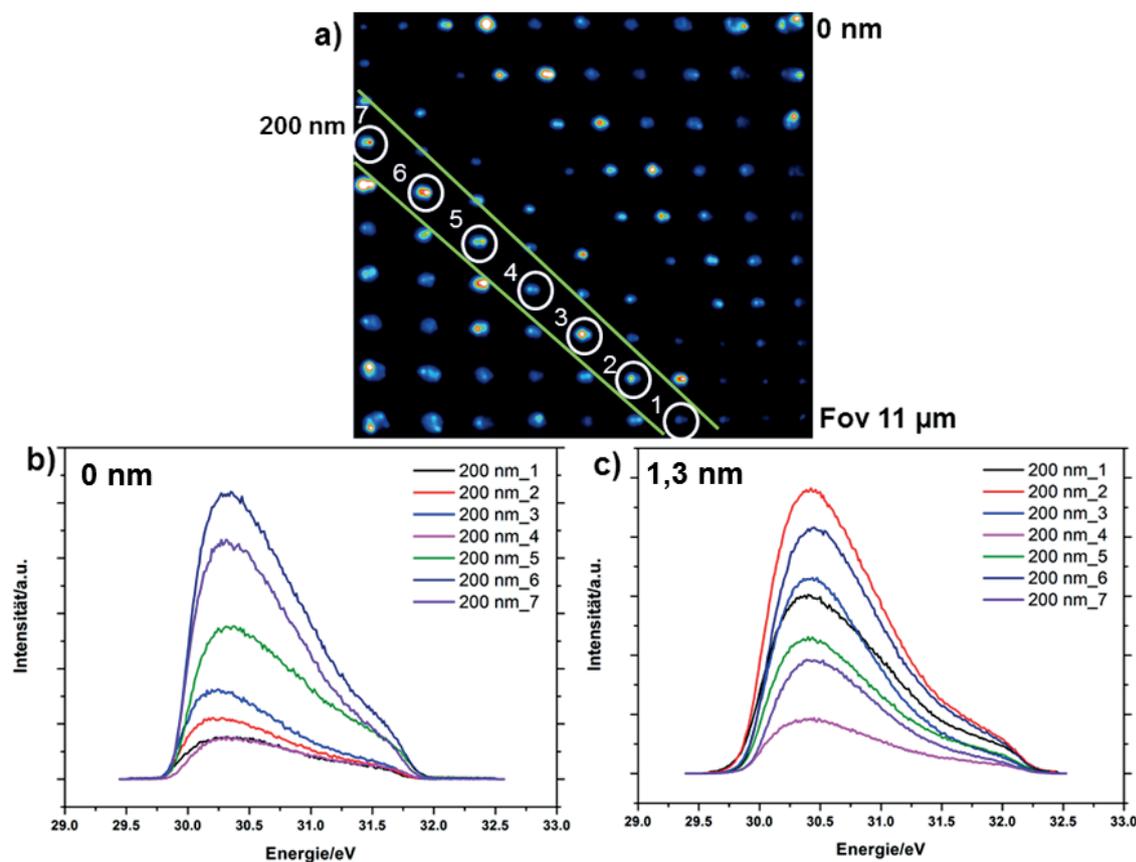


Abbildung 4.56: a) Ag-Nanodots/SiO₂: PEEM-Aufnahme einer Anordnung von Ag-Nanodots mit variablem Durchmesser, stellvertretend für das Referenzsystem ohne Alq₃-Bedeckung. Die grün eingezeichneten Diagonalen markieren die Nanostrukturen mit einem Durchmesser von 200 nm. Die Ag-Partikel sind von rechts unten nach links oben durchnummeriert. Die mit dem Delayline-Detektor aufgenommenen zugehörigen Spektren sind für den Fall ohne Alq₃ in b) und für eine Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm in c) einzusehen und ebenfalls durchnummeriert.

Anregung mit dem Laser bei 400 nm und 4°-Einfall

Das Photoemissionsverhalten des Referenzsystems bei der Laseranregung mit 400 nm und 4°-Einfall, horizontaler Orientierung der Polarisation des elektrischen Feldes sowie einer Schichtdicke von 1,3 nm Alq₃ ist in Abb. 4.57 einzusehen. Betrachtet man Abb. 4.57 a), so ist die resonante Einkopplung des anregenden Lichts in lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSPs) anhand der dipolförmigen Modulation der Photoemission erkennbar. Diesbezüglich ist die LSP-Anregung exemplarisch in Ag-Nanodots aus Abb. 4.57 a) mit einem gelben beziehungsweise weißen Pfeil markiert. Die Intensität der Dipolmoden variiert zwischen verschiedenen Nanostrukturen. So sind in Abb. 4.57 a) Strukturen zu erkennen, die eine größere Photoemissionsausbeute liefern (weißer Pfeil), sowie Ag-Nanodots, deren Signalbeitrag geringer ist (gelber Pfeil). Die dipolförmige Modulation der Photoemission ist am prominentesten für

Strukturen mit einem Durchmesser zwischen 150 nm und 200 nm, siehe grüne Diagonalen in Abb. 4.57 a).

Bei einer Alq_3 -Schichtdicke von 1,3 nm, siehe Abb. 4.57 b), fällt vor allem auf, dass die Anzahl der Ag-Nanodots, die eine klar sichtbare dipolförmige Modulation aufweisen, im Vergleich zum Referenzsystem ohne Alq_3 reduziert ist. Es sind jedoch lokal an bestimmten Stellen weiterhin Dipolmoden erkennbar (rote Markierung), die im System mit Alq_3 'verwaschener' aussehen. Dies wird besonders gut deutlich anhand des Vergleichs der rot markierten Nanodot-Paare, die in den Insets aus Abb. 4.57 a) und b) vergrößert dargestellt sind. Im Vergleich zum System 1,3 nm Alq_3 -Film/Au-Nanodots sind hier die Dipolmoden in Nanodots mit verschiedenen Durchmessern sichtbar und nicht nur für Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm. Dies könnte darin begründet liegen, dass es sich bei der Anregung des Systems 1,3 nm Alq_3 -Film/Ag-Nanodots mit einer Wellenlänge von 400 nm um einen 2PPE-Prozess und nicht um einen 3PPE-Prozess handelt, sodass die Dipolmoden verschiedener Ag-Nanodots im PEEM-Kontrast prominent erscheinen.

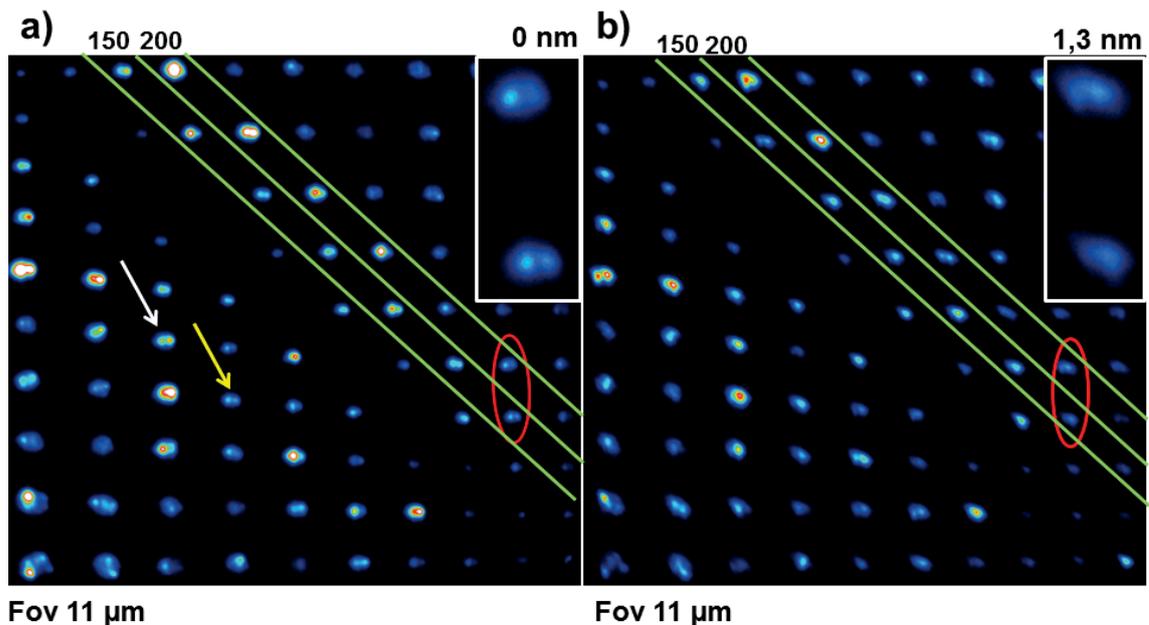


Abbildung 4.57: PEEM-Aufnahmen mit dem Laser bei einer Laserwellenlänge von 400 nm im Modus des 4° -Einfalls und einem Gesichtsfeld von jeweils 11 µm. a) **Ag-Nanodots/SiO₂**: PEEM-Aufnahme des Referenzsystems ohne Alq_3 . Die dipolförmige Modulation der Photoemission ist besonders gut bei Strukturen mit Durchmessern von 150 nm und 200 nm zu erkennen (grüne Diagonalen). Die Photoemissionsintensität verschiedener Strukturen variiert lokal (weißer und gelber Pfeil). b) **1,3 nm Alq_3 -Film/Ag-Nanodots/SiO₂**: Bei einer flächigen Bedeckung des gesamten Substrats mit einem 1,3 nm dicken Alq_3 -Film ist die Anzahl der sichtbaren Dipolmoden reduziert. Exemplarisch ist in a) und b) jeweils ein Ag-Nanodot-Paar rot markiert, welches in den jeweiligen Insets vergrößert dargestellt ist und bei dem die dipolförmige Modulation der Photoemissionsverteilung noch gut sichtbar ist.

Es werden folgende Möglichkeiten bezüglich der Reduzierung der Anzahl klar sichtbarer Dipolmoden sowie der 'verwaschenen' Erscheinungsform des Photoemissionssignals vorgeschlagen:

Elektronische Anregungen aus besetzten Zuständen von Alq₃

Analog zu den Betrachtungen von Ag-Quadraten, in denen SPPs angeregt wurden und schichtdickenabhängig Alq₃ aufgebracht wurde, siehe Abb. 4.52, führt nach dem Energieschema aus Abb. 4.46 die Absorption von Photonen des anregenden Laserpulses zu intramolekularen Übergängen aus besetzten Zuständen der Organik, siehe Pfad 2 (rote Pfeile). Demnach ist im Einelektronenbild, unter der Vernachlässigung starker Korrelationseffekte in Alq₃, für die Anregung von Ladungsträgern aus den besetzten Zuständen der Organik in einen Endzustand über dem Vakuumniveau (Erzeugung von Photoelektronen), die Absorption von zwei Photonen aus dem Strahlungsfeld des Lasers notwendig. Berücksichtigt man dagegen starke Korrelationseffekte in der Organik, so führt die Absorption des ersten Photons zur Anregung von Exzitonen in Alq₃, da die Photonenenergie (3,1 eV) größer ist als die optische Bandlücke von Alq₃ (2,7 eV). Die Absorption eines zweiten Photons führt anschließend zur Exzitonen-Dissoziation und Erzeugung von Photoelektronen.

Bei einer nominellen Schichtdicke von 1,3 nm (1,0 ML) variiert je nach Adsorptionsverhalten der Organik auf dem Substrat lokal die Konzentration der Alq₃-Moleküle. Dementsprechend können auf der Probe Bereiche existieren, in denen der Photoemissionsbeitrag aus besetzten Alq₃-Zuständen überwiegt (dipolförmige Modulation in Ag-Nanodots nicht mehr oder schwach erkennbar). Im Gegensatz dazu kann auf anderen Stellen der Probe der Beitrag aus besetzten Zuständen von Ag-Nanostrukturen zum Photoemissionssignal dominieren (dipolförmige Modulation klar sichtbar). Dementsprechend existieren Bereiche, in denen die Dipolmoden klar ausgeprägt sind, verwaschen erscheinen oder überhaupt nicht mehr sichtbar sind. Somit wird die resonante Einkopplung des anregenden Strahlungsfeldes in LSPs, die unter anderem zusätzlich von der Größe der Ag-Nanodots abhängt, im Photoemissionsverhalten durch Alq₃ beeinflusst.

Beeinflussung des dipolförmigen Signals durch das Nahfeld

1. Direkte Modifizierung des Nahfelds durch Alq₃

Das beobachtete Photoemissionssignal im PEEM wird durch die räumliche Variation des Nahfelds \vec{E}_{int} sowie dessen lokal abweichende Konzentration an bestimmten Stellen der Probe moduliert. Um die Beeinflussung des Signals im Kontrast durch Alq₃ zu diskutieren, wird das Betragsquadrat der Komponente des resultierenden internen Nahfelds senkrecht zur Oberfläche $|\vec{E}_{int,z}|^2$ als Funktion der Wellenlänge aufgetragen und ein besonderes Augenmerk auf Veränderungen im Nahfeld-Verlauf in Abhängigkeit der Alq₃-Schichtdicke gelegt. Die Untersuchungen zur Modifizierung des Nahfelds durch Alq₃ erfolgen anhand von $|\vec{E}_{int,z}|^2$, da diese Komponente das Photoemissionssignal in der Detektionsrichtung (ebenfalls senkrecht zur Probenoberfläche) moduliert. In folgenden Betrachtungen zum

nichtstrahlenden Energietransfer vom Plasmon zu Alq₃ wird $|\vec{E}_{int,z}|^2$ als 'Plasmonenresonanz' aufgefasst.

$|\vec{E}_{int,z}|^2$ wird mit Hilfe der FDTD-Methode von einem Monitor extrahiert, der sich in einem Abstand von 20 nm relativ zur Oberfläche der Nanostruktur über dem Zentrum des Ag-Nanodots befindet, und in einem Wellenlängenbereich von 300 nm - 500 nm aufgetragen. Das heißt der Monitor zeichnet das von Alq₃ beeinflusste Nahfeld auf. Für die Simulationen wurden die entsprechenden dielektrischen Funktionen vom SiO₂-Substrat [148], Ag [143] sowie Alq₃ [84] verwendet. Bei der Anregungsgeometrie aus der Simulation handelt es sich um einen senkrechten Einfall mit entsprechender horizontaler Polarisation des anregenden elektrischen Feldes, siehe Inset aus Abb. 4.58 a). Alq₃ wurde in erster Näherung als flächig sowie geschlossener Film auf den Nanodots modelliert. In a) sind Simulationen zu Strukturen mit einem Durchmesser von 150 nm und in b) von 200 nm jeweils ohne Alq₃ und bei einer Schichtdicke von 1,3 nm dargestellt.

Aus den Simulationen ist zu entnehmen, dass für beide Durchmesser Bereiche existieren, in denen $|\vec{E}_{int,z}|^2$ kleiner (gelbbraun hinterlegter Bereich) sowie größer (grau hinterlegter Bereich) ist. Dies betrifft jeweils den Fall ohne und mit 1,3 nm Alq₃. Weiterhin kann aus den Spektren entnommen werden, dass das Aufbringen der Organik dafür sorgt, dass Peakstrukturen innerhalb der Intensitätsverläufe deutlich geringer ausgeprägt sind. Das heißt für beide Durchmesser erscheinen die roten Kurven (1,3 nm Alq₃) im Vergleich zu den schwarzen Kurven (ohne Alq₃) 'verwaschener'. Eine derartige Beeinflussung des Nahfelds durch die Organik und die Tatsache, dass das in den PEEM-Bildern beobachtete Photoemissionssignal durch das Nahfeld moduliert ist, könnte dafür mitverantwortlich sein, wieso die Ag-Nanodots aus Abb. 4.57 b) 'verwaschen' erscheinen.

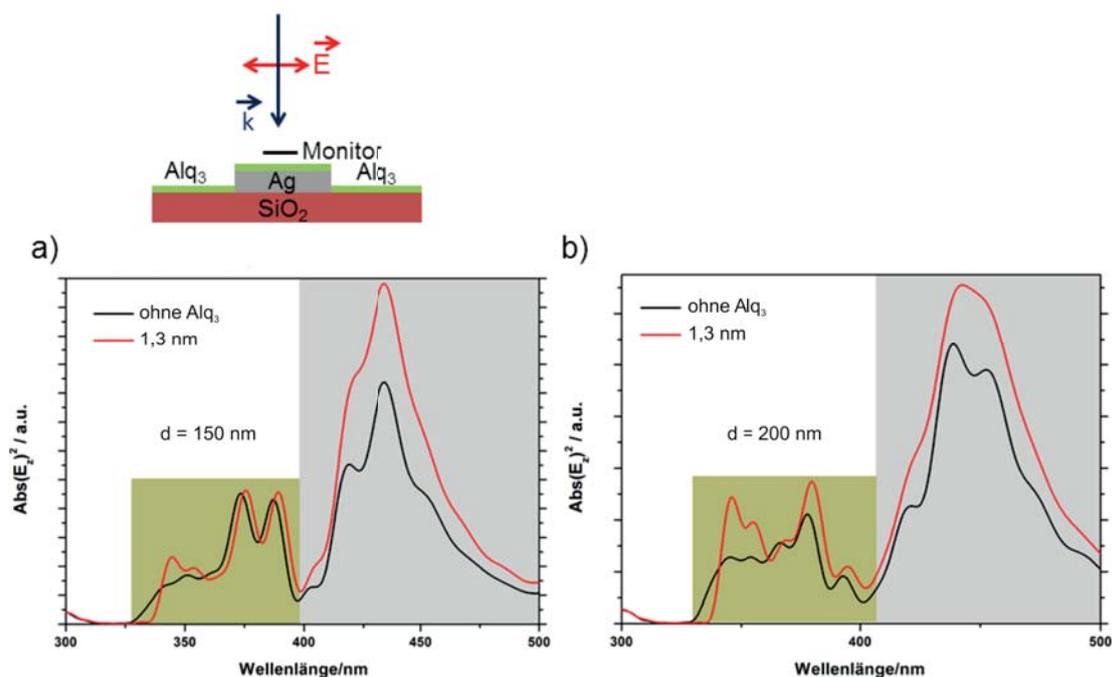


Abbildung 4.58: Ag-Nanodots/SiO₂ und 1,3 nm Alq₃-Film/Ag-Nanodots/SiO₂: Simulationen zur spektralen Abhängigkeit von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ im Bereich der anregenden Laserwellenlänge von 400 nm. a) Verlauf für Nanodots mit dem Durchmesser $d = 150$ nm sowie b) $d = 200$ nm. Sowohl in a) als auch in b) können Bereiche identifiziert werden, in denen $|\vec{E}_{int,z}|^2$ kleiner (gelbbraun hinterlegter Bereich) bzw. größer (grau hinterlegter Bereich) ist. Das Aufbringen von 1,3 nm Alq₃ führt allgemein dazu, dass die Spektren mit Alq₃ (rote Kurve) 'verwaschener' aussehen als die Spektren ohne Alq₃ (schwarze Kurve). Die Anregungsgeometrie ist im Inset von a) dargestellt.

2. Nahfeld-Kopplung

Aus den Beobachtungen und Schlussfolgerungen von Abb. 4.45 b), Abb. 4.52 sowie Abb. 4.57 lässt sich ableiten, dass bei der Laserwellenlänge von 400 nm (3,10 eV) bei einer nominellen Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm aufgrund der lokal variierenden Adsorptionseigenschaften der Organik (Bereiche mit Alq₃/ohne Alq₃) sowohl Plasmonen in den Ag-Nanodots als auch Exzitonen in Alq₃ angeregt werden können. Diese Anregungen stellen jeweils in erster Näherung eine Dipolanregung dar, die über über ihr Nahfeld miteinander koppeln können. Dabei kann es zum nichtstrahlenden Transfer der Plasmonenenergie in das Molekül kommen [152]. Zwar kann diese Art des Energietransfers nicht direkt im PEEM detektiert werden, könnte jedoch einen Einfluss auf den nichtstrahlenden Dämpfungskanal von Plasmonen (Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren) und somit auf das im PEEM detektierte Photoemissionssignal haben.

Zusätzlich zum strahlungslosen Energietransfer durch Nahfeld-Kopplung eines Plasmons sowie Exzitons, welche simultan durch das externe Laserlicht angeregt werden, ist es auch möglich, dass die Energie einer plasmonischen Anregung strahlungslos zur Erzeugung eines Exzitons verwendet wird. Dabei absorbieren

Elektronen aus besetzten Zuständen von Alq₃ die Energie der kollektiven Elektronenoszillation. Dieser Prozess wird in der Literatur als resonanter Energietransfer des Plasmons (engl. Plasmon Resonance Energy Transfer (PRET) [119]) bezeichnet. Nach Gl. 2.83 aus Kapitel 2 hängt dabei die Rate des Energietransfers vom Plasmon in eine umgebende dielektrische Matrix vom spektralen Überlapp der Plasmonenresonanz mit dem Absorptionsspektrum der umgebenden dielektrischen Matrix ab, wobei die Absorption eine Funktion des Imaginärteils der dielektrischen Funktion der Matrix ist [120]. Da das im PEEM beobachtete Photoemissionssignal im Fall der Plasmonenanregung durch die plasmoneninduzierte Feldverstärkung moduliert ist, wird in den Simulationen der spektrale Überlapp von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ ohne Alq₃ in einem Abstand von 20 nm über dem Zentrum des Nanodots mit dem Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion der Organik betrachtet. Dabei ist der Energietransfer umso effizienter, je größer der spektrale Überlapp ist.

In Abb. 4.59 ist $|\vec{E}_{int,z}|^2$ für Dots mit Durchmessern von 150 nm sowie 200 nm gemeinsam mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Alq₃ dargestellt. Zur Auswertung des spektralen Überlapps wird die Schnittfläche von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ mit der Signatur der dielektrischen Funktion der Organik im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 480 nm betrachtet. Es ergibt sich für Dots mit einem Durchmesser von 150 nm ein um einen Faktor 1,5 größerer Überlapp. Dies würde bedeuten, dass 150 nm große Dots durch ihr Nahfeld effizienter nichtstrahlend an die Organik koppeln und könnte darauf schließen lassen, dass das dipolförmige Photoemissionssignal von Dots mit 150 nm nach dem Aufbringen von Alq₃ im Vergleich zu Dots mit 200 nm schwächer ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der geringe Unterschied im spektralen Überlapp nicht in Abb. 4.57 b) beobachtet werden kann. Vielmehr erscheinen Nanodots mit Durchmessern von 150 nm bzw. 200 nm ähnlich 'verwaschen'.

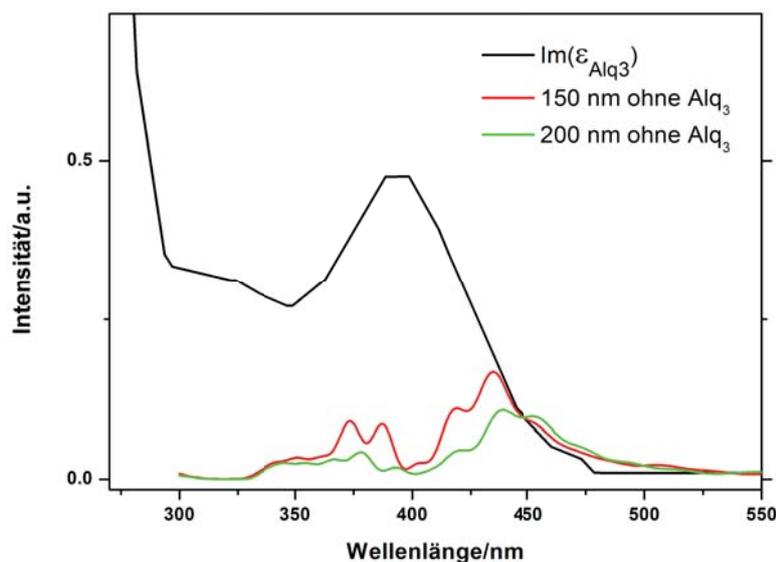


Abbildung 4.59: Alq₃-Film/Ag-Nanodots: Simulationen zum spektralen Überlapp von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ mit der Signatur des Imaginärteils der komplexen dielektrischen Funktion von Alq₃ im Bereich von 350 nm bis 480 nm.

4.6.2 Alq₃-Film/Ag-Bowties/SiO₂

Die im Folgenden betrachteten Ag-Bowtie-Strukturen bestehen aus zwei gleichseitigen Dreiecken, deren Seitenlängen zwischen 100 nm und 700 nm variiert wird, um anhand des durch das LSP-Nahfeld modulierten Photoemissionssignals zu untersuchen, bei welchen Strukturgrößen das anregende Strahlungsfeld resonant in LSPs eingekoppelt werden kann.

Die Dreiecke zeigen mit einer Spitze aufeinander, wobei der Abstand der beiden Spitzen ca. 30 nm - 40 nm beträgt (Gap). Die Bowtie-Strukturen sind vertikal angeordnet, beginnend mit der kleinsten Struktur mit einer Seitenlänge von 100 nm. Die darüber liegende Struktur weist für ein Dreieck eine Seitenlänge von 200 nm auf. Die Bezeichnung der einzelnen Strukturen ergibt sich aus der PEEM-Aufnahme mit der Hg-Lampe aus Abb. 4.60 a).

Aufnahmen mit der Hg-Lampe

Die PEEM-Aufnahme in Abb. 4.60 a) zeigt die Anordnung von Ag-Bowties mit der entsprechenden Größenbezeichnung. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Rahmen des Auflösungsvermögens des PEEM das Gap mit einer Größe von ca. 30 nm - 40 nm deutlich aufgelöst wird.

Beim flächigen Aufbringen eines 1,3 nm dicken Alq₃-Films auf das gesamte Substrat (flächiges Aufbringen des Alq₃-Films analog zum System Alq₃-Film/Ag-Nanodots aus Abb. 4.54), erhöht sich allgemein die gesamte Photoemissionsintensität. Dies ist exemplarisch anhand der beiden gelben Pfeile dargestellt, die jeweils eine Position auf dem SiO₂-Substrat markieren. Der Grund hierfür liegt in der Reduzierung der Austrittsarbeit von Ag durch Alq₃.

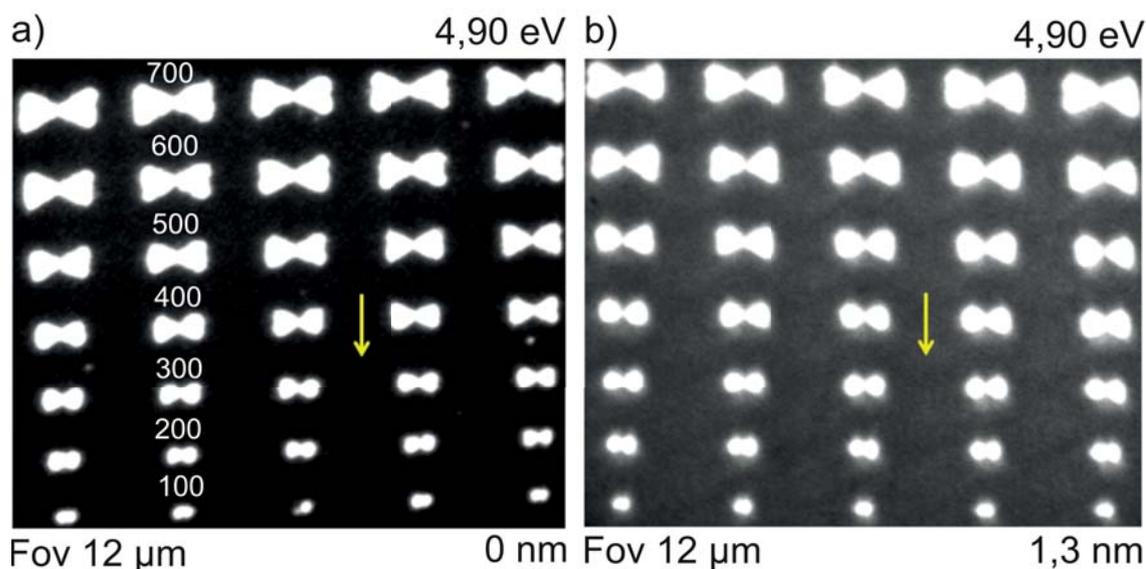


Abbildung 4.60: PEEM-Aufnahmen von Ag-Bowties unterschiedlicher Größen auf einem SiO₂-Substrat. a) **Ag-Bowties/SiO₂**: Die Variation der Seitenlängen der gleichseitigen Dreiecke erfolgt von 100 nm - 700 nm in Intervallen von 100 nm. b) **1,3 nm Alq₃-Film/Ag-Bowties/SiO₂**: Eine flächig auf das gesamte Substrat aufgebrachter 1,3 nm (1,0 ML) dicker Alq₃-Film führt, aufgrund der Erniedrigung der Austrittsarbeit durch den organischen Halbleiter, zur allgemeinen Erhöhung des Photoemissionssignals. Die Erhöhung des Photoemissionssignals von SiO₂ wird exemplarisch durch die Gegenüberstellung der von den beiden gelben Pfeilen markierten Bereichen in a) und b) verdeutlicht.

Anregung mit dem Laser bei 400 nm und 4°-Einfall

Im Folgenden erfolgt die Anregung von Ag-Bowties unterschiedlicher Größen mit Laserlicht der Wellenlänge 400 nm in einem Einfallswinkel von 4° relativ zur Oberflächennormalen. Die Polarisation des elektrischen Feldes ist horizontal orientiert. In Abb. 4.61 a) ist für Bowtie-Strukturen unterschiedlicher Größe die Photoemissionsverteilung dargestellt. Aus der Aufnahme ist zu entnehmen, dass das Photoemissionssignal aus Gaps von kleineren Bowties größer ist. Dies könnte darauf schließen lassen, dass die anregende Strahlung bei kleineren Bowties effizienter resonant in LSPs eingekoppelt wird.

Bei einer flächigen Bedeckung des gesamten Substrats mit einer 1,3 nm dicken Alq₃-Schicht ist aus Abb. 4.61 b) zu entnehmen, dass die lokale Photoemissionsverteilung von Strukturen unterschiedlicher Größen durch die Organik unterschiedlich beeinflusst wird. Die Gewichtung der Bowties im Kontrast kann in drei Kategorien eingeteilt werden:

- **Fall 1:** Bei der Betrachtung der kleinsten Strukturen aus a) (roter Kasten) erkennt man, dass diese so beeinflusst werden, dass sie im Kontrast schwächer erscheinen.
- **Fall 2:** Ein Vergleich von Ag-Bowties mit Seitenlängen von 200 nm in Abb. 4.61 b) zeigt, dass Bowties im Kontrast im Vergleich zu Abb. 4.61 a) prominenter wirken (orangener Kasten).
- **Fall 3:** Im dritten Fall kann anhand der in a) und b) grau eingerahmten Strukturen mit einer Größe von 400 nm festgestellt werden, dass nach der Deponierung von

Alq_3 das Photoemissionssignal aus dem Bowtie-Gap nun nicht mehr beobachtet werden kann.

Weiterhin ist aus Abb. 4.61 b) zu entnehmen, dass die größten Strukturen mit einer Seitenlänge von 700 nm eine Art inhomogen über sie verteiltes 'Defektleuchten' aufweisen. Hierbei sind exemplarisch zwei Bowties markiert (grüne Pfeile). Das Defektleuchten könnte durch die Photoemission aus besetzten Zuständen von Alq_3 -Molekülen verursacht werden, welche sich an topographischen Unebenheiten der Ag-Bowties ablagern. Dabei wird die Photoemission durch die an den rauen Oberflächen vorhandenen starken Nahfelder getrieben und erscheint daher prominent im Kontrast. Zukünftige Messungen mit Rastersondenverfahren müssen zusätzliche Informationen bezüglich der Adsorptionscharakteristik von Alq_3 auf Nanostrukturen liefern, um zu einem besseren Verständnis über den Zusammenhang zwischen der Adsorptionscharakteristik und dem Photoemissionsverhalten von Alq_3 beizutragen.

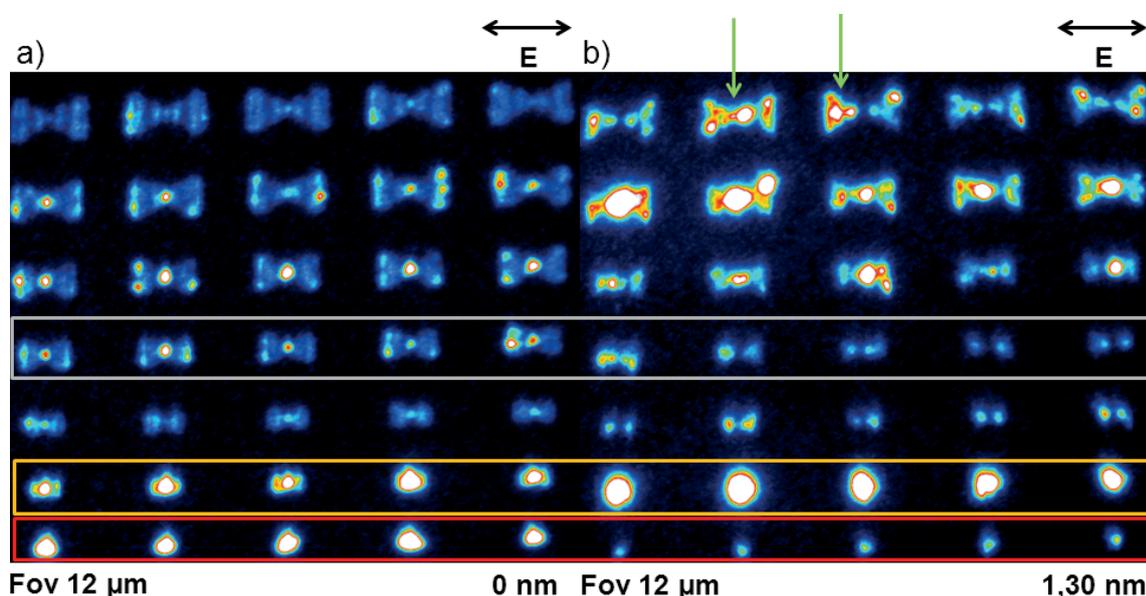


Abbildung 4.61: Messungen an Ag-Bowties auf SiO_2 a) **Ag-Bowties/ SiO_2** und b) **1,3 nm Alq_3 -Film/Ag-Bowties/ SiO_2** . Die Anregung erfolgt jeweils mit horizontaler Polarisation des elektrischen Feldvektors, einer Laserwellenlänge von 400 nm sowie beim 4° -Einfall. a) Das Photoemissionssignal und somit auch die Gewichtung im PEEM-Kontrast ist für kleine Strukturen am größten. b) Systematische Modifizierung des Photoemissionsbeitrages bestimmter Strukturgrößen. Die Beeinflussung der Gewichtung im Kontrast kann in drei Kategorien eingeteilt werden. Bowties der Größe 100 nm erscheinen im Kontrast schwächer, wohingegen Strukturen der Größe 200 nm im Kontrast im Vergleich zu a) prominenter wirken. In der dritten Kategorie kann bei 400 nm großen Bowties kein Photoemissionssignal im Gap beobachtet werden, welches in a) vorhanden war. Die beiden grünen Pfeile in b) zeigen Strukturen, die ein inhomogenes 'Defektleuchten' aufweisen.

Diskussion und Interpretation

Im Folgenden werden analog zu den Untersuchungen an Ag-Nanodots/SiO₂ Lösungsvorschläge für die Beeinflussung des Messsignals von Bowties unterschiedlicher Größe durch Alq₃ diskutiert.

Direkte Anregung von Exzitonen in Alq₃

Da es sich um dasselbe Materialsystem wie bei den Ag-Nanodots handelt, wird bei Ag-Bowties ebenfalls eine Beeinflussung der resonanten Einkopplung der anregenden Strahlung in LSPs durch Alq₃ vorgeschlagen. Dabei wird die durch das LSP-Nahfeld modulierte Photoemissionsverteilung im Fall ohne Alq₃ durch das Aufbringen einer 1,3 nm dicken Alq₃-Schicht aufgrund des Photoemissionsbeitrags aus besetzten Zuständen der Organik beeinflusst. Berücksichtigt man starke Korrelationseffekte in Alq₃, so werden in Alq₃ Exzitonen angeregt, die durch ihren Zerfall zum resultierenden Photoemissionssignal beitragen. Dabei hängt analog zum System Alq₃-Film/Ag-Nanodots die Beeinflussung der resonanten Einkopplung der Strahlung in LSPs mit entsprechender Photoemissionscharakteristik einzelner Ag-Bowties sowohl von der Größe der Strukturen als auch von den lokal variierenden Adsorptionseigenschaften von Alq₃ ab. Bei einer nominellen Alq₃-Schichtdicke von 1,3 nm (1,0 ML) existieren lokal sowohl Bereiche auf der Probe auf denen sich Alq₃ befindet oder nicht.

Beeinflussung des Signals durch das Nahfeld

1. Direkte Modifizierung des Nahfelds durch Alq₃

Mit Hilfe von Simulationen sollen die experimentellen Gegebenheiten näherungsweise nachgebildet werden. Es werden dieselben dielektrischen Funktionen wie in den Simulationen zu Ag-Nanodots verwendet. Weiterhin wird Alq₃ zur Vereinfachung als homogener sowie geschlossener Film angenommen. Der aus den Simulationen hervorgehende wellenlängenabhängige Verlauf von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ wird für unterschiedliche Strukturen ermittelt und mit den Beobachtungen aus Abb. 4.61 verglichen. Dabei wird $|E_{int,z}|^2$ in einem Abstand von 20 nm zur Bowtie-Oberfläche über dem Gapzentrum mit Hilfe eines Monitors entnommen. Das heißt, der Monitor zeichnet das durch Alq₃ modulierte Nahfeld auf. Die Untersuchungen erfolgen anhand von $|\vec{E}_{int,z}|^2$, da diese Komponente das Photoemissionssignal in der Detektionsrichtung (ebenfalls senkrecht zur Probenoberfläche) moduliert. In den Betrachtungen zum strahlungslosen Energietransfer vom Plasmon zu Alq₃ wird $|\vec{E}_{int,z}|^2$ als 'Plasmonenresonanz' aufgefasst.

In Abb. 4.62 ist das Verhalten von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ als Funktion der anregenden Wellenlänge und der Alq₃-Schichtdicke für Bowties unterschiedlicher Größen dargestellt. Sowohl für Bowties der Größe 100 nm sowie 200 nm erfolgt mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke eine Dämpfung sowie Rotverschiebung von $|E_{int,z}|^2$ durch die Organik.

Nach Abb. 4.62 müsste sowohl für Bowties mit 100 nm als auch mit 200 nm der durch das Nahfeld beeinflusste Signalbeitrag im Kontrast beim Aufbringen von Alq₃ abnehmen. Zwar kann dies auf den ersten Blick im Experiment für Struk-

turen mit 100 nm beobachtet werden, jedoch nicht für Strukturen mit 200 nm, siehe Abb. 4.61 b). Diese erscheinen im Kontrast aus Abb. 4.61 b) prominenter. Der Grund für das stärkere Signal könnte aus dem Verlauf der Kurven aus Abb. 4.62 d) hervorgehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Hauptpeak für Bowties mit 200 nm eine größere Intensität aufweist als der Hauptpeak bei 100 nm. Dementsprechend wäre auch das durch das Nahfeld modulierte Photoemissions-signal größer, was mit den Beobachtungen aus Abb. 4.61 b) übereinstimmt. Aus 4.62 d) ist weiterhin zu entnehmen, dass die Intensität von $|E_{int,z}|^2$ für Bowties mit 400 nm am kleinsten ist, was auch erklären könnte, wieso in Abb. 4.61 b) kein Signal mehr aus dem Gap beobachtet wird (grauer Kasten).

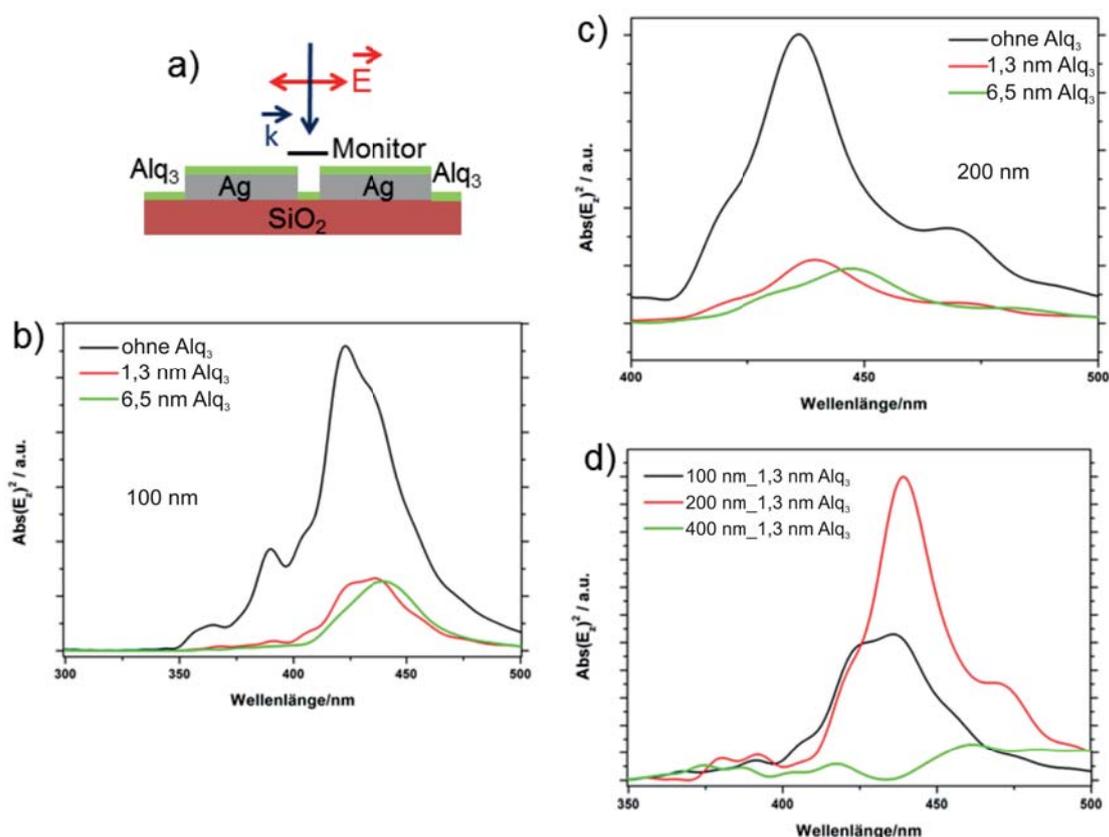


Abbildung 4.62: Alq_3 -Film/Ag-Bowties: Simulationen zu Ag-Bowties der Größen 100 nm, 200 nm sowie 400 nm auf einem SiO_2 -Substrat. a) Simulationsgeometrie. b) - d) Auftragung von $|E_{int,z}|^2$ als Funktion der Anregungswellenlänge bei senkrechtem Lichteinfall und horizontaler Polarisation des anregenden elektrischen Feldes. b) **100 nm Bowties:** Die Dämpfung und Rotverschiebung von $|E_{int,z}|^2$ nimmt mit zunehmender Alq_3 -Schichtdicke zu. c) **200 nm Bowties:** Auch hier erfolgt eine schichtdickenabhängige Dämpfung und spektrale Rotverschiebung von $|E_{int,z}|^2$. d) Gegenüberstellung von drei Bowtie-Größen bei einer Alq_3 -Schichtdicke von 1,3 nm.

2. Nahfeld-Kopplung

Die indirekte Beeinflussung des Photoemissionssignals kann wie bei den Ag-Nanodots durch nichtstrahlende Kopplung der Nahfelder des simultan angeregten Plas-

mons sowie Exzitons erfolgen [152]. Es ist auch möglich, dass die Energie des Plasmons in einem nichtstrahlenden Prozess zur Erzeugung von Exzitonen in Alq₃ verwendet wird. Diesbezüglich wird analog zu den Ag-Nanodots der spektrale Überlapp von $|E_{int,z}|^2$ mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Alq₃ $\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{Alq_3}(400 \text{ nm}))$ untersucht und für bestimmte Bowtie-Größen verglichen, siehe Abb. 4.63.

Die ermittelten Schnittflächen von Ag-Bowties mit 100 nm sowie 200 nm mit der Signatur von $\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{Alq_3}(400 \text{ nm}))$ im Bereich zwischen 350 nm und 480 nm sind annähernd identisch, für Bowties mit 400 nm dagegen kleiner. Dies könnte bedeuten, dass das Photoemissionssignal für Strukturen mit 400 nm aufgrund einer geringeren Effizienz der nichtstrahlenden Kopplung an die Organik stärker wäre, was jedoch in Abb. 4.61 b) nicht beobachtet wird. Auch ist das Verhalten von Bowties mit 100 nm und 200 nm trotz des ähnlichen Überlapps mit $\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{Alq_3}(400 \text{ nm}))$ im Kontrast aus Abb. 4.61 sehr unterschiedlich.

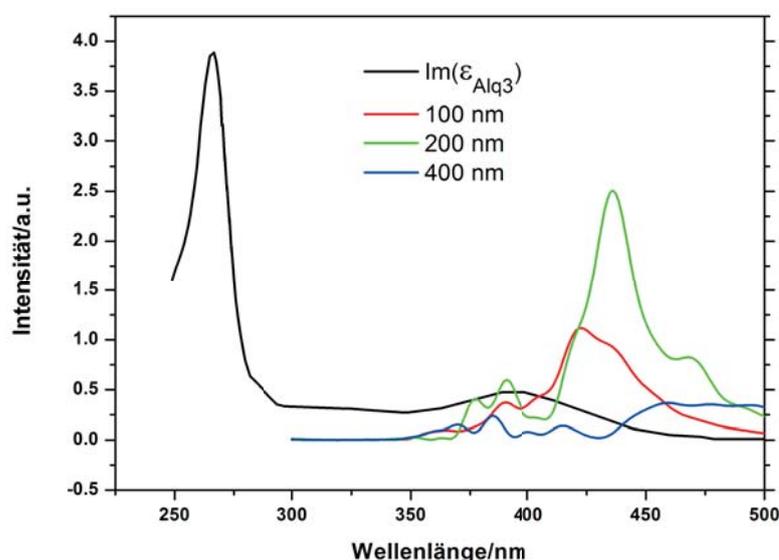


Abbildung 4.63: Alq₃/Ag-Bowties: Simulationen zum spektralen Überlapp von $|E_{int,z}|^2$ mit der spektralen Signatur von $\text{Im}(\tilde{\epsilon}_{Alq_3}(400 \text{ nm}))$ im Bereich zwischen 350 nm und 480 nm.

Fazit zu Alq₃-Film/Ag-Nanodots und Alq₃-Film/Ag-Bowties

Untersuchungen zur Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von Ag-Nanodots sowie Ag-Bowties durch Alq₃ haben gezeigt, dass das komplexe Zusammenspiel verschiedener Prozesse für die Beobachtungen im Experiment verantwortlich sein könnte. Dabei können die Prozesse wie folgt gegliedert werden:

- Direkte Anregung von Exzitonen in Alq₃ durch das anregende Laserfeld
- Direkte Modifizierung des Nahfelds durch Alq₃
- Nahfeld-Nahfeld-Kopplung

Der Vergleich der Simulationen mit dem Experiment ist dabei besonders schwierig. Die im Experiment untersuchten Strukturen weichen nämlich bezüglich ihrer nominalen Größen von der Simulation ab. Weiterhin weichen Nanostrukturen ebenfalls

bezüglich ihrer Beschaffenheit (topographische Rauheit, Defekte) von der Simulation ab. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz der Einkopplung des anregenden Laserfeldes in plasmonische Anregungen und somit auch auf das resultierende interne Nahfeld und die im PEEM beobachtete Photoemissionssignatur.

Vergleich mit Alq₃-Film/Au-Nanostrukturen

Experimentelle Beobachtungen sowie Simulationen zu den Systemen Alq₃-Film/Au-Nanostrukturen sowie Alq₃-Film/Ag-Nanostrukturen haben gezeigt, dass mögliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen Anregungen im Metall sowie in der Organik geprägt sind von der energieabhängigen dielektrischen Funktion der beteiligten Materialien.

Im Fall Alq₃-Film/Au-Nanostrukturen werden in bestimmten Strukturen bei 1,55 eV lokalisierte Plasmonen angeregt. Dagegen kann die Organik als optisch transparentes dielektrisches Medium aufgefasst werden, da ihre dielektrische Funktion bei dieser Energie real ist und keine Absorption von Photonen des anregenden Lasers durch Alq₃ stattfindet. Dies ist gleichzusetzen mit der Tatsache, dass die Photonenenergie innerhalb der optischen Bandlücke von Alq₃ in Höhe von 2,7 eV liegt. Somit werden Exzitonen in Alq₃ nicht angeregt. Aufgrund dessen resultieren die detektierten Photoelektronen des Gesamtsystems Alq₃/Au aus besetzten Au-Zuständen.

Im Gegensatz dazu werden im System Alq₃-Film/Ag-Nanostrukturen in geeigneten Nanostrukturen sowohl Plasmonen als auch Exzitonen in Alq₃ angeregt. Die simultane Anregung führt zu zahlreichen Wechselwirkungsmöglichkeiten, die gleichzeitig stattfinden und sich auch gegenseitig beeinflussen können. Dabei ist hervorzuheben, dass bei einer Anregungsenergie von 3,10 eV im Falle einer LSP-Anregung der Photoemissionsbeitrag aus besetzten Alq₃-Zuständen das vom LSP-Nahfeld modulierte Photoemissionssignal signifikant beeinflussen kann, siehe Abb. 4.57 und Abb. 4.61.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird mit einem Photoemissions-Elektronenmikroskop die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von plasmonischen Anregungen durch den organischen Halbleiter Alq₃ untersucht. Alq₃ wird als dielektrisches Medium gewählt, das an das Metall angrenzt, da es bei den verwendeten Photonenenergien in Höhe von 1,55 eV (800 nm) sowie 3,10 eV (400 nm) signifikant abweichende optische Eigenschaften besitzt. Während die dielektrische Funktion bei 1,55 eV real ist, ist sie bei 3,10 eV komplex. Auf dieser Grundlage wurde die Beeinflussung des Photoemissionsverhaltens von Plasmonen, die in Gold in einem optischen Spektralbereich um 800 nm und in Silber in einem optischen Spektralbereich um 400 nm angeregt wurden, durch Alq₃ untersucht. Die Untersuchung der Grenzflächensysteme Alq₃/Au sowie Alq₃/Ag gliedert sich dabei in folgende Schwerpunkte:

- Kombination von UPS- sowie IPES-Messungen zur umfassenden Beschreibung der besetzten sowie unbesetzten Zustände. Dabei ist für die Untersuchung der Möglichkeit eines Ladungstransfers an der Organik/Metall-Grenzfläche die Kenntnis über die Anordnung der Energieniveaus unerlässlich.
- Untersuchung des Photoemissionsverhaltens von propagierenden Oberflächenplasmonen (SPPs) in Metallen sowie deren Beeinflussung durch Alq₃.
- Untersuchung des Photoemissionsverhaltens von lokalisierten Oberflächenplasmonen (LSPs) in Metallen sowie deren Beeinflussung durch Alq₃.

Alq₃/Au

Propagierende Oberflächenplasmonen können in Metallfilmen nur angeregt werden, wenn sich die Lichtlinie mit der Kurve für die Plasmonendispersion schneidet, siehe Abb. 2.20 b) aus Kapitel 2. Der Schnittpunkt wird beispielsweise durch einen Symmetriebruch an der Oberfläche in Form einer topographischen Diskontinuität erzielt, welche für eine Streuung von Impulscomponenten sowohl in die in-plane- als auch out-of-plane Richtung sorgt. Diesbezüglich haben Untersuchungen an Quadraten aus Volumen-Alq₃ auf einem Au-Film ergeben, dass die Grenzfläche zwischen Alq₃-Quadraten und einem Au-Film ebenfalls zum Symmetriebruch führt. Folglich können SPPs in Photoemission beobachtet werden.

Betrachtet man dagegen das System Au-Quadrate/SiO₂, so sind lediglich Hotspot-Anregungen an den Kanten der Quadrate zu beobachten. Sublimiert man Alq₃ als Film flächig auf das ganze Substrat, so führt dies zur Beobachtung von SPPs. Dabei nimmt die Anzahl der Au-Quadrate in denen SPP-Anregungen beobachtet werden können, mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke zu. Dies rührt aus der Tatsache, dass durch die Organik die Austrittsarbeit des Gesamtsystems Alq₃/Au kleiner ist als beim Referenzsystem Au und eine Modifizierung des PEEM-Kontrasts erfolgt.

Die aus dem Experiment bei endlicher Alq₃-Schichtdicke ermittelten Schwebungswellenlängen (Plasmonenwellenlängen) sind größer als die von den Maxwell-Gleichungen gelieferten theoretischen Werte. Dies bestätigt somit die Theorie, da diese von unendlich ausgedehnten dielektrischen Medien ausgeht, die einen unteren Grenzwert für die Schwebungswellenlängen festlegen.

Im Bezug auf Nanostrukturen konnte im Experiment keine signifikante Beeinflussung des laserinduzierten Photoemissionsverhaltens von Au-Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm durch Alq₃ beobachtet werden. Das allgemein größere Photoemissionssignal im System mit Alq₃ resultiert aus der Herabsetzung der Austrittsarbeit durch die Organik. Bei Bowtie-Strukturen ist für den Fall ohne Alq₃ nur für Dreiecke mit einer Seitenlänge von 100 nm ein laserinduziertes Photoemissionssignal aus dem Gap sichtbar. Die Bedeckung mit 1,3 nm Alq₃ führt neben der Herabsetzung der Austrittsarbeit und der damit verknüpften Erhöhung des Photoemissionssignals zusätzlich zu neuen Photoemissionssignalen aus Gaps von Bowties der Größen 300 nm sowie 500 nm, die im Fall ohne Alq₃ nicht vorhanden waren. Simulationen zu Bowties der Größen 300 nm sowie 500 nm zeigen, dass es bei einer Schichtdicke von 1,3 nm Alq₃ zur Ausbildung neuer spektraler Intensitäten im Verlauf von $|\vec{E}_{int,z}|^2$ kommt, die im Fall ohne Alq₃ nicht vorhanden waren und für das Zustandekommen des zusätzlichen Photoemissionssignals aus dem Zentrum verantwortlich sein könnten.

Bei einer Photonenenergie von 1,55 eV können Exzitonen in Alq₃ nicht angeregt werden (optische Transparenz). Dies lässt vermuten, dass das Photoemissionsverhalten von SPPs und LSPs durch die Organik lediglich im Hinblick auf die Photoemissionsintensität (Zunahme der Intensität durch Absenkung der Austrittsarbeit) beeinflusst wird.

Alq₃/Ag

Im Bezug auf SPPs, die in Ag-Quadraten angeregt wurden, wurde beobachtet, dass mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke die Schwebungswellenlänge (Plasmonenwellenlänge) abnimmt. Dieser Trend bestätigt die Theorie der Maxwell-Gleichungen, die für unendlich ausgedehnte dielektrische Medien einen unteren Grenzwert für die Wellenlänge liefert. Weiterhin konnte anhand von exponentiellen Fits zum Schwebungssignal und der daraus ermittelten Dämpfungskonstanten t die zunehmende Dämpfung des SPP-Signals mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke bestätigt werden. Die Dämpfung (Abnahme der Anzahl der Wellenfronten des Schwebungssignals) resultiert aus der Tatsache, dass sich mit größer werdender Alq₃-Schichtdicke die besetzten und unbesetzten Zustände der Organik zunehmend ausbilden, sodass die Photoemission bei 3,10 eV nicht mehr aus besetzten Ag-Zuständen, sondern aus besetzten Alq₃-Zuständen erfolgt. Folglich weichen die in den Ag-Quadraten beobachteten Schwebungs-Wellenfronten einer homogenen Photoemissionsverteilung in den Alq₃-Film/Ag-Quadraten, siehe Abb. 4.52 a) - c) in Kapitel 4. Berücksichtigt man starke Korrelationseffekte in Alq₃, so könnte ein Übertrag von Impulskomponenten, die von topographischen Inhomogenitäten der Probenoberfläche gestreut werden, an Exzitonen erfolgen. Mit zunehmender Alq₃-Schichtdicke nimmt die Anzahl der deponierten Alq₃-Moleküle und somit auch der möglichen anregbaren Alq₃-Exzitonen zu. Infolgedessen wächst die Wahrscheinlichkeit für einen Impulsübertrag und die für die SPP-Einkopplung notwendige Streueffizienz der Impulskomponenten in die relevanten Raumrichtungen nimmt ab.

Sublimiert man Alq₃-Quadrate auf einen Ag-Film, so existieren nach der Theorie ebenfalls SPPs, die an der Grenzfläche angeregt werden. Diese konnten im Experiment jedoch nicht beobachtet werden, siehe Abb. 4.45 b) in Kapitel 4. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass SPP-Anregungen zwar existieren, aber aufgrund der prominenten Photoemission der Alq₃-Quadrate im PEEM-Kontrast unterdrückt werden.

Untersuchungen an Ag-Nanodots zeigten, dass die plasmoneninduzierte dipolförmige Modulation des Photoemissionssignals besonders gut bei Dots mit Durchmessern zwischen 150 nm und 200 nm zu erkennen ist. Das Aufbringen eines nominell 1,3 nm dicken Alq₃-Films führt zur Reduzierung der Anzahl von Nanodots, die eine klar sichtbare Dipolmode aufweisen. Im Fall von Ag-Bowties ist eine systematische Modifizierung des Photoemissionssignals erkennbar. Während im Referenzsystem ohne Alq₃ das größte Signal aus Gaps von Bowties mit Dreiecksgrößen zwischen 100 nm und 200 nm ausgeht, führt die Bedeckung mit 1,3 nm Alq₃ zur Abnahme des Signals von Bowties mit 100 nm und zur Zunahme bei Bowties mit 200 nm.

Die simultane Anregung von Plasmonen in Ag und Exzitonen in Alq₃ bei einer Photonenenergie von 3,10 eV eröffnet die Möglichkeit eines komplexen Zusammenspiels verschiedener Wechselwirkungsmechanismen, das das Photoemissionssignal von SPPs sowie LSPs signifikant beeinflussen kann. Diesbezüglich sind unter anderem der direkte Beitrag von dissoziierten Exzitonen zum Signal als auch die indirekte Beeinflussung des Signals durch einen nichtstrahlenden Energietransfer vom Plasmon zum Exziton (Nahfeld-Nahfeld Kopplung) zu nennen.

Ausblick

Die in dieser Arbeit ermittelten Möglichkeiten zur Wechselwirkung von plasmonischen Anregungen mit dem organischen Halbleiter Alq₃ könnten einen signifikanten Beitrag zum Signaltransport in der Nanooptik liefern. In dieser Arbeit wurde die Beeinflussung von plasmonischen Anregungen durch den organischen Halbleiter Alq₃ in Photoemission durch statische Lasermessungen untersucht. Für ein genaueres Verständnis über mögliche Wechselwirkungsmechanismen und deren Dynamik sind vor allem sowohl zeit- als auch phasenaufgelöste Messungen mit einem Interferometer notwendig. Die Kombination mit der 2D-Nanoskopie [14], die es erlaubt orts aufgelöst Kohärenzen zwischen einzelnen an einem Energietransferprozess beteiligten Zuständen zu messen, würde die Wechselwirkung plasmonischer und exzitonischer Anregungen umfassend beschreiben und ist daher für zukünftige Experimente unerlässlich.

Quellenverzeichnis

- [1] S.A. Maier et al. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature Materials*, 2, 2003.
- [2] J.A. Dionne et al. Highly confined photon transport in subwavelength metallic slot waveguides. *Nano Letters*, 6, 2006.
- [3] J.J. Ju et al. 40 Gbit/s light signal transmission in long-range surface plasmon waveguides. *Applied Physics Letters*, 91, 2007.
- [4] R. Lunt et al. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *Journal of Applied Physics*, 105, 2009.
- [5] F. Würthner et al. J-Aggregates. *Angewandte Chemie*, 123, 2011.
- [6] J. Wüsten et al. Hot electron dynamics in thin films of sodium-doped perylene 3,4,9,10 tetracarboxylic dianhydride. *Physical Review B*, 78, 2008.
- [7] H. Aouani et al. Plasmonic antennas for directional sorting of fluorescence emission. *Nano Letters*, 11, 2011.
- [8] P. Andrew and W.L. Barnes. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons. *Science*, 306, 2004.
- [9] L. Bartels et al. Dynamics of electron induced manipulation of individual CO molecules on Cu(111). *Physical Review Letters*, 80, 1998.
- [10] G. Dutton et al. Exciton dynamics at molecule metal interfaces: C60/Au(111). *Physical Review B*, 72, 2005.
- [11] G. Dutton and X.-Y. Zhu. Electronic band formation at organic-metal interfaces: Role of adsorbate-surface interaction. *J. Phys. Chem. B*, 105, 2001.
- [12] P. Maksymovych et al. Nonlocal dissociative chemistry of adsorbed molecules induced by localized electron injection into metal surfaces. *Physical Review Letters*, 99, 2007.
- [13] M.W. Knight et al. Photodetection with active optical antennas. *Science*, 332, 2011.
- [14] M. Aeschlimann et al. Coherent two dimensional nanoscopy. *Science*, 333, 2011.
- [15] P. Melchior et al. Optical near-field interference in the excitation of a bowtie nanoantenna. *Physical Review B*, 83, 2011.

- [16] C. Lemke et al. Spatiotemporal characterization of SPP pulse propagation in two-dimensional plasmonic focusing devices. *Nano Letters*, 13, 2013.
- [17] M. Aeschlimann et al. Optimal open-loop near-field control of plasmonic nanostructures. *New Journal of Physics*, 14, 2012.
- [18] W. Pfeiffer and M. Aeschlimann, editors. *Simultaneous Spatial and Temporal Control of Nanooptical Fields*. WILEY-VCH, 2010.
- [19] M. Rohmer et al. Time-resolved photoelectron nano-spectroscopy of individual silver particles: perspectives and limitations. *Phys. Status Solidi B*, 2010.
- [20] M. Aeschlimann et al. Nano-optical control of hot-spot field superenhancement on a corrugated silver surface. *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, 18, 2012.
- [21] M. Bauer et al., editors. *Two-Photon Photoemission of Plasmonic Nanostructures with High Temporal and Lateral Resolution*. Wiley-VCH, 2010.
- [22] M. Berndt et al. Polarization selective near-field focusing on mesoscopic surface patterns with threefold symmetry measured with PEEM. *Optical Letters*, 34, 2009.
- [23] D. Bayer et al. Time-resolved 2PPE and time-resolved PEEM as a probe of LSP's in silver nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2008.
- [24] T. Leissner et al. Surface plasmon polariton emission prompted by organic nanofibers on thin gold films. *Springer US*, 7, 2012.
- [25] N.M. Buckanie. Anregung und Propagation von Oberflächenplasmonen in Ultrakurzzeit-Photoemissionselektronenmikroskopie. *Dissertation*, 2010.
- [26] J. Mezyk et al. Singlet exciton interactions in solid films of Alq3. *Chemical Physical Letters*, 395, 2004.
- [27] P. Vivo et al. Influence of Alq3/Au cathode on stability and efficiency of a layered organic solar cell in air. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 2008.
- [28] W.-H. Soe et al. Direct observation of molecular orbitals of pentacene physisorbed on Au(111) by scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 102, 2009.
- [29] J. Ziroff et al. Adsorption energy and geometry of physisorbed organic molecules on Au(111) probed by surface-state photoemission. *Surface Science*, 603, 2009.
- [30] J.E. Demuth et al. The vibrations and structure of pyridine chemisorbed on Ag(111): The occurrence of a compressional phase transformation. *Chemical Physics Letters*, 1980.

- [31] K. Schwaha et al. A single crystal study of the initial stages of silver sulphidation: The chemisorption and reactivity of molecular sulphur on Ag(111). *Surface Science*, 81, 1979.
- [32] H. Hertz. Über den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik*, 267, 2006.
- [33] R.H. Fowler. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Physical Review*, 38, 1931.
- [34] L.A. DuBridge. Theory of the energy distribution of photoelectrons. *Physical Review*, 43, 1933.
- [35] S. Hüfner, editor. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, 1995.
- [36] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik Grundlagen*. Springer, 2008.
- [37] J.B. Pendry. New probe for unoccupied bands at surfaces. *Physical Review Letters*, 45, 1980.
- [38] N.V. Smith. Inverse photoemission. *Reports on progress in Physics*, 51, 1988.
- [39] F. Schmitt. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen von Metallphthalocyaninen. *Dissertation*, 2011.
- [40] J. Wüsten. Elektronische Untersuchungen und quantenmechanische Rechnungen von carbonsäureanhydrid-substituierten Aromaten. *Dissertation*, 2006.
- [41] J. Sauther. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Metallphthalocyaninen auf Co/Cu(100). *Dissertation*, 2009.
- [42] E. H. Wichmann. *Berkeley Physik Kurs: Band 4: Quantenphysik*. Springer, 2001.
- [43] E. Bauer. Photoelectron microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 2001.
- [44] G.F. Rempfer et al. Topographical effects in emission microscopy. *Ultramicroscopy*, 5, 1980.
- [45] J. Stöhr and S. Anders. X-ray spectro-microscopy of complex materials and surfaces. *IBM Journal of Research and Development*, 44, 2000.
- [46] Matthias Escher. Bildmaterial Focus GmbH.
- [47] H. Bethge; M. Klaua. Photoelectron emission microscopy of work function changes. *Ultramicroscopy*, 11, 1983.

- [48] L.W. Swanson and R.W. Strayer. Field-electron-microscopy studies of cesium layers on various refractory metals: Work function change. *The Journal of Chemical Physics*, 48, 1968.
- [49] N. Koch. Hybrid energy levels at hybrid interfaces. *Konferenzbeitrag KOSMOS Summer University*, 2011.
- [50] W. Bruetting, editor. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005.
- [51] Bildmaterial Wikipedia - Die freie Enzyklopädie.
- [52] H. Ishii. Techniques to probe the bulk and interfacial electronic structures of organic materials in practical atmosphere. *Konferenzbeitrag KOSMOS Summer University*, 2011.
- [53] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors. *Physical Review*, 1938.
- [54] L.B. Schein et al. The electric field dependence of the mobility in molecularly doped polymers. *Journal of Applied Physics*, 1989.
- [55] W.D. Gill. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole. *Journal of Applied Physics*, 1972.
- [56] Y. Shirota. Photo- and electroactive amorphous molecular materials-molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2004.
- [57] T. Kreouzis et al. Temperature and field dependence of hole mobility in poly(9,9-dioctylfluorene). *Physical Review B*, 73, 2006.
- [58] M. Zhang et al. Downwards tuning the homo level of polythiophene by carboxylate substitution for high open circuit voltage polymer solar cells. *Polymer Chemistry*, 2, 2011.
- [59] Y. Sun et al. Inorganic semiconductors for flexible electronics. *Advanced Materials*, 19, 2007.
- [60] J. Nelson. Organic photovoltaic films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 2002.
- [61] J.J.M. Halls. *Clean electricity from photovoltaics*. London: Imperial College Press, 2001.
- [62] D. Kearns and M. Calvin. Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems. *J.Chem.Phys*, 29, 1958.
- [63] P. Peumans et al. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small molecular weight organic thin films. *Nature*, 425, 2003.

-
- [64] N. Koch et al. Optimized hole injection with strong electron acceptors at organic-metal interfaces. *Physical Review Letters*, 95, 2005.
- [65] B. Bröker et al. Gold work function reduction by 2.2 eV with an air-stable molecular donor layer. *Applied Physics Letters*, 93, 2008.
- [66] S. Duhm et al. Influence of alkyl chain substitution on sexithienyl-metal interface morphology and energetics. *Applied Physics Letters*, 88, 2006.
- [67] R. Kumar et al. Study of optical band gap and carbonaceous clusters in swift heavy ion irradiated polymers with uv-vis spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266, 2008.
- [68] I.G. Hill et al. Charge separation energy in films of π -conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters*, 327, 2000.
- [69] S.F. Alvarado et al. Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 81, 1998.
- [70] H. Yamane et al. Intermolecular energy-band dispersion in ptcda multilayers. *Physical Review B*, 2003.
- [71] M. Fingerle. Organische Solarzellen: Photoelektronenspektroskopie unter Beleuchtung. *Diplomarbeit*, 2010.
- [72] X. Crispin et al. Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 2002.
- [73] X. Crispin. Interface dipole at organic/metal interfaces and solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83, 2004.
- [74] H. Vazquez et al. A unified model for metal/organic interfaces: IDIS, pillow effect and molecular permanent dipoles. *Applied Surface Science*, 254, 2007.
- [75] M. Knupfer. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 77, 2003.
- [76] R.W. Munn. *Electrical and Related Properties of Organic Solids*. Springer, 1997.
- [77] C.D. Lindstrom and X.-Y. Zhu. Photoinduced electron transfer at molecule metal interfaces. *Chem. Rev.*, 106, 2006.
- [78] Boyd. *Nonlinear Optics 2nd edition*. Academic Press New York, 2003.
- [79] J.W. Gadzuk. Inelastic resonance scattering, tunneling, and desorption. *Physical Review B*, 44, 1991.

- [80] S. Steil et al. Spin dependent trapping of electrons at spinterfaces. *Nature Physics*, 9, 2013.
- [81] T. Gavrilko et al. FTIR spectroscopic and STM studies of vacuum deposited aluminium (iii) 8-hydroxyquinoline thin films. *Journal of Molecular Structure*, 704, 2004.
- [82] C.W. Tang and S.A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51, 1987.
- [83] C.W. Tang et al. Electroluminescence of doped organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 65, 1989.
- [84] S. Hermann et al. Optical properties of multilayered Alq₃/alpha-NPD structures investigated with spectroscopic ellipsometry. *Phys. Stat. Sol.(c)*, 12, 2005.
- [85] C. Himcinschi et al. Spectroscopic ellipsometric characterization of organic films obtained via organic vapor phase deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 80, 2005.
- [86] H. G. Tompkins and E. A. Irene, editors. *Handbook of Ellipsometry*. William Andrews Publications, 2005.
- [87] F. Rohlfiing et al. Electroabsorption spectroscopy on tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based light emitting diodes. *Jornal of Applied Physics*, 86, 1999.
- [88] T. Schwieger et al. Electronic structure of k-intercalated 8-tris-hydroxyquinoline aluminum studied by photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 63, 2001.
- [89] C.I. Wu et al. Electron-hole interaction energy in the organic molecular semiconductor PTCDA. *Chemical Physics Letters*, 272, 1997.
- [90] I.G. Hill et al. Occupied and unoccupied electronic levels in organic π -conjugated molecules: comparison between experiment and theory. *Chemical Physics Letters*, 317, 2000.
- [91] A. Curioni et al. Alq₃ : ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states. *Chemical Physics Letters*, 294, 1998.
- [92] D. R. Bohren, C. F. ; Huffmann. Absorption and scattering of light by small particles. *Wiley*, 1983.
- [93] J.D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. De Gruyter, 2002.
- [94] W. Demtroeder. *Experimentalphysik 2*. Springer, 2008.
- [95] R. L. Feynman. *The Feynman Lectures on Physics Vol. II*. Basic Books, 2011.
- [96] R.F. Egerton, editor. *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, 1996.

-
- [97] J.R. Sambles et al. Optical excitation of surface plasmons: an introduction. *Contemporary Physics*, 32, 1991.
- [98] H. Raether, editor. *Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer, 1988.
- [99] E. Kretschmann. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen - Springer. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1971.
- [100] C. Schneider. Mapping of surface plasmon polariton fields by time-resolved photoemission electron microscopy: experiments, simulations and applications. *Dissertation*, 2013.
- [101] D. Bayer. Wechselwirkung plasmonischer Nanostrukturen. *Dissertation*, 2011.
- [102] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien. *Annalen der Physik*, 330, 1908.
- [103] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics 3rd Edition*. Prentice, 1999.
- [104] A. Fischer. Zeit- und orts aufgelöste Dynamik und Kontrolle plasmonischer Systeme. *Dissertation*, 2012.
- [105] E.J. Heilweil and R.M. Hochstrasser. Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 1985.
- [106] S.A. Maier et al. Observation of coupled plasmon-polariton modes of plasmon waveguides for electromagnetic energy transport below the diffraction limit. *Proceedings of SPIE*, 4810, 2002.
- [107] M.L. Brongersma and P.G. Kik, editors. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer, 2007.
- [108] S. Link and M.A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 1999.
- [109] Y.-H. Liao et al. Ultrafast dephasing of single nanoparticles studied by two-pulse second-order interferometry. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 2001.
- [110] R. Rosei et al. D-bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation measurements. *Surface Science*, 37, 1973.
- [111] N. Del Fatti et al. Linear and nonlinear optical properties of metal nanoparticles. *Konferenzbeitrag: Cooperative Phenomena in Optics and Transport in Nanostructures*, 2004.
- [112] T. Ziegler et al. Dephasing times of surface plasmon excitation in Au nanoparticles determined by persistent spectral hole burning. *Chemical Physics Letters*, 386, 2004.

- [113] J.L. Skinner and D. Hsu. Pure dephasing of a two-level system. *Journal of Physical Chemistry*, 90, 1986.
- [114] A. Marienfeld. Hot electron lifetime in metals. *PHD thesis*, 2008.
- [115] M. Simon et al. Femtosecond time resolved second-harmonic generation at the surface of alkali metal clusters. *Chemical Physics Letters*, 296, 1998.
- [116] T. Vartanyan et al. Femtosecond optical second harmonic generation by metal clusters: The influence of inhomogeneous line broadening on the dephasing time of surface plasmon excitation. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 68, 1999.
- [117] B. Lamprecht et al. Particle plasmon decay time determination by measuring the optical near fields autocorrelation: influence of inhomogeneous line broadening. *Applied Physics B*, 69, 1999.
- [118] T. Klar et al. Surface plasmon resonances in single metallic nanoparticles. *Physical Review Letters*, 80, 1998.
- [119] G.L. Liu et al. Quantized plasmon quenching dips nanospectroscopy via plasmon resonance energy transfer. *Nature Methods*, 4, 2007.
- [120] A. Melikyan and H. Minassian. On surface plasmon damping in metallic nanoparticles. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 78, 2004.
- [121] E.A. Weiss et al. Si/SiO₂-templated formation of ultraflat metal surfaces on glass, polymer, and solder supports: Their use as substrates for self-assembled monolayers. *Langmuir*, 23, 2007.
- [122] Kentax. Bedienungsanleitung 3-4 cell evaporator.
- [123] D.J. O Connor; B.A. Sexton; R.St.C. Smart, editor. *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Springer, 2003.
- [124] P.A. Franken et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7, 1961.
- [125] S. Haroche. Essay: Fifty years of atomic, molecular and optical physics in physical review letters. *Physical Review Letters*, 101, 2008.
- [126] K.R. Parameswaran et al. Observation of 99% pump depletion in single-pass second-harmonic generation in a periodically poled lithium niobate waveguide. *Optics Letters*, 27, 2002.
- [127] T.F. Heintz et al. Spectroscopy of molecular monolayers by resonant 2nd-harmonic generation. *Physical Review Letters*, 48, 1982.
- [128] K. Kemnitz et al. The phase of 2nd-harmonic light generated at an interface and its relation to absolute molecular-orientation. *Chemical Physics Letters*, 131, 1986.

-
- [129] S. Dushman. Electron emission from metals as a function of temperature. *Physical Review*, 21, 1923.
- [130] F. Schedin et al. Windows and photocathods for a high resolution solid state bandpass ultraviolet photon detector for inverse photoemission. *Re.Sci.Instrum.*, 68, 1997.
- [131] Omicron NanoTechnology GmbH. Bedienungsanleitung.
- [132] P. Melchior. Bildmaterial.
- [133] A. Kubo et al. Femtosecond microscopy of surface plasmon polariton wave packet evolution at the silver/vacuum interface. *Nano Letters*, 7, 2007.
- [134] W. Demtroeder. *Experimentalphysik I*. Springer, 2012.
- [135] *Surface Concept : ToF-PEEM by means of the Surface Concept DLD4040-IG*.
- [136] C. Schneider. Zeit- und energieaufgelöste Time of Flight PEEM Messungen an strukturierten Oberflächen. *Diplomarbeit*, 2008.
- [137] S.C. Tse et al. Electron transit time and reliable mobility measurements from thick film hydroxyquinoline based organic light-emitting diode. *Journal of Applied Physics*, 94, 2003.
- [138] M. Knupfer et al. Band gap and correlation effects in the organic semiconductor Alq₃. *Physical Review B*, 65, 2001.
- [139] E. J. R. Vesseur et al. Direct observation of plasmonic modes in Au nanowires using high resolution cathodoluminescence spectroscopy. *Nano Letters*, 7, 2007.
- [140] G. Schider et al. Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires. *Physical Review B*, 68, 2003.
- [141] H. Ditlbacher et al. Two dimensional optics with surface plasmon polaritons. *Applied Physics Letters*, 81, 2002.
- [142] J. J. Kwiatkowski et al. Simulating charge transport in tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq₃). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 2008.
- [143] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6, 1972.
- [144] L.I. Chelaru et al. Fringe fields in nonlinear photoemission microscopy. *Physical Review B*, 73, 2006.
- [145] N. C. Grossmann. Spin- und zeitaufgelöste Untersuchung der Alq₃ /Cobalt-Grenzfläche. *Diplomarbeit*, 2011.

- [146] A. Taflove. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time Domain Method, Third Edition*. Artech House, 2005.
- [147] K.S. Kunz. *The Finite Difference Time Domain Method for Electromagnetics*. CRC Press, 1993.
- [148] E.D. Palik, editor. *Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. 3*. Academic Press, 1991.
- [149] F.S. Tautz et al. A comparison of the chemisorption behaviour of PTCDA on different Ag surfaces. *Surface Science*, 502-503, 2002.
- [150] A.W. Dweydari and C.H.B. Mee. Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 27, 1975.
- [151] S. Krause et al. Determination of transport levels of organic semiconductors by UPS and IPS. *New Journal of Physics*, 10, 2008.
- [152] V.S. Lebedev and A.S. Medvedev. Plasmon-exciton coupling effects in light absorption and scattering by metal/J-aggregate bilayer nanoparticles. *Quantum Electronics*, 42, 2012.

Lebenslauf

Massimo Morresi

■ Persönliche Daten

Geburtsdatum/-ort: 01.01.1985 in Speyer
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

■ Schulbildung

1995/1996 – 2004 Friedrich-Magnus-Schwerd-Gymnasium in Speyer,
Abschluss Abitur

■ Akademischer Werdegang

03/2009 – 05/2010 Diplomarbeit in der Nanostrukturtechnik
Betreuer Priv.-Doz. Dr. Jörg Schäfer & Prof. Dr. Jean Geurts
Projekt Strukturanalyse und Temperaturverhalten von goldinduzierten
Nanodrähten auf Ge(001)

10/2004 – 05/2010 Studium der Nanostrukturtechnik an der Bayerischen Julius-
Maximilians-Universität in Würzburg Abschluss Dipl.-Ing. (Univ)

06/2010 – 12/2015 Promotion an der Technischen Universität Kaiserslautern
Betreuer Prof. Dr. Christiane Ziegler & Prof. Dr. Martin Aeschlimann
Projekt Ortsaufgelöste Photoemissionsuntersuchungen von
plasmonischen Anregungen in organisch-anorganischen
Hybridsystemen mit PEEM

■ Beruflicher Werdegang

01/2015 – heute Mitarbeiter bei der HTV GmbH in Bensheim

Danksagung

Zuerst einmal möchte ich mich bei meinen beiden Hauptbetreuern Prof. Dr. Christiane Ziegler sowie Prof. Dr. Martin Aeschlimann für die Vergabe eines hochinteressanten Themas bedanken, das ich mit umfassenden experimentellen Techniken aus den beiden AGs Ziegler und Aeschlimann untersuchen durfte. Dies erlaubte es mir mein Thema aus verschiedenen Blickwinkeln zu beleuchten, um ein besseres Verständnis über mögliche ablaufende Prozesse zu erhalten.

Ein großer Dank auch an Dr. Stefan Lach und PD. Dr. Mirko Cinchetti für die sehr interessanten Diskussionen, die mir stets weitergeholfen haben.

Auch unserer Sekretärin Silvia Christoffel möchte ich an dieser Stelle einen ganz besonderen Dank aussprechen, da sie mich hinsichtlich verwaltungstechnischer Aufgaben stets unterstützt hat. Manfred Strack, unser Techniker, hatte immer tolle Ideen, wenn es um technische Fragen ging. Danke, dass du mir bei verschiedenen Problemen stets mit Rat und Tat zur Seite standest.

Weiterhin möchte ich mich bei Felix Schmitt, Anna Altenhof sowie Mathias Fingerle für die Zusammenarbeit bei den UPS- sowie IPES-Messungen bedanken. Auch die fachspezifischen Unterhaltungen mit euch haben mir sehr geholfen. Vielen Dank ! Ein sehr großer Dank auch an Benedikt Baumann, der mich unter anderem bei organisatorischen Angelegenheiten tatkräftig unterstützt hat.

Pascal Melchior, Christian Schneider, Cristian González, Philip Thielen sowie Markus Rollinger. Auch euch möchte ich auf diesem Wege danken, da ihr mir im Bezug auf laserspezifische Fragen sowie Angelegenheiten mit dem PEEM immer unterstützt habt. Auch Jobynson Kollamana gilt ein großer Dank, da er mit mir das 'kleine' Organikteam an der PEEM-Kammer gebildet hat und mich bei der Probenpräparation sehr unterstützt hat. Vielen Dank auch an meine übrigen Kollegen im Büro Martin Piecuch und Jurij Urbancic für das angenehme Arbeitsklima.

Liebes NSC-Team, bestehend aus Dr.-Ing. Sandra Wolff, Dr. Bert Lägel sowie Christian Dautermann, ihr habt mit eurer Unterstützung hinsichtlich der Probenpräparation, speziell der Nanostrukturierung, für das Gelingen guter Proben gesorgt.

Der größte Dank gilt meiner Familie und speziell meiner Frau Jennifer, meiner Tochter Mia und meinem Sohn Lias. Danke, dass ihr mir stets meinen Rücken gestärkt habt und immer für mich da wart.

